



سنتز نانوذرات پالادیوم بر بستر گرافن دوپه شده با نیتروژن با استفاده از احیا واکنش اکسیداسیون کننده‌های سازگار با محیط زیست به منظور استفاده در اتانول

کریم کاکائی* | گلناز قدیمی | رقیه صمدیان فرد

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه مراغه، مراغه، آذربایجان شرقی

چکیده: در کار حاضر پالادیوم بر بستر گرافن دوپه شده با نیتروژن (Pd/NRGO) و در غیاب نیتروژن (Pd/RGO) با استفاده از چای سبز به عنوان احیا کننده سازگار با محیط زیست، سنتز شد. گرافن اکساید به عنوان بستر توسط روش هامر تهیه شد، سپس Pd بر روی RGO به روش بارورسازی قرار گرفت. برای تهیه Pd/NRGO به روش بارورسازی از اوره به عنوان منبع نیتروژن و روش الکتروشیمیایی تک مرحله‌ای استفاده شد تا اینکه ابتدا گرافن دوپه شده و سپس پالادیوم بر بستر آن قرار گرفت. برای بررسی اندازه صفحات و مورفولوژی سطح از عکس برداری میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد. نیتروژن موجود در ساختار Pd/NRGO باعث پراکندگی بهتر نانوفلزات پالادیوم بر روی سطح گرافن شده و از تجمع آن‌ها جلوگیری کرده است. برای بررسی رفتار کاتالیستی کاتالیست‌ها از تست ولتامتری چرخه‌ای (CV)، ولتامتری روبشی خطی و کروئوآمپرومتری در محیط قلیایی اتانول بهره برده شده است. NRGO فعالیت کاتالیستی بهتری نسبت به Pd/RGO برای اکسیداسیون اتانول در محیط قلیایی از خود نشان می‌دهد. ویژگی‌های الکتروشیمیایی Pd/RGO و Pd/NRGO توسط تست ولتامتری چرخه‌ای در محلول پتاسیم هیدروکسید به منظور اندازه‌گیری سطح فعال کاتالیست و در محلول اتانول و پتاسیم هیدروکسید برای بررسی رفتار پالادیوم در بستر گرافنی و بستر گرافنی نیتروژن دار انجام شد. برای بررسی بیشتر رفتارهای الکتروشیمیایی از تست‌های ولتامتری روبشی خطی برای مطالعه سینتیک واکنش کاتالیست‌ها و نیز تست کروئوآمپرومتری برای مطالعه پایداری هر دو کاتالیست استفاده شد. نتایج نشان داد که پالادیوم در حضور بستر گرافنی نیتروژن دار در مقایسه با Pd/RGO دانسیته جریان بالاتر، شیب تافل کمتر و پایداری بالاتری دارد.

واژگان کلیدی: اکسیداسیون اتانول، نانوذرات پالادیوم نیتروژن داپ گرافن، پیل سوختی.

kakaei@maragheh.ac.ir

تشکیل می‌دهند که عامل اصلی مشکلات زیست محیطی هستند. اساساً عامل اصلی گرمایش زمین انتشار گاز CO₂ است. ولی انتشار گازهای SO_x و NO_x موجب آلودگی هوا می‌شوند. شایان ذکر است که سوخت‌های فسیلی تجدید ناپذیر محدود بوده و از طرفی جمعیت دنیا و نیاز به انرژی پیوسته در حال افزایش

۱- مقدمه

امروزه مسائل زیست محیطی مانند تغییرات دمایی و آلودگی هوا توجه جهان را به خود جلب کرده است. هنوز هم سوخت‌های فسیلی تجاری اصلی‌ترین منبع انرژی در فعالیت‌های انسانی را

است. در مواجهه با این حقیقت انتظار می‌رود که سوخت‌های فسیلی موجود بهینه‌سازی و یا منابع انرژی تجدیدپذیر توسعه داده شوند. منابع انرژی تجدیدپذیر ۱۴٪ از نیاز جهان به انرژی را تامین می‌کنند. منابع این انرژی، شامل انرژی حاصل از زیست توده، آب، باد، خورشید، زمین گرمایی، دریا و ... هستند که توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. تجدیدپذیرها از منابع اولیه تمیز و پایان‌ناپذیر هستند. گرچه تناوب چرخه انرژی‌های تجدیدپذیر آرام است اما انتظار می‌رود که در سال ۲۱۰۰ سهم این انرژی به ۸۰-۳۰ درصد برسد [۱ و ۲].

یکی از مبدل‌های قابلیت استفاده در انرژی‌های نو، پیل‌های سوختی هستند. پیل سوختی وسیله الکتروشیمیایی است که به طور مستقیم انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل کرده و می‌تواند با حداقل استفاده از سوخت‌های کربنی تولید الکتریسیته و گرما کند [۳]. این پیل‌ها ترکیبی از ویژگی‌های ماشین‌ها و باتری‌هاست و همانند ماشین‌ها به مدت طولانی تا زمانی که سوخت به آن‌ها برسد بدون نیاز به حد واسط و تغییرات مکانیکی کار کنند. مشخصه این پیل‌ها مشابهت آن‌ها با باتری‌ها و سازگاری با محیط زیست است [۴].

