

بررسی فعالیت و تعیین پارامترهای سینتیکی الکتروکاتالیست پلاتین-کبالت بر پایه نگهدارنده نانوکامپوزیت گرافن-پلی آلایل آمین در واکنش احیای اکسیژن در پیل سوختی پلیمری

مریم یلداگرد⁺*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

چکیده: در این مطالعه نانوکامپوزیت Pt-Co/PAA/GNP به دلیل رفع مشکل بازده و پایداری پایین الکتروکاتود کاتد پیل‌های سوختی پلیمری به واسطه استفاده از الکتروکاتالیست تجاری Pt/C در ترکیب لایه کاتالیست مجموعه الکتروکاتود و غشای پیل‌های سوختی توسعه یافت. برای این منظور نخست گرافن اکسید به عنوان ماده نگهدارنده به روش اصلاح شده هامر و آفمن سنتز شد. سپس گرافن اکسید با پلی آلایل آمین به روش پلیمریزاسیون به روش اتصال عرضی عامل دار شد. پس از آن الکتروکاتالیست آلایژ پلاتین-کبالت توسط روش نوین سنتز پلی ال به کمک امواج مایکروویو بر روی ماده نگهدارنده پخش شد. اندازه‌گیری‌های طیف رامان ساختار گرافیتی صفحه‌های گرافن احیا شده را تایید نمود. نتیجه‌های طیف فرسرخ حضور پلی آلایل آمین را در ترکیب ماده نگهدارنده نشان داد. پس از بررسی ساختار و ترکیب الکتروکاتالیست‌های Pt-Co/PAA/GNP، Pt/PAA/GNP و Pt/C توسط تفرق اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی سرانجام کارایی الکترودها با روش‌های الکتروشیمیایی گوناگون از جمله منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای، ولتامتری روبش خطی در واکنش کاهش اکسیژن ارزیابی شدند. نتیجه‌های تفرق اشعه ایکس، اندازه میانگین ذره‌های آلایژ پلاتین-کبالت پخش شده بر روی نگهدارنده را به تقریب ۱۱ نانومتر نشان داد. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که کاتالیست دو فلزی پلاتین-کبالت در اندازه نانو به طور موفقیت آمیزی روی نانوصفحه‌های گرافن اکسید عامل دار شده با پلی آلایل آمین پخش شده و این ذره‌ها در فیلم به صورت کروی هستند و به خوبی در سطح نگه‌دارنده توزیع شده‌اند. طبق اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی ۱۵/۴۲ مترمربع بر میلی‌گرم پلاتین با بهره‌وری ۶۲ درصد کاتالیست و جریان پیک فعالیت ویژه و جرمی به بزرگی ۲۶/۳۳۴۵ و ۱/۷۰۷۸ میلی‌آمپر بر میلی‌گرم پلاتین برای Pt-Co/PAA/GNP به دست آمد که قابل مقایسه با مقدارهای به دست آمده برای الکتروکاتود Pt/PAA/GNP و نمونه تجاری می‌باشد.

واژگان کلیدی: نانوصفحه‌های گرافن، پلی آلایل آمین، نانوذره‌های پلاتین-کبالت، امواج مایکروویو، واکنش

احیای اکسیژن، پیل سوختی پلیمری

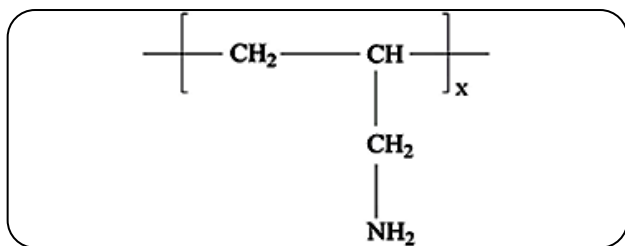
KEYWORDS: Graphene nanoplates, Polyallylamine, Pt-Co nanoparticles, Microwave, Oxygen reduction reaction, Proton exchange membrane fuel cell

مقدمه

با توجه به رشد فناوری و صنعت در دهه‌های گذشته، محدودیت در سوخت‌های فسیلی و نیاز به کاهش مشکل‌های زیست‌محیطی به علت مصرف آن‌ها، حرکت به سوی منابع انرژی تجدیدپذیر و پاک مانند باد، خورشید و انرژی‌های نو همچون هیدروژن از جمله برنامه‌های کشورهای توسعه یافته و در حال توسعه است. پیل سوختی یکی از فناوری‌های نوین در تولید انرژی الکتریکی است که به آن منبع تولید انرژی پاک یا انرژی سبز نیز گفته می‌شود، زیرا این فناوری عاری از خطرها و آلودگی‌های زیست‌محیطی برای تولید انرژی نسبت به دیگر روش‌های تولید الکتریسیته می‌باشد. تنها محصول‌های جانبی آب و گرما هستند. دانش و تکنولوژی پیل سوختی طی دو دهه اخیر تحول و پیشرفت چشمگیری داشته چرا که راهکاری مناسب و مؤثر برای تبدیل مستقیم انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی می‌باشد [۲،۱]. به نظر می‌رسد پیل‌های سوختی به‌عنوان یکی از منابع جایگزین انرژی که قادر به فراهم نمودن نیازهای آینده دنیا هستند تلقی می‌شوند. پیل سوختی غشاء تعویض یونی یا همان پیل سوختی غشاء پلیمری یکی از گزینه‌های امیدوارکننده منبع انرژی برای رانش وسایل نقلیه با میزان صدور آلودگی در حد صفر، کاربردهای مسکونی، واحدهای نیروی پشتیبان در مواقع اضطراری، نیروی محرکه وسایل جابه‌جا کننده مواد و وسایل الکترونیکی کوچک می‌باشد. پیل سوختی هیدروژنی که از هیدروژن و اکسیژن هوا به‌عنوان سوخت استفاده می‌کند قادر به تولید بازده توان الکتریکی در حدود ۵۰ تا ۶۰٪ است. مجموعه الکترود - غشاء^۱ بخش کلیدی و هسته پیل‌های سوختی غشای پلیمری می‌باشد. به‌طور کلی مجموعه الکترود - غشاء متشکل از یک لایه نفوذ گازی آند، لایه کاتالیست آند، یک غشاء یک لایه کاتالیست کاتد و یک لایه نفوذ گاز کاتد می‌باشد. مواد مجموعه الکترود-غشاء، ساختارها، اجزاء و فناوری‌های ساخت اثرهای زیادی روی عملکرد پیل سوختی دارند. لایه کاتالیست، محلی که واکنش‌های الکتروشیمیایی اتفاق می‌افتند حیاتی‌ترین بخش پیل سوختی است. به‌طور نظری در یک لایه کاتالیست ایده‌آل همه جایگاه‌های ذره‌های کاتالیست قابل دسترس برای گازهای واکنش‌دهنده شامل هیدروژن و اکسیژن، پروتون و الکترون

می‌باشند. با این ایده توزیع هادی الکترون، هادی پروتون، جایگاه‌های کاتالیست و خلل و فرج برای گازها در لایه کاتالیست باید یکنواخت باشد [۳-۱]. در چند دهه اخیر، تلاش‌های زیادی برای توسعه پیل‌های سوختی پلیمری با عملکرد بالا انجام شده است [۴-۹]. عملکرد مجموعه الکترود-غشاء با لایه‌های کاتالیست پیشرفته با به‌کار بردن روش‌های ساخت گوناگون، استفاده از مواد تشکیل‌دهنده گوناگون و تغییر ساختار لایه کاتالیست به‌طور معناداری بهبود یافته است [۱۰]. اما در میان چالش‌های فناوری در مورد کاربرد موفق پیل‌های سوختی پلیمری در سامانه‌های حمل و نقل و یا دیگر کاربردهای آن، پایین بودن بازده واکنش احیای اکسیژن در بخش کاتد بوده و الکتروکاتالیست کاتد که قادر به کاهش اضافه ولتاژ روبه‌رو شده در شرایط جریان مدار باز باشد و به میزان شایان توجه دانسیته جریان مبادله را افزایش دهد به نظر می‌رسد که از بزرگ‌ترین موانع باشند. در حال حاضر پلاتین به‌عنوان بهترین کاتالیست با قابلیت بهره‌برداری تجاری برای واکنش احیای اکسیژن می‌باشد. اما پلاتین هنوز فعالیتش برای واکنش احیای اکسیژن یک میلیون بار کمتر از واکنش اکسایش هیدروژن در بخش آند می‌باشد [۱۱]. این مسئله منجر به پتانسیل مازاد بالا شده و یکی از محدودیت‌های اصلی کاتالیستی عملکرد پیل‌های سوختی پلیمری می‌باشد. علاوه بر آن پلاتین یک فلز گران قیمت و نایاب می‌باشد. بنابراین بهبود عملکرد واکنش احیای اکسیژن و کاهش میزان کاتالیست پلاتین بسیار مهم می‌باشد. کاتالیست‌های آلیاژی پلاتین-کبالت نشان دادند که در این زمینه خیلی مؤثر بوده و عملکرد خوبی در واکنش احیای اکسیژن در پیل‌های سوختی پلیمری از خود نشان می‌دهند [۲۲-۱۲]. کاتالیست‌های دو فلزی پلاتین-کبالت همچنین با کاهش میزان انحلال پلاتین و مهاجرت آن در لایه کاتالیست در طول عملیات پایداری پیل‌های سوختی پلیمری را افزایش می‌دهند [۳۰-۲۲]. اما کاملاً معلوم شده است که فعالیت ویژه فلز پلاتین در واکنش احیای اکسیژن همچنین به نگراندارنده کربنی مربوط می‌شود [۳۱]. کربن سیاه با مساحت سطح بالا (ولکان XC-72) یک ماده نگراندارنده الکتروکاتالیست عمومی به واسطه هدایت الکتریکی و پایداری شیمیایی برای کاتالیست‌های پلاتین می‌باشد. با وجود این ثابت شده است که کربن سیاه تحت

(۱) Membrane electrode assembly



شکل ۱ - ساختار شیمیایی پلی آلایل آمین

گرافن به صورت توده توسط احیای شیمیایی اکسیدگرافن در محلول صورت گرفته است [۳۶-۳۴]. از آن جا که گروه‌های عاملی فراوانی بر روی سطح گرافن اکسید می‌توانند به عنوان مکان‌های گیرنده برای مواد نانوذره‌ها به کار روند. بنابراین از آن‌ها به عنوان نگه‌دارنده برای تولید هیبریدهای نانوذره‌ها-گرافن استفاده می‌شود. ترکیب گرافن و گروه‌های عاملی منجر به مواد با ویژگی‌های جالب برای کاتالیست در کاربردهای پیل سوختی شده و انتظار می‌رود که آن‌ها به‌طور ویژه فعالیت الکتروشیمیایی افزونی را داشته باشند. تلاش‌های زیادی مانند تزریق نیتروژن [۴۰-۳۷]، تقویت کردن با پلیمرهای با زنجیر طولانی [۴۱، ۴۲]، پلیمرهای هادی [۴۳-۴۶]، عامل‌دار کردن با آمین [۴۷]، عامل‌دار کردن گرافن با گروه‌های کلیت ساز [۴۸]، هیبریدهای گرافن-نانولوله‌های کربنی [۵۱-۴۹]، هیبرید اکسید فلزها-گرافن [۵۴-۵۲] و غیره برای مارجول کردن بیش‌تر ویژگی‌های گرافن در طول سال‌های گذشته صورت گرفته است. پلی آلایل آمین یک زنجیر طولانی آلکیل با تعدادی از گروه‌های آمین فعال متصل بر واحد مونومر (شکل ۱) می‌باشد که قادر هست با گروه‌های عامل اکسیژن در صفحه‌های گرافن اکسید به آسانی واکنش دهد.

به‌عنوان پلی الکترولیت قلیایی [۵۵] (pKa = 9.67) پلی آلایل آمین در pH ۸-۶ که رنج pH کیت مواد زیستی بار مثبت‌دار می‌شود. همچنین پلی آلایل آمین سازگاری زیستی خوب داشته و بنابراین پلی آلایل آمین به‌طور گسترده در کاربردهای بیوشیمی مانند پیوند آوندی [۵۶]، اتصال پروتئین [۵۷]، سنسور ایمنی [۵۸]، نانوبلورهای فلورسنت [۵۹]، نانوذره‌های آنتی‌بیوتیک [۶۰] و تعیین دوپامین [۶۱] به‌کار رفته است. در کاربردهای مهندسی پلی آلایل آمین به‌عنوان چسب برای گرفتن نانوذره‌ها بر روی نانولوله‌ها در سطح گسترده استفاده می‌شود [۶۲-۶۴]. اخیراً گزارش شده است که پلی آلایل آمین به‌عنوان چسب مولکولی استفاده شده و نانولوله‌های اصلاح شده با پلی آلایل آمین اثبات کرده است که قدرت برهمکنش نانولوله‌ها و گونه‌های همراه آن را افزایش می‌دهد [۶۵]. علاوه بر آن در آزمایش‌هایی که به وسیله

اکسایش الکتروشیمیایی به اکسیدهای سطحی و به دی اکسید کربن در شرایط عملیاتی پیل سوختی قرار می‌گیرد. وقتی کربن خورده می‌شود نانوذره‌های فلزی نجیب نگه‌داشته شده بر روی کربن سیاه از سطح الکتروود جدا شده و یا به ذره‌های بزرگ‌تر کلوخه‌ای تبدیل شده و منجر به تلفات مساحت سطح پلاتین که متعاقباً بازده پیل سوختی پلیمری را کاهش می‌دهد می‌شود. افزایش بهره‌وری کاتالیست می‌تواند با افزایش تماس بین کاتالیست، پلیمر هادی پروتون و واکنش‌دهنده‌ها تحقق یابد. این امر می‌تواند به‌وسیله بهینه‌سازی مجموعه الکتروود غشایی یا با استفاده از مواد نگه‌دارنده با ویژگی‌های میکروساختاری و الکترونیکی مناسب برای کاتالیست قابل حصول باشد. علاوه بر آن ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مواد نگه‌دارنده کربنی که برای تخمین هزینه آماده‌سازی الکتروود و در نتیجه هزینه پیل سوختی باید به حساب بیاید همچنین بر بازده جانمایی کاتالیست اثر می‌گذارد. از این رو یک استراتژی برای افزایش فعالیت واکنش احیای اکسیژن یافتن کاتالیست‌های خیلی فعال با نگه‌دارنده نوین پلیمری - کربنی می‌باشد. در سال‌های اخیر توجه زیادی به توسعه کامپوزیت‌های نانومواد با نانو ساختارهای کنترل شده برای بهبود بازده کاتالیست پیل سوختی شده است و به‌طور گسترده کامپوزیت‌های گرافن و پلیمر به دلیل ویژگی‌های الکترونیکی خوب، مساحت سطح بالا و ارزان بودن به‌عنوان پایه نگه‌دارنده کاتالیست پیل‌های سوختی طرفداران زیادی را به سمت خود جذب کرده است.

گرافن، ماده دو بعدی از نانوکربن نوین شامل لایه‌های اتم‌های کربن در حلقه‌های شش عضوی شبیه شبکه لانه زنبور متشکل از پیوند sp² در سال‌های اخیر توجه جامعه علمی خیلی زیادی را به خود جلب کرده است. این ماده شگفت‌انگیز فرم صفحه‌ای کربن، ویژگی‌های الکترونیکی، گرمایی و سایر ویژگی‌های بی‌مانندی را از خود نشان می‌دهد. اخیراً ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی عالی گرافن کاربرد آن را در زمینه نانو الکترونیک، نانوسنسورها، باتری‌ها، خازن‌ها و ذخیره هیدروژن خیلی برجسته کرده است مخصوصاً گرافن با دارا بودن مساحت سطح بالا (مساحت ویژه نظری ۲۶۲۰ متر مربع بر گرم)، هدایت الکترونیکی درخشان و ویژگی‌های مکانیکی خیلی مقاوم دارای پتانسیل بالایی به‌عنوان نگه‌دارنده کاتالیست در پیل‌های سوختی می‌باشد. مطالعه‌های اولیه نشان داده‌اند که نانوذره‌های فلزی نگه‌داشته شده بر روی نانوصفحه‌های گرافنی فعالیت کاتالیستی عالی در پیل سوختی پلیمری از خود نشان می‌دهند [۳۲، ۳۳]. بررسی‌های بسیاری برای تولید نانوصفحه‌های

اپلائی کم^۳، هیدرولیک اسید، پروپانول، استون، آنیلین هیدروکلرید و پراکسی دی سولفات، سدیم نیترات، پتاسیم پرمنگنات، سولفوریک اسید، اتانول، پروپانول، اتیلن گلیکول همگی از شرکت مرک خریداری شدند. شایان ذکر است که همه مواد شیمیایی به کار برده شده دارای خلوص بالا بوده و بدون خالص سازی مصرف شده‌اند. همچنین در کلیه آزمایش‌ها از گازهای اکسیژن و نیتروژن با درجه خلوص ۹۹/۹۹۹٪ خریداری شده از شرکت سیگمای کانادا استفاده شد.

