

بررسی عملکرد نانوکاتالیست‌های دوفلزی برای بهبود فرایند اکسایش اتیلن گلیکول و گلیسرول در پیل سوختی

داریوش افزلی*

گروه محیط زیست، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی - دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران

فربیا فتحی راد

گروه نانوفناوری - دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران

چکیده: در این کار نانوذره های دوفلزی پالادیم - روی با استفاده از روش سونوشیمی در نسبت های مولی گوناگون بر روی بستر عامل دار شده کربن ولکان سنتز شدند. ساختارهای سنتزی به وسیله طیف سنجی نشر اتمی - پلاسما جفت شده القایی، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، پراش پرتو ایکس و تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد بررسی قرار گرفتند. فعالیت الکتروکاتالیستی نانوساختارهای سنتزی در اکسایش سوخت های اتیلن گلیکول و گلیسرول بررسی و با نانوذره های تک فلزی پالادیم توسط ولتامتری چرخه ای و روبش خطی مقایسه شد. بر پایه نتیجه های به دست آمده، بیشترین و کمترین فعالیت بر پایه چگالی جریان در فرایند اکسایش به ترتیب مربوط به Pd/C و Pd_2Zn/C می باشد. بررسی مکانیسم اکسایش ولتامتری این دو الکترولیت در سطح آنند پوشش داده شده با Pd_2Zn/C نشان دهنده این است که فرایند تحت کنترل جرم می باشد و گونه برای اکسایش به سمت الکتروکاتالیست نفوذ می کند. نتیجه ها نشان می دهد که این نانوکاتالیست دوفلزی یک گزینه خوبی به عنوان کاتالیست آنودی برای پیل های سوختی الکلی مستقیم است.

واژه های کلیدی: نانوکاتالیست پالادیم - روی، الکترواکسایش، پیل سوختی، اتیلن گلیکول، گلیسرول.

KEYWORDS: Pd-Zn nanocatalyst, Electrooxidation, Fuel cell, Ethylene glycol, Glycerol.

مقدمه

جانبی به نسبت تمیز، یکی از جنبه های مورد مطالعه در این زمینه محسوب می شود. پیل های سوختی الکلی مستقیم (DAFCs) توجه ویژه ای را به عنوان منابع انرژی جایگزین برای دستگاه های الکترونیکی قابل حمل و وسایل نقلیه الکتریکی به خود جلب کرده اند [۱۹، ۱۷].

امروزه، افزایش تقاضای انرژی در سراسر جهان و نگرانی های زیست محیطی ناشی از آن، تحقیقات گسترده ای را به منظور پیدا کردن منابع انرژی با آلودگی کم و راندمان تبدیل بالا در پی داشته است. فناوری پیل سوختی با توجه به ویژگی های خود، از جمله چگالی انرژی بالا و فراورده های

*E-mail: daryoush_afzali@yahoo.com

* عهده دار مکاتبات

پالادیوم (II) و روی (II) استات، اتیلن گلیکول و گلیسرول از شرکت مرک آلمان و محلول پنج درصد وزنی نافینون از شرکت سیگما آلدريج خریداری شدند.

برای سنتز نانوذره‌ها از پروب مافوق صوت مدل TopSonic UPH-400 ساخت شرکت توسعه فناوری مافوق صوت ایران استفاده شد. داده‌های پراش پرتو ایکس با استفاده از Diffusion D-max C III ثبت شد. همه اندازه گیری‌های الکتروشیمیایی با یک سیستم پتانسیواستات/گالوانوستات (Eco Chemie, PGSTAT 101، هلند) مجهز به نرم افزار Nova 1.6 انجام شد. یک الکتروود (Ag/AgCl/KClstd) و سیم پلاتین به ترتیب به عنوان الکتروود مرجع و کمکی بکار گرفته شد. الکتروود کار کربن شیشه‌ای با مساحت سطح ۰/۰۳۱۴ سانتی متر به عنوان سوبسترا استفاده شد.

آماده سازی الکتروکاتالیست

عامل دار کردن بستر کربنی

برای عامل دار کردن بستر، ۱/۰ گرم پودر کربن، درون ۱۰۰۰ میلی لیتر محلول آبی محتوی نیتریک اسید ۵ درصد، فسفریک اسید ۰/۰۷ مولار و پتاسیم هیدروکسید ۰/۲ مولار ریخته شد. محلول کلوییدی به دست آمده به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس بازروانی شد. محلول به دست آمده صاف شد و پس از آن چندین بار شست و شو داده شد تا به pH خنثی رسید. رسوب به دست آمده پس از صاف شدن، به مدت ۱۲ ساعت درون آون خلأ در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس خشک شد [۱۳].

