



Semnan University

Applied Chemistry Today

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>

ISSN: 2981-2437



Research Article

Preparation of melamine-Ni-Cu nanocomposite as a promising catalytic substrate for methanol electrooxidation

Mohammad Ali Kamyabi*, Javad Azizi

Electroanalytical Chemistry Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Postal Code 45371-38791, Zanjan, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 03/Oct/2023

Revised: 10/May/2024

Accepted: 10/Aug/2024

Keywords:

nanocomposite MelCuNi,
methanol oxidation,
hydrothermal, catalyst,
direct methanol fuel cell.

ABSTRACT

Melamine is a nitrogen-rich compound. Its composite with transition metals has an electron-rich structure and increases electrocatalytic activity and charge transfer. In this study, a copper-nickel melamine nanocomposite was prepared through a hydrothermal process and its electrocatalytic activity was investigated on the surface of a glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotubes (GC/MWNT/MelCuNi) towards the oxidation reaction of methanol (MOR). The stability of the synthesized catalyst was investigated by chronoamperometry (CA) technique. The surface morphology of the modified electrode was characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM) and the structure of the catalyst was determined by X-ray diffraction (XRD) patterns. The resulting MelCuNi nanocomposite has a higher current density ($92 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) and significantly better stability for the electrocatalytic oxidation of methanol. The effect of nickel and copper nanoparticles on the electrocatalytic performance of the synthesized nanocomposite in the presence and absence of melamine compared to MOR was also investigated.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2024.31424.2198>

© 2024 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)* .Corresponding author: Associate Professor of Inorganic Chemistry. E-mail address: *E-mail address: kamyabi@znu.ac.ir*

How to cite this article: Kamyabi, M. A., & Azizi, J. (2024). Preparation of melamine-Ni-Cu nanocomposite as a promising catalytic substrate for methanol electrooxidation. *Applied Chemistry Today*, 19(72), 205-224. (in Persian)

تهیه نانوکامپوزیت ملامین نیکل مس به عنوان یک بستر کاتالیزوری امیدوارکننده

برای الکترواکسایش متانول

محمدعلی کامیابی*، جواد عزیزی

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۰۷/۱۱	ملامین به دلیل داشتن گروه‌های حاوی N فراوان، ترکیبی مناسب برای ساختارهای غنی الکترون می باشد و لذا کامپوزیت نیکل و مس با ملامین، ساختاری غنی از الکترون و باعث افزایش فعالیت الکتروکاتالیستی و انتقال بار می شود. در این مطالعه، یک کامپوزیت ملامین نیکل مس از طریق فرآیند هیدروترمال تهیه و فعالیت کاتالیزوری آن روی سطح الکتروکد کربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله های کربنی ($GCE/MWNT/MelCuNi$)، نسبت به واکنش اکسایش متانول (MOR)، در محیط قلبیایی مورد بررسی قرار گرفت. پایداری کاتالیزور سنتزی توسط تکنیک کروماتوگرافی (CA)، بررسی شد. مورفولوژی سطح الکتروکد اصلاح شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی ($FESEM$)، مشخص شد و ساختار کاتالیزور با بررسی الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD)، تعیین شد. نانو کامپوزیت $MelCuNi$ حاصل، چگالی جریان بالاتر (92 mA.Cm^{-2}) و پایداری قابل ملاحظه بهتری جهت اکسایش الکتروکاتالیزوری متانول دارد. اثر نانوذرات نیکل و مس بر عملکرد الکتروکاتالیزوری نانو کامپوزیت سنتز شده در حضور و عدم حضور ملامین نسبت به MOR ، نیز مورد بررسی قرار گرفت.
بازنگری مقاله: ۱۴۰۳/۰۲/۲۱	
پذیرش مقاله: ۱۴۰۳/۰۵/۲۰	
کلمات کلیدی:	
نانوکامپوزیت نیکل مس ملامین، اکسایش متانول، هیدروترمال، کاتالیست، پیل سوختی متانول مستقیم.	
DOI: https://doi.org/10.22075/chem.2024.31424.2198	
This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/)	

۱- مقدمه

با توسعه سریع اقتصاد و جامعه، بحران انرژی منابع سنتی که باعث آلودگی محیط زیست شده، بطور فزاینده ای جدی گردیده است. با این حال، تبدیل و ذخیره کارآمد انرژی شیمیایی به یکی از بزرگترین چالش ها تبدیل شده است. در حال حاضر شرایط محیطی از اهمیت ویژه ای برخوردار است. تولید انرژی یکی از دلایل تاثیر گذار بر محیط زیست است. امروزه، منابع اصلی انرژی اکثرا از طریق احتراق سوخت های فسیلی تامین می شود که باعث آلودگی هوا و انتشار گازهای گلخانه ای و تولید محصولات جانبی مانند CO ، CO_2 و غیره می گردد. یکی از جذاب ترین فناوری ها جهت غلبه بر این مشکلات، استفاده از پیل سوختی می باشد [۱ و ۲]. که دارای بازده تبدیل انرژی نسبتا بالا، منابع سوخت وسیع و راه اندازی سریع و همچنین سازگار با محیط زیست است [۳]. پیل سوختی یک پیل الکتروشیمیایی است که در آن انرژی واکنش بین سوخت ها بدون انجام فرآیند احتراق مستقیم، پیوسته به انرژی الکتریکی تبدیل می شود [۲].

از انواع مختلف پیل سوختی می توان به پیل سوختی متانولی مستقیم اشاره کرد که پیل سوختی متانول مستقیم (DMFC)، به دلیل طراحی ساده، آلودگی کم محیطی، راحتی ذخیره و انتقال مناسب سوخت متانول، بعنوان یک منبع سبز و پایدار انرژی بطور چشمگیر مورد توجه قرار گرفته است [۴ و ۵]. الکتروکاتالیست های بسیار فعال و بادوام برای واکنش اکسایش متانول^۲ (MOR)، برای کاربرد تجاری موفق پیل سوختی متانول مستقیم، قابل توجه هستند. تا به امروز، فلز پلاتین پوش داده شده بر روی بستر کربنی به عنوان کارآمدترین کاتالیزور برای واکنش اکسایش متانول مشخص شده است، اما به دلیل قیمت بالا، کاهش خواص کاتالیزوری حین کار باعث مسمومیت کاتالیزور و همچنین اضافه ولتاژ بالا و پایداری کم پلاتین، کاربرد آن را به عنوان یک کاتالیزور موثر در واکنش اکسایش متانول، به خطر می اندازد. کاهش خواص کاتالیزوری حین کار و مسمومیت کاتالیزور بدلیل بلوکه شدن مکانهای فعال بر روی سطح بوسیله جذب گاز CO تولید شده، به عنوان یک محصول جانبی واکنش اکسایش می باشد [۴ و ۶]. به این جهت مطالعه کاتالیزورهای غیر پلاتینی به طور گسترده جهت کاهش هزینه پیل های سوختی مورد بررسی قرار گرفته اند. برای پیل های سوختی قلیایی، کاتالیزورهای جایگزین بسیار ارزان تر از پلاتین، فلزاتی نظیر آهن، کبالت، مس، نیکل و نقره که عملکرد واکنش اکسایش متانول نسبتاً قابل قبولی در الکترولیت قلیایی دارند گزارش شده است [۷ و ۸]. همچنین تلاش های زیادی برای تهیه کاتالیزورهای بدون پلاتین بر اساس مواد دوپه شده با هترواتم های نظیر (N, B, S, ...)، یا فلزات غیر گرانبها انجام شده است [۲ و ۹]. بررسی تاثیر بستر کاتالیزور و ترکیب ساختار نانوکامپوزیت های فلزی بر فعالیت الکتروکاتالیزوری، یک روش جالبی از تحقیقات مواد است. بستر مناسب از کاتالیزور می تواند فعالیت کاتالیزوری یک کاتالیست را با کاهش انرژی فعال سازی، جذب یا از بین بردن محصولات جانبی واکنش تا حد زیادی بالا ببرد [۱۰ و ۱۱]. پوشش لایه نازک پلیمری ملامین نوعی پلیمر رسانای نسبتاً جدید است که به دلیل داشتن گروه های عاملی غنی از نیتروژن و پایداری بالا، مورد توجه خاصی جهت اهدافی نظیر ساخت حسگرهای الکترو شیمیایی قرار گرفته است. وجود گروه های آمین در ملامین به جلوگیری از تجمع کمک می کند. این پلیمر رسانا با آرایش سر به سر همراه با پیوند NH-NH در میان مولکول های ملامین ایجاد می شود. تاکنون گزارش های بسیار کمی برای تهیه پلی (ملامین) با نانوذرات فلزی ارائه شده است [۱۲ و ۱۳].