یکی از منابع ایجاد انرژی، تولید الکتریسیته از الکل طبیعی است. امروزه پیل‌های سوختی الکلی مستقیم (DAFCs) بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. پیل‌های سوختی قلیایی الکلی در مقایسه با پیل‌های سوختی الکلی پروتونی ارزان‌تر بوده و در مقابل خوردگی مقاوم می‌باشند [۵]. در میان پیل‌های سوختی پایه الکلی، اتانول و متانول به دلیل پتانسیل بالای آن‌ها در وسایل نقلیه الکتریکی و وسایل الکتریکی قابل حمل مورد استفاده قرار می‌گیرند [۶]. اساساً متانول یکی از عوامل مسموم کننده است و به عنوان یک محصول سمی، با قابلیت امتزاج پذیری با آب (به هر نسبت)، مشکلات زیست محیطی را به دنبال خواهد داشت. اتانول گزینه بهتری برای پیل‌های سوختی الکل مستقیم به عنوان سوخت سبز است. پیل سوختی اتانول مستقیم به دلیل مزایای ذاتی اتانول، از قبیل سمیت کم، قابلیت تجدیدپذیری و تولید آسان آن به مقدار زیاد (بوسیله تخمیر مواد خام حاوی قند محصولات کشاورزی و ضایعات آن‌ها و زیست توده)، نفوذپذیری کم، چگالی تئوری انرژی بالا (۸/۰۱ kWh Kg⁻¹) در مقایسه با متانول، هزینه پایین آن، دسترسی آسان، بازیابی سریع و عدم مشکل ذخیره‌سازی

بسیار مورد توجه است [۷ و ۸]. عواملی مانند ساختار اتانول، ترکیب سوخت، نوع غشا، دما و غلظت بر اکسیداسیون کامل اتانول و بهره‌وری کامل از آن تاثیرگذار است. ولی با تمام مزایایی که دارند، دارای معایبی از جمله هزینه بالای کاتالیست‌ها (در صورت استفاده از فلزات نجیب مانند پلاتین) و غشاهای گران قیمت بوده که استفاده از آن را با محدودیت‌هایی روبرو کرده است. تلاش برای رفع این محدودیت‌ها با استفاده از الکتروکاتالیست‌ها انجام شده است [۹]. استفاده از کاتالیست‌هایی مانند پلاتین به تنهایی برای بازدهی بالا مقرون به صرفه نیست. به همین دلیل از بسترهای مختلف حامل فلزات نجیب استفاده می‌شود. از جمله می‌توان به پایه‌هایی مانند کربن بلک، ولکان و مواد کربنی نانوساختار (شامل فیبر، تیوب، سیم و ...) اشاره کرد. استفاده از این پایه‌ها به عنوان بستر فلزات یا اکسید فلزات نه تنها خواص کاتالیتیکی را بهبود می‌بخشد بلکه موجب تعدیل هزینه‌ها می‌شود [۱۰].

گرافن، یکی از آلوتروپ‌های کربن عنصری و یک تک لایه متشکل از اتم‌های کربن با هیبریداسیون sp² با ساختار مشابه لانه زنبوری است. این تک لایه دارای هدایت الکتریکی، تحرک الکترونی بالا در دمای اتاق و مساحت سطح ویژه تئوری به ابعاد $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ است که دو برابر بیشتر از کربن نانو تیوب‌های تک دیواره و بسیار بیشتر از کربن سیاه و کربن فعال است. این ویژگی‌های ساختاری بالقوه، باعث می‌شود گرافن به عنوان یک بستر دو بعدی برای بارگیری کاتالیزور مورد استفاده قرار گیرد. یکی از دلیل‌های استقبال گسترده از مواد پایه گرافنی، پایین بودن هزینه نسبی آن‌ها در مقایسه با سایر مواد قابل استفاده در تهیه کاتالیست‌ها است [۱۱-۱۳]. به منظور افزایش خواص کاتالیتیکی گرافن، راه‌های مختلفی مانند عامل‌دار کردن شیمیایی یا دوپینگ شیمیایی آن با اتم‌های خارجی و نشانیدن فلزات بر بستر گرافن گزارش شده است. اتصال دوپانت یا اتصال دهنده-هایی مانند برم [۱۴]، نیتروژن [۱۵]، فسفر [۱۶]، سولفور [۱۷]، هالوژن‌ها [۱۸] و ... یک استراتژی مهم برای رسیدن به این هدف است [۱۹]. از میان دوپانت‌های فراوان موجود، نیتروژن به عنوان یک عنصر عالی برای دوپینگ مواد شیمیایی کربن‌دار به شمار می‌آید، نیتروژن دارای یک الکترون بیشتر نسبت به کربن بوده و باعث ایجاد پیوند قوی با اتم‌های کربن می‌شود. با دوپه

با نیتروژن تبدیل شده است و یک بار هم با استفاده از احیا کننده‌های دیگر گرافن اکساید به گرافن تبدیل شده است و سپس این دو پایه کاتالیستی به وسیله پالادیوم به کمک احیا کننده‌های گیاهی دکوره شده‌اند. رفتار الکتروشیمیایی Pd در دو بستر گرافن دوپه شده با نیتروژن و بدون نیتروژن در محیط قلیایی اتانول مقایسه شده است. Pd/NRGO دارای سطح الکتروفعال بزرگتر و فعالیت کاتالیستی و سینتیک واکنش اکسیداسیون اتانولی بهتری نسبت به Pd/RGO است. همچنین پیک جریان بالاتر و پتانسیل شروع منفی تری را در محیط محیط قلیایی از خود نشان می‌دهد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

مواد مورد استفاده در کار حاضر شامل میله گرافیتی، اوره، پتاسیم هیدروکسید و پالادیوم کلراید محصول شرکت مرک آلمان است. سایر مواد هم شامل اتانول ۹۸٪ شرکت الکل طب اراک و چای سبز پلی فنول است. آون محصول شرکت Memmert آلمان و دستگاه هیتر-استایرر نیز محصول شرکت IKA آلمان است.