سنتز نانوذره های پالادیم - روی

نانوذره‌های دو فلزی پالادیم - روی طبق روشی که پیش تر گزارش شده است، سنتز شدند [۴]. بدین منظور، مقدار مشخصی از کربن ولکان درون ۵۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول ریخته و تحت امواج فراصوت قرار گرفت. ۵۰ میلی لیتر محلول آبی دارای نسبت‌های مولی متفاوت نمک‌های فلزی، به صورت قطره قطره به محلول در حال تابش دهی افزوده شد. پس از ۳۰ دقیقه دوغاب سیاه رنگ به دست آمده، سانتریفیوژ و سپس سه بار با آب مقطر و یک بار با اتانول شست و شو داده شد و به مدت ۱۲ ساعت در آون خلأ در دمای ۸۰ درجه سلسیوس گذاشته شد تا پودر سیاه رنگ نانوذره‌ها خشک شود. همه کاتالیست‌ها با ۳۰ درصد بارگذاری فلزی سنتز شدند. این نانوکاتالیست‌ها در سه نسبت مولی متفاوت پالادیم: روی، به صورت ۱:۱، ۱:۲، و ۱:۳، تهیه شدند.

طراحی و آماده سازی آند پوشش داده شده با کاتالیست

به منظور بررسی عملکرد نانوذره های سنتز شده به عنوان کاتالیست واکنش اکسایش الکل‌ها، از الکتروود کربن شیشه‌ای

سوخت های مایع، مانند الکل‌هایی با وزن مولکولی کم دارای برتری های زیادی نسبت به هیدروژن خالص هستند، چرا که حمل و نقل، ذخیره و استفاده از آن ها بسیار ساده و مقرون به صرفه می باشد. افزون بر این، در مقایسه با سوخت های فسیلی، دارای راندمان تبدیل انرژی به نسبت بالا، چگالی انرژی جرمی بالا و انتشار آلاینده پایین و نزدیک به صفر هستند [۳]. گلیسرول (GI) یک الکل ارزان قیمت و فراوان است که در تولید بیودیزل به عنوان یک محصول جانبی اصلی تولید می‌شود [۲۲]. به تازگی استفاده از گلیسرول به عنوان یک سوخت تجدیدپذیر دوستدار محیط زیست در پیل‌های سوختی الکلی مستقیم علاقه زیادی را به خود جلب کرده است، زیرا برتری‌های بسیار خوبی مانند سمی نبودن، فراریت و اشتعال کم، دانسیته انرژی به نسبت بالا و عبور کم از غشا را نشان می‌دهد [۱۶،۲۱]. این برتری‌ها باعث شده است که گلیسرول یک سوخت مایع جایگزین و امیدبخش برای متانول سمی و اتانول فرار باشد [۲۰]. اتیلن گلیکول (EG) انتخاب دیگری به عنوان سوخت DAFC است. EG به علت نقطه جوش بالا، فراریت کمی دارد [۲،۱۰،۱۸]. افزون بر این، EG توانایی حمل انرژی را در یک سامانه ذخیره انرژی دارد، زیرا می‌تواند به یک روش الکتروشیمیایی با استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر سنتز شود [۹،۲۳]. به همین علت، DAFC هایی که براساس اتیلن گلیکول کار می‌کنند به تازگی مورد توجه بوده‌اند و پیشرفت زیادی در این نوع پیل سوختی صورت گرفته است [۱۴،۱۷].

بیش تر DAFC های فعلی از کاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین استفاده می‌کنند که راندمان بالایی برای اکسایش الکل را نشان می‌دهد [۸]. با این حال، هزینه بالای کاتالیست‌های پلاتین و حساسیت بالای آن‌ها در مسمومیت با کربن مونوکسید، موانع اصلی برای تجاری‌سازی کاتالیست پلاتین است [۶]. از این رو توسعه یک کاتالیست کم هزینه غیر پلاتینی با سینتیک بهبود یافته یا قابل مقایسه برای الکترواکسایش الکل‌ها در پیل سوختی که مقاومت خوبی در برابر مسمومیت به CO داشته باشد، دارای اهمیت است. کاتالیست های پالادیم و نانوساختارهایی بر پایه پالادیم فعالیت بالایی برای اکسایش الکل‌ها در محیط قلیایی نشان می‌دهند. بنابراین می‌توانند به عنوان جایگزین ارزان و مناسبی برای پلاتین به کار برده شوند [۱۱،۱۲].