تهیه نانوکامپوزیت فلزات واسطه به همراه نمک حاوی N، برای جایگزینی کاتالیزور مبتنی بر پلاتین جهت کاهش هزینه مواد و تجاری سازی پیل های سوختی اهمیت ویژه ای دارد [۱۲ و ۱۴]. در این مطالعه با استفاده از روش هیدروترمال نانوکامپوزیت های غنی از نیتروژن با استفاده از ملامین، نیکل و مس سنتز می شود و در pH، غلظت و دمای بهینه بعنوان یک کاتالیزوری مناسب برای اکسایش الکتروکاتالیزوری متانول بکار برده شده است (طرح ۱). پتانسیل شروع کمتر ودانسیته جریان بالاتر، نتیجه

¹ Direct methanol fuel cell

² Methanol oxidation reaction

ای است که با مطالعات الکتروشیمیایی سطح مورد نظر حاصل شد و لذا نانوکامپوزیت سنتز شده بعنوان گزینه مناسب برای ساخت آند پیل سوختی متانولی معرفی می شود.



طرح ۱: خلاصه تصویری از سنتز نانوکامپوزیت به روش هیدروترمال

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و معرف ها

نانولوله کربنی چنددیواره^۱ (MWNT)، از سیگما آلد ریچ خریداری شد. متانول (۹۹/۶ درصد)، نیکل سولفات (۹۹ درصد)، مس سولفات (۹۹ درصد) و آمونیاک از شرکت مرک آلمان تهیه شد. ملامین^۲ (۴ و ۶ و ۲۰ و ۳۰ و ۵۰ تری آمینو- او ۳ و ۵ تری آزین)، از شرکت دکترمجللی خریداری شد. تمام مواد شیمیایی بدون تصفیه بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. برای تهیه محلول در تمامی مراحل از آب مقطر دو بار تقطیر استفاده شد.

۲-۲- دستگاه و ابزار مورد استفاده

روش های الکتروشیمیایی مانند ولتامتری چرخه ای^۳ (CV) و کرومیاپرومتری^۴ (CA) با استفاده از دستگاه، پتانسیواستات/گالوانوستات میکرو اتولب که توسط نرم افزار Nova کنترل می شود، انجام شد. از یک الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده به عنوان الکتروود کار همراه با یک سیم پلاتین به عنوان الکتروود کمکی و یک الکتروود مرجع نقره/نقره کلرید (Ag/AgCl)، اشباع استفاده شد. طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، با دستگاه پتانسیواستات / گالوانوستات زایو که با نرم افزار Smart Manager 6.6.4.0 کنترل می شود، انجام شد. ساختار کریستالی نانوکاتالیست توسط پراش اشعه ایکس (XRD، PHILIPS، PW 1730، هلند، تابش Cu Ka) به تصویر کشیده شد. مورفولوژی سطح الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FESEM، TESCAN/Vega3، جمهوری چک) و توزیع عنصری

¹Multi-walled carbon nanotubes

² Melamine

³Cyclic voltammetry

⁴ Chronoamperometry

سطح اصلاح شده توسط طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX, Tescan/Vega3, جمهوری چک) بررسی شد. و در کلیه آزمایش‌ها برای تهیه محلول‌های بافر از یک دستگاه pH متر، متروم مدل ۷۸۰ و برای توزین از یک ترازوی تجزیه‌ای Sartorius با دقت ± 0.0001 گرم و همچنین برای پخش و همگن‌سازی نانولوله کربنی چنددیواره و شستشوی وسایل شیشه‌ای از یک دستگاه فراصوت با توان ۱۸۰ وات، استفاده شد.

۲-۳- آماده سازی الکتروود

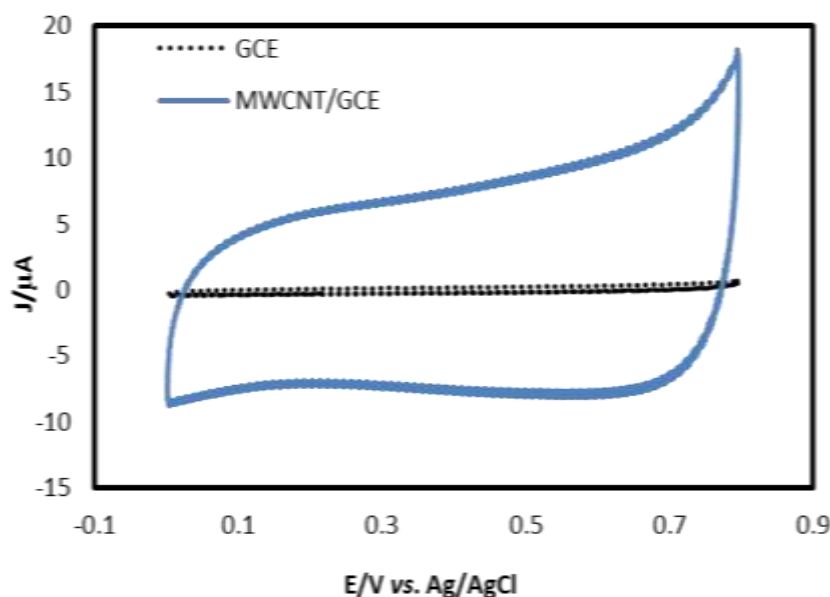
در مرحله اول به منظور اصلاح سطح الکتروود کربن شیشه ای^۷ (GCE)، با نانولوله های کربنی، ابتدا سطح آن را بر روی ذرات پودر آلومینا (۰/۰۵ میکرون) صیقل داده و سپس به وسیله دستگاه فراصوت در محلول استون التراسونیک و با آب مقطر شست و شو می شود. و در نهایت ۱۰ میکرولیتر از نانولوله کربنی، که در حلال دی متیل سولفوکسید با نسبت یک میلی گرم بر میلی لیتر تعلیق شده، طی دو مرحله بر سطح الکتروود گذاشته شد و در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک شد. در مرحله دوم به منظور سنتز نانوکامپوزیت به روش هیدروترمال ابتدا در بشر (A)، مقدار محاسبه شده ملامین (۰/۰۵۶ گرم)، در حلال اتانول (۸ میلی لیتر) حل شد و پس از پراکنده شدن با اولتراسونیک، بر روی همزن مغناطیسی قرار می گیرد و با افزودن ۸ میلی لیتر آب مقطر محلول شفاف بدست می آید. سپس در بشر (B)، مقدار محاسبه شده ای از نمک های نیکل سولفات (۰/۰۲۵ گرم) و مس سولفات (۰/۰۲۴ گرم) در ۱۴ میلی لیتر حلال آب و اتانول با نسبت یک به یک (۱:۱) حل شد و پس از پراکنده شدن با اولتراسونیک، در ادامه با افزودن محلول بشر (B)، به بشر (A)، اجازه داده می شود تا به آرامی به تعادل برسد و بعد به منظور تشکیل رسوب با آمونیاک اشباع به pH=10 می رسانیم. پس از تشکیل رسوب همگن، به ظرف اتوکلاو انتقال داده می شود. ظرف اتوکلاو حاوی محلول مورد نظر در داخل آون به مدت ۸ ساعت، در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد تحت حرارت قرار می گیرد. پس از خارج نمودن از آون، اجازه داده می شود در دمای محیط خنک شود. سپس در طی سه مرحله سانتریفیوژ با آب و اتانول شست و شوی انجام می شود. رسوب سبز رنگ بدست آمده در آون با دمای ۶۰ درجه خشک و سپس به مدت ۳ ساعت در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد به کوره انتقال داده می شود. تا محصول نهایی به رنگ قهوه ای بدست آید. به منظور مقایسه، نانوکامپوزیت های نیکل- ملامین و نیکل- مس فاقد ملامین با همان روش ذکر شده بالا و همان نسبت های فوق انجام گردید. سپس یک محلول با نسبت تعلیق ۳ میلی گرم بر میلی لیتر (۶ میلی گرم نانوکامپوزیت در ۲ میلی لیتر آب و اتانول با نسبت یک به یک) از نانوکامپوزیت آماده شده و ۱۰ میکرولیتر از آن روی الکتروود اصلاح شده با نانولوله های کربنی (GCE/MWNT)، گذاشته شد و در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد در داخل آون خشک شد، و در نهایت فعالیت الکتروکاتالیزوری سطح اصلاح شده با نانو کامپوزیت، برای واکنش اکسایش متانول مورد بررسی قرار گرفت.