الکترودهای مورد استفاده در این کار شامل الکتروود مرجع کالومل، الکتروود صفحه‌ای پلاتین به عنوان الکتروود کمکی و الکتروود گلسی کربن (کربن شیشه‌ای) با مساحت سطح ۶/۲۱ میلی‌متر مربع به عنوان الکتروود کار می‌باشد. تمامی تست‌های الکتروشیمیایی توسط دستگاه vsp300 (ساخت شرکت Biologi فرانسه) انجام شده است.

۲-۲- روش تهیه گرافن اکساید

برای آماده‌سازی گرافن اکساید از روش هامر استفاده شده است (آب مورد استفاده، آب مقطر است) [۲۹].

۲-۳- روش تهیه چای پلی فنول (Polyphenol)

برای تهیه محلول چای، ۲ گرم پودر چای سبز در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه اضافه کرده و در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ دقیقه تحت حرارت قرار گرفت. سپس از طریق غشای سلولزی ۰/۴۴ میکرومتر عبور داده شد. ۵۰ میلی‌گرم گرافن

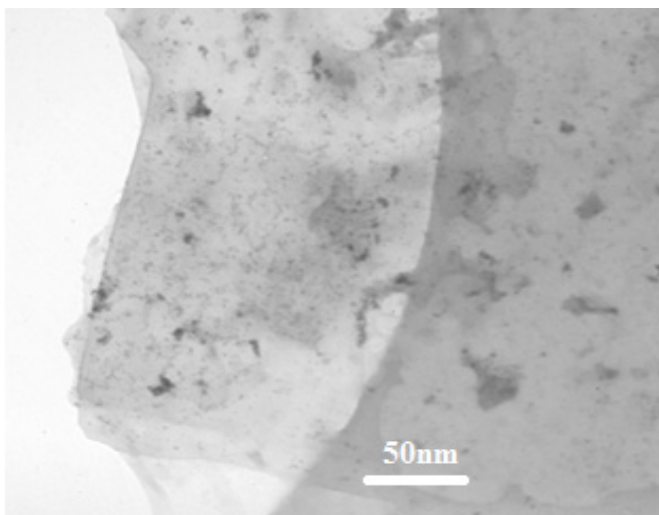
کردن نیتروژن بر روی گرافن، اتم‌ها از طریق باز شدن باند از نوع p-type به نوع n-type تبدیل می‌شوند. اتم‌های نیتروژن نسبت به کربن الکترون‌گاتیوی بیشتری دارند که باعث تسهیل شار الکترون از سمت کربن به نیتروژن شده و پیوند بین کربن‌ها را سست می‌کند. دانسیته اسپینی و توزیع بار اتم‌های کربن تحت تأثیر دوپانت‌های نیتروژن همسایه قرار می‌گیرند در نتیجه باعث ایجاد منطقه فعال روی سطح گرافن می‌شوند. این نوع از منطقه فعال می‌تواند در واکنش‌های کاتالیزوری مختلف و یا محکم شدن نانوذرات فلزی در ساختار بستر مورد استفاده در واکنش کاتالیزوری به طور مستقیم شرکت کند [۲۲-۲۰]. پالادیوم یک فلز متداول ارزان قیمت با فراوانی ۵۰ برابر بیشتر از پلاتین است که دارای فعالیت کاتالیستی مشابه با پلاتین بوده و مقاومت بیشتری نسبت به مسمومیت CO در مقایسه با پلاتین دارد. پالادیوم دارای فعالیت کاتالیزوری بالا برای اکسیداسیون متانول و اتانول در محیط قلیایی است. اثر مسمومیت در اثر تشکیل ترکیبات CO در طی واکنش الکترو اکسیداسیون الکل می‌تواند توسط آن به حداقل برسد [۲۳ و ۲۴]. طی بررسی که بر روی کاتالیست‌های Pd/C و Pt/C در محیط قلیایی اتانول توسط گروه تحقیقاتی لیانگ ما انجام شد، Pd/C نسبت به Pt/C فعال‌تر بوده و مسمومیت کمتری توسط CO و حدواسط‌های حاصل از واکنش اکسیداسون اتانول از جمله COOH- دارد [۲۵]. هو و همکارانش در کار تحقیقاتی بر روی پالادیوم به این نتیجه رسیدند که پالادیوم در حضور بسترهای کربنی هدایت، رسانایی و رفتار کاتالیستی بسیار بالایی برای اکسیداسیون اتانول در محیط قلیایی نشان می‌دهد [۲۶]. وجود بستر نانوتیوب کربنی برای PdAg سبب ایجاد سطحی الکتروفعال با خاصیت کاتالیستی می‌شود. بستر الکتروفعال وسیع و متخلخل نانوتیوب کربنی باعث بهبود کارایی PdAg و خاصیت الکتروشیمیایی آن می‌شود [۲۷].

برای بررسی تأثیر حضور نیتروژن در بستر گرافنی گروه تحقیقاتی لی از اوره و مایع یونی استفاده کردند. نتایج نشان داد که حضور نیتروژن در بستر گرافن-پالادیوم باعث افزایش پیک جریان در اکسیداسیون اتانول و شروع جریان پتانسیل منفی تری نسبت به پایه‌های مشابه بدون نیتروژن می‌شود [۲۸]. در کار حاضر در ابتدا گرافن اکساید به روش هامر سنتز شد و سپس به روش الکتروشیمیایی در حضور اوره، گرافن اکساید به گرافن دوپه شده

میلی لیتر نفیون (۵٪ شرکت دوپانت) به مدت ۳۰ دقیقه تحت اولتراسونیک قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

برای بررسی سطح و ویژگی‌های الکتروکاتالیست Pd/NRGO سنتز شده از روش عکس برداری میکروسکوپ الکترون عبوری استفاده شد. شکل ۱ تصویر مربوط به Pd/NRGO با بستر گرافنی نیتروژن داپ شده را نشان می‌دهد. به وضوح لایه‌های صفحات گرافنی و لبه‌ها و قرارگیری صفحات بر روی هم مشخص است. همچنین نانوذرات فلز پالادیوم بطور پراکنده بر روی سطح صفحات گرافن قرار گرفته‌اند. وجود نیتروژن در ساختار گرافن باعث پخش یکنواخت ذرات پالادیوم شده و از تجمع آن‌ها و کاهش فعالیت کاتالیزوریشان جلوگیری می‌کند.