دستگاه‌های مورد استفاده در پژوهش

دستگاه پتانسیواستات - گالوانواستات به همراه الکتروکود دیسک چرخان شرکت ایوبیم مدل ورتکس electrochemical Interface System، دستگاه ایستگاه تجزیه مایکروویو مدل WX-4000، PreeKem، Microwave digestion system دستگاه فراصوت نوع میله سنجشی UP400S، hielscher ultrasonic processor 24kHz، دستگاه فراصوت نوع حمام آون خلاء، دستگاه pH متر، الکتروکود مرجع نقره/کلرید نقره اشباع، الکتروکود کمکی پلاتین الکتروکود کاری کربن شیشه‌ای شرکت متروهم هلند سل الکتروشیمیایی، پدها و کیت‌های پولیش آلومینای ۱ و ۳/۰ و ۰/۰۵ میکرومتر، کنترلر جریان، دستگاه فراصوت حمامی، سانتیفریوژر، کوره لوله‌ای با بیشترین دمای ۱۲۰۰ درجه سلسیوس، ترازو با دقت ۰/۰۰۰۱ و دستگاه PH متر، فیلتراسیون تحت خلا با کیف بوخنر، فیلتراسیون انتها بسته، نانوصافی.

لیست دستگاه‌های مورد استفاده در ارزیابی مواد نگهدارنده، الکتروکاتالیست‌ها

میکروسکوپ الکترونی روبشی KYKY-EM3200، 25Kv، میکروسکوپ نیروی اتمی Nanosurf easy scan2، اسپکتروسکوپ رامان SENTERRA (2009) BRUKER (Germany) with a Laser wavenumber of 785nm، آنالیز جذب و واجذب نیتروژن BET PHS-1020(PHCHINA) adsorption analyzer، تفرق اشعه ایکس XRD، X'Pert Pro MPD model، (PANalytical) Diffractometer using the Cu K α ($\lambda = 0.15406\text{nm}$) radiation generated at 40KV and 40 Ma

سنتز مواد نگهدارنده، الکتروکاتالیست‌ها

سنتز نانوصفحه‌های گرافن

برای سنتز شیمیایی گرافن اکسید از گرافیت خالص از روش اصلاح شده هامر و آفمن^۴ استفاده شد [۶۷]. برای این منظور پودر گرافیت خالص و سدیم نیترات به نسبت وزنی دو به یک به

سونجین پارک و همکاران انجام شده است گرافن اصلاح شده با پلی آلایل آمین به روش اتصال عرضی با صفحه‌های اکسیدگرافن ویژگی‌های سختی و استحکام مکانیکی عالی نشان داد [۶۶].

در این مطالعه به سنتز نانوکامپوزیت بلورهای پلاتین-کبالت بر روی گرافن اکسید اتصال عرضی شده با پلی آلایل آمین به روش پلی ال توسط امواج مایکروویو پرداخته خواهد شد. و در ادامه ویژگی‌های الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست سنتز شده در واکنش احیای اکسیژن در پیل سوختی هیدروژنی بررسی خواهد شد. در واقع هدف از این مطالعه کاهش هزینه کاتالیست پیل سوختی به روش بهبود پخش نانوذره‌های پلاتین-کبالت با استفاده از ماده نگهدارنده مدرن با مساحت سطح بالا با گروه عاملی می‌باشد.

همچنین در این مطالعه روش گرمادهی مایکروویو به منظور جلوگیری از کلوخه شدن ذره‌های فلز در دماهای بالا استفاده شد. این امر به این دلیل است که مایکروویو می‌تواند به آسانی باعث تسریع سرعت گرمادهی مواد کربنی شود. در این فرایند اتیلن گلیکول نه تنها به عنوان عامل پخش کننده و احیا کننده عمل می‌کند بلکه همچنین به عنوان افزودنی مایکروویو به واسطه ثابت دی الکتریک به کار می‌رود و چون تلفات دی الکتریک برای اتیلن گلیکول بالا می‌باشد در نتیجه گرمادهی سریع تحت تشعشع مایکروویو اتفاق می‌افتد. ماده نگهدارنده گرافن نیز همچنین ماده حساس به مایکروویو می‌باشد و باور بر این است که نقش مهمی در سرعت بخشیدن به کاهش فلز دارد. در نتیجه روش پلی ال به کمک مایکروویو یک روش ساده، عملی و مؤثر برای سنتز خیلی سریع الکتروکاتالیست بر پایه پلاتین با پخش بالا می‌باشد. مخصوصاً به تقریب زمان کوتاه فرایند کاهش فلز از نظر اقتصادی جذاب می‌باشد.

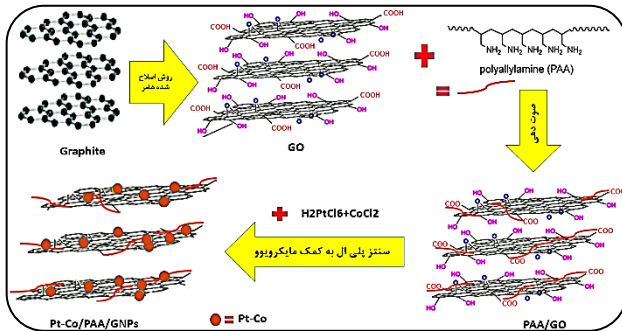
بخش تجربی

مواد اولیه و دستگاه‌های مورد استفاده برای سنتز الکتروکاتالیست و تهیه الکتروکود و لیست دستگاه‌های مشخصه سازی

مشخصه‌های مواد مورد استفاده و شرکت‌ها در این پروژه عبارتند از: گرافیت (۹۹/۹۹۹۹٪) و با مش ۲۰۰ از شرکت آلفا اسر^۱، پلی آلایل آمیل سوسپانسیون آبی ۲۰٪، هگزا کلرید نمک پلاتینیوم ۴۰٪ و کلرید کبالت ۹۹/۹۹۹٪ از شرکت سیگما الدریج، کاغذ کربنی با ضخامت ۰/۱۷ میلی‌متر، محلول نفیون ۵٪، کربن ولکان و پلاتین/کربن ۲۰٪ از شرکت فیول سل ارث^۲ و پرکلرید اسید از شرکت

(۱) Alfa Asar
(۳) AppliChem

(۲) fuel cell earth
(۴) Hummers and Offenman's method



شکل ۲ - شمای روش تجربی استفاده شده برای تهیه پلاتین-کبالت/ پلی آلایل آمین /نانوصفحه‌های گرافن

با ۲۵ میلی لیتر اتیلن گلیکول مخلوط شد و پس از تنظیم pH محلول در ۱۲ با استفاده از هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید حدود ۴ میلی گرم از مخلوط پایه پلی آلایل آمین/نانوصفحه‌های گرافن به آن اضافه شده و در حمام فراصوت صوت دهی شد. پس از آن محلول به درون فنجان‌های مخصوص ریخته شده و مستقیماً در سامانه ایستگاه تجزیه میکروویو در دمای ۱۶۰ درجه با توان ۱۰۰۰ وات به مدت ۳ دقیقه تحت اثر امواج قرار گرفت. این سامانه مجهز به کنترلر انتگرالی بوده و فشار و دما به‌طور هم‌زمان توسط آن کنترل می‌شود. سوسپانسیون به‌دست آمده شده در سانتریفوژ با دور ۱۱۰۰۰ بر دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه سانتریفوژ شده و سپس با استون و آب شسته شد. فراورده جامد به‌دست آمده بدین روش در دمای ۵۰ درجه در آون خلاء خشک و برای انجام آزمایش‌های بعدی آماده شد. برای مقایسه نانوکامپوزیت پلاتین - پلی آلایل آمین-گرافن و پودر تجاری Pt/C به‌عنوان شاهد انتخاب شد.

آماده‌سازی الکتروود و ساخت لایه کاتالیست

برای ساخت لایه کاتالیست نخست مقدار مناسبی از پودر کاتالیست به‌دست آمده را با ۱ میلی لیتر آب یون‌زدایی شده در درون بشر خیس کرده و سپس ۲۰ میلی لیتر مخلوط ایزوپروپیل الکل و آب دی یونیده به آن اضافه شد. پس از آن مقدار دلخواهی محلول نفیون ۵٪ وزنی را به محتویات درون بشر اضافه کرده و مخلوط به‌دست آمده به مدت ۱۵ دقیقه توسط حمام فراصوت یکنواخت شد. سوسپانسیون ایجاد شده توسط میکروپیپت بر روی الکتروود گلسی کربن پخش شد. الکتروودها در دمای ۳۵ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ دقیقه خشک و وزن لایه کاتالیست برای رسیدن به بارگذاری ۱ میلی گرم پلاتین بر سانتی متر مربع به روش وزن کردن متوالی کنترل شد. شایان ذکر است که الکتروود پیش از استفاده توسط سوسپانسیون آلومینا با اندازه ذره‌های بین ۱ میکرومتر

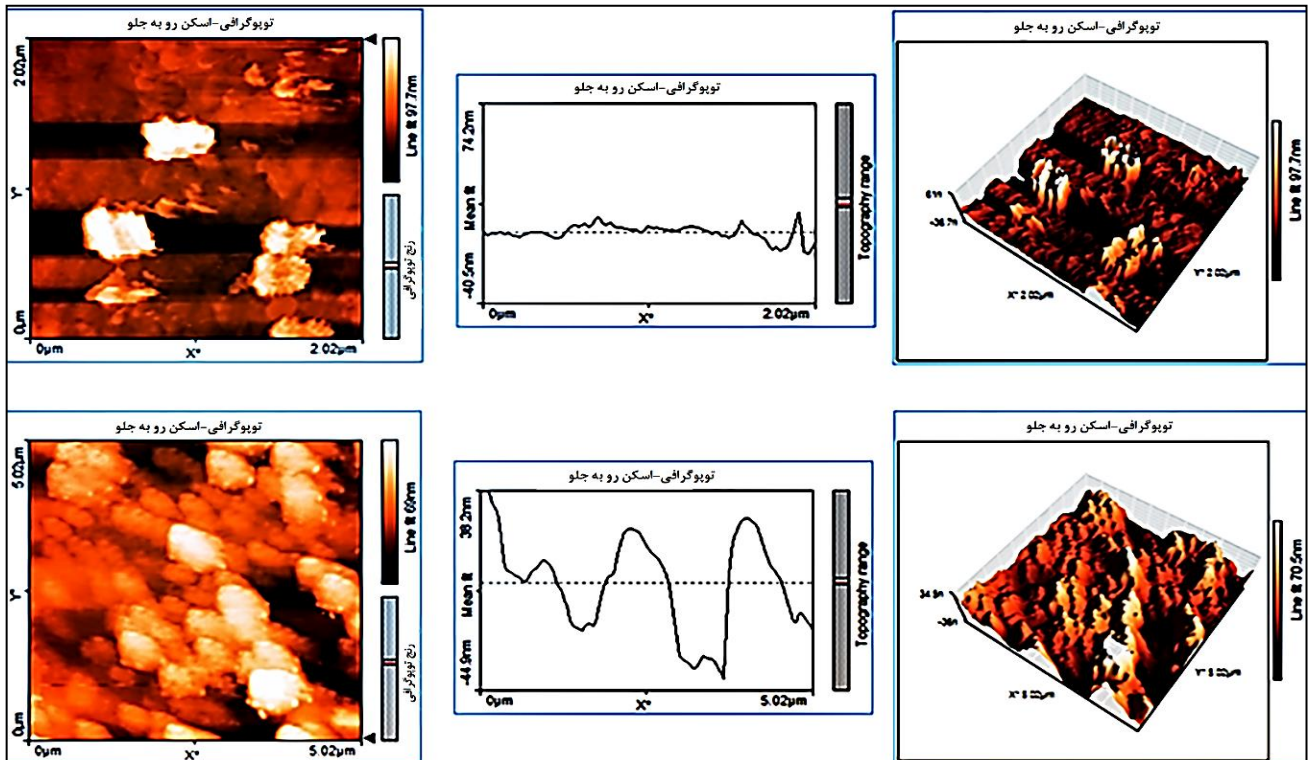
در ۹۰ میلی لیتر محلول غلیظ سولفوریک اسید در درون ارلن در شرایط حمام آب یخ ریخته شد. سپس پودر پتاسیم پرمنگنات به نسبت وزنی ۳ به ۱ به تدریج به مدت یک ساعت به درون محتوای محلول اضافه شد. سپس مخلوط به مدت ۸ ساعت در دمای ۳۵ درجه سلسیوس تحت همزن مغناطیسی هم‌زده شد. پس از آن نخست ۲۰۰ میلی لیتر آب یون‌زدایی شده به درون محتوای ارلن اضافه شد و نهایتاً محتوای ارلن دوباره با حجم زیادی از آب رقیق شد. در مرحله بعد محلول قهوه‌ای رنگ به‌دست آمده توسط ۵٪ پراکسید هیدروژن تا حصول رنگ زرد کم‌رنگ تحت عمل تیتراسیون قرار گرفت. سوسپانسیون به‌دست آمده سپس با تصفیه تحت خلاء با کیف بوختر صاف شده و کیک لزج به‌دست آمده توسط حمام فراصوت در آب یون‌زدایی شده حل شد. سپس مخلوط با محلول کلریدریک اسید رقیق (۱:۲۰ اسید به آب) چندین بار به‌وسیله سانتریفوژ با سرعت ۱۱۰۰۰ دور بر دقیقه تا pH برابر ۷ شستشو داده شد و پس از آن در آون تحت خلاء در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. اکسید گرافیت به‌دست آمده سپس در آب یون‌زدایی شده حل شده و برای تولید گرافن اکسید تحت عمل صوت دهی قرار گرفت.

عامل دار کردن صفحه‌های اکسیدگرافن با پلی آلایل آمین

پخش کلوییدی تک تک صفحه‌های گرافن اکسید در آب خالص (۳۰ میلی گرم گرافن اکسید در ۱۰ میلی لیتر آب) توسط حمام فراصوت انجام شد. افزودن پلی آلایل آمین به سوسپانسیون آبی گرافن اکسید بلافاصله تولید لخته نمود. صوت دهی اضافی برای ۲ ساعت در شرایط رقیق شده (۱ میلی گرم گرافن اکسید بر ۵ میلی لیتر آب) و سپس هم‌زدن در همزن مغناطیسی به مدت ۱۲ ساعت سوسپانسیون کلوییدی همگن صفحه‌های گرافن اکسید اصلاح شده با پلی آلایل آمین را تولید نمود. محلول توسط سامانه تصفیه انتها بسته با استفاده از گاز نیتروژن از میان فراتصفیه صاف شده و با آب ولرم اضافی شسته شد. سپس رسوب به‌دست آمده به مدت ۸ ساعت در آون خلا خشک شد [۶۶].

سنتر نانوکامپوزیت پلاتین-کبالت-پلی آلایل آمین-نانوصفحه‌های گرافن با روش پلی ال به کمک امواج میکروویو

نانوکامپوزیت پلاتین-کبالت-پلی آلایل آمین-گرافن به کمک گرمایش میکروویو محلول اتیلن گلیکول و نمک پیش ماده هگزا کلرید پلاتین و کلرید کبالت تهیه شد. برای سنتر نانوکامپوزیت پلاتین-کبالت-پلی آلایل آمین-گرافن با ۱۰٪ پلاتین، ۱۲/۵ میلی گرم نمک هگزاکلرید پلاتین و کلرید کبالت (با نسبت وزنی ۳ به ۱)



شکل ۳ - تصویرهای میکروسکوپ نیروی اتمی (بالا) گرافن اکسید و (پایین) نانوصفحه‌های گرافن اصلاح شده با پلی آلایل آمین به روش اتصال عرضی

تعیین ضخامت و اندازه جانبی^۱ بررسی شدند. شکل ۳ تصویرهای میکروسکوپ نیروی اتمی نانوصفحه‌های گرافن به همراه پروفایل ارتفاع مربوطه تولید شده توسط صوت دهی را نشان می‌دهد. تصویر بزرگ‌نمایی شده از نانوصفحه‌های اکسیدگرافن و خط‌های اسکن مربوطه همچنین در شکل ۳ نشان داده شده است که در آن ارتفاع توپوگرافی نانوصفحه‌های اکسیدگرافن اندازه‌گیری شده در حدود $19-156/2$ نانومتر می‌باشد که بیانگر تشکیل نانوصفحه‌های چند لایه می‌باشد. همچنین اندازه سطح جانبی صفحه‌ها که از تصویرهای ارتفاع توپوگرافی و داده‌های پیکسل توسط نرم‌افزار محاسبه می‌شوند $1/84$ میکرومتر به دست آمدند. در این شکل زمینه سفید بالاترین نقطه در سطح و زمینه نارنجی تیره پایین‌ترین نقطه‌ها روی سطح را به تصویر می‌کشد. منطقه‌های زرد سطوح بین بالاترین منطقه و پایین‌ترین منطقه می‌باشند.