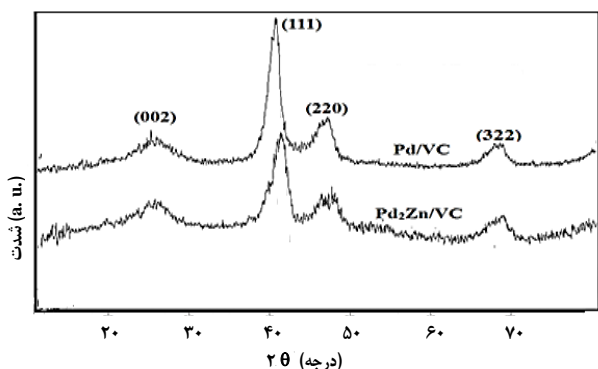
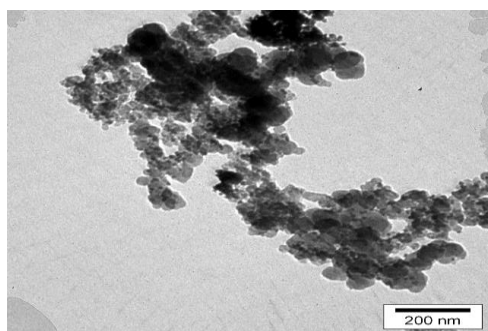
در این کار، نانوذره‌های دو فلزی پالادیوم - روی با نسبت‌های مولی گوناگون بر روی بستر عامل دار شده کربن ولکان سنتز شدند و برای اولین بار به عنوان کاتالیست آندی در پیل‌های سوختی الکلی در فرایند الکترواکسایش اتیلن گلیکول و گلیسرول به کار گرفته شدند.

بخش تجربی

پودر کربن (Vulcan XC-72R (VC)) از شرکت کابوت (Cabot) (آمریکا)،

جدول (۱) داده‌های به‌دست آمده از ICP-AES و EDX

درصد اتمی میانگین (EDX)	درصد وزنی کل (ICP-AES)	درصد اتمی (ICP-AES)	درصد وزنی (ICP-AES) Pd:Zn	نمونه
	۲۷/۹۲	۱۰۰:۰	۲۷/۹۲	Pd/C
۵۲/۳:۴۷/۷	۲۷/۲۵	۵۲/۱:۴۷/۹	۱۵/۹۰:۹/۱۰	Pd ₁ Zn
۶۴/۴:۳۵/۶	۲۸/۹۹	۶۵/۸۵:۳۴/۱۵	۲۲/۲۶:۶/۷۳	Pd ₂ Zn
۷۵/۹:۲۴/۱	۲۷/۲۳	۷۶/۷:۲۳/۳	۲۲/۷۶:۴/۴۷	Pd ₃ Zn

شکل ۱: الگوی XRD نانوذره‌های Pd/C و Pd₂Zn/Cشکل ۲: تصویر TEM نانوذره‌های Pd₂Zn/C

پراکندگی نانوذره‌های فلزی روی بستر کربنی را می‌توان به طور مستقیم از تصویرهای TEM دیده نمود. در شکل (۲) تصویر TEM نانوذره‌های دو فلزی پالادیم - روی با نسبت مولی ۱:۲ نشان داده شده است. همان گونه که دیده می‌شود، نانوذره‌ها به صورت کامل یکنواخت با اندازه ذره ۱۰ نانومتر روی بستر کربن ولکان پراکنده شده‌اند.

واکنش‌های الکتروکاتالیستی

تعیین مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی

شکل ۳ منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای نانوکاتالیست‌ها را در بازه پتانسیلی ۱/۱- تا ۰/۵ ولت نسبت به الکتروود مرجع

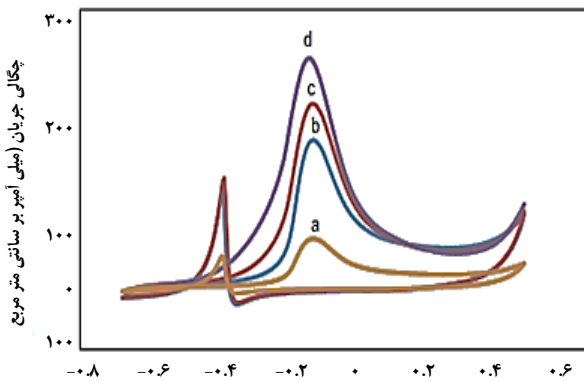
به قطر ۲ میلی متر به عنوان آند در فرایندهای الکترواکسایش استفاده شد. در ابتدا، آلودگی‌های سطح الکتروود با پودر آلومینا زدوده شد و سپس الکتروود با آب یون‌زدایی شده و اتانول شست و شو داده شد. به منظور پوشش دادن سطح آند، ۵/۰ میلی گرم از پودر کاتالیست توسط حمام فراصوت در مخلوط ۰/۵ میلی لیتر آب یون‌زدایی شده و ۰/۵ میلی لیتر اتانول، به مدت ۱۵ دقیقه پراکنده شد. ۵/۰ میکرولیتر از سوسپانسیون به‌دست آمده روی سطح آند قرار گرفت و در مجاورت هوا خشک شد. پس از آن، ۲ میکرولیتر از نافیون ۵ درصد وزنی روی سطح آند پوشش داده شده با نانوکاتالیست قرار گرفت و اجازه داده شد تا خشک شود. میزان بارگذاری فلز پالادیم روی سطح آند پوشش داده شده با کاتالیست، برابر با ۰/۱۵ میلی گرم بر سانتی متر مربع محاسبه شد.