شکل ۱: تصویر TEM مربوط به Pd/NRGO

تست ولتامتری چرخه‌ای به منظور بررسی فرایندها و سینتیک واکنش‌های انتقال الکترون ناهمگن و نیز واکنش‌های شیمیایی و فرایندهای جذب سطحی در محلول پتاسیم هیدروکسید ۱ مولار بر روی Pd/NRGO و Pd/RGO در محدوده ولتاژ ۱- تا ۰/۶ ولت با سرعت اسکن 50 mVs^{-1} انجام شد. شکل ۲ سیکل پنجاهم از کاتالیست Pd/RGO و Pd/NRGO در محلول ۱ مولار پتاسیم هیدروکسید در حضور گاز نیتروژن را نشان می‌دهد. بازه ولتاژی ۱- تا ۰/۶- مربوط به جذب (D) و واجذب (A) هیدروژن است. پیک ناحیه B مربوط به تشکیل PdO است.

اکساید به محلول چای اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه سانتریفیوژ شد، سپس کلوئید در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد در حضور نیتروژن یکنواخت گردید. پس از آن، پلی فنول گرافن توسط فیلتر جمع-آوری و با آب دیونیزه پنج بار، به منظور تخلیه چای پلی فنول اضافی (TP)، شستشو داده شد [۳۰].

۲-۴- روش سنتز پالادیوم گرافن کساید احیا شده (Pd/RGO)

برای نشان دادن پالادیوم بر روی بستر گرافن، ۳۵ میلی‌گرم از گرافن اکساید را در چای سبز به مدت ۲ ساعت تحت امواج اولتراسونیک قرار داده می‌شود. سپس ۲/۳ میلی لیتر محلول پالادیوم کلرید (PdCl_2) با غلظت ۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر به آن اضافه شد و دوباره به مدت ۲ ساعت در حمام اولتراسونیک قرار گرفت. برای تنظیم pH به کمک محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار، pH آن به عدد ۱۰ رسانده شد. در نهایت محلول به یک بالون ته گرد سه دهانه در سیستم رفلاکس منتقل و تحت گاز نیتروژن و همزن مغناطیسی در دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۸ ساعت قرار گرفت. محلول حاصل با دور ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. رسوب به دست آمده سه بار با آب مقطر شستشو و در آن با دمای ۴۰ درجه خشک گردید [۳۰].

۲-۵- روش سنتز پالادیوم نیتروژن داپ گرافن اکساید احیا شده (Pd/NRGO)

۳۰ میلی‌لیتر از گرافن احیا شده در محلول چای سبز به مدت ۳۰ دقیقه تحت اولتراسونیک قرار گرفت. سپس ۱/۲ گرم اوره به محلول افزوده و دوباره به مدت ۳۰ دقیقه به شدت تحت همزن مغناطیسی قرار گرفت. مخلوط حاصل در یک سل الکتروشیمیایی با دو میله گرافیت و تحت ولتاژ ۵ ولت قرار گرفت. تا اینکه رنگ آن تغییر کرده و از زرد به نارنجی و سپس به رنگ تیره درآمد. پس از آن، رسوبات از طریق سانتریفیوژ جدا شدند و چندین بار با الکل و آب مقطر شستشو داده شدند. محصولات نهایی در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک شب خشک شدند [۲۸].

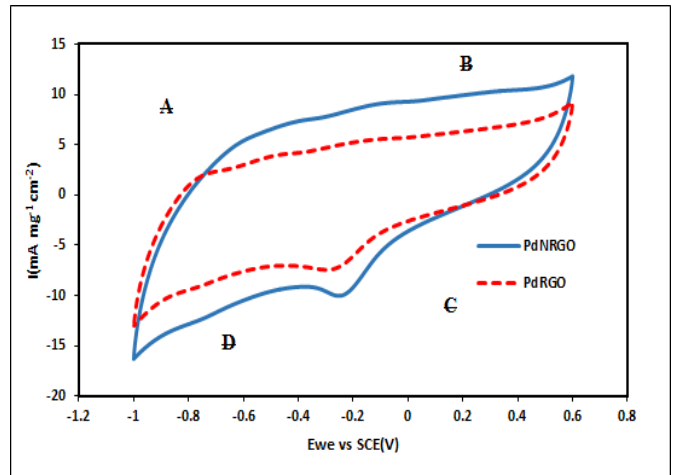
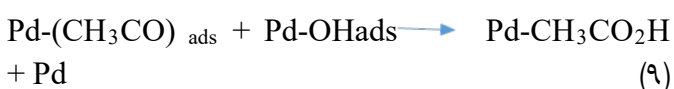
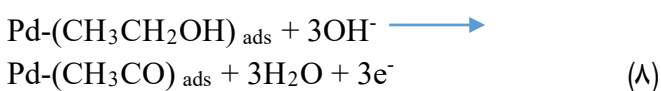
برای آماده سازی الکتروکود ۵ mg از کاتالیست درون ۱/۹ میلی‌لیتر محلول که شامل ایزوپروپیل الکل و آب با نسبت ۱ به ۱ و ۰/۱