بررسی ساختار پایه نکه‌دارنده گرافن توسط طیف فروسرخ

شکل ۴ طیف فروسرخ (FT-IR)، گرافیت خام، گرافن اکسید و گرافن اصلاح شده با پلی‌آلیل‌آمین به روش اتصال عرضی به روش صوت دهی را نشان می‌دهد. گرافیت خام دارای دو پیک

و $0/05$ میکرومتر به‌طور متوالی بر روی پد، پولیش داده شد. سپس پس از حمام صوت و شستشو مورد استفاده قرار گرفت. و سیم پلاتین به‌عنوان الکترود کمکی و الکترود $Ag/AgCl$ در محلول اشباع KCl به‌عنوان الکترود مرجع مورد استفاده قرار گرفت و همه پتانسیل‌ها در محلول نیم مولار سولفوریک اسید اشباع شده با نیتروژن $99/999\%$ نسبت به این الکترود گزارش شده‌اند. در این مطالعه میزان بارگذاری لایه کاتالیست در هر سانتی‌متر مربع 1 میلی‌گرم آلیاژ پلاتین-کبالت برای هر دو سمت آند و کاتد انتخاب شد و با توجه به مطالعه‌های انجام شده برای این مقدار بارگذاری پلاتین-کبالت، میزان بهینه بارگذاری نفیون 20% وزنی لایه کاتالیست بر اساس وزن خشک انتخاب شد.

نتیجه‌ها و بحث

بررسی نتیجه‌های مربوط مشخصه‌های فیزیکی

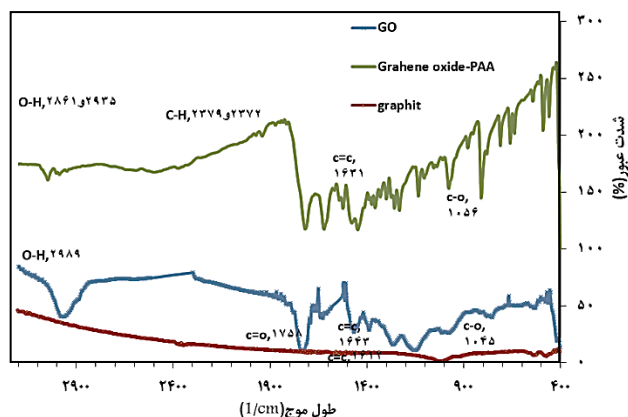
بررسی توپوگرافی نانوصفحه‌های گرافن اکسید اصلاح شده با پلی‌آلیل‌آمین به روش اتصال عرضی توسط میکروسکوپ نیروی اتمی نانوصفحه‌های گرافن اصلاح شده با پلی‌آلیل‌آمین به روش اتصال عرضی به دست آمده توسط میکروسکوپ نیروی اتمی برای

(1) Lateral size

بررسی درصد بلورینگی پایه نگه‌دارنده نانوصفحه‌های اکسیدگرافن اصلاح شده توسط اتصال عرضی با پلی‌آلیل آمین توسط طیف رامان

طیف رامان یک وسیله مفید برای تشخیص مواد گرافیتی مخصوصا برای تشخیص گرافن و گرافن اکسید می‌باشد. این روش یک روش غیر مخرب بوده که اطلاعات ساختاری دقیق مانند اختلال و نقص ساختاری گرافن را فراهم می‌نماید [۷۰]. طیف رامان گرافن به‌وسیله سه ویژگی به واسطه تغییر در الکترون پیوندهای حالت G مربوط به ارتعاش اتم‌های کربن پیوند یافته sp^2 در شبکه شش وجهی دو بعدی (معمولا در اطراف ۱۵۷۵ بر سانتی‌متر قابل دیدن است)، حالت D به علت اختلال حالت مضاعف تشدید شده بوده و مربوط به نقص‌ها (به تقریب ۱۳۵۰ بر سانتی‌متر) می‌باشد در حالی که پیوند حالت فرعی دو بعدی تقارن مجاز (به تقریب ۲۷۰۰ بر سانتی‌متر) در به تقریب دو برابر فرکانس پیوند D می‌باشد و از فرایند طیف رامان درجه دوم نشات می‌گیرد مشخص می‌شود [۷۸-۷۱].

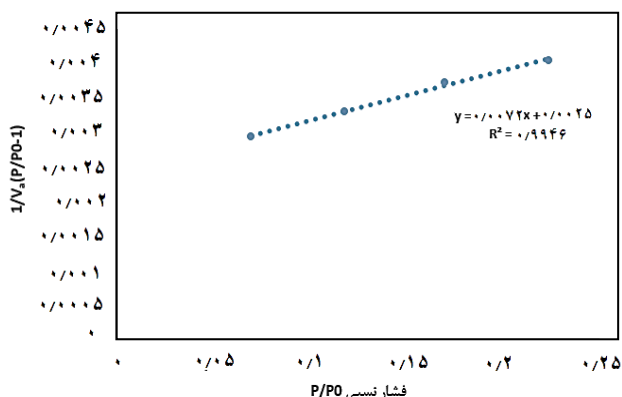
شکل ۵ طیف رامان گرافن اکسید و نانوصفحه‌های گرافن اصلاح شده با پلی‌آلیل آمین به روش اتصال عرضی را نشان می‌دهد. در این نمودار گرافن اکسید دو قله برجسته که با پیوندهای مستند G و D منطبق هستند را نشان می‌دهد. نانوصفحه‌های گرافن سه قله اصلی برجسته یعنی باند G، باند D و باند 2D را به ترتیب در ۱۵۸۵/۶۶، ۱۱۳۱/۳ و ۲۶۱۱/۹۲ بر سانتی‌متر نشان می‌دهد. برای نانوصفحه‌های گرافن باند G از ۱۵۸۶ بر سانتی‌متر از گرافن اکسید به ۱۵۸۵ بر سانتی‌متر جابه‌جا شده است که این مقدار نزدیک به مقدار گرافیت خام می‌باشد که کاهش گرافن اکسید را به روش صوت دهی را تأیید می‌کند. به خوبی ثابت شده است که گروه‌های عامل‌دار اکسیژن در گرافن اکسید می‌توانند حذف شده و شبکه گرافن در هم آمیخته^۱ (کربن sp^2) دوباره به‌وسیله فرایند صوت دهی برقرار می‌شود. شبکه گرافن دوباره برقرار شده معمولا دارای اندازه میانگین کوچک‌تر از گرافن اکسید اصلی می‌باشد که در نتیجه منجر به افزایش شدت نسبت (I_D/I_G) می‌شود. این نسبت برای نانوصفحه‌های گرافن اکسید به تقریب ۱/۷۱ می‌باشد که بزرگ‌تر از گرافن اکسید (به تقریب ۱/۳۴) می‌باشد. بنابراین این نتیجه گرفته می‌شود که گرافن اکسید در نانوصفحه‌های گرافن اصلاح شده با پلی‌آلیل آمین خیلی خوب اکسیژن زدایی شده و به گرافن احیا شده است. شایان ذکر است که در این شکل پیکی متناظر برای پلی‌آلیل آمین مشاهده نشد که البته این نتیجه توسط دیگران هم در مراجع گزارش شده است [۷۹، ۶۵]. شکل و موقعیت پیوند 2D فاکتور



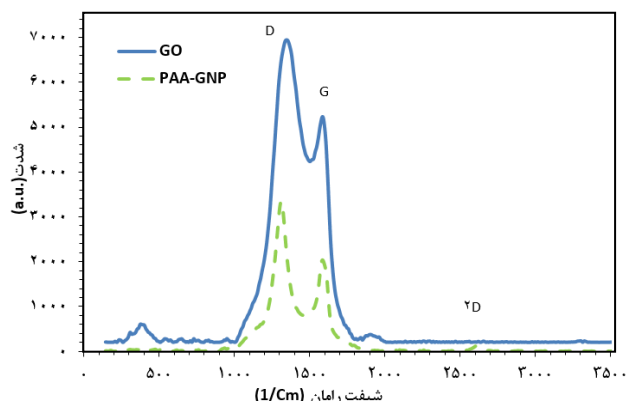
شکل ۴ - طیف فرسرخ گرافن اکسید و نانوصفحه‌های گرافن اصلاح شده توسط اتصال عرضی با پلی‌آلیل آمین

در طول موج ۱۰۵۶ مربوط به C-O و در ۱۵۸۵ بر سانتی‌متر مربوط به C=C می‌باشد که به ارتعاش‌های اسکلتی گرافیت نسبت داده می‌شوند. پیک‌های جذب در طول موج ۲۹۸۹، ۱۶۴۳ بر سانتی‌متر منطبق بر حالت‌های C-H و C=C در گرافن اکسید می‌باشد در حالی که دو پیک تازه در ۱۷۵۸ بر سانتی‌متر (C=O) مربوط به گروه‌های کربونیل و کربوکسیلی و پیک ۱۰۴۵ بر سانتی‌متر (C-O) مربوط به گروه‌های کربونیل و کربوکسیلی و اپوکسی که حضور گروه‌های عاملی اکسیژن را تأیید می‌کند می‌باشد. پس از اصلاح سازی صفحه‌های گرافن اکسید با پلی‌آلیل آمین، شدت نسبی پیوند C-O اپوکسی صفحه گرافن اکسید اصلاح شده با پلی‌آلیل آمین در ۱۲۲۲ بر سانتی‌متر به‌طور چشمگیری کاهش یافت. به دلیل این که گرافن اکسید دارای گروه‌های اپوکسی واکنش‌پذیر می‌باشد، قرار دادن آن در معرض گروه‌های آمین منجر به واکنش حلقه بازکن حلقه اپوکسی سه عضوی به‌طور خاص پیوندهای نوین C-N می‌شود. واکنش حلقه بازکن گروه اپوکسی از حمله نولوفیل‌ها مانند گروه‌های آمینی کاملا شناخته شده است [۶۸]. افزایش شدت پیک در ۱۵۰۰ بر سانتی‌متر که منطبق بر کشش پیوندهای C-N تازه و شاید پلی‌آلیل آمین باقی‌مانده می‌باشد در طیف فرسرخ نمونه‌های صفحه گرافن اکسید اصلاح شده با پلی‌آلیل آمین مشاهده شده است. همچنین کشش‌های C-O به‌طور شایان توجهی کاهش یافته همچنین کشش‌های C-O کربوکسی شیف‌ت پیدا کرده در صفحه‌های اصلاح شده مشاهده شده است. این امر می‌تواند به‌عنوان گواهی مبنی بر برخورد گروه‌های کربوکسیلیک اسید با گروه‌های آمین تفسیر شود [۶۹].

(۱) Conjugated



شکل ۶ - نمودار BET نمونه نانوصفحه‌ها گرافن



شکل ۵ - طیف رامان گرافن اکسید و نانوصفحه‌های گرافن اصلاح شده توسط پلی‌آلیل‌آمین به روش اتصال عرضی

قرار گرفتن سلول دارای نمونه مورد نظر در مخزن نیتروژن مایع با افزایش تدریجی فشار گاز نیتروژن در هر مرحله میزان حجم گاز جذب شده توسط ماده محاسبه شد. سپس با کاهش تدریجی فشار گاز میزان واجذب ماده اندازه‌گیری شد و سرانجام نمودار حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط ماده بر اساس فشار نسبی در دمای ثابت رسم شد. شکل ۶ نمودار مربوطه را برای نمونه نانوصفحه‌های گرافن سنتز شده نشان می‌دهد. از این نمودار که به صورت خطی می‌باشد و روش چند نقطه ای نامیده می‌شود سطح ویژه نمونه طبق معادله زیر استخراج می‌شود:

$$S = \frac{V_m \times N_a \times A}{22400 \times M} \quad (1)$$

که در این معادله N_a عدد آووگادرو، A سطح مقطع مؤثر یک مولکول جذب شده بر حسب میلی‌متر مربع، M جرم نمونه آزمایش شده بر حسب گرم و 22400 حجم اشغال شده توسط یک مول گاز جذب شده در حالت استاندارد بر حسب میلی‌متر می‌باشد. در این معادله برای به دست آوردن V_m حجم گاز نیتروژن که به صورت تک مولکولی در شرایط استاندارد جذب سطحی شده است از شیب نمودار شکل ۶ طبق معادله زیر استفاده شد:

$$\frac{1}{V_a \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{C - 1}{V_m \times C} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m \times C} \quad (2)$$

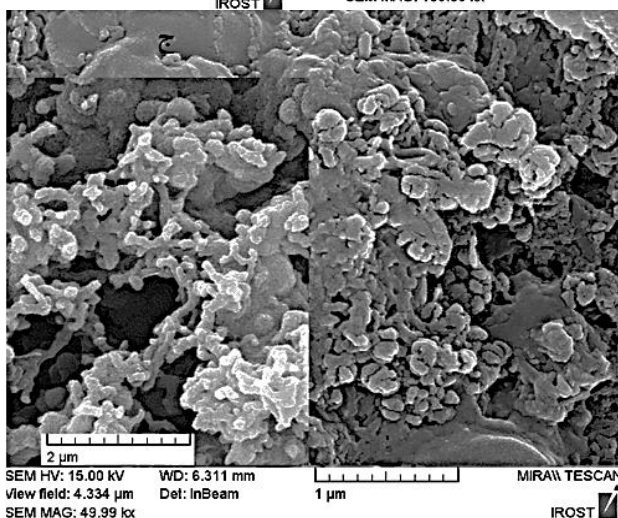
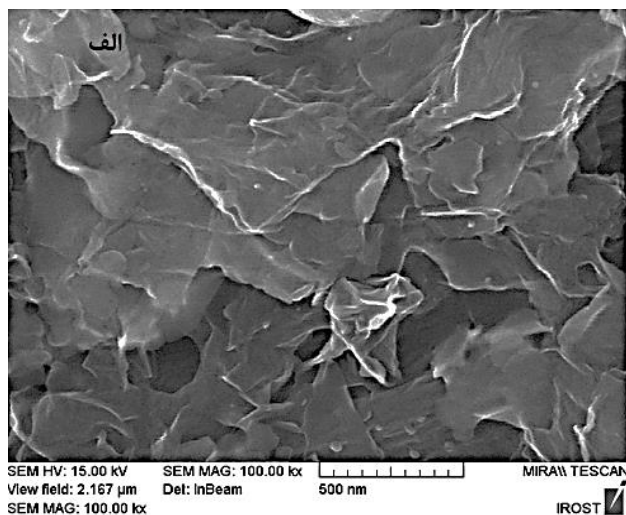
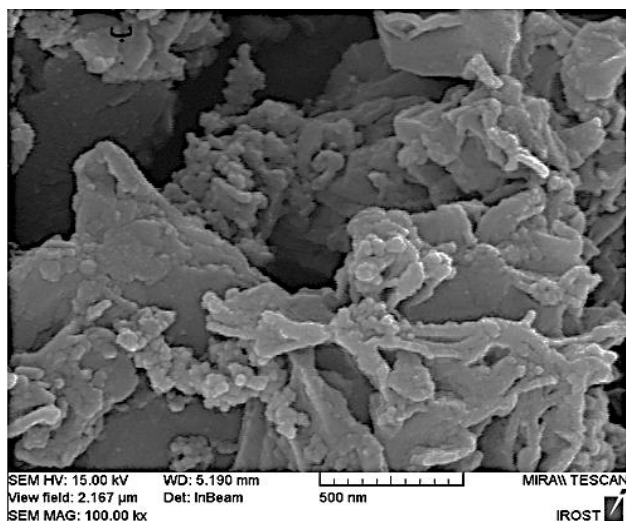
که در آن P فشار جزئی گاز جذب شده در حالت تعادل و در دمای $77/4$ کلوین بر حسب پاسگال، P_0 فشار جزئی گاز جذب شده بر حسب پاسگال، V_a حجم گاز جذب شده در شرایط استاندارد بر حسب میلی‌لیتر و V_m حجم گاز جذب شده در حالت استاندارد برای تولید یک تک لایه روی سطح نمونه بر حسب میلی‌لیتر می‌باشد. در این

کلیدی است که اطلاعات و تعداد لایه‌های صفحه‌های گرافن را مشخص می‌نماید. از شکل ۵ باند مشاهده شده 2D از نانوصفحه‌های گرافن عامل‌دار شده با پلی‌آلیل‌آمین، با شکل تقریباً متقارن، در $2611/92$ بر سانتی‌متر واقع شده هست که تشکیل تک و یا دو لایه نانوصفحه‌های گرافن را پیشنهاد می‌نماید. بنابراین طیف رامان تایید می‌کند که نانوصفحه‌های گرافن تا حد زیادی گسسته شده و باند D مربوط به نقص‌های بیش‌تر از لبه‌ها و شکستگی‌های موجود در نانوصفحه‌های گرافن ناشی می‌شود. این مورد با مشاهده‌های تصویرهای میکروسکوپ الکترونی و اندازه‌گیری‌های زبری بیش‌تر ثابت شده است. زبری متوسط این نانوصفحه‌ها $242/01$ نانومتر می‌باشد که مربوط به سطح صفحه‌های چند لایه است. نانوصفحه‌های گرافن با نقص نسبتاً بالای تولید شده به صورت یک شبکه ایده‌آل به‌عنوان مکان‌های فعال به‌عنوان نگه‌دارنده برای پخش الکتروکاتالیست می‌باشد که می‌توانند به‌عنوان مرکزهای هسته عمل کنند و همچنین باعث توزیع یکنواخت گاز برای مدیریت خوب واکنش‌دهنده‌ها شوند.