نتیجه‌ها و بحث

مشخصه‌یابی نانوکاتالیست‌ها

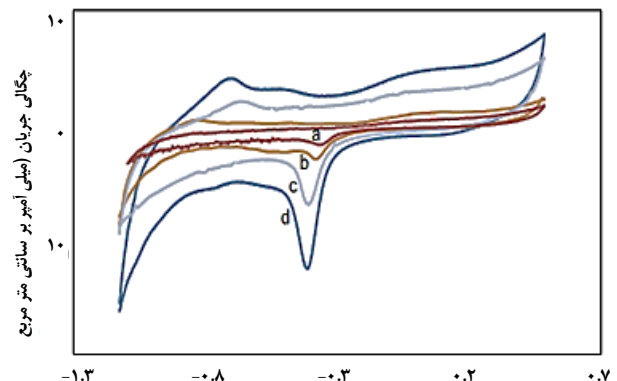
برای بررسی ترکیب عنصری و درصد وزنی از تفکیک انرژی پرتوی X و پلاسمای جفت شده القایی - طیف سنجی نشر اتمی استفاده شد. نتیجه‌ها در جدول (۱) آورده شده است. نتیجه‌های این دو روش با یکدیگر و هم چنین با مقادیر به کار برده شده در سنتز ترکیب‌های دو فلزی منطبق می‌باشد.

ساختار بلوری و خلوص فازی توسط XRD بررسی شد. پیک‌های مربوط به نانوذره‌های Pd در شکل (۱) در زاویه‌های پراکندگی (2θ) ۴۰°، ۴۷° و ۶۸° به ترتیب مربوط به صفحه‌های پراش (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۲۲) و پیک دیده شده در زاویه حدود ۲۵° مربوط به صفحه پراش (۰۰۲) بستر کربنی می‌باشد. الگوی نانوذره‌های Pd₂Zn/VC همانند Pd/VC می‌باشد، با این تفاوت که با افزایش محتوای فلز Zn در ساختار، پیک‌ها به سمت زوایای 2θ بالاتر جابه‌جا شدند. این نشان دهنده انقباض شبکه و تشکیل آلیاژ می‌باشد. نبود پیک مربوط به فلز Zn و ترکیباتش در الگوی XRD نشان می‌دهد که نمونه‌ها بدون هرگونه ساختار بلوری مربوط به ترکیب تک فلزی روی می‌باشند.



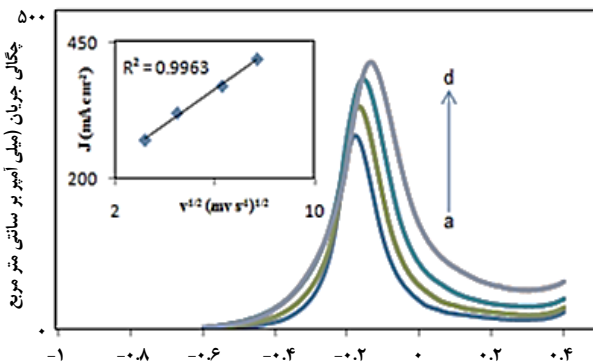
پتانسیل (ولت) / نسبت به نقره / نقره کلرید

شکل ۴: ولتاموگرام های چرخه ای ترکیبات (a) تک فلزی، (b) ۱ به ۱، (c) ۳ به ۱ و (d) ۲ به ۱، در محلول یک مولار پتاسیم هیدروکسید و ۰/۱ مولار اتیلن گلیکول در سرعت روبش ۱۰ میلی ولت بر ثانیه



پتانسیل (ولت) / نسبت به نقره / نقره کلرید

شکل ۳: ولتاموگرام های چرخه ای ترکیبات (a) تک فلزی، (b) ۱ به ۱، (c) ۲ به ۱ و (d) ۳ به ۱، در محلول یک مولار پتاسیم هیدروکسید در سرعت روبش ۱۰ میلی ولت بر ثانیه