⁷ Glassy carbon electrode

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی عملکرد الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله های کربن

مطابق با روش ۲-۳ بخش دوم، سطح الکتروود کربن شیشه‌ای با نانولوله های کربنی اصلاح و بررسی سطح آن، با ثبت ولتاموگرام چرخه‌ای در محلول الکتروولیت انجام شد. اصلاح موفقیت‌آمیز سطح الکتروود کربن شیشه‌ای با نانولوله کربنی با افزایش جریان خازنی در محلول ۰/۱ مولار پتاسیم کلرید در شکل ۱ نشان داده شده است [۱۵ و ۱۶].



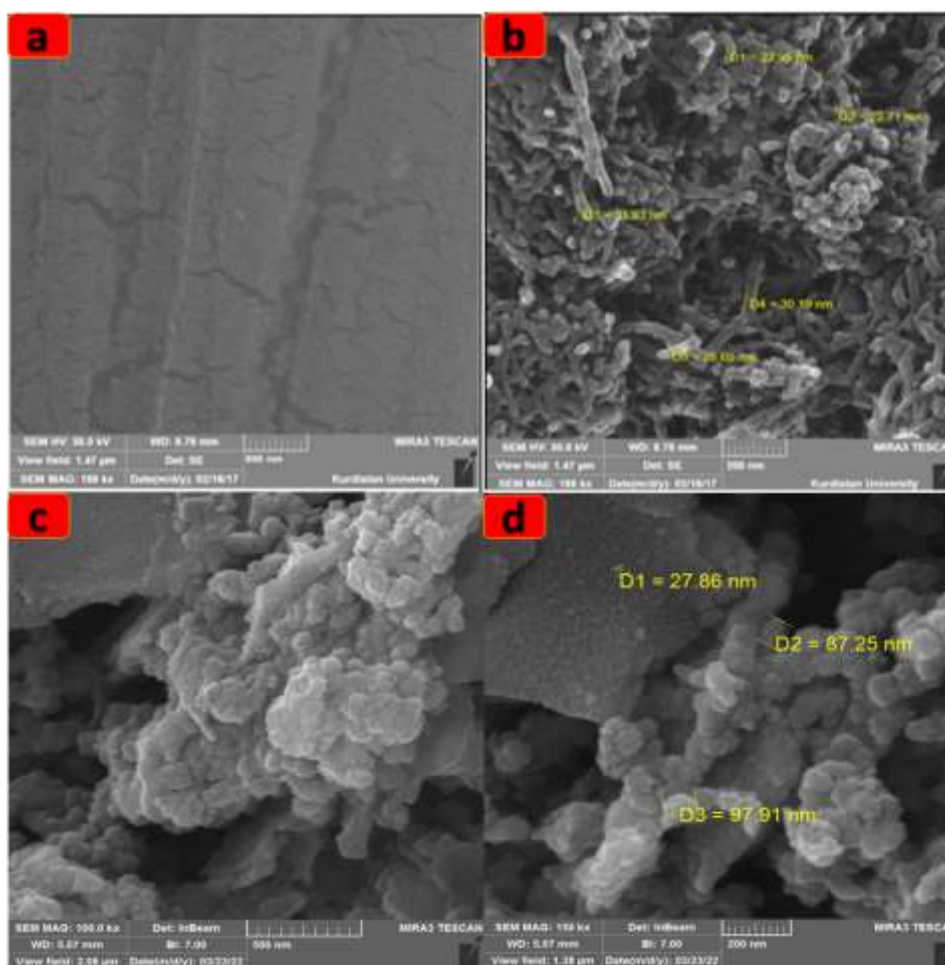
شکل ۱: ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله های کربنی در محلول ۰/۱ مولار پتاسیم کلرید با سرعت روبش پتانسیل ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه

۳-۲- روش هیدروترمال جهت سنتز نانوکامپوزیت نمک های کاتیون فلزی نیکل و مس به‌مراه ملامین

برای سنتز نانو کامپوزیت ها با روش هیدروترمال در مقیاس آزمایشگاهی از اتوکلاو استفاده می شود. بنابراین در این نوع فرایند واکنش دهنده ها با غلظت خاصی که وابسته به ضرایب استوکیومتری واکنش مورد نظر می باشد، در داخل حلال در دو ظرف جداگانه با استفاده از همزن مغناطیسی، به صورت کامل حل و شفاف می گردد. پیش ماده‌های اولیه تهیه شده در یک بشر ریخته و با استفاده از التراسونیک بطور کامل پخش می شوند و در داخل آون و در محفظه اتوکلاو به مدت زمان مشخص و در فشار و دمای معین قرار گرفته و پس از اتمام زمان داده شده، از داخل محفظه اتوکلاو خارج و خشک می‌شود. و سپس در طی سه مرحله سانتریفیوژ و با آب واتانول شست شوی انجام می شود. و رسوب بدست آمده در آون خشک و سپس به مدت ۳ ساعت در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد به کوره انتقال داده می شود، تا محصول نهایی بدست آید [۱۷ و ۱۸].

۳-۳- بررسی ریخت شناسی سطح کاتالیزور و ترکیب عنصری با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی

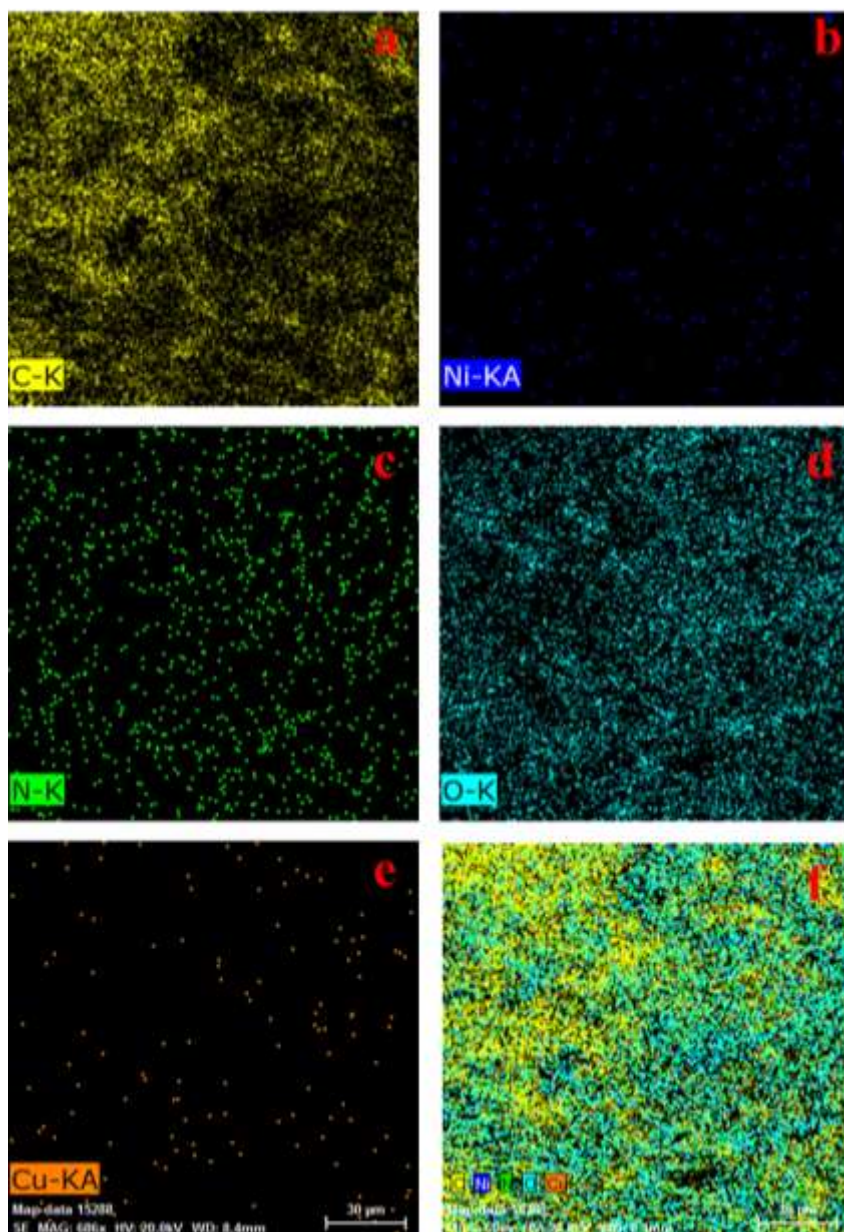
ریخت شناسی سطح الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو لوله های کربنی/نانوکامپوزیت نیکل مس ملامین (MWNT/MelCuNi)، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FESEM)، مورد بررسی قرار گرفته است. شکل ۲ تصویر FESEM نانوکامپوزیت سنتز شده که بر سطح الکتروود اصلاح شده با نانولوله های کربن ترسیب شده است را در مقایسه با حالت های دیگر نشان می دهد. نانوکامپوزیت سنتز شده با اندازه متوسط ۷۰ نانومتر، مساحت سطح بالایی را ایجاد کرده و لذا برای کاتالیزور ساخته شده با روش هیدروترمال، رفتار الکتروکاتالیزوری بسیار مناسبی را فراهم می کند.