بررسی جذب و واجذب پایه نگه‌دارنده گرافن توسط BET

در این مطالعه برای اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه نانوصفحه‌های گرافن و کامپوزیت نانوصفحه‌های گرافن عامل‌دار شده توسط پلی‌آلیل‌آمین به روش اتصال عرضی به روش صوت دهی از نظریه جذب BET^۱ که بر پایه جذب چند لایه‌ای مولکول‌های گاز توسط ماده استوار است استفاده شد. در این سامانه که بر اساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح ماده در دمای ثابت نیتروژن مایع کار می‌کند پس از

(۱) Brunauer-Emmett-Teller



شکل ۷ - تصویرهای میکروسکوپ الکترونی از الف) گرافن اکسید سنتز شده، ب) گرافن عامل دار شده با پلی آلایل آمین و ج) نانوذره‌های پلاتین کبالت رسوب کرده بر روی گرافن عامل دار شده با پلی آلایل آمین

بررسی ریخت‌شناسی گرافن اکسید سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی و نتیجه‌های به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی الکتروکاتالیست‌ها

شکل ۷ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی (الف) گرافن اکسید تهیه شده به روش هامر و آفمن اصلاح شده (ب) گرافن اصلاح شده با پلی آلایل آمین و (ج) نانوذره‌های پلاتین سنتز شده به روش احیای پلی ال به کمک امواج مایکروویو بر روی صفحه‌های ذکر شده را نشان می‌دهد. در شکل ۷ الف دانسیته نسبتاً بالایی از نانوصفحه‌های گرافن سنتز شده دیده می‌شود. همچنین از شکل ۷ ج مشاهده می‌شود که کل سطح نانوصفحه‌های گرافن با نانوذره‌های پلاتین-کبالت آرایش یافته‌اند. علاوه بر آن تصویرهای نشر میدانی میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان می‌دهد که نانوذره‌های پلاتین-کبالت به شکل کروی بوده و تمیز هستند. این شکل کم و بیش

آزمایش ضریب ثابت C برابر $3/937$ و جرم ماده برابر $0/037$ گرم، مساحت سطح مقطع برابر $0/162$ نانومتر مربع در نظر گرفته شد. جذب و واجذب گاز نیتروژن اندازه‌گیری BET بر روی کامپوزیت نانوصفحه‌های گرافن عامل دار شده توسط پلی‌آلیل‌آمین به روش اتصال عرضی به روش صوت دهی مساحت سطح ویژه $410/83$ متر مربع بر گرم و برای نانوصفحه‌های گرافن مساحت سطح ویژه $451/318$ متر مربع بر گرم با متوسط قطر منافذ $2/42$ نانومتر را نشان داد. مساحت سطح ویژه نانوصفحه‌های نزدیک مقدار گزارش شده (463 متر مربع بر گرم) به وسیله نرو و همکاران [۸۰] و چندین بار بزرگ‌تر از مقدار ($50-70$ متر مربع بر گرم) تهیه شده به وسیله افراد دیگر می‌باشد [۸۱، ۸۲].

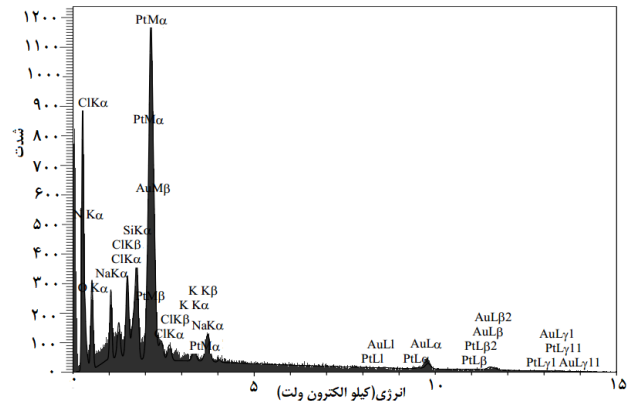
جدول ۱ - ترکیب پودر کامپوزیت Pt-Co/PAA/GNP

Pt	N	Cl	O	C	جزء
۷/۶۸	۶/۲۹	۰/۵۸	۱۳/۱۹	۶۶/۳۸	درصد جرمی %
Au	K	Na	Si	Co	جزء
۱/۰۷	۰/۸۳	۰/۹۵	۰/۹۸	۲/۰۵	درصد جرمی %

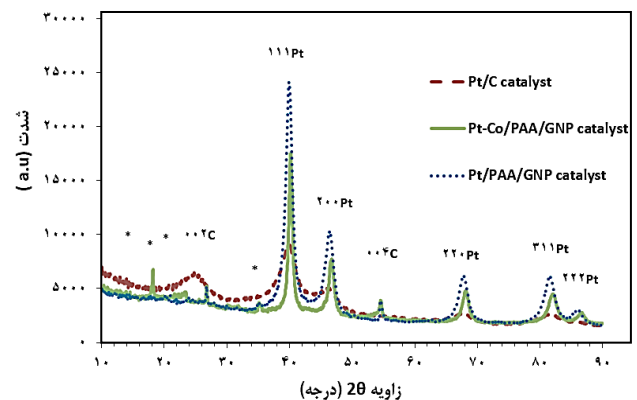
استفاده شده در تهیه گرافن اکسید می‌باشد. و پیک طلا مربوط به استفاده از طلا برای رسانا کردن الکتروکاتالیست برای آماده‌سازی میکروسکوپ الکترونی می‌باشد. همچنین از جدول ۱ مجموع میزان کاتالیست آلیاژ فلزی پلاتین و کبالت وارد شده بر گرافن عامل‌دار شده به‌طور کمی ۹/۷۳٪ محاسبه می‌شود که این مقدار خیلی نزدیک به مقدار نظریه ۱۰٪ می‌باشد.

بررسی ساختار الکتروکاتالیست توسط روش پراش اشعه ایکس

شکل ۹ الگوی پراش اشعه ایکس الکتروکاتالیست‌های Pt/C، Pt/PAA/GNP، Pt-Co/PAA/GNP که پیک پراش پلاتین و کربن را آشکار می‌سازد را نشان می‌دهد. پیک‌های واضح و باریک در ۲θ برابر (۰۰۲) (۲۶/۴۹°) و (۰۰۴) (۵۴/۴۷°) مشخصه لایه‌های موازی گرافن در الکتروکاتالیست Pt-Co/PAA/GNP می‌باشد که بیان‌کننده ساختار با گرافیت بالا و بلورینگی منظم نانوصفحه‌های گرافن به ترتیب در سطوح (۰۰۲) و (۰۰۴) می‌باشد در حالی که پیک قوی در ۲θ به تقریب ۲۵/۲° در الکتروکاتالیست Pt/C به کربن ولکان XC-72 در الکتروکاتالیست Pt/C تجاری نسبت داده می‌شود. پیک‌های در زوایای بررگ^۱، ۸۱/۸۹۹°، ۶۸/۰۳۴°، ۴۶/۶۲۷°، ۴۰/۱۱۴° و ۸۶/۴۸۳° به ترتیب منطبق بر پیک‌های پراش سطح بلوری (۳۱۱)، (۲۲۰)، (۲۰۰)، (۱۱۱) و (۲۲۲) می‌باشند. پیک‌های متناظر در الکتروکاتالیست Pt/PAA/GNP پیک‌های در زوایای بررگ^۱، ۸۵/۹۳°، ۸۱/۴۷°، ۶۸/۷۰°، ۴۶/۳۸°، ۳۹/۸۷° می‌باشند و به ترتیب منطبق بر پیک‌های پراش سطح بلوری (۲۲۲)، (۳۱۱)، (۲۲۰)، (۲۰۰) و (۱۱۱) می‌باشند. همه پیک‌ها به‌صورت فاز وجوه مکعبی مرکز پر پلاتین (fcc) نمایه شدند. علاوه بر پیک‌های مشخصه اصلی ساختار گرافیت و پلاتین (fcc) چندین بازتاب ضعیف دیگر (نشانه‌گذاری شده با ستاره در شکل ۹) در الکتروکاتالیست Pt-Co/PAA/GNP دیده می‌شود که مربوط به موازات تناوب و عمود بر زنجیره‌های پلی‌آلیل‌آمین استفاده شده می‌باشد. تشکیل آلیاژ پلاتین-کبالت در الکتروکاتالیست Pt-Co/PAA/GNP با شیفت ناچیز الگوی پراش اشعه ایکس به زوایای بالاتر به واسطه ادغام شبکه نسبت به



شکل ۸ - طیف پخش انرژی کامپوزیت Pt-Co/PAA/GNP



شکل ۹ - پراش اشعه ایکس الکتروکاتالیست‌های Pt/C و Pt/PAA/GNP، Pt-Co/PAA/GNP

نشانه‌گر توزیع خوب ذره‌های فلز نجیب کروی شکل بر روی ماده نگهدارنده گرافن عامل‌دار شده با پلی‌آلیل‌آمین می‌باشد. همچنین الگوی پخش انرژی کامپوزیت کاتالیست Pt-Co/PAA/GNP در شکل ۸ داده شده همان‌گونه که در این تصویر دیده می‌شود پلاتین، کبالت، کربن، نیتروژن و اکسیژن عنصرهای اصلی تشکیل‌دهنده کامپوزیت می‌باشند. سیگنال کربن از نانوصفحه‌های گرافن و محلول نفیون ناشی شده است. اکسیژن، فلوتور و اندکی گوگرد از یونومر نفیون مشتق می‌شوند. علاوه بر پلاتین و کربن عناصر سیلیکون، پتاسیم، کلر و طلا همچنین در این طیف تشخیص داده شده‌اند. منشاء بخش کمی از اکسیژن هم از احیای ناکامل گرافن اکسید به گرافن می‌باشد. پیک قوی سیلیکون مربوط به سوبسترای سیلیکون استفاده شده در آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی می‌باشد و میزان نسبتا ناچیز پتاسیم مشاهده شده در طیف EDS الزاما از پتاسیم پرمنگنات

(۱) Bragg

جدول ۲ - ترکیب شیمیایی و پارامترهای ساختاری الکترودهای Pt/C و Pt/PAA/GNP و Pt-Co/PAA/GNP، ترکیب EDS، پارامترهای شبکه (نانومتر)، کسر اتمی کبالت در آلیاژ (x) و اندازه بلور

الکتروده	ترکیب شیمیایی (Pt/Co) درصد اتمی	پارامتر شبکه (نانومتر)	درجه آلیاژ سازی (x)	2θ	اندازه بلوری (نانومتر) (XRD)	فاصله-d (نانومتر)
Pt/C	-	۰/۳۹۰۷	۰	۳۹/۴	۴/۲	۰/۲۲۵۶
Pt/PAA/GNP	-	۰/۳۹۱۲	۰	۳۹/۸۷	۶/۱	۰/۲۲۵۹
Pt-Co/PAA/GNP	۷۹/۲۱	۰/۳۸۹۰	۰/۲۲۳	۴۰/۱	۱۱/۳	۰/۲۲۴۶

خطای آزمایش‌های EDS و XRD تقریباً ± 0.43 نانومتر بودند

شده باشد (۰/۳۸۳۱ نانومتر) می‌باشد [۸۴]. a پارامتر شبکه تجربی پلاتین-کبالت (۰/۳۸۹۰ نانومتر) و X_c کسر اتمی کبالت (۰/۲۵) در کاتالیست Pt_3Co می‌باشد. مقدارهای X_a و کسر اتمی کبالت در آلیاژ (x) در جدول ۲ آورده شده است.

اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی

مشخصه‌های الکتروشیمیایی الکترودهای تهیه شده به پنج روش ارزیابی شدند: الف) اندازه‌گیری مساحت سطح فعال به وسیله ولتامتری چرخه‌ای (CV) ب) منحنی پلاریزاسیون برای واکنش احیای اکسیژن (ORR) ج) اندازه‌گیری‌های آمپرومتری د) طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با پتانسیو استات /گالوانو استات با تحلیلگر پاسخ فرکانس یکپارچه ه) پایداری.

فعالیت الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست‌ها

به منظور بررسی فعالیت الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست‌های تهیه شده آزمایش‌های ولتامتری چرخه‌ای با استفاده از دستگاه پتانسیو استات/گالوانو استات انجام گرفت. شکل ۱۰ ولتامتری چرخه‌ای حالت پایدار الکترودهای Pt/C، Pt/PAA/GNP و Pt-Co/PAA/GNP تهیه شده با استفاده از الکتروده کربن شیشه‌ای با لایه کاتالیست با میزان لودینگ یکسان پلاتین پوشیده شده با نفیون را نشان می‌دهد. برای اندازه‌گیری‌های ولتامتری چرخه‌ای الکتروده کاری در محلول سولفوریک اسید با غلظت ۰/۵ مولار اشباع شده با گاز نیتروژن با درجه خلوص ۹۹/۹۹۹۵ درصد با پتانسیل در بازه بین -۰/۲۴ و ۱/۲ ولت در برابر الکتروده استاندارد نقره/نیترات نقره (اشباع در محلول کلرید پتاسیم) فرو برده شد. سرعت رویش در ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه تنظیم شد. برای کاهش مقاومت اهمی محلول الکتروده مرجع تا جایی که امکان پذیر بود نزدیک الکتروده کاری قرار گرفت. پیش از آزمایش‌ها محلول نفیون به منظور گسترش ناحیه‌های

الکتروده Pt/C، Pt/PAA/GNP تایید شده است که بر کاهش فاصله بین اتمی پلاتین با جایگزینی اتم کوچک‌تر کبالت به درون شبکه پلاتین اشاره دارد (جدول ۲). علاوه بر آن هیچ پیک تفرق مشخصی دال بر حضور هر گونه فاز اکسید یا کبالت فلزی وجود ندارد. این امر شاید به دلیل میزان نسبتا پایین کبالت می‌باشد و یا این که هر گونه از ذره‌های کبالت موجود کاملا پخش شده و یا به صورت بی‌شکل می‌باشد و بنابراین نتوانسته است که تشخیص داده شود. در این شکل پیک‌های الکتروکاتالیست Pt-Co/PAA/GNP تهیه شده تیزتر از الکتروده Pt/PAA/GNP و Pt/C می‌باشند که بیانگر این است که اندازه ذره‌های آن بزرگ‌تر از پلاتین نگه داشته شده توسط Pt/PAA/GNP و نمونه تجاری می‌باشد. اندازه متوسط ذره‌های پلاتین از معادله دبای-شرر^۱ با استفاده از عرض کامل در نصف بیشینه^۲ بازتاب سطح ۱۱۱ محاسبه می‌شود [۸۳]. سطح ۱۱۱ به دلیل دارا بودن بیش‌ترین شدت برای آنالیز شرر انتخاب شد. این معادله می‌تواند به صورت زیر بیان شود [۸۳].

$$d = 0.9 \frac{\lambda}{B \cos \theta} \quad (3)$$

که در آن d قطر متوسط اندازه ذره‌ها به آنگستروم، λ طول موج اشعه ایکس (۱/۵۴۰۶ آنگستروم) برای CuK_{α} ، θ زاویه برگ و B عرض کامل در نصف بیشینه به رادیان می‌باشد. با فرض اعمال قانون وگارد^۳ بر الکتروده Pt-Co/PAA/GNP، درجه آلیاژ سازی و کسر اتمی کبالت در آلیاژ پلاتین-کبالت (x) بر طبق تغییر پارامتر شبکه بر روی محتوای کبالت از عبارت زیر محاسبه می‌شود:

$$X_a = \frac{a - a_0}{a_c - a_0} \quad (4)$$

$$x = X_a \times x_c \quad (5)$$

که در آن a_0 و a_c به ترتیب پارامتر شبکه پلاتین نگه داشته شده (۰/۳۹۰۷ نانومتر) و پارامتر شبکه با فرض این که همه کبالت آلیاژ

(۱) Debby-Scherrer equation

(۲) Vegard's law

(۳) full width at half maximum (fwhm)