پتانسیل (ولت) / نسبت به نقره / نقره کلرید

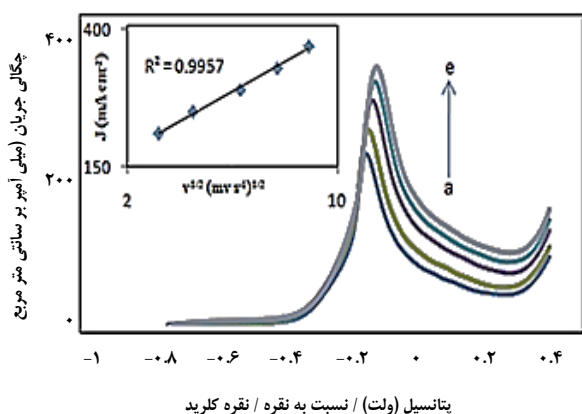
شکل ۵: ولتاموگرام های روبش خطی در سطح Pd₂Zn/C در پتاسیم هیدروکسید ۱M و اتیلن گلیکول ۰/۱ M، منحنی های a تا d سرعت های روبش ۱۰، ۲۰، و ۴۰ mV s⁻¹ می باشد. ضمیمه: نمودار تغییر جریان ولتامتری بر حسب ریشه دوم سرعت روبش پتانسیل.

برای بررسی مکانیسم واکنش اکسایش اتیلن گلیکول روی سطح بهترین کاتالیست، اثر سرعت روبش پتانسیل روی رفتار الکتروکاتالیستی اتیلن گلیکول بررسی شد. شکل (۵) ولتاموگرام های روبش خطی را در محلول ۰/۱ مولار اتیلن گلیکول به ازای سرعت های روبش ۱۰ تا ۴۰ میلی ولت بر ثانیه نشان می دهد. همان گونه که دیده می شود، پتانسیل و چگالی جریان پیک اکسایش اتیلن گلیکول با افزایش سرعت روبش افزایش می یابد. منحنی ضمیمه در شکل، نشان می دهد که تغییرهای جریان دماغه آندی به طور خطی متناسب با ریشه دوم سرعت روبش پتانسیل افزایش می یابد. بنابراین می توان نتیجه گرفت، فرآیند اکسایش ولتامتری اتیلن گلیکول در سطح آند پوشش داده شده با کاتالیست مورد نظر تحت کنترل جرم است و گونه برای اکسایش به سمت الکتروکود نفوذ می کند.

نشان می دهد. پیک های موجود در ناحیه پتانسیلی ۰/۵- تا ۱/۱- ولت مربوط به جذب و واجذب هیدروژن روی صفحات پراش پالادیم می باشند. افزون بر این دماغه آندی در حدود ۰/۱- ولت و دماغه کاتدی در حدود ۰/۴- ولت مربوط به اکسایش فلز سطحی و پس از آن کاهش اکسیدهای تشکیل شده می باشد. پتانسیل کاهش اکسید تشکیل شده در نمونه های کاتالیست دوفلزی جابجایی منفی در محدوده ۲۰-۶۰ میلی ولت نسبت به نمونه تک فلزی دارند. افزون بر این چگالی جریان پیک کاهش اکسید در کاتالیست دو فلزی نسبت به تک فلزی افزایش یافته است. این افزایش نشان دهنده افزایش مساحت سطح فعال کاتالیستی است.

بررسی فعالیت کاتالیستی در اکسایش اتیلن گلیکول

فعالیت کاتالیستی نانوساختارهای سنتز شده و کاتالیست مرسوم تک فلزی توسط ولتامتری چرخه ای مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۴). همان طور که دیده می شود، پیک جریان موجود در ناحیه پتانسیلی حدود ۰/۲- ولت، مربوط به اکسایش اتیلن گلیکول روی سطح نانوکاتالیست ها می باشد. با توجه به ولتاموگرام های چرخه ای، چگالی جریان پیک آندی در کاتالیست های دوفلزی نسبت به کاتالیست تک فلزی بیش تر می باشد. این نشان می دهد که این ترکیب ها قادرند فعالیت الکتروکاتالیستی آند را برای اکسایش اتیلن گلیکول بهبود دهد. در این بین، بالاترین چگالی جریان و بیش ترین جابجایی منفی پتانسیل و در نتیجه بالاترین فعالیت کاتالیستی مربوط به نسبت ۲ به ۱ است.