شکل ۲: تصویر FESEM از یک (a) الکتروود کربن شیشه ای اصلاح نشده (b) الکتروود کربن شیشه ای اصلاح با MWNT/MelCuNi (c, d) الکتروود کربن شیشه ای اصلاح با MWNT/MelCuNi.

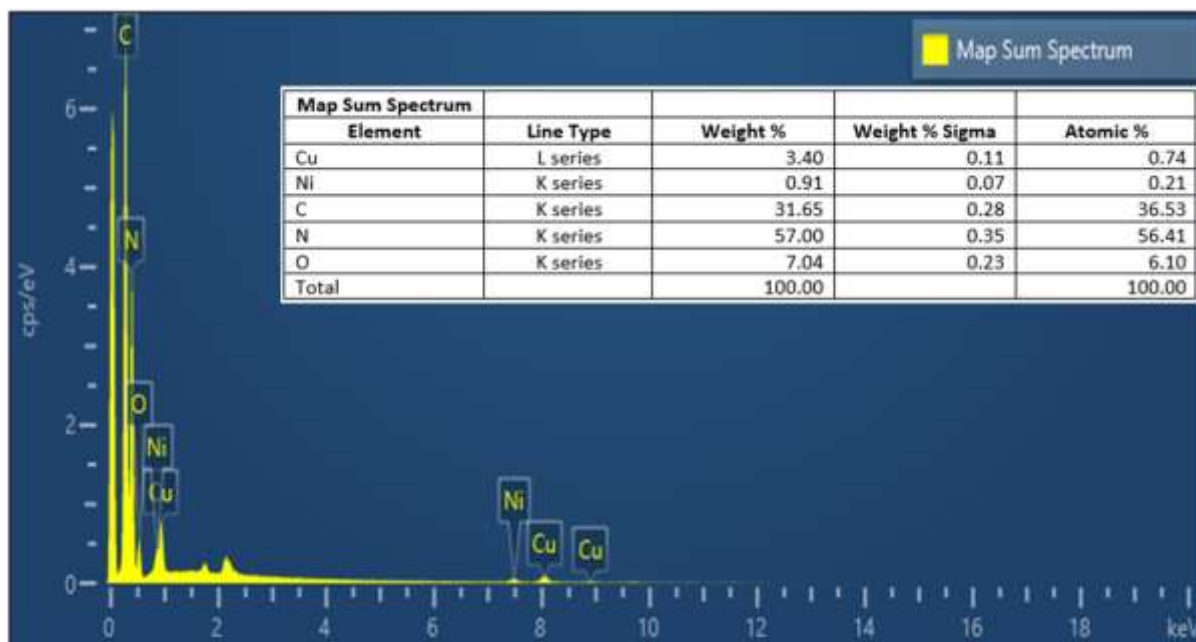
و همچنین نگاشت عنصری کامپوزیت نیکل مس ملامین سنتز شده به همراه ترکیب عناصر در شکل ۳ نشان داده شده است.

این آنالیز توزیع خوب نانومواد در ماتریس کاتالیست را نشان می دهد.



شکل ۳: تصویر نگاشت عنصری یک الکتروکربن شیشه ای اصلاح شده با MWNT/MeI CuNi برای (a) C، (b) Ni، (c) N، (d) O، (e) Cu، و ترکیب عناصر (f).

در شکل ۴ طیف بدست آمده از الکتروکود اصلاح شده با نانوکامپوزیت نیکل مس ملامین به درستی شواهدی در مورد وجود عناصر نیکل، مس، اکسیژن، کربن و نیتروژن را در نانوکامپوزیت سنتز شده به دست می‌دهد.

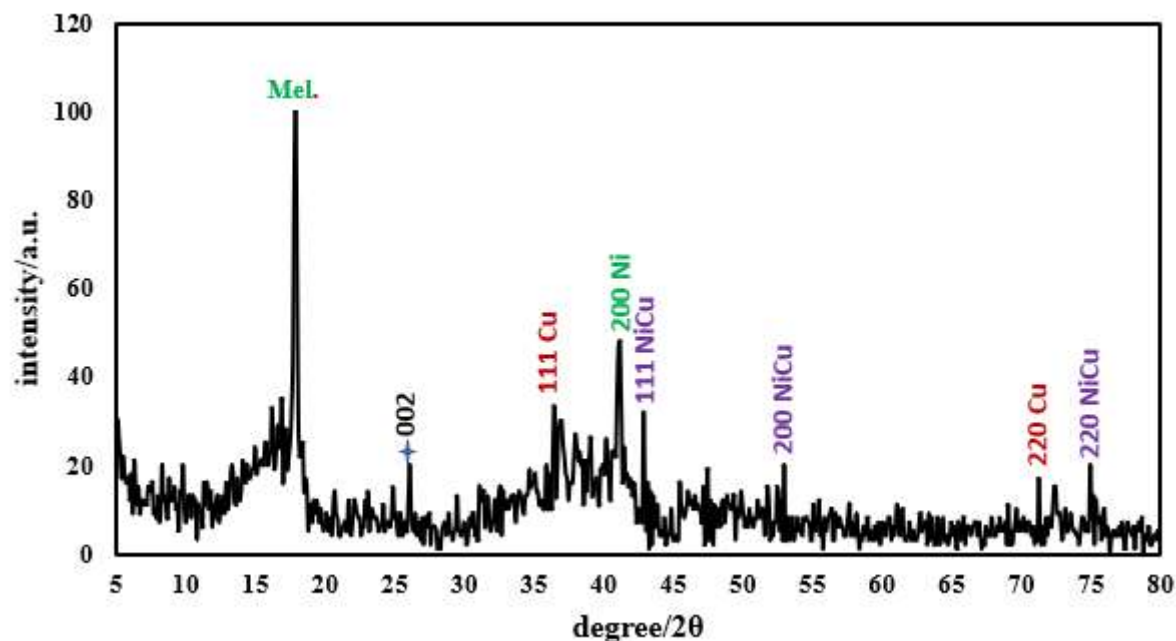


شکل ۴: طیف بدست آمده از پراکندگی انرژی اشعه ایکس برای الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با MWNT/MelCuNi.

۳-۴- طیف‌بینی پراش اشعه ایکس

تعیین فاز نانوکامپوزیت نیکل مس ملامین سنتز شده به روش هیدروترمال با استفاده از الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD)، مورد بررسی قرار گرفت. الگوی پراش اشعه ایکس در شکل ۵ در زاویه بین ۵ تا ۸۰ درجه برای الکتروکربن اصلاح شده با نانوذرات نیکل و پلاتین نشان داده شده است. برابر نتایج بدست آمده از الگوی طیف‌بینی پراش اشعه ایکس، در زاویه ۱۸/۱ درجه، حضور ۲،۴،۶ تری آمینو- ۱،۳،۵ تری آزین (ملامین)، در ساختار نانوکامپوزیت تایید می‌شود [۲۰ و ۱۹].

پیک‌های ظاهر شده در محدوده زاویه 2θ برابر با ۴۲/۴، ۵۳/۵، ۷۵/۷ درجه می‌تواند به ترتیب مربوط به صفحات ۱۱۱، ۲۰۰ و ۲۲۰ شبکه نیکل و مس باشد [۲۳]. پیک ظاهر شده در محدوده زاویه 2θ برابر با ۴۱/۱ درجه مربوط به صفحه ۲۰۰ شبکه نیکل است [۲۱ و ۲۲]. و پیک‌های ظاهر شده در محدوده زاویه 2θ برابر با ۳۶/۹ و ۷۱/۳ درجه می‌تواند به ترتیب مربوط به صفحات ۱۱۱ و ۲۲۰ شبکه مس باشد [۲۱ و ۲۲]. همچنین پیک ظاهر شده در زاویه 2θ برابر با ۲۶/۸۱ درجه مربوط به صفحه کریستالی ۰۰۲ نانولوله‌های کربنی چند دیواره می‌باشد [۲۴ و ۲۵]. و همان طوری که از شکل شماره ۵ مشخص است، پیک دیگری در الگوی پراش XRD ظاهر نشده که نشان دهنده خلوص بالای نمونه می‌باشد.