نمود. عموماً مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست‌ها با کاهش اندازه ذره افزایش می‌یابد. با این حال، در این مورد، مساحت سطح فعال بالای الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست Pt/PAA/GNP را از آن جا که اندازه ذره Pt/C کوچک‌تر از الکتروکاتالیست ذکر شده است نمی‌توان به اثر اندازه ذره نسبت داد. تصور بر این است که هدایت الکترونیکی افزایش یافته مسئول افزایش مساحت سطح الکتروشیمیایی است. همچنین باور بر این است که تلفیق PAA به درون گرافن می‌تواند به میزان زیادی فعالیت الکتروشیمیایی را بهبود بخشد. بنابراین نتیجه گرفته می‌شود که مساحت سطح الکتروشیمیایی کاتالیست پلاتین بر روی اکسیدگرافن عامل‌دار شده با پلی دی آلیل آمین به پلیمر اتصال عرضی شده با گرافن که قادر به افزایش برخورد نانوذره‌ها به ماده نگه‌دارنده می‌باشد نسبت داده می‌شود. بر خلاف همه موارد گفته شده در بالا کاتالیست Pt/PAA/GNP تهیه شده در این مطالعه دارای مساحت سطح ویژه کوچکی طبق جدول ۳ که از اثر اندازه ذره ناشی می‌شود است. مقدار مساحت سطح کوچک الکتروکاتالیست Pt/PAA/GNP در مقایسه با الکتروکاتالیست Pt/C همچنین می‌تواند با نتیجه‌های پراش اشعه ایکس تفسیر شود. مشخصه تفرق اشعه ایکس اندازه ذره بزرگی را برای کاتالیست Pt/PAA/GNP نشان داد که آشکارا دال بر مساحت سطح ویژه پایینی طبق معادله ۵ می‌باشد که تایید می‌کند مساحت سطح ویژه بستگی به اندازه ذره دارد. مقایسه ولتامتری‌های چرخه‌ای الکتروکاتالیست Pt/PAA/GNP و Pt-Co/PAA/GNP در شکل ۱۰ نشان می‌دهد که ضخامت لایه دوگانه الکتروکاتالیست Pt-Co/PAA/GNP نسبت به الکتروکاتالیست Pt/PAA/GNP به واسطه افزودن کبالت پایین‌تر می‌باشد. همچنین پتانسیل شروع جذب اکسیژن آندی (تشکیل اکسید) بر روی پلاتین و پتانسیل پیک کاهش اکسید به میزان کمی به پتانسیل‌های مثبت‌تر با افزایش کبالت شیف‌ت پیدا کرده است. به‌عنوان نمونه پتانسیل شروع جذب اکسیژن آندی برای الکتروکاتالیست Pt-Co/PAA/GNP در حدود ۰/۹۵ ولت نسبت به ۰/۷۹ ولت برای Pt/PAA/GNP اتفاق می‌افتد. اختلاف در جذب سطحی اکسیژن و تشکیل اکسید الکتروکاتالیست Pt/PAA/GNP و Pt-Co/PAA/GNP به فلز واسطه کبالت نسبت داده شده و بیانگر این است که آلیاژ کردن از جذب شیمیایی OH بر روی سایت‌های پلاتین در پتانسیل‌های بالا با تغییر در اثرهای الکترونیکی جلوگیری می‌نماید. این موضوع ممکن است که برای جذب سطحی اکسیژن

واکنش مرز سه‌فازی^۱ بر روی الکتروکاتالیست‌ها آغشته شد. برای تعیین بار مربوط به ناحیه فعال پروفایل منحنی ولتامتری چرخه‌ای پس از چندین بار روبش الکتروکاتالیست تا حصول جواب ثابت ثبت شد. مساحت سطح الکتروشیمیایی پلاتین الکتروکاتالیست‌ها توسط بار جذب سطحی H_{upd} با فرض فاکتور تبدیل ۲۱۰ میکروکولن بر سانتی‌متر مربع برای پلاتین پلی‌بلورین محاسبه شد [۸۵].

$$S_{ESA} = \frac{Q_H}{[Pt] \times C} \quad (6)$$

که در معادله بالا S_{ESA} : مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی به (m^2/g_{Pt}) ; Q_H : مقدار متوسط تبادل بار در جذب و واجذب هیدروژن به cm^2 ; $[Pt]$: میزان بارگذاری پلاتین بر حسب mg/cm^2 و C : برابر 0.21 معادل بار الکترونیکی مورد نیاز برای جذب (اکسایش) تک لایه هیدروژن بر روی پلاتین می‌باشد.

با فرض کروی بودن ذره‌های پلاتین کروی مساحت سطح ویژه از معادله زیر محاسبه شد:

$$S_{CSA} = 6 \times 10^3 / d \times \rho \quad (7)$$

که در آن ρ دانسیته پلاتین (21.4 گرم بر سانتی‌متر مربع) و d قطر متوسط نانوذره‌های پلاتین به‌دست آمده از نتیجه‌های پراش اشعه ایکس (به نانومتر) می‌باشد.

میزان بهره‌وری کاتالیست بر طبق معادله زیر محاسبه شد:

$$\gamma_{Pt} = \frac{S_{ESA}}{S_{CSA}} \quad (8)$$

واحد بهره‌وری پلاتین، سانتی‌متر مربع بر سانتی‌متر مربع می‌باشد که دلالت بر مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی پلاتین بر مساحت هندسی آن دارد. جدول ۳ مقدارهای محاسبه شده S_{ESA} و S_{CSA} و γ_{Pt} الکتروکاتالیست‌های Pt/PAA/GNP، Pt-Co/PAA/GNP و Pt/C را نشان می‌دهد.

همان‌گونه که دیده می‌شود مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی با نانوذره‌های پلاتین نگهداری شده بر روی گرافن عامل‌دار شده با دی‌آلیل آمین افزایش یافته است که بیانگر افزایش فعالیت به‌دست آمده شده توسط نگهدارنده گرافنی عامل‌دار شده می‌باشد. برعکس مساحت سطح ویژه اساساً به واسطه افزایش اندازه ذره در Pt/PAA/GNP نسبت به Pt/C تجاری کاهش می‌یابد. با وجود این کاتالیست خیلی فعال Pt/PAA/GNP میزان عملکرد بهره‌وری خیلی بالایی (۳۵٪) از پلاتین/کربن برخلاف اندازه نسبتاً بزرگ خود حاصل

(۱) Triple phase

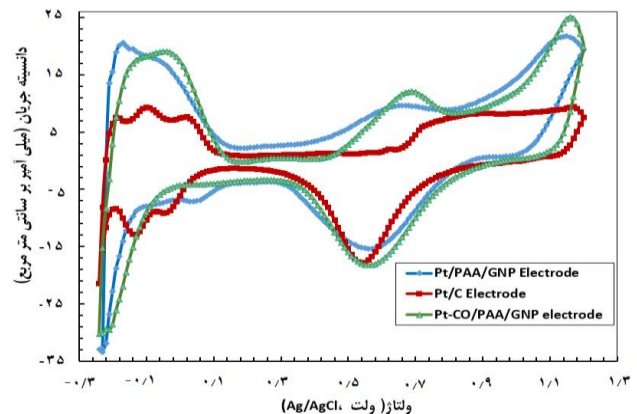
جدول ۳ - مساحت سطح الکتروشیمیایی، مساحت سطح ویژه و بازده بهره‌وری الکتروکاتالیست‌های Pt/C و Pt/PAA/GNP و Pt-Co/PAA/GNP در سولفوریک اسید نیم مولار اشباع شده با گاز نیتروژن

الکتروود	میزان بارگیری پلاتین ($\frac{mg}{cm^2}$)	مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی $S_{ESA} \frac{m^2Pt}{mgPt}$	مساحت سطح ویژه $S_{CSA} \frac{m^2Pt}{mgPt}$	میزان بهره‌وری $\gamma_{Pt}(\%)$
Pt/C	۱	۱۰/۰۹	۸۲/۴۶	۱۲
Pt/PAA/GNP	۱	۱۶/۲۱	۴۵/۴۴	۳۵
Pt-Co/PAA/GNP	۱	۱۵/۴۲	۲۴/۶۵	۶۲

نسبت به الکتروود Pt/C و Pt/PAA/GNP نشان می‌دهد. براساس اطلاعات کامل ما چنین بهره‌وری برای آلیاژ پلاتین-کبالت با در نظر گرفتن اندازه متوسط ذره‌ها یک مقدار عالی در مقایسه با نتیجه‌های گزارش شده می‌باشد این رفتار همچنین در پژوهش‌های پژوهشگران دیگری در سیستم‌های پلاتین-کبالت [۱۴] و پلاتین پالادیوم [۸۶] و غیره مشاهده شده است. مساحت سطح فعال کاهش یافته الکتروود Pt-Co/PAA/GNP با اندازه ذره‌های بالای تولید شده آن توسط آلیاژ سازی سازگار می‌باشد.

بررسی نتیجه‌های به‌دست آمده از روش ولتامتری با روبش خطی و الکتروود دیسک جرخان در الکتروکاتالیست آلیاژی با پایه کامپوزیت پلیمر پلی آیل آمین و گرافن سنتتیک واکنش احیای اکسیژن

کاهش اکسیژن در الکتروودهای Pt/C و Pt-Co/PAA/GNP، Pt/PAA/GNP (با مساحت سطح 0.196 سانتی‌متر مربع الکتروود کاری کربن شیشه‌ای) در محلول سولفوریک اسید نیم مولار مورد بررسی قرار گرفت. اندازه‌گیری‌های واکنش احیای اکسیژن در دمای 25 درجه سلسیوس در سامانه سل سه الکتروودی با جریان اکسیژن 150 میلی‌لیتر بر دقیقه صورت گرفت. فعالیت الکتروشیمیایی برای واکنش احیای اکسیژن الکتروودهای تهیه شده توسط آزمایش‌های ولتامتری با روبش خطی بررسی شد. پیش از انجام آزمایش‌های احیا محلول الکتروولیت توسط گاز اکسیژن با درجه خلوص 99.99% به مدت 30 دقیقه اشباع شد. روبش پتانسیل از $1/1$ ولت تا $0/1$ - ولت با سرعت اسکن 5 میلی‌ولت بر ثانیه صورت گرفت. نتیجه‌های آزمایش‌ها در شکل ۱۱ آورده شده است. در این شکل پتانسیل‌ها به مقیاس الکتروود هیدروژن بازگشت پذیر^۱ تبدیل (با اعمال مقدار 0.198) و گزارش شدند. همان‌گونه که از شکل ۱۱ مشاهده می‌شود پتانسیل شروع واکنش احیای اکسیژن برای هر دو الکتروود یکسان بوده و به تقریب برابر 800 میلی‌ولت می‌باشد. اما شیب نمودار پتانسیل-دانسیتیه جریان برای الکتروود Pt-Co/PAA/GNP



شکل ۱۰ - ولتامتری چرخه‌ای Pt/C، Pt-Co/PAA/GNP و Pt/PAA/GNP در سولفوریک اسید نیم مولار تحت جریان گاز نیتروژن

در پتانسیل‌های مازاد پایین دلخواه باشد و از این رو باعث بهبود سینتیک واکنش احیای اکسیژن می‌شود. نتیجه‌های همانندی توسط پژوهشگران دیگر در این مورد به‌دست آمده است. همچنین از منحنی ولتامتری چرخه‌ای Pt/C در شکل ۱۰ پیک‌های جذب و اجذب هیدروژن از سطح پلاتین بر روی الکتروود کاملاً به‌طور واضح دیده می‌شود که بیانگر حضور پلاتین پلی بلوری می‌باشد. با وجود این پیک‌های جذب و واجذب خیلی مشخصی بر روی الکتروود Pt-Co/PAA/GNP و Pt/PAA/GNP نسبت به Pt/C یافت نمی‌شود که نشان دهنده پخش بالای کاتالیست با ساختار سطح نامنظم می‌باشد. در شکل ۱۰ دانسیته جریان ناحیه رها سازی هیدروژن با افزایش کبالت کاهش می‌یابد که بیانگر تغییر در مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی با افزودن کبالت به درون کاتالیست می‌باشد. همان‌گونه که از جدول ۳ دیده می‌شود الکتروود دو فلزی Pt-Co/PAA/GNP دارای مساحت سطح پایین‌تری نسبت به الکتروود تک فلزی Pt/PAA/GNP دارد. این موضوع به‌دلیل این که سطح پلاتین با اتم‌های کبالت پوشیده می‌شود دور از انتظار نیست. با این حال الکتروود Pt-Co/PAA/GNP میزان بهره‌وری بالایی

(۱) Reversible hydrogen electrode (RHE) scale

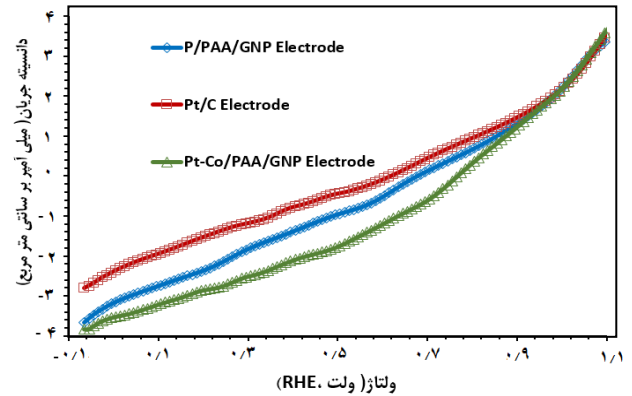
تعیین پارامترهای سنتیکی و دانسیته جریان مبادله

دانسیته جریان مبادله یک پارامتر سنتیکی می‌باشد که بستگی به واکنش و سطح الکتروکاتالیست که واکنش الکتروشیمیایی در آن اتفاق می‌افتد دارد. بر طبق معادله تافل پتانسیل مازاد به‌طور خطی وابسته به لگاریتم دانسیته جریان می‌باشد. و دانسیته جریان مبادله از عرض از مبدا در محور دانسیته جریان به‌دست می‌آید و شیب خط شیب تافل نامیده می‌شود. هر چه شیب تافل بیش‌تر باشد سینتیک واکنش الکتروکاتالیست کندتر می‌شود. اندازه دانسیته جریان مبادله میزان سهولت واکنش شیمیایی که در سطح الکتروکاتالیست اتفاق می‌افتد را تعیین می‌نماید. دانسیته جریان مبادله کوچک به معنای این است که پتانسیل مازاد بالایی برای رسیدن به جریان بالا لازم می‌باشد در حالیکه دانسیته جریان مبادله زیاد نشان می‌دهد که تنها پتانسیل مازاد کوچکی برای تولید جریان زیادی مورد نیاز هست.

پارامترهای سنتیکی واکنش احیای اکسیژن با استفاده از فرمول تافل استخراج شده‌اند. در سال ۱۹۰۵ میلادی بر اساس مشاهدات تجربی تافل معادله زیر را بین پتانسیل مازاد و دانسیته جریان پیشنهاد کرد [۹۲]:

$$\eta = \frac{2.3RT}{n\alpha F} \log \frac{i}{i_0} \quad (9)$$

که در آن $\eta = (E - E^0)$ اختلاف بین پتانسیل اعمال شده و پتانسیل نرنست می‌باشد، R ثابت گازها، T دمای مطلق، n تعداد الکترون‌های مبادله شده، α ضریب تقارن، F ثابت فارادی، i و i_0 به ترتیب دانسیته جریان و دانسیته جریان مبادله می‌باشند. سینتیک الکتروکاتالیست همچنین توسط نمودارهای تافل برای الکتروکاتالیست‌های Pt/PAA/GNP، Pt/C و Pt-Co/PAA/GNP به‌دست آمده از $\log(-i)$ نسبت به پتانسیل مازاد در نمودار ۱۲ بررسی شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود جریان سنتیکی در الکتروکاتالیست Pt-Co/PAA/GNP بالاتر از الکتروکاتالیست‌های Pt/PAA/GNP و Pt/C می‌باشد که به معنای این است که انتقال بار در الکتروکاتالیست Pt-Co/PAA/GNP سریع‌تر می‌باشد. برای هر الکتروکاتالیست سنتیکی نسبت به میزان لودینگ فلز و مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی به ترتیب برای دستیابی فعالیت‌های ویژه و جرمی نرمالیزه شده است. جریان پیک فعالیت ویژه و جرمی بر میلی‌آمپر بر میلی‌گرم پلاتین و ۱/۷۰۷۸ میلی‌آمپر بر میلی‌گرم پلاتین برای Pt-Co/PAA/GNP در مقابل ۱۵/۲۹۲۳ میلی‌آمپر بر میلی‌گرم پلاتین و ۰/۹۰۹۳ میلی‌آمپر بر میلی‌گرم پلاتین برای الکتروکاتالیست Pt/C به‌دست آمد (این مقادیر برای الکتروکاتالیست Pt/PAA/GNP به ترتیب برابر ۲۲/۲۹۳۳ میلی‌آمپر بر میلی‌گرم پلاتین

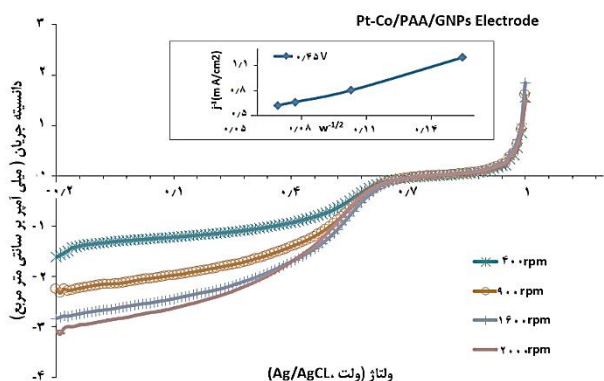


شکل ۱۱ - نمودار ولتامتری با روبش خطی برای الکتروکاتالیست‌های Pt/C، Pt-Co/PAA/GNP و Pt/PAA/GNP