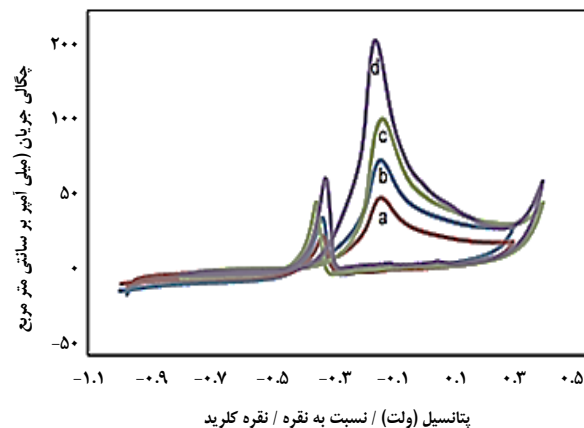


پتانسیل (ولت) / نسبت به نقره / نقره کلرید

شکل (۷): ولتاموگرام های روبش خطی در سطح Pd2Zn/C در محلول پتاسیم هیدروکسید 1M و گلیسرول 1M، منحنی های a تا e سرعت های روبش: 1، 20، 40، 60 و 80 mV s⁻¹ پیوست: نمودار تغییر جریان ولتامتری بر حسب ریشه دوم سرعت روبش پتانسیل.

نتیجه گیری

در کار حاضر، پودر کربن ولکان XC-72R به عنوان بستر کاتالیست با هدف سنتز نانوساختارهایی با بهترین توزیع و اندازه ذره‌ها، به صورت شیمیایی عامل‌دار شد و برای سنتز تعدادی از نانوذره های دو فلزی بر پایه پالادیم به روش سونوشیمی مورد استفاده قرار گرفت. روش پیشنهادی برای سنتز نانوذره‌ها، به صورت تک مرحله‌ای و بدون حضور هرگونه عامل پایدار کننده‌ای انجام شد. نانوذره‌های دو فلزی پالادیم - روی (Pd_nZn/C) در سه نسبت مولی متفاوت سنتز شدند. افزون بر این ترکیب تک فلزی Pd/C برای مقایسه، با همان شرایط در نبود روی سنتز شد. در هر واکنش انجام شده جهت سنتز نانوذره ها، مقادیر نمک‌های پیش ماده، به گونه‌ای محاسبه شدند که مقدار فلزی (Pd+Zn) در فرآورده پایانی 30 درصد وزنی و با نسبت استوکیومتری مناسب باشد. از روشهای ICP-AES، XRD، EDX و TEM، برای آنالیز عنصری، تعیین خلوص فازی و به طور کلی تأیید درستی روش سنتزی استفاده شد. نانوذره‌های سنتز شده به عنوان کاتالیست پوشش دهنده آند در فرایندهای الکترواکسایش دو الکل اتیلن گلیکول و گلیسرول مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفتند. فناوری های الکتروشیمیایی گوناگونی مانند ولتامتری چرخه‌ای و روبش خطی برای بررسی مساحت سطح ویژه، فعالیت کاتالیتیکی و مکانیسم اکسایش نانوکاتالیست های سنتزی به کار گرفته شد. نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد که افزایش فلز روی به کاتالیست تک فلزی پالادیم، قادر است تا فعالیت کاتالیستی را



پتانسیل (ولت) / نسبت به نقره / نقره کلرید

شکل ۶: ولتاموگرام های چرخه ای ترکیبات (a) تک فلزی، (b) 1 به 1 و (c) 3 به 1 و (d) 2 به 1، در محلول 1M پتاسیم هیدروکسید و 1M گلیسرول در سرعت روبش 10 میلی ولت بر ثانیه

بررسی فعالیت کاتالیتیکی نانوکاتالیست‌ها در اکسایش گلیسرول

فعالیت کاتالیستی نانوساختارهای سنتز شده و کاتالیست مرسوم توسط ولتامتری چرخه ای مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۶). پیک جریان در ناحیه پتانسیلی حدود 0/19- ولت، مربوط به اکسایش گلیسرول روی سطح نانوکاتالیست‌ها می‌باشد. چگالی جریان پیک آندی در کاتالیست های دو فلزی نسبت به کاتالیست تک فلزی بیشتر می باشد. در این جا هم بهترین فعالیت برای نسبت 2 به 1 پالادیم به روی به دست آمد. برای بررسی مکانیسم واکنش اکسایش گلیسرول روی سطح کاتالیست نسبت 2 به 1، اثر سرعت روبش پتانسیل روی رفتار الکتروکاتالیستی گلیسرول بررسی شد. همان طور که در شکل 7 دیده می‌شود، پتانسیل و چگالی جریان پیک اکسایش گلیسرول با افزایش سرعت روبش افزایش می یابد. منحنی پیوست در شکل، نشان می‌دهد که فرایند اکسایش ولتامتری گلیسرول در سطح آند پوشش داده شده با کاتالیست مورد نظر تحت کنترل جرم است و گونه برای اکسایش به سمت الکتروود نفوذ می‌کند.