همانطوریکه از شکل پیداست میزان سطح فعال الکتروکاتالیست همانطوریکه از شکل پیداست میزان سطح فعال الکتروکاتالیست Pd/NRGO (۵۴ m²/g) بیش از Pd/RGO (۲۸ m²/g) است. تست ولتامتری چرخه‌ای بر روی Pd/RGO و Pd/NRGO در محیط ۱ مولار KOH و ۰/۵ مولار اتانول با سرعت اسکن ۵۰ mvs⁻¹ انجام شد. در شکل ۳، دو پیک مربوط به اکسیداسیون اتانول برای هر کاتالیست دیده می‌شود که یکی مربوط به پیک رفت و دیگری مربوط به پیک برگشتی است. پیک رفت در هر دو کاتالیست مربوط به اکسیداسیون گونه‌های اتانولی جذب شیمیایی شده بر روی کاتالیست و پیک برگشتی نیز مربوط به حذف گونه‌های کربنی است که بطور کامل بر روی کاتالیست در مرحله رفت اکسید نشده‌اند.

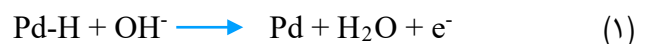
پتانسیل شروع اکسیداسیون اتانول Pd/NRGO در ولتاژهای منفی‌تری نسبت به Pd/RGO قرار دارد و پیک دانسیته جریان Pd/NRGO نیز به ولتاژهای منفی‌تری نسبت به Pd/RGO شیفته شده است. همچنین Pd/NRGO دارای دانسیته جریان بالاتری نسبت به Pd/RGO برای اکسیداسیون اتانول است. نسبت I_f به I_b مربوط به Pd/NRGO بزرگ‌تر است. نسبت بالای I_f/I_b نشانگر کم‌تر شدن حدواسط‌های کربنی بر روی سطح کاتالیست و افزایش تولید کربن دی‌اکسید به عنوان فرآورده است.

مقادیر پتانسیل شروع منفی‌تر، پیک دانسیته جریان بالاتر و I_f/I_b بیش‌تر نشان‌دهنده فعالیت کاتالیستی بالای Pd/NRGO نسبت به Pd/RGO برای اکسیداسیون اتانول است.

مکانیسم اکسیداسیون اتانول بر بستر پالادیوم در محیط قلیایی KOH طبق روابط زیر است:



شکل ۳: ولتامتری چرخه‌ای الکتروکاتالیست Pd/RGO و Pd/NRGO در حضور گاز نیتروژن با سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه در محلول پتاسیم هیدروکسید



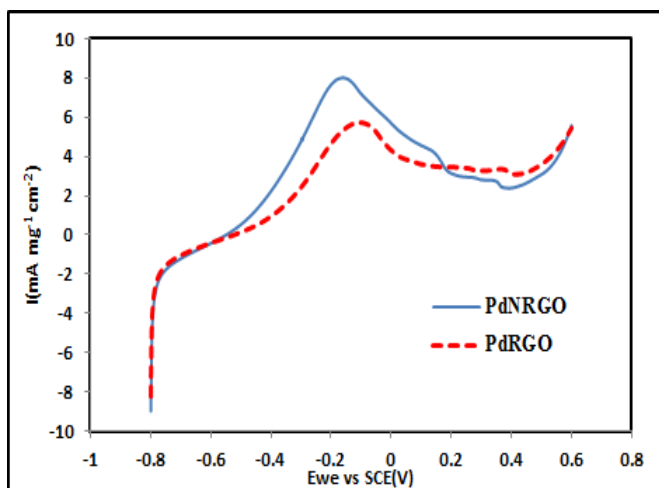
Pd/NRGO دارای پتانسیل شروع مثبت‌تری نسبت به Pd/RGO در حضور نیتروژن است [۳۱].

کاتالیست‌ها دارای سطح فعال الکتروشیمیایی هستند که مساحت آن با سطح هندسی کاتالیست متفاوت است. پلاتین، پالادیوم و آلیاژهای آن‌ها بهترین کاتالیست‌ها برای جذب و واجذب هیدروژن و ذخیره آن هستند و منطقه جذب و واجذب همیشه برای محاسبه سطح فعال الکتروشیمیایی (EASA) استفاده می‌شود. در حضور گاز نیتروژن می‌توان سطح فعال الکتروکاتالیست‌ها را طبق معادله زیر محاسبه کرد:

$$\text{EASA} = 10^{-4} \times \frac{Q_s}{m \times Q_c} \quad (۶)$$

Q_s شارژ کولومبی بر حسب (μC) و Q_c فاکتور تبدیل است که مقدار آن ۴۲۴ mCcm⁻² برحسب احیای PdO در نظر گرفته می‌شود. m نیز مقدار بارگذاری Pd بر روی گلسی کربن (کربن شیشه‌ای) برحسب میلی‌گرم است [۳۲].

که در این رابطه b شیب تافل است و $b = 2/3 \cdot RT/\alpha nF$ است که R ثابت عمومی گازها، T دما بر حسب کلونین، F ثابت فاراده، n تعداد الکترون مبادله شده، i دانسیته جریان و i_0 دانسیته جریان تبدلی است [۳۳]. نتایج پارامترهای سینتیکی در جدول ۱ ذکر شده است.