کمی بزرگ‌تر از الکتروکاتالیست‌های Pt/PAA/GNP و Pt/C می‌باشد که نشان می‌دهد که واکنش کاهش اکسیژن بر روی سطح الکتروکاتالیست Pt-Co/PAA/GNP آسان‌تر صورت می‌گیرد و بر طبق آن فعالیت واکنش کاهش اکسیژن الکتروکاتالیست Pt-Co/PAA/GNP بالاتر می‌باشد. علاوه بر آن در هر جریان احیای پتانسیل احیای مربوطه در الکتروکاتالیست Pt-Co/PAA/GNP قطعا از الکتروکاتالیست‌های Pt/PAA/GNP و Pt/C پایین‌تر می‌باشد که نشانگر عملکرد کاتالیستی بالای الکتروکاتالیست Pt-Co/PAA/GNP برای واکنش احیای اکسیژن می‌باشد. از لحاظ پتانسیل مازاد در دانسیته جریان ۶/۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع پتانسیل مازاد بر روی الکتروکاتالیست Pt-Co/PAA/GNP به ترتیب ۴۵ میلی‌ولت و ۶۰ میلی‌ولت کم‌تر از الکتروکاتالیست‌های Pt/PAA/GNP و Pt/C است. این نتیجه‌ها با داده‌های ارائه شده در مراجع [۸۷-۸۹] در آزمایش‌های ولتامتری خطی برای کاتالیست پلاتین-کبالت بسیار سازگار می‌باشد. تشابه‌های خیلی زیادی در یافته‌های ما با داده‌های ارائه شده در مطالعه‌های ذکر شده در بالا وجود دارد که هیچ‌کدام از آن‌ها در نمودارهای روبش خطی برای اندازه‌گیری‌های واکنش احیای اکسیژن منطقه محدودیت انتقال جرم را تا پتانسیل‌های صفر ولت نشان نمی‌دهند. بهبود فعالیت مشاهده شده در واکنش احیای اکسیژن برای آلیاژ پلاتین-کبالت به هر دو مورد تفاوت تغییرهای ساختاری ایجاد شده توسط آلیاژ به‌صورت عامل‌های الکترونیکی (افزایش والانس پیوند پلاتین) و هندسی (کاهش پیوند پلاتین-پلاتین) نسبت داده می‌شود [۹۱،۹۰]. همچنین باور بر این است که کامپوزیت پلیمر پلی‌آلیل آمین و نانوصفحه‌های گرافن مواد نگره‌دارنده امیدوارکننده‌ای برای اصلاح ویژگی‌های کاتالیستی نانوذره‌ها برای کاتالیست‌های پیل سوختی می‌باشند.

جدول ۴ - پارامترهای سینتیکی الکترودهای Pt/C، Pt/PAA/GNP و Pt-Co/PAA/GNP در محلول سولفوریک اسید نیم مولار اشباع شده با اکسیژن و فعالیت احیای اکسیژن برای الکترودها

الکتروده	شیب تافل $b(mV/dec)$	جریان مبادله $(A/cm^2 \times 0.001)$	فعالیت جرم در ۰/۹ ولت $(mA/mgPt)$	فعالیت ویژه در ۰/۹ ولت $(mA/mgPt)$
Pt/C	۳۱۷	۰/۴۱۳	۰/۱۷	۲/۸۸
Pt/PAA/GNP	۱۸۹	۱/۳۲	۰/۲۰	۳/۳۵
Pt-Co/PAA/GNP	۱۴۳	۴/۶۰	۰/۲۳	۳/۵۷



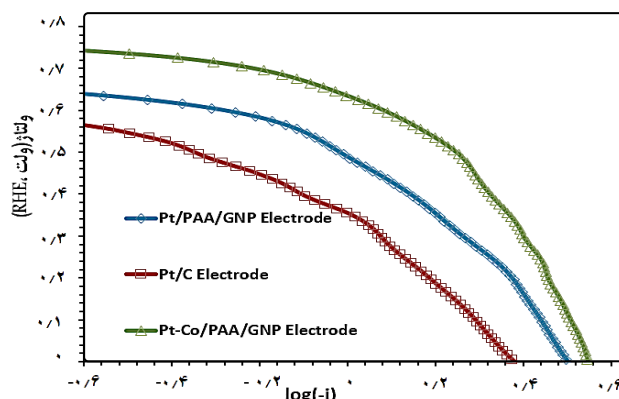
شکل ۱۳ - دانسیته جریان دیسک چرخان به دست آمده در واکنش احیای اکسیژن در جاروب کاتدی الکتروده Pt-Co/PAA/GNP

با مقدارهای $D_{O_2} = 1.9 \times 10^{-5}$ سانتی متر مربع بر ثانیه، $\nu = 9.87 \times 10^{-3}$ سانتی متر مربع بر ثانیه و $C_{O_2} = 1.6 \times 10^{-6}$ مول بر سانتی متر مکعب به ترتیب برای ضریب نفوذ، گرانیوی سینتیکی و غلظت اکسیژن حل شده در محلول یک مولار $HClO_4$ می باشد و F ثابت فارادی می باشد [۱۲]. در این آزمایش تعداد الکترون های مبادله شده محاسبه شده طبق فرمول بالا $3/83$ (به تقریب ۴) می باشد. این مقدار با بیش تر گزارش های [۹۴-۹۶] سازگار می باشد. در نتیجه واکنش کاهش اکسیژن مسیر چهار الکترونی را بر روی سطح پلاتین در الکتروده Pt-Co/PAA/GNP دنبال می کند. که همان گونه که پیش تر گفته شد یک مسیر مناسب در واکنش احیای اکسیژن می باشد.

آنالیز گرونو آمپرومتری

گرونو آمپرومتری یک روش الکتروشیمیایی هست که برای تعیین ضریب نفوذ گونه های فعال الکتروشیمی در سطح الکتروده به کار می رود. این روش برای ارزیابی کمی قابلیت نفوذ الکترودهای Pt/C، Pt/PAA/GNP و Pt-Co/PAA/GNP بر طبق معادله کاترل استفاده می شود [۹۷].

$$i = nFA \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} C^* \quad (12)$$



شکل ۱۲ - نمودار تافل به دست آمده از دانسیته جریان سینتیکی در جاروب کاتدی برای الکترودهای Pt/PAA/GNP، Pt/C و Pt-Co/PAA/GNP

و $1/3752$ میلی آمپر بر میلی گرم پلاتین می باشد. فعالیت ویژه و جرمی همچنین در ۰/۹ ولت در مقابل RHE در دمای اتاق گزارش شد (جدول ۴).

ارزیابی عملکرد کاتالیستی با استفاده از روش الکتروده دیسک چرخان به منظور بررسی بیش تر رفتار هیدرودینامیکی کاتالیست Pt-Co/PAA/GNP بر روی واکنش احیای اکسیژن آزمایش های الکتروده دیسک چرخان در سرعت های چرخش گوناگون صورت گرفت و نتیجه ها در شکل ۱۳ ارائه شده است. این شکل اندازه گیری های واکنش احیای اکسیژن در محلول یک مولار $HClO_4$ را نشان می دهد. جریان واکنش احیای اکسیژن به وسیله معادله کوچی-لویچ بیان می شوند [۹۳].

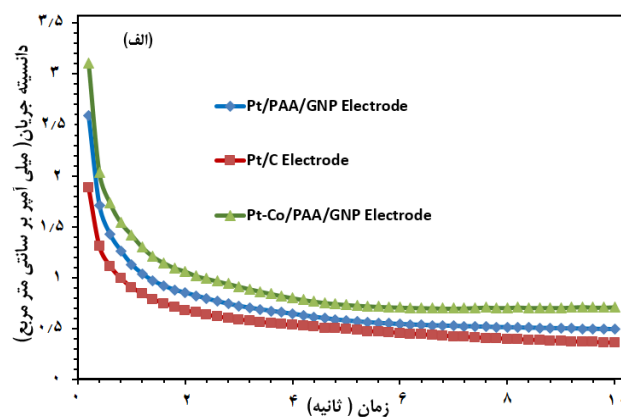
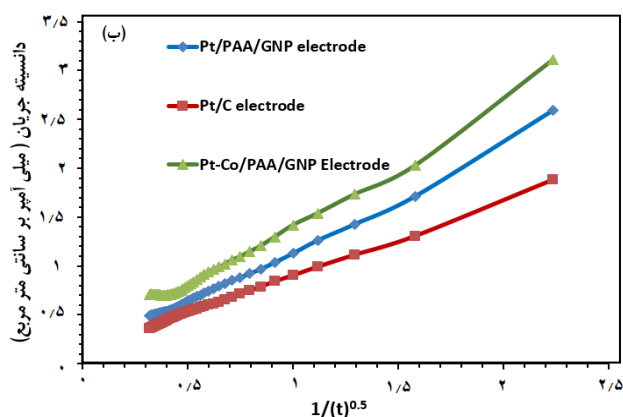
$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (10)$$

$$B = 0.62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}C_{O_2} \quad (11)$$

نمودارهای کوچی-لویچ محاسبه شده در منطقه جریان محدود شده نفوذی برای کاتالیست Pt-Co/PAA/GNP در الحاقی شکل ۱۲ نشان داده شده است. محاسبه ها با استفاده از معادله (۱۰)

جدول ۵ - پارامترهای کاترل الکترودهای Pt/C، Pt/PAA/GNP و Pt-Co/PAA/GNP در محلول سولفوریک اسید نیم مولار اشباع شده با اکسیژن

الکتروده	$b(As^{1/2}) \times 10^{-1}$ شیب کاترل	$(cm^2/s) \times 10^{-1}$ ضریب نفوذ
Pt/C	۰/۵۳۳	۱/۳۲۲
Pt/PAA/GNP	۰/۹۸	۴/۱۲۳
Pt-Co/PAA/GNP	۱/۱	۵/۱۹۸



شکل ۱۴ - الف) منحنی کروئوآمپرومتری الکترودهای Pt/C، Pt/PAA/GNP و Pt-Co/PAA/GNP در محلول سولفوریک اسید نیم مولار اشباع شده با اکسیژن در ولتاژ ۰/۶ ولت و ب) منحنی کاترل مربوطه

الکترودها است مورد بررسی قرار گرفتند. در این اندازه‌گیری‌ها الکترودها در معرض محلول سولفوریک اسید نیم مولار با جریان اکسیژن در ۲۵ درجه سلسیوس قرار گرفت. سیگنال سینوسی متناوب ۵ میلی‌ولت بر روی ولتاژ مستقیم قرار گرفته شد. طیف امپدانس با جاروب فرکانس‌های در بازه ۱ میلی‌هرتز تا ۱۰۰ کیلوهرتز با ۵۵ نقطه بر دهه جمع‌آوری شد. نمودارهای ناپیکویست مربوطه در شکل ۱۵ نشان داده شده‌اند. همان‌گونه که دیده می‌شود یک کمان دایره‌ای در منطقه فرکانس بالا که قطر آن در ارتباط با مقاومت انتقال بار نشان‌دهنده فعالیت کاتالستی برای واکنش احیای اکسیژن می‌باشد. در این نمودار عرض از مبدا واقعی در فرکانس بالا مستقل از الکترودها بوده و منطبق بر مقاومت محلول الکترولیت می‌باشد. همچنین در این نمودار در مقایسه با طیف امپدانس الکتروده Pt/C و Pt/PAA/GNP قطر کمان دایره‌ای در الکتروده Pt-Co/PAA/GNP خیلی کوچک‌تر هست. به عبارت دیگر مقاومت انتقال بار در الکتروده Pt-Co/PAA/GNP کم‌تر از الکتروده از Pt/C و Pt/PAA/GNP بوده و نشانگر فعالیت بالا برای واکنش احیای اکسیژن می‌باشد. این نتیجه در توافق کامل با نتیجه‌های اندازه‌گیری‌های سینتیکی در قسمت پیش بوده و تایید کننده صحت آن‌ها می‌باشد. شیب خط خیلی کوچک ۴۵ درجه در ناحیه فرکانس پایین

که در آن i جریان محدود شونده (میلی‌آمپر)، n تعداد الکترون‌های درگیر در واکنش کلی احیای اکسیژن، F بار کولمبی، A مساحت سطح الکتروده (سانتی‌متر مربع)، D ضریب نفوذ (سانتی‌متر مربع بر ثانیه)، t زمان (ثانیه) و C^* غلظت مواد واکنش‌دهنده در سولفوریک اسید نیم مولار (۱/۱۳ میلی مولار) می‌باشد [۹۸].

در مطالعه حاضر منحنی کروئو آمپرومتری (شکل ۱۴) با نگاه داشتن پتانسیل الکتروده در ۰/۶ ولت به مدت ۱۰ ثانیه با جریان اکسیژن به پشت الکتروده پس از نگاه داشتن پتانسیل الکترودها در ولتاژ ۱/۲ ولت به مدت ۶۰ ثانیه به دست آمد. این کار به منظور اندازه‌گیری نفوذ خالص اکسیژن در سطح الکتروده پس از حذف اکسیژن از سطح آن در پتانسیل‌های نسبتاً بالا در مرحله اول انجام گرفت. نتیجه‌ها تاییدکننده شیب کاترل و ضریب نفوذ بالا برای الکتروده Pt-Co/PAA/GNP بر طبق داده‌های ارائه شده در جدول ۵ می‌باشد.

مطالعه‌های اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی الکترودها^۱

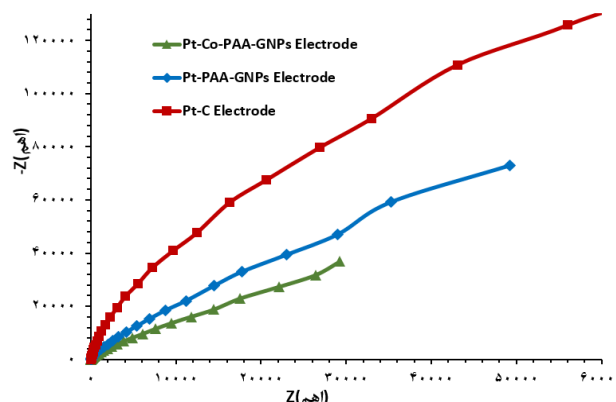
در تکمیل مطالعه‌های الکتروشیمیایی ویژگی‌های مقاومتی الکتروده به وسیله اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی که یک ابزار کارآمد برای بررسی مقاومت‌های ذاتی و انتقال بار الکترودها و یک روش قدرتمند برای مطالعه فرایندهای فصل مشترک

(۱) Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

کبالت-پلی آلایل آمین-گرافن توسط روش سنتز پلی ال به کمک امواج مایکروویو تهیه شد و ویژگی‌های فیزیکی و الکتروشیمیایی آن به روش‌های طیف پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف فروسرخ و مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی، فناوری پتانسیل روبشی خطی و الکتروکودیسک چرخان، امپدانس الکتروشیمیایی و غیره آنالیز شد که بر اساس آن الکتروکود پلاتین-کبالت-پلی آلایل-آمین-گرافن با ویژگی‌های یگانه مشاهده شد که از آن جمله می‌توان به پخش خوب نانوذرها روی ماده نگهدارنده، مساحت سطح فعال الکتروکاتالیستی بالا (افزایش از مقدار $10/09$ برای Pt/C به $15/42$ متر مربع پلاتین بر میلی گرم پلاتین برای Pt-Co/PAA/GNP)، دانسیته جریان مبادله (افزایش از مقدار $0/43$ برای Pt/C به $4/60$ میلی آمپر بر دانسیته جریان برای Pt-Co/PAA/GNP)، فعالیت ویژه و فعالیت جرمی بالا (افزایش از مقدار $0/17$ برای Pt/C به $0/33$ میلی آمپر بر میلی گرم پلاتین برای Pt-Co/PAA/GNP در ولتاژ $0/9$ ولت) در واکنش احیای اکسیژن و ضریب نفوذ بیش تر اکسیژن (افزایش از مقدار $0/001 \times 1/322$ سانتی متر مربع بر ثانیه برای Pt/C به $0/001 \times 5/198$ سانتی متر مربع بر ثانیه برای Pt-Co/PAA/GNP) بر روی سطح الکتروکود و پایداری بیش تر در مقایسه با پلاتین-پلی آلایل آمین-گرافن اشاره کرد. همچنین همان گونه که از نمودار امپدانس الکتروشیمیایی دیده می‌شود مقاومت انتقال بار الکتروکود سامانه کامپوزیتی پلاتین-کبالت-پلی آلایل آمین-گرافن نسبت به الکتروکود پلاتین-پلی آلایل آمین-گرافن کوچک تر می‌باشد که بیانگر افزایش سینتیک واکنش بر روی الکتروکود پلاتین-کبالت-پلی آلایل آمین-گرافن می‌باشد. این یافته‌ها دلالت بر این امر دارند که سامانه کامپوزیتی پلاتین-کبالت-پلی آلایل آمین-گرافن می‌تواند یک کاتالیست امیدوارکننده برتر برای کاربرد در بخش کاند با عملکرد بالا در پیل سوختی پلیمری تلقی شود. علاوه بر آن کاتالیست تهیه شده در این کار فعالیت الکتروکاتالیستی قابل مقایسه‌ای نسبت به نمونه تجاری نشان داد که در کل به تغییرهای ساختاری ایجاد شده توسط آلیاژ نمودن، مساحت سطح ویژه بالای نانوصفحه‌های گرافن و همچنین مقدارهای بالای لایه ظرفیت و هدایت الکتریکی عامل پلی آلایل آمین نسبت داده می‌شود.