مقایسه نانوکاتالیست پیشنهادی با سایر کاتالیست‌های گزارش شده

نتیجه‌های حاصل از مقایسه عملکرد نانوکاتالیست پیشنهادی با برخی دیگر از کاتالیست‌های مورد استفاده برای الکترواکسایش الکل‌های گوناگون در جدول 2 آورده شده است. همان گونه که دیده می‌شود میزان چگالی جریان براساس میزان بارگذاری فلز پالادیم برای کاتالیست مورد نظر در مقایسه با سایر کاتالیست‌ها بیش تر می باشد و می‌تواند به طور مؤثری به عنوان کاتالیست آندی در پیل سوختی الکلی مستقیم مورد استفاده قرار بگیرد.

جدول (۲): مقایسه کاتالیست پیشنهادی با سایر کاتالیست های گزارش شده

کاتالیست	ترکیب	میزان پالادیم بارگذاری شده (mg cm^{-2})	فعالیت (mA cm^{-2})	مراجع
$\text{PdIn}_3/\text{SiO}_2$	اتیلن گلیکول	۰/۲	۱۲۰/۰	[۱۵]
	گلیسرول		۹۰/۰	
PdCo_3/Au	گلیسرول	-	۱۰۲/۷	[۱۱]
$\text{Pd}_3\text{Mo}/\text{VC}$	اتیلن گلیکول	۰/۱۱	۲۳۴/۸	[۵]
	گلیسرول		۱۸۲/۶	
$\text{Pd}_2\text{Zn}/\text{VC}$	اتیلن گلیکول	۰/۱۵	۲۷۰/۸	کار حاضر
	گلیسرول		۲۱۰/۴	

قردانی

با سپاس فراوان از پژوهشگاه بین المللی علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی، صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران که حمایت مالی این پژوهش به شماره ۹۶/۹۱۶ را برعهده داشته است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۰/۲۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۱/۲۶

برای الکترواکسایش هر دو نوع الکل مورد سنجش بهبود دهد. این به دلیل اثر هم افزایی روی به پالادیم و تشکیل آلیاژ دو فلزی است. ساختار الکترونیکی اصلاح شده در Pd می تواند بر روی جذب اتیلن گلیکول و گلیسرول روی کاتالیست تاثیر بگذارد. افزون بر این، نتیجه ها بیانگر این است که مقدار محتوای روی موجود در آن، برای یک پارامتر کلیدی در عملکرد نانو کاتالیست های سنتزی است. در میان نانوآلیاژهایی که با سه نسبت مولی گوناگون سنتز شدند، ترکیب $\text{Pd}_2\text{Zn}/\text{C}$ بالاترین مساحت سطح ویژه و فعالیت کاتالیستی را نشان داد.

مراجع

- [1] An H., Pan L., Cui H., Li B., Zhou D., Zhai J., [Synthesis and Performance of Palladium-Based Catalysts for Methanol and Ethanol Oxidation in Alkaline Fuel Cells](#). *Electrochimica Acta*, **102**: 79-87 (2013).
- [2] Antolini E., Gonzalez E.R., [Alkaline Direct Alcohol Fuel Cells](#). *J Power Sources*, **195**: 3431-50 (2010).
- [3] Cherevko S., Geiger S., Kasian O., Kulyk N, Mayrhofer K.J.J., [Oxygen and Hydrogen Evolution Reactions on Ru, RuO₂, Ir, and IrO₂ Thin Film Electrodes in Acidic and Alkaline Electrolytes: a Comparative Study on Activity and Stability](#). *Catalysis Today*, **262**: 170-80 (2016).
- [4] Fathirad F., Afzali D., Mostafavi A., [Bimetallic Pd-Zn Nanoalloys Supported on Vulcan XC-72R Carbon as Anode Catalysts for Oxidation Process in Formic Acid Fuel Cell](#). *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**: 13220-6 (2016).
- [5] Fathirad F., Mostafavi A., Afzali D., [Bimetallic PdMo Nanoalloys Supported on Vulcan XC-72R Carbon as Anode Catalysts for Direct Alcohol Fuel Cell](#), *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 3215-3221 (2017).
- [6] Huang H., Wang X., [Recent Progress on Carbon-Based Support Materials for Electrocatalysts of Direct Methanol Fuel Cells](#), *J Mater. Chem. A*, **2**: 6251-65 (2014).