شکل ۵: الگوی XRD برای الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله های کربنی/کامپوزیت نیکل مس ملامین (MWNT/MelCuNi)

۳-۵- بررسی خصوصیات الکتروشیمیایی نانوکاتالیست سنتز شده

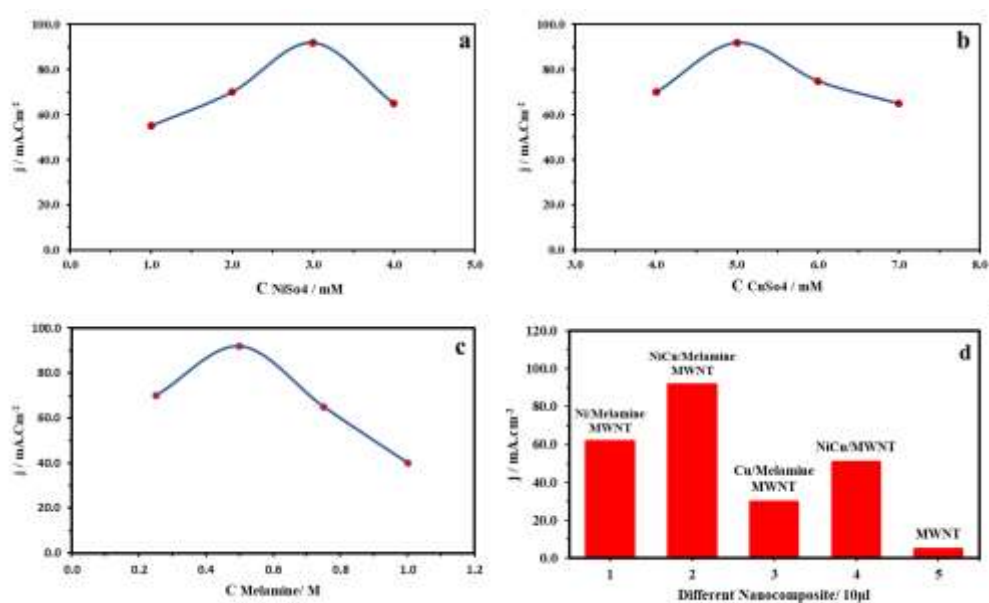
۳-۵-۱- رفتار الکتروشیمیایی الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله های کربنی/کامپوزیت نیکل مس ملامین

(GC/MWNT/MelCuNi) نسبت به اکسایش الکتروکاتالیزوری متانول

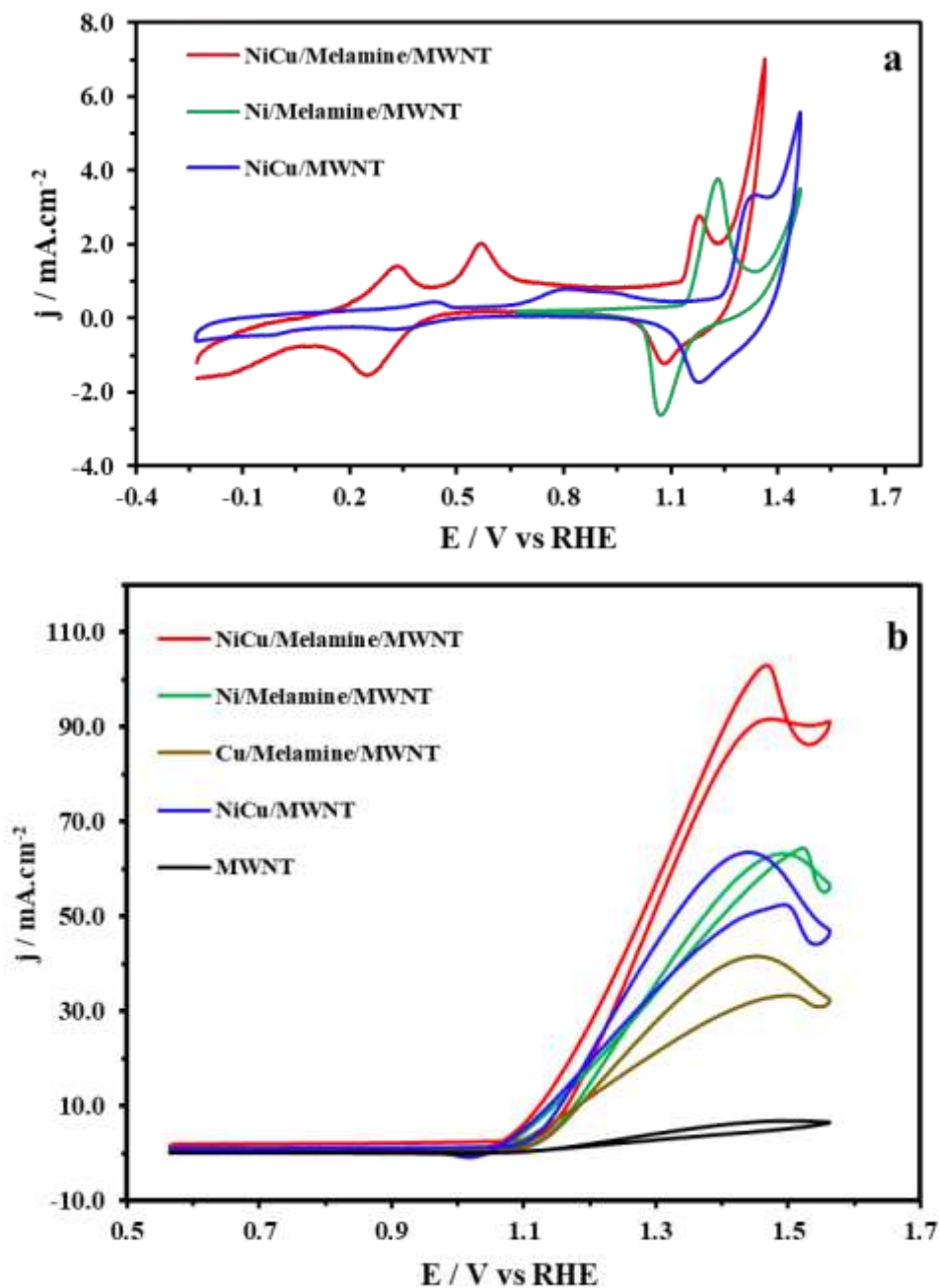
جهت بررسی رفتار الکتروکاتالیزوری نانوکامپوزیت سنتز شده نسبت به اکسایش متانول، از تکنیک ولتامتری چرخه ای استفاده شد. در شکل ۶ بررسی اثر و بهینه غلظت نمک های فلزی و ملامین در طول سنتز نانوکامپوزیت در مقایسه با عملکرد الکتروکاتالیستی نانوکامپوزیت نیکل مس ملامین برای اکسایش متانول آورده شده است. انتخاب شرایط بهینه با توجه به حصول کمترین پتانسیل شروع و بیشترین جریان در شرایط بهینه می باشد. در غلظت های بالاتر یا پایین تر از مقدار بهینه پدیده هایی که بر ساختار کاتالیزور ایجاد شده موثر بوده و سبب پاسخ های نامطلوب کاتالیزور نسبت به اکسایش الکتروشیمیایی متانول می شود. شرایط غلظتی بهینه اجزا جهت سنتز نانو کامپوزیت برای ملامین، نمک نیکل و نمک مس بترتیب برابر با ۰/۵ مولار، ۳ میلی مولار و ۵ میلی مولار می باشد.

شکل ۷ ولتاموگرام های چرخه ای الکترودهای کربن شیشه ای اصلاح شده با MWNT/MelCu, MWNT/MelNi و MWNT/MelCuNi در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار با سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه را نشان می دهد. در روبش اول شکل ۷(الف)، یک جفت پیک ردوکس در حدود ناحیه پتانسیل E/V vs RHE ۰/۳ و ۰/۲۲ ظاهر می شود، که به زوج ردوکس E/V vs. RHE Cu^{2+}/Cu^{3+} در محیط قلیایی اختصاص دارد. و همچنین یک جفت

پیک ردوکس در E/V vs. RHE در $1/10$ و $1/0.8$ ظاهر می‌شود، که به زوج ردوکس Ni^{2+}/Ni^{3+} در محیط قلیایی اختصاص دارد [۲۶ و ۲۷].