قدردانی

بدین وسیله از آزمایشگاه پژوهشی پیل سوختی و هیدروژن گروه مهندسی شیمی دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه ارومیه به دلیل در اختیار گذاشتن دستگاه‌های مورد نیاز قدردانی می‌شود.



شکل ۱۵ - طیف امپدانس نایکویست الکتروکاتالیست‌های Pt/C، Pt-Co/PAA/GNP و Pt/PAA/GNP در محلول سولفوریک اسید نیم مولار

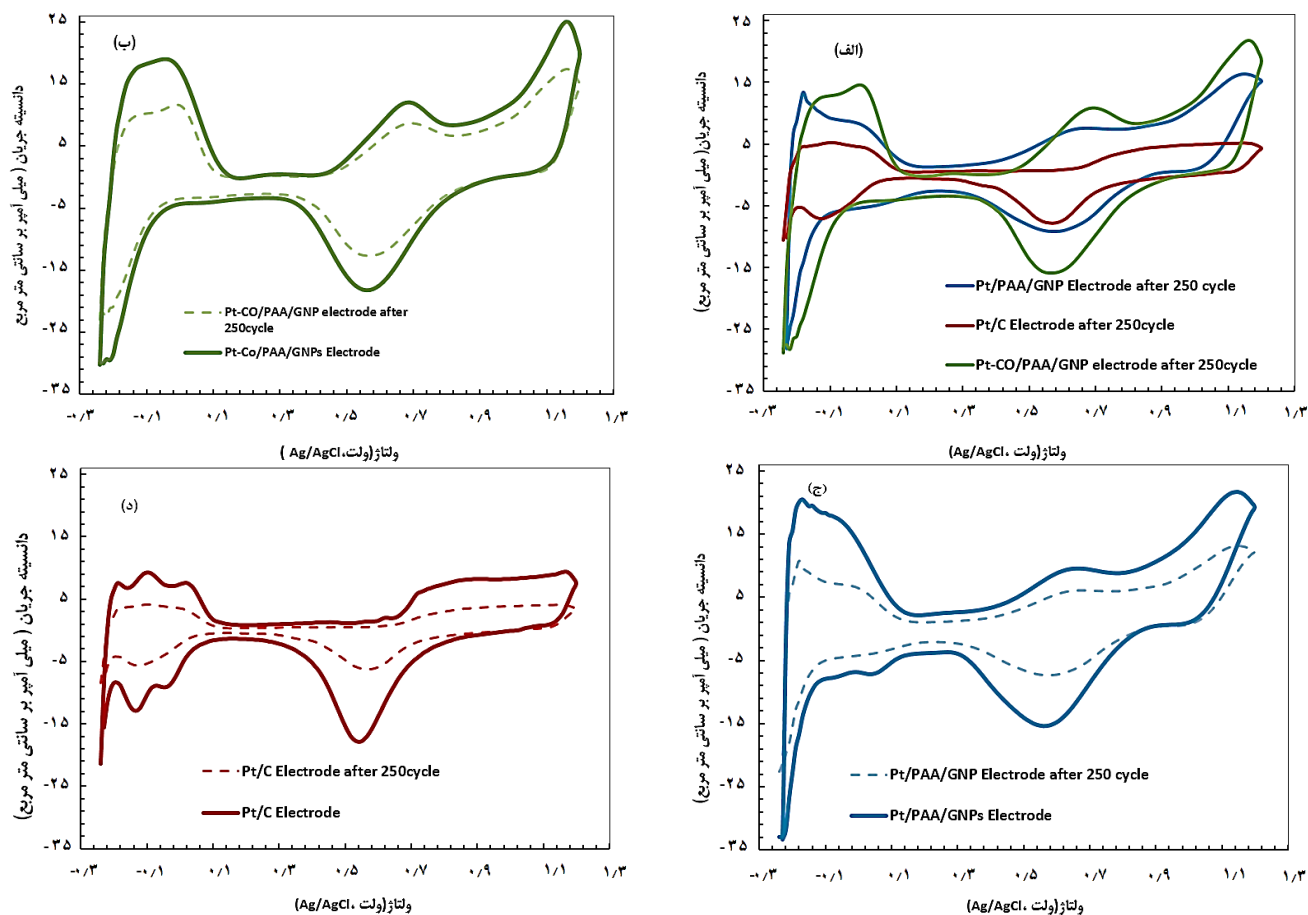
در منحنی‌های مربوط به نفوذ نامحدود امپدانس وارپورگ به واسطه شبه ظرفیت فارادی فیلم کامپوزیت پلی آلایل آمین با گرافن می‌باشد.

پایداری

پایداری الکتروکودها با استفاده از منحنی ولتامتری چرخه‌ای در سولفوریک اسید نیم مولار اشباع شده با گاز نیتروژن به دست آمد. جاروب پتانسیل از بازه $0/24$ - تا $1/2$ ولت در مقابل الکتروکود مرجع نقره/کلرید نقره با سرعت رویش 50 میلی‌ولت بر ثانیه در نظر گرفته شد. شکل ۱۶ بخش‌های الف، ب، ج و د منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای پس از رویش پتانسیل مداوم برای الکتروکودهای Pt/C، Pt-Co/PAA/GNP و Pt/PAA/GNP را نشان می‌دهد. همان گونه که دیده می‌شود تلفات مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی بر روی هر سه کاتالیست تحت رویش پتانسیل به واسطه انحلال و یا توده‌ای شدن پلاتین ظاهر می‌شود. مقدارهای مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی الکتروکود Pt-Co/PAA/GNP از 100% ($15/42$ متر مربع بر گرم) به $34/71\%$ ($10/06$ متر مربع بر گرم) پس از 250 سیکل تخریبی کاهش می‌یابد در حالی که برای الکتروکود Pt/PAA/GNP و Pt/C از میزان 100% (متناسب با $16/21$ و $10/09$ متر مربع بر گرم) به ترتیب به حدود $42/13\%$ و $61/03\%$ (متناسب با $9/38$ و $3/93$ متر مربع بر گرم) کاهش می‌یابد. این نتیجه‌ها آشکارا نشان می‌دهد که الکتروکود Pt-Co/PAA/GNP از لحاظ الکتروشیمیایی خیلی پایدارتر از الکتروکودهای Pt/PAA/GNP و Pt/C می‌باشد.

نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر، الکتروکاتالیست سامانه کامپوزیتی پلاتین -



شکل ۱۶ - نمودارهای پایداری (الف، ب، ج و د) الکترودهای Pt/PAA/GNP، Pt/C و Pt-Co/PAA/GNP در سولفوریک اسید نیم مولار تحت جریان گاز نیتروژن

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۰/۰۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۲/۲۲

مراجع

- [1] Kaur G., "Pem Fuel Cells: Fundamentals, Advanced Technologies, and Practical Application", Elsevier, Canada, (2021).
- [2] Barbir F., "Pem Fuel Cells: Theory and Practice", Academic press, UK, (2013).
- [3] Qi Z., Lefebvre M.C., Pickup P.G., Electron and Proton Transport in Gas Diffusion Electrodes Containing Electronically Conductive Proton-Exchange Polymers, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **459**(1): 9-14 (1998).
- [4] Wang C., Spendelow J.S., Recent Developments in Pt-Co Catalysts for Proton-Exchange Membrane Fuel Cells, *Current Opinion in Electrochemistry*, **28**: 100715 (2021).
- [5] Cheng X., Wang Y., Lu Y., Zheng L., Sun S., Li H., Chen G., Zhang J., Single-Atom Alloy with Pt-Co Dual Sites as an Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction, *Applied Catalysis B: Environmental*, **306**: 121112 (2022).

- [6] Lee J.D., Jishkariani D., Zhao Y., Najmr S., Rosen D., Kikkawa J.M., Stach E.A., Murray C.B., Tuning the Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction Activity of Pt-Co Nanocrystals by Cobalt Concentration with Atomic-Scale Understanding, *ACS applied materials & interfaces*, **11(30)**: 26789-26797 (2019).
- [۷] خردمندی نیا ش.، خندان ن.، ایکانی م.ح.، سنتز کاتالیست‌های دوفلزی قلع-کبالت و بررسی مقاومت آن‌ها در برابر آلودگی کربن مونوکسید، به منظور استفاده در لایه آندی پیل سوختی PEM، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۷(۱)**: ۹۱ تا ۱۰۳ (۱۳۹۷).
- [۸] افضل‌د.، فتاحی راد ف.، بررسی عملکرد نانوکاتالیست‌های دوفلزی برای بهبود فرایند اکسایش اتیلن گلیکول و گلیسرول در پیل سوختی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۹(۳)**: ۹۳ تا ۱۰۰ (۱۳۹۹).
- [۹] قنبرلو ح.، روشن ضمیر س.، پرنیان م.ج.، مقایسه فعالیت کاتالیست‌های دو فلزی Fe-Co/Ng و Fe-Co/Mwcnt برای واکنش احیای اکسیژن در کاتد پیل‌های سوختی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۶(۲)**: ۱۵۱ تا ۱۶۲ (۱۳۹۶).
- [10] Zhang J., "Pem Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications", Springer Science & Business Media, (2008).
- [11] Hoogers G., "Catalysts for the Proton Exchange Membrane Fuel Cell", CRC Press: Boca Raton, FL, (2003).
- [12] He Q., Mukerjee S., Electrocatalysis of Oxygen Reduction on Carbon-Supported Ptco Catalysts Prepared by Water-in-Oil Micro-Emulsion, *Electrochimica Acta*, **55(5)**: 1709-1719 (2010).
- [13] Qian Y., Wen W., Adcock P.A., Jiang Z., Hakim N., Saha M.S., Mukerjee S., PtM/C Catalyst Prepared Using Reverse Micelle Method for Oxygen Reduction Reaction in Pem Fuel Cells, *The Journal of Physical Chemistry C*, **112(4)**: 1146-1157 (2008).
- [14] Huang Q., Yang H., Tang Y., Lu T., Akins D.L., Carbon-Supported Pt-Co Alloy Nanoparticles for Oxygen Reduction Reaction, *Electrochemistry Communications*, **8(8)**: 1220-1224 (2006).
- [15] Oezaslan M., Strasser P., Activity of Dealloyed PtCo₃ and PtCu₃ Nanoparticle Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, *Journal of Power Sources*, **196(12)**: 5240-5249 (2011).
- [16] Koh S., Yu C., Mani P., Srivastava R., Strasser P., Activity of Ordered and Disordered Pt-Co Alloy Phases for the Electroreduction of Oxygen in Catalysts with Multiple Coexisting Phases, *Journal of Power Sources*, **172(1)**: 50-56 (2007).
- [17] Schulenburg H., Durst J., Müller E., Wokaun A., Scherer G., Real Surface Area Measurements of Pt₃Co/C Catalysts, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **642(1)**: 52-60 (2010).
- [18] Paulus U., Wokaun A., Scherer G., Schmidt T., Stamenkovic V., Markovic N.M., Ross P., Oxygen Reduction on High Surface Area Pt-Based Alloy Catalysts in Comparison to Well Defined Smooth Bulk Alloy Electrodes, *Electrochimica Acta*, **47(22)**: 3787-3798 (2002).

- [19] Li X., Liu Y., Zhu J., Tsiakaras P., Shen P.K., [Enhanced Oxygen Reduction and Methanol Oxidation Reaction over Self-Assembled Pt-M \(M= Co, Ni\) Nanoflowers](#), *Journal of colloid and interface science*, **607**: 1411-1423 (2022).
- [20] Liu Z., Yin Y., Yang D., Zhang C., Ming P., Li B., Yang S., [Efficient Synthesis of Pt-Co Nanowires as Cathode Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells](#), *RSC Advances*, **10(11)**: 6287-6296 (2020).
- [21] Hu B., Yuan J., Zhang J., Shu Q., Guan D., Yang G., Zhou W., Shao Z., [High Activity and Durability of a Pt-Cu-Co Ternary Alloy Electrocatalyst and Its Large-Scale Preparation for Practical Proton Exchange Membrane Fuel Cells](#), *Composites Part B: Engineering*, **222**: 109082 (2021).
- [22] Mo R., Zhang X., Chen Z., Huang S., Li Y., Liang L., Tian Z.Q., Shen P.K., [Highly Efficient Ptco Nanoparticles on Co-N-C Nanorods with Hierarchical Pore Structure for Oxygen Reduction Reaction](#), *International journal of hydrogen energy*, **46(29)**: 15991-16002 (2021).
- [23] Koh S., Toney M.F., Strasser P., [Activity-Stability Relationships of Ordered and Disordered Alloy Phases of Pt₃Co Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction \(ORR\)](#), *Electrochimica Acta*, **52(8)**: 2765-2774 (2007).
- [24] Maillard F., Dubau L., Durst J., Chatenet M., André J., Rossinot E., [Durability of Pt₃Co/C Nanoparticles in a Proton-Exchange Membrane Fuel Cell: Direct Evidence of Bulk Co Segregation to the Surface](#), *Electrochemistry Communications*, **12(9)**: 1161-1164 (2010).
- [25] Neyerlin K., Srivastava R., Yu C., Strasser P., [Electrochemical Activity and Stability of Dealloyed Pt-Cu and Pt-Cu-Co Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction \(ORR\)](#), *Journal of Power Sources*, **186(2)**: 261-267 (2009).
- [26] Hu B., Deng X., Zhou L., Dai J., Yang G., Tan W., Zhou W., Shao Z., [Facile Synthesis of Synergistic Pt/\(Co-N\)@C Composites as Alternative Oxygen-Reduction Electrode of Pemfcs with Attractive Activity and Durability](#), *Composites Part B: Engineering*, **193**: 108012 (2020).
- [27] Li M., Zhao Z., Xia Z., Yang Y., Luo M., Huang Y., Sun Y., Chao Y., Yang W., Yang W., [Lavender-Like Ga-Doped Pt₃Co Nanowires for Highly Stable and Active Electrocatalysis](#), *ACS Catalysis*, **10(5)**: 3018-3026 (2020).
- [28] Ramaswamy N., Kumaraguru S., Gu W., Kukreja R.S., Yu K., Groom D., Ferreira P., [High-Current Density Durability of Pt/C and PtCo/C Catalysts at Similar Particle Sizes in Pemfcs](#), *Journal of the Electrochemical Society*, **168(2)**: 024519 (2021).
- [29] Wang F., Zhang Q., Rui Z., Li J., Liu J., [High-Loading Pt-Co/C Catalyst with Enhanced Durability toward the Oxygen Reduction Reaction through Surface Au Modification](#), *ACS applied materials & interfaces*, **12(27)**: 30381-30389 (2020).
- [30] Cui Y., Wu Y., Wang Z., Yao X., Wei Y., Kang Y., Du H., Li J., Gan L., [Mitigating Metal Dissolution and Redeposition of Pt-Co Catalysts in Pem Fuel Cells: Impacts of Structural Ordering and Particle Size](#), *Journal of the Electrochemical Society*, **167(6)**: 064520 (2020).