- [7] Li Y.J., Gao W., Ci L.J., Wang C.M., Ajayan P.M., [Catalytic Performance of Pt Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide for Methanol Electro-Oxidation](#). *Carbon*, **48**: 1124-28 (2010).
- [8] Lin C.L., Wang C.C., [Enhancement of Electroactivity of Platinum-Tungsten Trioxide Nanocomposites with NaOH-Treated Carbon Support toward Methanol Oxidation Reaction](#). *Appl. Energy*, **164**: 1043-51 (2016).
- [9] Ma S.C., Sadakiyo M., Luo R., Heima M., Yamauchi M., Kenis P.J.A., [One-Step Electrosynthesis of Ethylene and Ethanol from CO₂ in an Alkaline Electrolyte](#). *J. Power Sources*, **301**: 219-228 (2016).
- [10] Qin K.Q., Kang J.L., Li J.J., [Free-Standing Porous Carbon Nanofiber/Ultrathin Graphite Hybrid for Flexible Solid-State Supercapacitors](#). *ACS Nano*, **9**: 481-7 (2015).
- [11] Rostami H., Omrani A., Rostami A.A., [On the Role of Electrodeposited Nanostructured Pd-Co Alloy on Au for the Electrocatalytic Oxidation of Glycerol in Alkaline Media](#), *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**: 9444-51 (2015).
- [12] Rostami H., Rostami A.A., Omrani A., [Investigation on Ethanol Electrooxidation via Electrodeposited PdCo Nanostructures Supported on Graphene Oxide](#). *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**: 10596-604 (2015).
- [13] Senthil Kumar S.M., Herrero JS., Irusta S., Scott K., [The Effect of Pretreatment of Vulcan XC-72R Carbon on Morphology and Electrochemical Oxygen Reduction Kinetics of Supported Pd Nano-Particle in Acidic Electrolyte](#). *J. Electroanal. Chem.*, **647**: 211-221 (2010).
- [14] Serov A., Kwak C., [Recent Achievements in Direct Ethylene Glycol Fuel Cells \(DEGFC\)](#). *Appl. Catal. B Environ*, **97**: 1-12 (2010).
- [15] Serov A., Martinez U., Atanassov P., [Novel Pd-In Catalysts for Alcohols Electrooxidation in Alkaline Media](#). *Electrochem. Commun*, **34**: 185-188 (2013).
- [16] Song J.H., Fan S.J., Yu J.Y., Ye K.H., Xu C.W., [Glycerol Electrooxidation on au Hollow Spheres Three-Dimensional Structure Catalyst](#). *International J. Electrochem Sci*, **7**: 10842-10850 (2012).
- [17] Yu E.H., Wang X., Krewer U., Li L., Scott K., [Direct Oxidation Alkaline Fuel Cells from Materials to Systems](#). *Energy Environ. Sci.*, **5**: 5668-80 (2012).
- [18] Yue H.R., Zhao Y.J., Ma X.B., Gong, J.L., [Ethylene Glycol Properties, Synthesis, and Applications](#). *Chem. Soc. Rev.*, **41**: 4218-44 (2012).
- [19] Zhang J., Lu S., Xiang Y., Shen P.K., Liu J., Jiang S.P., [Carbon-Nanotubes-Supported Pd Nanoparticles for Alcohol Oxidations in Fuel Cells: Effect of Number of Nanotube Walls on Activity](#). *Chemistry and Sustainability*, **8**: 2956-2966 (2015).
- [20] Zhang Z., Xin L., Qi J., Chadderton D.J., Li W., [Supported Pt, Pd and Au Nanoparticle Anode Catalysts for Anion-Exchange Membrane Fuel Cells with Glycerol and Crude Glycerol Fuels](#). *App. Catal. B*, **136-137**: 29-39 (2013).

- [21] Zhang Z., Xin L., Li W., [Electrocatalytic Oxidation of Glycerol on Pt/C in Anion-Exchange Membrane Fuel Cell: Cogeneration of Electricity and Valuable Chemical](#). *Applied Catalysis B*, **119-120**: 40-48 (2012).
- [22] Zhao Z., Arentz J., Pretzer L.A., Limpornpipat P., Clomburg J.M., Gonzalez R., Schweitzer N.M., Wu T., Miller J.T., Wong M.S., [Volcano-Shape Glycerol Oxidation Activity of Palladium-Decorated Gold Nanoparticles](#). *Chemical Science*, **5**: 3715-28 (2014).
- [23] Zheng M.Y., Wang A.Q., Ji N., Peng J.F., Wang X.D., Zhang T., [Transition Metal Tungsten Bimetallic Catalysts for the Conversion of Cellulose into Ethylene Glycol](#). *Chem. Sus. Chem*, **3**: 63-66 (2010).