شکل ۶: اثر پارامترهای مختلف در طول سنتز نانوکامپوزیت در مقایسه با عملکرد کاتالیستی NiCu/Melamine/MWNT برای اکسایش الکتروکاتالیستی متانول، غلظت نیکل سولفات (a)، غلظت مس سولفات (b)، غلظت ملامین (c) و نانوکامپوزیت‌های مختلف (d)

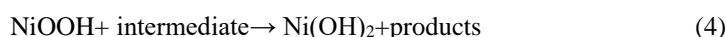
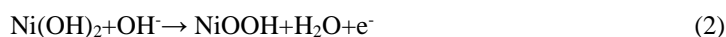


شکل ۷: ولتاموگرام چرخه ای الکتروکسیداسیون کربن شیشه ای اصلاح شده با $MWNT/MelCu$ ، $MWNT/MelNi$ ، $MWNT/MelCuNi$ در (a) در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار و (b) در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار حاوی متانول ۱ مولار با سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه

همانطور که از شکل ۷ (ب) مشهود است، الکترودهای اصلاح شده دو پیک آندی در طول اسکن آندی و کاتدی در محیط قلیایی متانول ظاهر می شود که مربوط به اکسایش متانول است و دقیقاً بر روی پیک ردوکس نیکل قرار گرفته است و به عبارتی اکسایش متانول توسط نانوذرات نیکل کاتالیز می شود. پیک های ردوکس نانوذرات مس نیز باعث جریان خیلی زیاد اکسایش متانول دیگر قابل مشاهده نیست. در شکل ۷ (ب) دو پیک آندی برجسته مربوط به اکسایش متانول است که در دو مرحله رخ

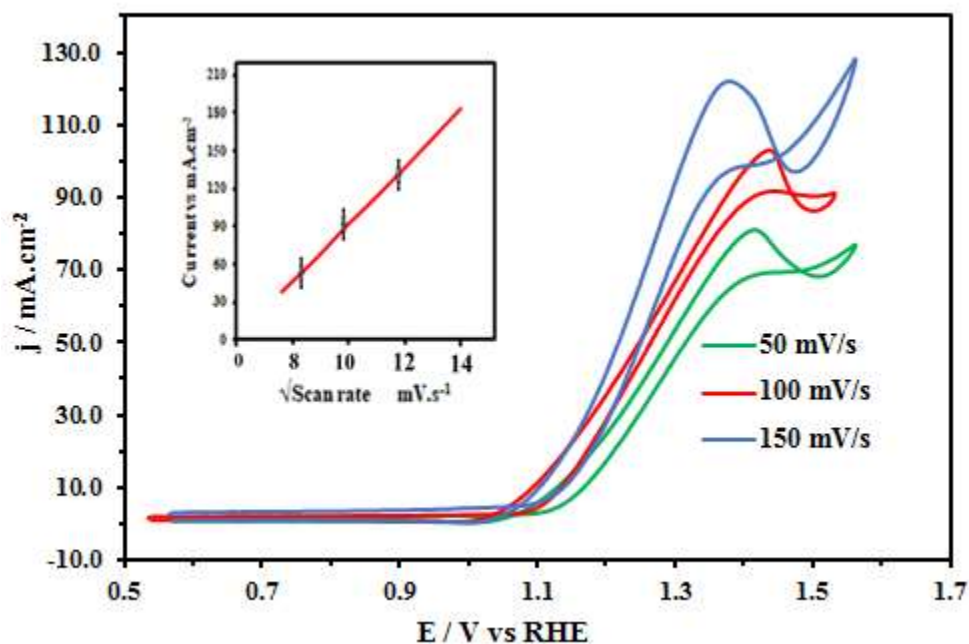
می دهد. اکسایش ناقص متانول، در اسکن آندی منجر به برخی ترکیبات مانند منوکسید کربن می شود که جذب سطح الکتروود شده و مکان های فعال اشغال کرده و کاتالیزور را مسموم می کنند. به همین دلیل، در روبش برگشت که سطح الکتروود تمیز شده است باز پیک اکسایش متانول مشاهده می شود. پتانسیل شروع برای اکسایش متانول یکی دیگر از کمیت های تعیین کننده است. شکل ۷ (ب) این مقدار را برای MWNT/MelCuNi نشان می دهد که کمتر از دو الکتروود دیگر است. همچنین، فعالیت کاتالیزوری بالای الکتروکاتالیست MWNT/MelCuNi با چگالی جریان بالای آن در پتانسیل پیک مشخص می شود. بر اساس شکل ۷ (ب) پتانسیل شروع MWNT/MelCuNi (۱/۱۰ ولت بر حسب RHE) کمتر از MWNT/MelNi (۱/۲۳) ولت بر حسب RHE) بوده و حداکثر دانسیته جریان برای MWNT/MelCuNi (۹۲ میلی آمپر بر سانتی متر مربع) بالاتر از MWNT/MelNi (۶۲ میلی آمپر بر سانتی متر مربع) است.

بررسی اثر سرعت روبش بر روی ولتاموگرام حالت بهینه در سه سرعت روبش ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی ولت بر ثانیه انجام و نتایج آن در شکل ۸ آورده شده است. همانطور که قسمت ب این شکل نشان می دهد، یک رابطه خطی خوبی بین جریان و مجذور سرعت روبش وجود دارد و نشان دهنده این واقعیت است که واکنش اکسایش متانول بر روی سطح الکتروود اصلاح شده از مکانیسم اکسایش سطحی کنترل شده با انتشار^۸ از طریق تشکیل جفت ردوکس Ni(OH)₂/NiOOH پیروی می کند و ممکن است متانول را به فرمالدئید و اسید فرمیک به شرح زیر تبدیل کند.



همانطور که در شکل ۷ (الف) نشان داده شده است، NiOOH به طور معمول در پنجره پتانسیل ۱ تا ۱/۲ ولت در محلول قلیایی بدون افزایش متانول تشکیل می شود و ماده فعال برای اکسایش متانول است. علاوه بر این، وجود مس از تشکیل γ -NiOOH که یک گونه رقابتی با گونه های فعال تر β -NiOOH است، جلوگیری می کند و فعالیت کاتالیزوری واکنش اکسایش متانول را تا حد زیادی بهبود می بخشد [۲۸]. این نتایج ثابت می کند که حضور نانوذرات مس و تشکیل کامپوزیت آن با نیکل و ملامین می تواند فرآیند MOR را ارتقا دهد. فعالیت نانوکامپوزیت سنتز شده برای MOR با برخی کاتالیزورهای Ni Cu گزارش شده، در جدول شماره ۱ مقایسه شده است.

⁸ Diffusion-controlled surface oxidation mechanism



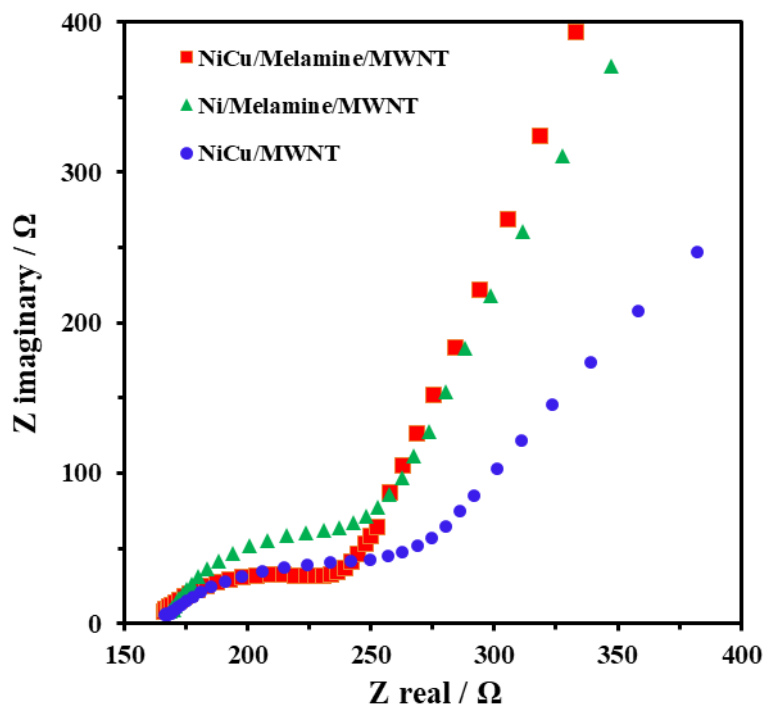
شکل ۸: ولتاموگرام اثر سرعت روبش پتاسیل بر عملکرد الکتروکاتالیستی نانوکامپوزیت سنتز شده MWNT/MelCuNi در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار حاوی متانول ۱ مولار