- [31] Britto P.J., Santhanam K.S., Rubio A., Alonso J.A., Ajayan P.M., [Improved Charge Transfer at Carbon Nanotube Electrodes](#), *Advanced Materials*, **11(2)**: 154-157 (1999).
- [32] Ji Z., Chen J., Pérez-Page M., Guo Z., Zhao Z., Cai R., Rigby M.T., Haigh S.J., Holmes S.M., [Doped Graphene/Carbon Black Hybrid Catalyst Giving Enhanced Oxygen Reduction Reaction Activity with High Resistance to Corrosion in Proton Exchange Membrane Fuel Cells](#), *Journal of Energy Chemistry*, **68**: 143-153 (2022).
- [33] Boyaci San F.G., Dursun S., Yazici M.S., [PtCo on Continuous-Phase Graphene as Pem Fuel Cell Catalyst](#), *International Journal of Energy Research*, **45(2)**: 1673-1684 (2021).
- [34] Li D., Müller M.B., Gilje S., Kaner R.B., Wallace G.G., [Processable Aqueous Dispersions of Graphene Nanosheets](#), *Nature nanotechnology*, **3(2)**: 101 (2008).
- [35] Park S., An J., Piner R.D., Jung I., Yang D., Velamakanni A., Nguyen S.T., Ruoff R.S., [Aqueous Suspension and Characterization of Chemically Modified Graphene Sheets](#), *Chemistry of materials*, **20(21)**: 6592-6594 (2008).
- [36] Fan X., Peng W., Li Y., Li X., Wang S., Zhang G., Zhang F., [Deoxygenation of Exfoliated Graphite Oxide under Alkaline Conditions: A Green Route to Graphene Preparation](#), *Advanced Materials*, **20(23)**: 4490-4493 (2008).
- [37] Lee K.R., Lee K.U., Lee J.W., Ahn B.T., Woo S.I., [Electrochemical Oxygen Reduction on Nitrogen Doped Graphene Sheets in Acid Media](#), *Electrochemistry Communications*, **12(8)**: 1052-1055 (2010).
- [38] Li Y., Wang J., Li X., Geng D., Banis M.N., Li R., Sun X., [Nitrogen-Doped Graphene Nanosheets as Cathode Materials with Excellent Electrocatalytic Activity for High Capacity Lithium-Oxygen Batteries](#), *Electrochemistry Communications*, **18**: 12-15 (2012).
- [39] Qu L., Liu Y., Baek J.-B., Dai L., [Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells](#), *ACS nano*, **4(3)**: 1321-1326 (2010).
- [40] Long D., Li W., Ling L., Miyawaki J., Mochida I., Yoon S.-H., [Preparation of Nitrogen-Doped Graphene Sheets by a Combined Chemical and Hydrothermal Reduction of Graphene Oxide](#), *Langmuir*, **26(20)**: 16096-16102 (2010).
- [41] Shao Y., Zhang S., Wang C., Nie Z., Liu J., Wang Y., Lin Y., [Highly Durable Graphene Nanoplatelets Supported Pt Nanocatalysts for Oxygen Reduction](#), *Journal of Power Sources*, **195(15)**: 4600-4605 (2010).
- [42] Shi Q., Mu S., [Preparation of Pt/Poly \(Pyrogallol\)/Graphene Electrode and Its Electrocatalytic Activity for Methanol Oxidation](#), *Journal of Power Sources*, **203**: 48-56 (2012).
- [43] Wang H., Hao Q., Yang X., Lu L., Wang X., [Graphene Oxide Doped Polyaniline for Supercapacitors](#), *Electrochemistry Communications*, **11(6)**: 1158-1161 (2009).
- [44] Gómez H., Ram M.K., Alvi F., Villalba P., Stefanakos E.L., Kumar A., [Graphene-Conducting Polymer Nanocomposite as Novel Electrode for Supercapacitors](#), *Journal of Power Sources*, **196(8)**: 4102-4108 (2011).

- [45] Zhao Y., Zhan L., Tian J., Nie S., Ning Z., [Enhanced Electrocatalytic Oxidation of Methanol on Pd/Polypyrrole–Graphene in Alkaline Medium](#), *Electrochimica Acta*, **56(5)**: 1967-1972 (2011).
- [46] Wang J., Xu Y., Zhu J., Ren P., [Electrochemical in Situ Polymerization of Reduced Graphene Oxide/Polypyrrole Composite with High Power Density](#), *Journal of Power Sources*, **208**: 138-143 (2012).
- [47] Cho K.M., Kim K.H., Park K., Kim C., Kim S., Al-Saggaf A., Gereige I., Jung H.-T., [Amine-Functionalized Graphene/Cds Composite for Photocatalytic Reduction of CO₂](#), *ACS Catalysis*, **7(10)**: 7064-7069 (2017).
- [48] Wietecha M.S., Zhu J., Gao G., Wang N., Feng H., Gorrington M.L., Kasner M.L., Hou S., [Platinum Nanoparticles Anchored on Chelating Group-Modified Graphene for Methanol Oxidation](#), *Journal of Power Sources*, **198**: 30-35 (2012).
- [49] Yang S.-Y., Chang K.-H., Lee Y.-F., Ma C.-C.M., Hu C.-C., [Constructing a Hierarchical Graphene–Carbon Nanotube Architecture for Enhancing Exposure of Graphene and Electrochemical Activity of Pt Nanoclusters](#), *Electrochemistry Communications*, **12(9)**: 1206-1209 (2010).
- [50] Jha N., Jafri R.I., Rajalakshmi N., Ramaprabhu S., [Graphene-Multi Walled Carbon Nanotube Hybrid Electrocatalyst Support Material for Direct Methanol Fuel Cell](#), *International journal of hydrogen energy*, **36(12)**: 7284-7290 (2011).
- [51] Paul R.K., Mulchandani A., [Platinum Nanoflowers Decorated Three-Dimensional Graphene–Carbon Nanotubes Hybrid with Enhanced Electrocatalytic Activity](#), *Journal of Power Sources*, **223**: 23-29 (2013).
- [52] Mai Y., Shi S., Zhang D., Lu Y., Gu C., Tu J., [NiO–Graphene Hybrid as an Anode Material for Lithium Ion Batteries](#), *Journal of Power Sources*, **204**: 155-161 (2012).
- [53] Williams G., Seger B., Kamat P.V., [TiO₂-Graphene Nanocomposites. Uv-Assisted Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide](#), *ACS nano*, **2(7)**: 1487-1491 (2008).
- [54] Cheng P., Yang Z., Wang H., Cheng W., Chen M., Shangguan W., Ding G., [TiO₂-Graphene Nanocomposites for Photocatalytic Hydrogen Production from Splitting Water](#), *International journal of hydrogen energy*, **37(3)**: 2224-2230 (2012).
- [55] Kioussis D.R., Smith D.F., Kofinas P., [Ammonium Perchlorate–Binding Poly \(Allylamine Hydrochloride\) Hydrogels for Wastewater Remediation](#), *Journal of applied polymer science*, **80(11)**: 2073-2083 (2001).
- [56] Moby V., Boura C., Kerdjoudj H., Voegel J.-C., Marchal L., Dumas D., Schaaf P., Stoltz J.-F., Menu P., [Poly \(Styrenesulfonate\)/Poly \(Allylamine\) Multilayers: A Route to Favor Endothelial Cell Growth on Expanded Poly \(Tetrafluoroethylene\) Vascular Grafts](#), *Biomacromolecules*, **8(7)**: 2156-2160 (2007).
- [57] Dyer M.A., Ainslie K.M., Pishko M.V., [Protein Adhesion on Silicon-Supported Hyperbranched Poly \(Ethylene Glycol\) and Poly \(Allylamine\) Thin Films](#), *Langmuir*, **23(13)**: 7018-7023 (2007).

- [58] Qiu J.-D., Huang H., Liang R.-P., [Biocompatible and Label-Free Amperometric Immunosensor for Hepatitis B Surface Antigen Using a Sensing Film Composed of Poly \(Allylamine\)-Branched Ferrocene and Gold Nanoparticles](#), *Microchimica Acta*, **174(1-2)**: 97-105 (2011).
- [59] Sukhanova A., Devy J., Venteo L., Kaplan H., Artemyev M., Oleinikov V., Klinov D., Pluot M., Cohen J.H., Nabiev I., [Biocompatible Fluorescent Nanocrystals for Immunolabeling of Membrane Proteins and Cells](#), *Analytical biochemistry*, **324(1)**: 60-67 (2004).
- [60] Crisante F., Francolini I., Bellusci M., Martinelli A., D'Ilario L., Piozzi A., [Antibiotic Delivery Polyurethanes Containing Albumin and Polyallylamine Nanoparticles](#), *European journal of pharmaceutical sciences*, **36(4-5)**: 555-564 (2009).
- [61] Silva T.R., Vieira I.C., [A Biosensor Based on Gold Nanoparticles Stabilized in Poly \(Allylamine Hydrochloride\) and Decorated with Laccase for Determination of Dopamine](#), *Analyst*, **141(1)**: 216-224 (2016).
- [62] Taladriz-Blanco P., Rodríguez-Lorenzo L., Sanles-Sobrido M., Hervés P., Correa-Duarte M.A., Alvarez-Puebla R.A., Liz-Marzán L.M., [Sers Study of the Controllable Release of Nitric Oxide from Aromatic Nitrosothiols on Bimetallic, Bifunctional Nanoparticles Supported on Carbon Nanotubes](#), *ACS applied materials & interfaces*, **1(1)**: 56-59 (2008).
- [63] Grzelczak M., Correa-Duarte M.A., Salgueiriño-Maceira V., Rodríguez-González B., Rivas J., Liz-Marzán L.M., [Pt-Catalyzed Formation of Ni Nanoshells on Carbon Nanotubes](#), *Angewandte Chemie International Edition*, **46(37)**: 7026-7030 (2007).
- [64] Olek M., Hilgendorff M., Giersig M., [A Simple Route for the Attachment of Colloidal Nanocrystals to Noncovalently Modified Multiwalled Carbon Nanotubes](#), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **292(1)**: 83-85 (2007).
- [65] Tóhátí H.M., Botka B., Németh K., Pekker Á., Hackl R., Kamarás K., [Infrared and Raman Investigation of Carbon Nanotube-Polyallylamine Hybrid Systems](#), *physica status solidi (b)*, **247(11-12)**: 2884-2886 (2010).
- [66] Park S., Dikin D.A., Nguyen S.T., Ruoff R.S., [Graphene Oxide Sheets Chemically Cross-Linked by Polyallylamine](#), *The Journal of Physical Chemistry C*, **113(36)**: 15801-15804 (2009).
- [67] Wang G., Shen X., Wang B., Yao J., Park J., [Synthesis and Characterisation of Hydrophilic and Organophilic Graphene Nanosheets](#), *Carbon*, **47(5)**: 1359-1364 (2009).
- [68] Morrison R., Boyd R., "Organic Chemistry", 6th, Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, (1992).
- [69] Nakamoto K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley, US, (2009).
- [70] D'Urso L., Compagnini G., Puglisi O., Scandurra A., Cataliotti R.S., [Vibrational and Photoelectron Investigation of Amorphous Fluorinated Carbon Films](#), *The Journal of Physical Chemistry C*, **111(46)**: 17437-17441 (2007).
- [71] Park S., Ruoff R.S., [Chemical Methods for the Production of Graphenes](#), *Nature nanotechnology*, **4(4)**: 217-224 (2009).

- [72] Stankovich S., Piner R.D., Chen X., Wu N., Nguyen S.T., Ruoff R.S., [Stable Aqueous Dispersions of Graphitic Nanoplatelets Via the Reduction of Exfoliated Graphite Oxide in the Presence of Poly \(Sodium 4-Styrenesulfonate\)](#), *Journal of Materials Chemistry*, **16(2)**: 155-158 (2006).
- [73] Stankovich S., Dikin D.A., Piner R.D., Kohlhaas K.A., Kleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Nguyen S.T., Ruoff R.S., [Synthesis of Graphene-Based Nanosheets Via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide](#), *Carbon*, **45(7)**: 1558-1565 (2007).
- [74] Park S., An J., Jung I., Piner R.D., An S.J., Li X., Velamakanni A., Ruoff R.S., [Colloidal Suspensions of Highly Reduced Graphene Oxide in a Wide Variety of Organic Solvents](#), *Nano Letters*, **9(4)**: 1593-1597 (2009).
- [75] Hassan H.M., Abdelsayed V., Abd El Rahman S.K., AbouZeid K.M., Terner J., El-Shall M.S., Al-Resayes S.I., El-Azhary A.A., [Microwave Synthesis of Graphene Sheets Supporting Metal Nanocrystals in Aqueous and Organic Media](#), *Journal of Materials Chemistry*, **19(23)**: 3832-3837 (2009).
- [76] Ferrari A.C., [Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, Electron-Phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects](#), *Solid State Communications*, **143(1-2)**: 47-57 (2007).
- [77] Berciaud S., Ryu S., Brus L.E., Heinz T.F., [Probing the Intrinsic Properties of Exfoliated Graphene: Raman Spectroscopy of Free-Standing Monolayers](#), *Nano Letters*, **9(1)**: 346-352 (2008).
- [78] Dresselhaus M.S., Jorio A., Hofmann M., Dresselhaus G., Saito R., [Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy](#), *Nano Letters*, **10(3)**: 751-758 (2010).
- [79] Kim Y.-K., Min D.-H., [Preparation of the Hybrid Film of Poly \(Allylamine Hydrochloride\)-Functionalized Graphene Oxide and Gold Nanoparticle and Its Application for Laser-Induced Desorption/Ionization of Small Molecules](#), *Langmuir*, **28(9)**: 4453-4458 (2012).
- [80] Zhu Y., Murali S., Stoller M.D., Velamakanni A., Piner R.D., Ruoff R.S., [Microwave Assisted Exfoliation and Reduction of Graphite Oxide for Ultracapacitors](#), *Carbon*, **48(7)**: 2118-2122 (2010).
- [81] Tryba B., Morawski A.W., Inagaki M., [Preparation of Exfoliated Graphite by Microwave Irradiation](#), *Carbon*, **43(11)**: 2417-2419 (2005).
- [82] Falcao E.H., Blair R.G., Mack J.J., Viculis L.M., Kwon C.-W., Bendikov M., Kaner R.B., Dunn B.S., Wudl F., [Microwave Exfoliation of a Graphite Intercalation Compound](#), *Carbon*, **45(6)**: 1367-1369 (2007).
- [83] Cullity B., Stock S., [Elements of X-Ray Diffraction](#), Edison Wesley, London, UK, (1978).
- [84] Beard B.C., Ross P.N., [The Structure and Activity of Pt-Co Alloys as Oxygen Reduction Electrocatalysts](#), *Journal of the Electrochemical Society*, **137(11)**: 3368-3374 (1990).

- [85] Pozio A., De Francesco M., Cemmi A., Cardellini F., Giorgi L., [Comparison of High Surface Pt/C Catalysts by Cyclic Voltammetry](#), *Journal of Power Sources*, **105(1)**: 13-19 (2002).
- [86] Lim B., Jiang M., Camargo P.H., Cho E.C., Tao J., Lu X., Zhu Y., Xia Y., [Pd-Pt Bimetallic Nanodendrites with High Activity for Oxygen Reduction](#), *science*, **324(5932)**: 1302-1305 (2009).
- [87] Salgado J.R.C., Antolini E., Gonzalez E.R., [Carbon Supported Pt-Co Alloys as Methanol-Resistant Oxygen-Reduction Electrocatalysts for Direct Methanol Fuel Cells](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **57(4)**: 283-290 (2005).
- [88] Zignani S.C., Antolini E., Gonzalez E.R., [Evaluation of the Stability and Durability of Pt and Pt-Co/C Catalysts for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells](#), *Journal of Power Sources*, **182(1)**: 83-90 (2008).
- [89] Mustain W.E., Kepler K., Prakash J., [Copolymer Oxygen Reduction Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Membrane and Direct Methanol Fuel Cells](#), *Electrochimica Acta*, **52(5)**: 2102-2108 (2007).
- [90] Jiang L., Sun G., Sun S., Liu J., Tang S., Li H., Zhou B., Xin Q., [Structure and Chemical Composition of Supported Pt-Sn Electrocatalysts for Ethanol Oxidation](#), *Electrochimica Acta*, **50(27)**: 5384-5389 (2005).
- [91] Antolini E., Salgado J., Giz M., Gonzalez E., [Effects of Geometric and Electronic Factors on Orr Activity of Carbon Supported Pt-Co Electrocatalysts in Pem Fuel Cells](#), *International journal of hydrogen energy*, **30(11)**: 1213-1220 (2005).
- [92] Horwood E., "Instrumental Methods in Electrochemistry", (1985).
- [93] Higuchi E., Uchida H., Watanabe M., [Effect of Loading Level in Platinum-Dispersed Carbon Black Electrocatalysts on Oxygen Reduction Activity Evaluated by Rotating Disk Electrode](#), *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **583(1)**: 69-76 (2005).
- [94] Van Brussel M., Kokkinidis G., Vandendael I., Buess-Herman C., [High Performance Gold-Supported Platinum Electrocatalyst for Oxygen Reduction](#), *Electrochemistry Communications*, **4(10)**: 808-813 (2002).
- [95] Van Brussel M., Kokkinidis G., Hubin A., Buess-Herman C., [Oxygen Reduction at Platinum Modified Gold Electrodes](#), *Electrochimica Acta*, **48(25)**: 3909-3919 (2003).
- [96] Qiao J., Lin R., Li B., Ma J., Liu J., [Kinetics and Electrocatalytic Activity of Nanostructured Ir-V/C for Oxygen Reduction Reaction](#), *Electrochimica Acta*, **55(28)**: 8490-8497 (2010).
- [97] Wang J., "Analytical Electrochemistry", Wiley, (2006).
- [98] El-Deab M.S., Ohsaka T., [Hydrodynamic Voltammetric Studies of the Oxygen Reduction at Gold Nanoparticles-Electrodeposited Gold Electrodes](#), *Electrochimica Acta*, **47(26)**: 4255-4261 (2002).