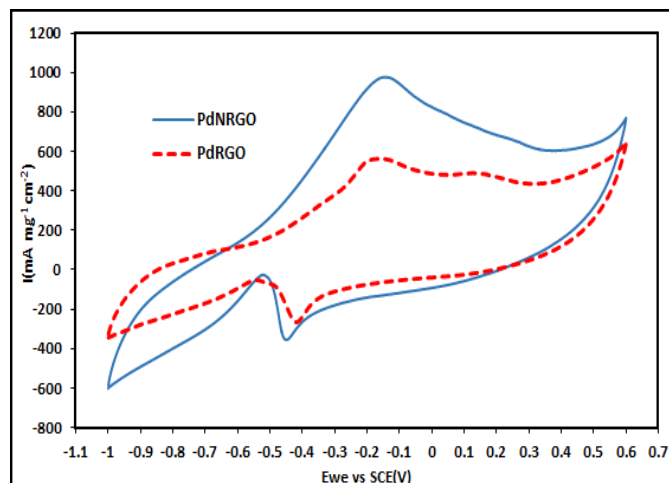
شکل ۴: تست ولتامتری روبشی خطی Pd/NRGO و Pd/RGO با سرعت روبش ۵ میلی‌ولت بر ثانیه در محلول پتاسیم هیدروکسید ۱ مولار و اتانول ۰/۵ مولار

جدول ۱: پارامترهای سینتیکی شیب تافل و جریان مبادله شده الکتروکاتالیست‌های Pd/RGO و Pd/NRGO

الکتروکاتالیست	b (mV/dec)	i_0 (mAcm ⁻²)
Pd/NRGO	۱۰۵/۵	$3/2 \times 10^{-3}$
Pd/RGO	۱۷۰/۳	$6/2 \times 10^{-3}$

هرچه مقدار شیب تافل کم‌تر باشد، نشان‌دهنده سینتیک بالای کاتالیزور می‌باشد. Pd/NRGO با شیب تافل ۱۰۵/۵ دارای سینتیک تندتری برای واکنش اکسیداسیون اتانول است.

برای بررسی پایداری کاتالیست‌ها و همچنین مقاومت آن‌ها در مقابل مسمومیت از تست کروئوآمپرومتری استفاده شد و نمودار آن بر حسب جریان-زمان است. این تست در پتانسیل پیک به مدت ۲۵۰۰ ثانیه در محلول ۱ مولار پتاسیم هیدروکسید و ۰/۵ مولار اتانول انجام شد (شکل ۵).



شکل ۳: تست ولتامتری چرخه‌ای الکتروکاتالیست‌های Pd/NRGO و Pd/RGO با سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه در محلول پتاسیم هیدروکسید ۱ مولار و اتانول ۰/۵ مولار

CH_3CO و حد واسطه‌های دیگر، به شدت به سایت‌های فعال کاتالیست جذب می‌شوند. این حد واسطه‌ها موجب مسمومیت سطح شده و جذب هیدروژن را متوقف می‌کنند و نهایتاً کاهش پیک‌های هیدروژن پدیدار می‌شود. وجود یون OH^- واکنش اکسیداسیون اتانول را سرعت بخشیده، توانایی کاتالیزوری کاتالیست را بهبود می‌بخشد و کاهش مسمومیت را سبب می‌شود [۳۱].



شکل ۴ تست مقایسه‌ای ولتامتری روبشی خطی مربوط به Pd/NRGO و Pd/RGO را در محیط ۱ مولار KOH و ۰/۵ مولار اتانول با سرعت اسکن 5 mVs^{-1} نشان می‌دهد. در این تست Pd/NRGO نسبت به Pd/RGO دارای پیک دانسیته جریان بالاتری برای اکسیداسیون اتانول است.

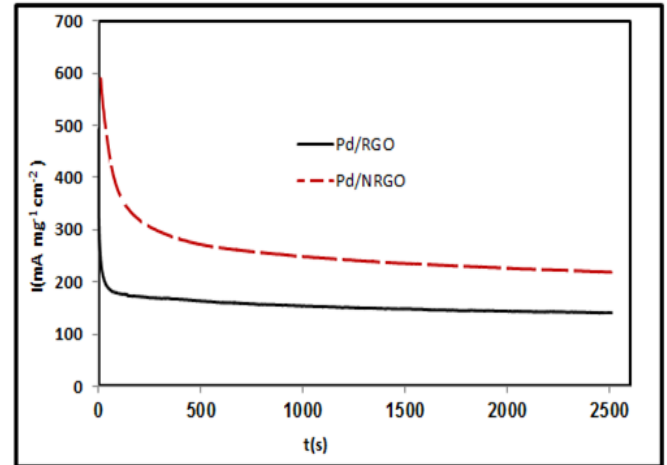
برای به دست آوردن سینتیک واکنش اکسیداسیون اتانول برای هر دو کاتالیست، پتانسیل بر حسب لگاریتم دانسیته جریان رسم می‌شود. شیب تافل و دانسیته جریان تبدلی را بر اساس معادله تافل می‌توان محاسبه کرد.

$$\eta = b \log \frac{i}{i_0} \quad (11)$$

می‌باشد. به منظور اندازه‌گیری سطح فعال کاتالیست تست ولتامتری چرخه‌ای در محیط قلیایی در حضور نیتروژن انجام گرفت. Pd/NRGO دارای سطح الکتروفعال بزرگتری نسبت به Pd/RGO است. همچنین تست ولتامتری چرخه‌ای برای بررسی فعالیت کاتالیستی کاتالیست‌ها در محیط قلیایی اتانولی انجام شد. Pd/NRGO دارای پتانسیل شروع منفی‌تر، دانسیته جریان بالاتر و I_f/I_b بالاتری است که نشان‌دهنده فعالیت کاتالیستی بهتر Pd/NRGO است. تست ولتامتری روبشی خطی نشان داد که Pd با بستر گرافنی نیتروژن‌دار دارای سینتیک واکنش تندتری برای اکسیداسیون اتانول است. نتایج حاصل از تست جریان-زمان نیز پایداری بهتر کاتالیست Pd/NRGO نسبت به Pd/RGO در مقابل مسمومیت حدواسط‌ها و CO، در محیط قلیایی اتانول را نشان داد.