جدول ۱: عملکرد الکتروشیمیایی کامپوزیت نیکل مس ملامین نسبت به اکسایش متانول در محیط های قلیایی در مقایسه با برخی نانوکامپوزیت های سنتز شده دیگر

Electrocatalyst	Supported solution	Onset potential V vs. RHE	peak Current mA.cm ⁻²	Ref.
Ni-Cu hybrid oxides @OMC	KOH 1M	1.39	50	[۲۹]
Ni _{0.5} Cu _{0.5} Co ₂ O ₄ (30%)	NaOH 1M	1.5	25	[۳۰]
NiCu-220@C	KOH 1M	1.4	40	[۳۱]
(Ni-Cu)/CN	NaOH 1M	1.35	80	[۳۲]
Ultra-small Cu-Ni nanoalloy	KOH 1M	1.39	191.5	[۳۳]
MWNT/MelCuNi	NaOH 0.1M	1.10	92	کار حاضر

۳-۵-۲- طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

شکل ۹ نمودار نایکوویست الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با کاتالیزور های مختلف در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار حاوی متانول ۱ مولار را نشان می دهد. همان طور که در شکل ۹ به وضوح مشاهده می شود قطر نیم دایره ابتدایی تشکیل شده برای الکتروود اصلاح شده NiCu/Melamine/MWNT کوچکتر از بقیه حالت ها می باشد که نشانه سینتیک سریع تر و مقاومت انتقال بار کوچکتر آن نسبت به سایر الکترودهای اصلاح می باشد.

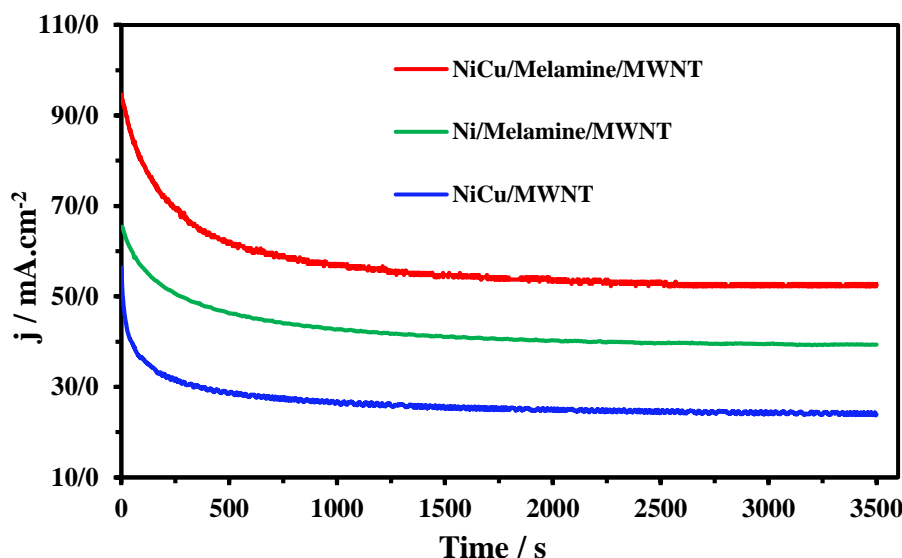


شکل ۹: نمودار نایکوئیست الکتروکود کربن شیشه ای اصلاح شده با $MWNT/CuNi$ و $MWNT/MelNi$, $MWNT/MelCuNi$ در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار حاوی متانول ۱ مولار

نتایج بدست آمده از الکتروکود اصلاح شده با نانولوله های کربنی و کاتالیزور نیکل مس ملامین خاصیت الکتروکاتالیزوری بسیار مناسب، هدایت و سینتیک سریعی را برای اکسایش متانول در سطح الکتروکود مذکور نشان می دهد. همچنین مشخص شده است که مقاومت انتقال بار الکتروکود، با افزودن مس کاهش می یابد و این عملکرد بهبود یافته می تواند ناشی از اثر هم افزایی نانولوله کربنی، ملامین و نمک های کاتیون فلزی در هنگام سنتز نانوکامپوزیت با روش هیدروترمال باشد، که منجر به بهتر ساختن پدیده نفوذ، کاهش مقاومت انتقال بار می شود. نتایج حاصل از مطالعات ولتامتری چرخه ای و پایداری در توافق کامل با نتایج حاصل از طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی می باشد.

۳-۵-۳- بررسی عملکرد پایداری الکتروکود اصلاح شده با نانوکامپوزیت ها

شکل ۱۰ آزمایش کروماتوآمپرومتری به منظور بررسی پایداری نانوکامپوزیت های سنتز شده با روش هیدروترمال را نشان می دهد. در ابتدا کاهش جریان و سپس ثابت باقی ماندن جریان ناشی از کاهش سریع غلظت آنالیت در سطح الکتروکود در شروع آزمایش است، و در ادامه نفوذ آنالیت با سرعت ثابت از محلول به طرف سطح الکتروکود منجر به جریانی تقریباً ثابت می شود. البته مسمومیت سطح الکتروکود با ذرات حدواسط، باعث کاهش مکان های فعال سطح کاتالیزور و در نتیجه کاهش جریان پس از مدت زمان مذکور می گردد.



شکل ۱۰: منحنی جریان-زمان برای الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با MWNT/CuNi و MWNT/MelNi، MWNT/MelCuNi در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار حاوی متانول ۱ مولار در پتانسیل ۰/۶ ولت نسبت به الکترود مرجع Ag/AgCl

همانطور که شکل ۱۰ نمودار جریان-زمان برای الکترودهای اصلاح شده با نانوکامپوزیت های مختلف را نشان می دهد. مقایسه نمودار جریان-زمان برای کاتالیزورهای MWNT/CuNi، MWNT/MelNi، MWNT/MelCuNi نشان می دهد که کاهش جریان برای کاتالیزور MWNT/MelCuNi با افت آرام تر و حالت پایدار در جریان بیشتری بدست می آید. که این نتیجه به دلیل اثر مشارکت نانوذرات فلزی، ملامین و نانولوله کربنی در این نانوکامپوزیت می باشد.

۴ - نتیجه گیری

در این مطالعه از روش هیدروترمال برای سنتز نانوکامپوزیت نیکل مس ملامین، بمنظور اکسیایش الکتروکاتالیزوری متانول در محیط قلیایی استفاده شد. اثر نانوذرات نیکل و مس بر عملکرد الکتروکاتالیزوری نانوکامپوزیت سنتز شده در حضور و عدم حضور ملامین نسبت به MOR، نیز مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش های الکتروشیمیایی مانند کروئوآمپرومتری، ولتامتری چرخه ای و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی به طور قابل توجهی برتری نانوکامپوزیت سنتز با روش هیدروترمال را نشان دادند. اندازه کوچکتر، پراکندگی بهتر، تخلخل بیشتر و پایداری طولانی مدت نانوکامپوزیت سنتز شده از جمله دلایل کافی برای این برتری می باشد. با بهینه سازی سیستم، بهبود پتانسیل شروع اکسیایش متانول و افزایش جریان، را شاهد بودیم و لذا این سری تحقیقات می توانند هزینه بالایی که کاتالیزورهای بر پایه پلاتین تحمیل می کنند را بهبود بخشید.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه زنجان به خاطر حمایت های مادی و معنوی این کار پژوهشی اعلام می دارند.