مراجع

- [1] Y. Wang, D. Y. C. Leung, J. Xuan, H. Wang, "A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part-A: Unitized regenerative proton exchange membrane fuel cells," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 20, 961-977, 2016.
- [2] S. P. S. Badwal, S. Giddey, A. Kulkarni, J. Goel, S. Basu, "Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications a comprehensive review," *Applied Energy*, 145, 80-103, 2015.
- [3] P. E. Dodds, I. Staffell, A. D. Hawkes, F. Li, P. Grünwald, W. McDowall, and P. Ekins, "Hydrogen and fuel cell technologies for heating: A review," *International Journal of Hydrogen Energy*, 5, 2065-2083, 2015.
- [4] A. Kirubakaran, S. Jain, R. K. Nema, "A review on fuel cell technologies and power electronic interface," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9, 2430-2440, 2009.
- [5] M. Z. F. Kamarudin, S. K. Kamarudin, M. S. Masdar, W. R. W. Daud, "Review: Direct ethanol fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, 22, 9438-9453, 2013.



شکل ۵: تست کورنواپرومتری (جریان-زمان) در محلول پتاسیم هیدروکسید ۱ مولار و اتانول ۰/۵ مولار

در هر دو الکتروود طی چند دقیقه اول جریان با شیب تند کاهش پیدا کرده سپس به حالت پایدار می‌رسد. به عبارت دیگر در کاتالیست Pd/NRGO در ۲۵۰ ثانیه اول جریان کاتالیست از ۵۸۰ به ۲۸۰ رسید. ولی جریان کاتالیست Pd/RGO در ۸۰ ثانیه ابتدایی از ۴۹۰ به ۱۹۰ رسیده و پایدار مانده است. این مساله می‌تواند مربوط به اشغال شدن سایت‌های فعال با کربن منوکسید و یا حدواسط‌های ایجاد شده حاصل از اکسیداسیون اتانول در طی چند دقیقه اول باشد که باعث مسموم شدن سایت‌های فعال می‌شود. شیب افت جریان Pd/RGO نسبت به Pd/NRGO تندتر است که بدلیل مسمومیت سریع Pd با کربن منوکسید است. Pd/NRGO نسبت به Pd/RGO میزان جریان بالاتری دارد. این مساله می‌تواند مربوط به حضور نیتروژن در پایه گرافنی باشد که مقاومت بیشتری نسبت به مسمومیت کربن منوکسید دارد در نتیجه می‌توان گفت که الکتروود Pd/NRGO بسیار پایدارتر و مقاوم‌تر از Pd/RGO است.

۴- نتیجه گیری

در این مقاله دو الکتروکاتالیست با نام‌های Pd/RGO و Pd/NRGO به منظور استفاده در واکنش اکسیداسیون اتانول در محیط قلیایی طراحی شده است. برای این منظور گرافن اکساید به روش شیمیایی هامر سنتز شده و سپس پالادیوم با کمک احیا کننده چای سبز پلی فنول در حضور و غیاب اوره سنتز شده است. هدف از حضور اوره، نیتروژناسیون گرافن به روش الکتروشیمیایی

- [16] D. S. Yang, D. Bhattacharjya, S. Inamdar, J. Park, J. S. Yu, "Phosphorus-doped ordered mesoporous carbons with different lengths as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media," *Journal of the American Chemical Society*, 39, 16127-16130, 2012.
- [17] M. Klingele, C. Pham, K. R. Vuyyuru, B. Britton, S. Holdcroft, A. Fischer, and S. Thiele, "Sulfur doped reduced graphene oxide as metal-free catalyst for the oxygen reduction reaction in anion and proton exchange fuel cells," *Electrochemistry Communications*, 37, 71-75, 2017.
- [18] K. Kakaei and A. Balavandi, "Synthesis of halogen-doped reduced graphene oxide nanosheets as highly efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction," *Journal of Colloid and Interface Science*, 21, 46-54, 2016.
- [19] A. Heydari, H. Gharibi, "Fabrication of electrocatalyst based on nitrogen doped graphene as highly efficient and durable support for using in polymer electrolyte fuel cell," *J. Power Sources*, 37, 808-815, 2016.
- [20] Y. Wang, Y. Shao, D. W. Matson, J. Li, Y. Lin, "Nitrogen-Doped Graphene and Its Application in Electrochemical Biosensing," *ACS Nano*, 4, 1790-1798, 2010.
- [21] J. Albero, H. Garcia, "Doped graphenes in catalysis," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 52, 296-309, 2015.
- [22] H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang, "Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications," *ACS Catalysis*, 5, 781-794, 2012.
- [23] R. Krishna, D. M. Fernandes, A. Marinoiu, J. Ventura, C. Freire, E. Titus, "Facile synthesis of well dispersed Pd nanoparticles on reduced graphene oxide for electrocatalytic oxidation of formic acid," *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017.
- [24] S. Guo, S. Li, T. Hu, G. Gou, R. Ren, J. Huang, M. Xie, J. Jin, J. Ma, "Graphene decorated with Pd nanoparticles via electrostatic self-assembly: A highly active alcohol oxidation
- [6] A. A. Daryakenari, D. Hosseini, T. Saito, A. Apostoluk, C. R. Muller, J.-J. Delaunay, "Ethanol electro-oxidation on nanoworm-shaped Pd particles supported by nanographitic layers fabricated by electrophoretic deposition," *RSC Advances*, 65, 52578-52587, 2015.
- [7] S. Abdullah, S. K. Kamarudin, U. A. Hasran, M. S. Masdar, W. R. W. Daud, "Electrochemical kinetic and mass transfer model for direct ethanol alkaline fuel cell (DEAFC)," *Journal of Power Sources*, 320, 111-119, 2016.
- [8] J. Cai, Y. Zeng, Y. Guo, "Copper @ palladium-copper core-shell nanospheres as a highly effective electrocatalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline media," *Journal of Power Sources*, 96, 257-261, 2014.
- [9] E. Antolini, "Catalysts for direct ethanol fuel cells," *Journal of Power Sources*, 1, 1-12, 2007.
- [10] C. Bianchini, P. K. Shen, "Palladium-Based Electrocatalysts for Alcohol Oxidation in Half Cells and in Direct Alcohol Fuel Cells," *Chemical Reviews*, 9, 4183-4206, 2009.
- [11] D. Chen, L. Tang, J. Li, "Graphene-based materials in electrochemistry," *Chemical Society Reviews*, 8, 3157-3180, 2010.
- [12] R. J. Young, I. A. Kinloch, L. Gong, K. S. Novoselov, "The mechanics of graphene nanocomposites: A review," *Composites Science and Technology*, 12, 1459-1476, 2012.
- [13] C. Huang, C. Li, G. Shi, "Graphene based catalysts," *Energy & Environmental Science*, 10, 8848-8868, 2012.
- [14] L. Yang, S. Jiang, Y. Zhao, L. Zhu, S. Chen, X. Wang, Q. Wu, J. Ma, Y. Ma, Z. Hu, "Boron-Doped Carbon Nanotubes as Metal-Free Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction," *Angewandte Chemie*, 31, 7270-7273, 2011.
- [15] B. Xiong, Y. Zhou, Y. Zhao, J. Wang, X. Chen, R. O'Hayre, Z. Shao, "The use of nitrogen-doped graphene supporting Pt nanoparticles as a catalyst for methanol electrocatalytic oxidation," *Carbon, Supplement C*, 52, 181-192, 2013.

reduction in gas diffusion electrode,” *Journal of Colloid and Interface Science*, 13, 819-824, 2017.

electrocatalyst,” *Electrochimica Acta*, 21, 276-282, 2013.

[25] L. Ma, D. Chu, R. Chen, “Comparison of ethanol electro-oxidation on Pt/C and Pd/C catalysts in alkaline media,” *International Journal of Hydrogen Energy*, 15, 11185-11194, 2012.

[26] G. Hu, F. Nitze, T. Sharifi, H. R. Barzegar, T. Wagberg, “Self-assembled palladium nanocrystals on helical carbon nanofibers as enhanced electrocatalysts for electro-oxidation of small molecules,” *Journal of Materials Chemistry*, 17, 8541-8548, 2012.

[27] Y. Wang, Z. M. Sheng, H. Yang, S. P. Jiang, C. M. Li, “Electrocatalysis of carbon black- or activated carbon nanotubes-supported Pd-Ag towards methanol oxidation in alkaline media,” *International Journal of Hydrogen Energy*, 19, 10087-10093, 2010.

[28] S. Li, H. Yang, R. Ren, J. Ma, J. Jin, J. Ma, “Facile fabrication of palladium-ionic liquids-nitrogen-doped graphene nanocomposites as enhanced electro-catalyst for ethanol oxidation,” *Journal of Power Sources*, 21, 360-368, 2015.

[29] L. Shahriary and A. A. Athawale, “Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach,” *Int. J. Renew. Energy Environ. Eng.*, 01, 58-63, 2014.

[30] K. Kakaei, “Palladium silver nanoparticle catalysts synthesis on graphene via a Green Reduction in tea Solution for oxygen reduction reaction in PEM fuel cells,” *Journal of Selcuk University Natural and Applied Science*, 2, 1021-1030, 2014.

[31] Z. X. Liang, T. S. Zhao, J. B. Xu, L. D. Zhu, “Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media,” *Electrochimica Acta*, 8, 2203-2208, 2009.

[32] R. M. Abdel Hameed, “Enhanced ethanol electro-oxidation reaction on carbon supported Pd-metal oxide electrocatalysts,” *Journal of Colloid and Interface Science*, 97, 230-240, 2017.

[33] K. Kakaei, A. Balavandi, “Hierarchically porous fluorine-doped graphene nanosheets as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen

Palladium Nanoparticles Decoration on Graphene doped Nitrogen Using an Echo-friendly Reductant for Ethanol Oxidation

K. Kakaei*, G. Ghadimi, R. Samadianfard

Department of chemistry, Faculty of Science, University of Maragheh, Maragheh

Abstract: This paper reports fabrication of Pd /N-graphene (Pd/NRGO) catalyst through a one-step strategy, for the ethanol oxidation in alkaline media in order to use in direct ethanol fuel cell. Graphene oxide is synthesized via modified hummer method by using graphite powder and chemical agents. Pd nanoparticles then was reduced on graphene by green tea solution by making use of the reducing capability and the aromatic rings of tea polyphenol (TP) that contained in tea in presence and absence of urea as N-dopant agent source to obtain Pd/NRGO and Pd/RGO. The electrochemical characteristics of the Pd/NRGO and Pd/RGO catalysts are investigated by cyclic voltammetry (CV) in nitrogen saturated alkaline aqueous solution and in mixed alkaline and ethanol aqueous solutions to obtain electrochemical active surface area and onset potential. Detailed electrochemical studies (involving chronoamperometry, cyclic voltammetry and linear sweep voltammetry) prove that the electro-catalytic oxidation of ethanol in alkaline media at the Pd/NRGO is more stable, occurring at lower potential, higher active surface area, giving lower Tafel slopes compared to Pd/RGO catalyst, which can reveal the particular properties of the nitrogen supports and Pd nanoparticles.

Keywords: Ethanol oxidation, Palladium nanoparticles, N-doped graphene, Fuel cell