۶- فهرست منابع و مآخذ

- [1] Abrishamkar, M., Azizi, S. N., & Raoof, J. B. (2012). Novel nano-zeolite modified carbon paste electrode for electrocatalytic oxidation of methanol. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 143(3), 409-412 .
- [2] Liu, W., Qin, X., Zhang, X., Shao, Z., & Yi, B. (2017). Wormholelike mesoporous carbon supported PtRu catalysts toward methanol electrooxidation. *Journal of Energy Chemistry*, 26(1), 200-206.
- [3] Abdullah, N., & Kamarudin, S. (2015). Titanium dioxide in fuel cell technology: An overview. *Journal of Power Sources*, 278, 109-118.
- [4] Baronia, R., Goel, J., Gautam, G., Singh, D., & Singhal, S. K. (۲۰۱۹). Synthesis and characterization of nitrogen doped reduced graphene oxide (N-rGO) supported PtCu anode catalysts for direct methanol fuel cell. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19(7), 3832-3843.
- [5] Kamyabi, M. A., Mohammadian, H., Jadali, S., & Moharramnezhad, M. (2019). Hydrothermal Syntheses of NiO- GO Nanocomposite on 3D Nickel Foam as a Support for Pt Nanoparticles and its Superior Electrocatalytic Activity towards Methanol Oxidation. *Electroanalysis*.
- [6] Azizi, J., & Kamyabi, M. A. (2022). Pulse-electrodeposition of PtNi nanoparticles on a novel substrate of multi-walled carbon nanotubes/poly (eriochrome blue-black B) as an active and durable catalyst for the electrocatalytic oxidation of methanol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 920, 116642.
- [7] Soo, L. T., Loh, K. S., Mohamad, A. B., Daud, W. R. W., & Wong, W. Y. (2016). Synthesis of silver/nitrogen-doped reduced graphene oxide through a one-step thermal solid-state reaction for oxygen reduction in an alkaline medium. *Journal of Power Sources*, 324, 412-420.
- [8] Javan, H., Asghari, E., & Ashassi-Sorkhabi, H. (2021). Design of new anodic bimetallic nanocatalyst composed of Ni-Cu supported by reduced carbon quantum dots for the methanol oxidation reaction. *Diamond and Related Materials*, 115, 108348.
- [9] Kamyabi, M. A., & Jadali, S. (2021). A sponge like Pd arrays on Ni foam substrate: Highly active non-platinum electrocatalyst for methanol oxidation in alkaline media. *Materials Chemistry and Physics*, 257, 123626.
- [10] Nubla, K., Radhakrishnan, T., & Sandhyarani, N. (2019). A graphitic carbon nitride-titania nanocomposite as a promising catalyst support for electro-oxidation of methanol. *New Journal of Chemistry*, 43(8), 3273-3279.
- [11] Kamyabi, M. A., Nosratabad, E. T., & Jadali, S. (2019). A Pt-Polymer nanocomposite as the excellent electro-catalyst: Synthesis, characterization, and electrochemical behavior towards methanol oxidation in the alkaline media. *Synthetic Metals*, 255, 116110.
- [12] Chokkiah, B., Eswaran, M., Wabaidur, S. M., Khan, M. R., Ponnusamy, V. K., & Ragupathy, D. (2021). A novel electrodeposited poly (melamine)-palladium nanohybrid catalyst on GCE: prosperous multi-functional electrode towards methanol and ethanol oxidation. *Fuel*, 300, 121005.

- [13] Wang, G., Yang, Z., Li, X., & Li, C. (2005). Synthesis of poly (aniline-co-o-anisidine)-intercalated graphite oxide composite by delamination/reassembling method. *Carbon*, 43(12), 2564-2570.
- [14] Dorraji, P. S., & Jalali, F. (2015). A nanocomposite of poly (melamine) and electrochemically reduced graphene oxide decorated with Cu nanoparticles: Application to simultaneous determination of hydroquinone and catechol. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(9), B237.
- [15] Pérez, E. M., & Martín, N. (2015). π - π interactions in carbon nanostructures. *Chemical Society Reviews*.
- [16] Kamyabi, M. A., & Rahmanian, N. (2015). An electrochemical sensing method for the determination of levodopa using a poly (4-methyl-ortho-phenylenediamine)/MWNT modified GC electrode. *Analytical Methods*, 7(4), 1339-1348.
- [17] Rane, A. V., Kanny, K., Abitha, V., & Thomas, S. (2018). Methods for synthesis of nanoparticles and fabrication of nanocomposites *Synthesis of inorganic nanomaterials* (pp. 121-139): Elsevier.
- [18] Chanu, N. B., Alice, A. K., Thokchom, A., Singh, M. C., Chanu, N. T., & Singh, Y. D. (2021). Engineered nanomaterial and their interactions with plant-soil system: a developmental journey and opposing facts. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 6, 1-15.
- [19] Koriyanti, E., Saleh, K., Monado, F., Syawali, F., & Royani, I. (2020). On the effect of ethanol solution on melamine template removal process. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 55(1), 2020.
- [20] Sangeetha, V., Kanagathara, N., Sumathi, R., Sivakumar, N., & Anbalagan, G. (2013). Spectral and thermal degradation of melamine cyanurate. *Journal of Materials*, 262094.
- [21] Algarou, N., Slimani, Y., Almessiere, M., Baykal, A., Guner, S., Manikandan, A., & Ercan, I. (2020). Enhancement on the exchange coupling behavior of SrCo_{0.02}Zr_{0.02}FeO₁₉/MFe₂O₄ (M= Co, Ni, Cu, Mn and Zn) as hard/soft magnetic nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 499, 166308.
- [22] Rasheed, S., Sher, F., Rasheed, T., Sehar, S., Al Qubeissi, M., Zafar, F., & Lima, E. C. (2021). Hydrothermally engineered Ni-CuC hybrid nanocomposites: Structural and morphological investigations with potential fuel catalytic applications. *Materials Chemistry and Physics*.
- [23] Danaee, I., Jafarian, M., Forouzandeh, F., Gobal, F., & Mahjani, M. (2009). Electrochemical impedance studies of methanol oxidation on GC/Ni and GC/NiCu electrode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(2), 859-869.
- [24] Arrechea, S., Guerrero-Gutiérrez, E. M., Velásquez, L., Cardona, J., Posadas, R., Callejas, K., . . . García, E. (2020). Effect of additions of multiwall carbon nanotubes (MWCNT, MWCNT-COOH and MWCNT-Thiazol) in mechanical compression properties of a cement-based material. *Materialia*, 11, 100739.
- [25] Jin, G.-P., Ding, Y.-F., & Zheng, P.-P. (2007). Electrodeposition of nickel nanoparticles on functional MWCNT surfaces for ethanol oxidation. *Journal of Power Sources*, 166(1), 80-86.

- [26] Danaee, I., Jafarian, M., Forouzandeh, F., Gobal, F., & Mahjani, M. (2008). Electrocatalytic oxidation of methanol on Ni and NiCu alloy modified glassy carbon electrode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(16), 4367-4376.
- [27] Heli, H., Jafarian, M., Mahjani, M., & Gobal, F. (2004). Electro-oxidation of methanol on copper in alkaline solution. *Electrochimica Acta*, 49(27), 4999-5006.
- [28] An, Y., Ijaz, H., Huang, M., Qu, J., & Hu, S. (2020). The one-pot synthesis of CuNi nanoparticles with a Ni-rich surface for the electrocatalytic methanol oxidation reaction. *Dalton Transactions*, 49(5), 1646-1651.
- [29] Sonia Theres, G., Velayutham, G., Santhana Krishnan, P., & Shanthi, K. (2019). Synergistic impact of Ni-Cu hybrid oxides deposited on ordered mesoporous carbon scaffolds as non-noble catalyst for methanol oxidation. *Journal of Materials Science*, 54(2), 1502-1519.
- [30] Feng, Y., Zhang, J., Ye, H., Li, L., Wang, H., Li, X., . . . Li, H. (2019). Ni_{0.5}Cu_{0.5}Co₂O₄ nanocomposites, morphology, controlled synthesis, and catalytic performance in the hydrolysis of ammonia borane for hydrogen production. *Nanomaterials*, 9(9), 1334.
- [31] An, Y., Ijaz, H., Huang, M., Qu, J., & Hu, S. (2020). The one-pot synthesis of CuNi nanoparticles with a Ni-rich surface for the electrocatalytic methanol oxidation reaction. *Dalton Transactions*, 49(5), 1646-1651.
- [32] Pieta, I. S., Rathi, A., Pieta, P., Nowakowski, R., Hołdyski, M., Pisarek, M., Zboril, R. (2019). Electrocatalytic methanol oxidation over Cu, Ni and bimetallic Cu-Ni nanoparticles supported on graphitic carbon nitride. *Applied Catalysis B: Environmental*, 244, 272-283.
- [33] Talluri, B., Yoo, K., & Kim, J. (2021). Ultra-small Cu-Ni nanoalloy as a high-performance supercapacitor electrode material and highly durable methanol oxidation electrocatalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 102, 95-102.

