

## تهیه چندسازه نانولوله‌های کربنی / پلاتین بلک و کاربرد آن برای الکتروکاتالیست واکنش آزادسازی هیدروژن

ابراهیم شجاعی<sup>۱</sup>، فرشته چکین<sup>۲\*</sup> و شهلا فتحی<sup>۳</sup>

۱- کارشناسی ارشد، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد آیت ... املی، آمل، ایران

۲- دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد آیت ... املی، آمل، ایران

۳- استادیار شیمی تجزیه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد آیت ... املی، آمل، ایران

دریافت: خرداد ۱۳۹۶، بازنگری: آبان ۱۳۹۶، پذیرش: آبان ۱۳۹۶

**چکیده:** در این پژوهش، ابتدا چندسازه نانولوله‌های کربنی / پلاتین بلک با روش ساده، مؤثر و ارزان تهیه شد. نمونه تهیه شده با روش‌های میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) و پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر TEM نشان داد که نانوذره‌های پلاتین به صورت دانه‌های تسییح روی دیواره خارجی نانولوله‌های کربنی تثبیت شده و وجود عنصر پلاتین (Pt) در طیف EDX دلیل بر حضور Pt در چندسازه است. سپس، با ساخت الکترود خمیر کربن اصلاح شده (CPE) با این نانو چندسازه، فعالیت کاتالیستی نانو چندسازه تهیه شده در محیط اسیدی به وسیله روش‌های الکتروشیمی از قبیل ولتامتری روبش خطی در واکنش آزادسازی هیدروژن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج ولتامتری روبش خطی نشان داد که الکترود CPE اصلاح شده با Pt-CNT نسبت به الکترود CPE، با چگالی جریان بالاتر و پتانسیل کم منفی‌تر در واکنش آزادسازی هیدروژن ظاهر می‌شود. اثر عامل‌های متفاوت مانند نوع و غلظت الکترولیت و نسبت پلاتین بلک به نانولوله‌های کربنی در الکتروکاتالیست واکنش آزادسازی هیدروژن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که سولفوریک اسید ۰.۱ M و نسبت ۵:۲ از پلاتین بلک به نانولوله‌های کربنی به عنوان شرایط بهینه در واکنش آزادسازی هیدروژن است. تثبیت چنین نانو چندسازه‌ای روی الکترود، موجب پتانسیل شروع فرایند آزادسازی هیدروژن حدود ۰.۲ V- و کمترین شیب تافل  $4 \text{ V}^{-1} \text{ dec}^{-1}$  شد. ضریب انتقال الکترون و چگالی مبادله جریان برای Pt-CNT/CPE با استفاده از شیب نمودار تافل به ترتیب حدود ۱/۳ و  $0.12 \text{ mA cm}^{-2}$  برای واکنش آزادسازی هیدروژن به دست آمده است.

**واژه‌های کلیدی:** پلاتین بلک، واکنش آزادسازی هیدروژن، الکتروکاتالیست، نانولوله‌های کربنی

### مقدمه

تولید انرژی، اهمیت هیدروژن افزایش پیدا کرده است. از این رو، روش‌های تولید و ذخیره هیدروژن توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است [۱ و ۲]. هیدروژن را می‌توان با روش‌های متفاوت و از منابع اولیه تجدیدپذیر و تجدیدنپذیر تولید کرد [۳].

امروزه، هیدروژن به دلیل نقش اصلی در پیل سوختی به عنوان منبع انرژی پاک و قابل تجدید شناخته شده است. در پی کاهش منابع تأمین‌کننده سوخت‌های فسیلی به عنوان اصلی‌ترین منبع

برای واکنش آزادسازی هیدروژن است [۱۴]. عدل فتاح و همکارانش از چندسازه نانولوله‌های کربنی و نانوذره‌های طلا برای الکتروکاتالیست واکنش آزادسازی هیدروژن به کار گرفتند [۱۵]. سو و همکارانش برای الکتروکاتالیست آزادسازی هیدروژن از کاتالیست جدیدی بر پایه چندسازه نانولوله‌های کربنی / فسفید آهن روی الکتروکاتالیست شیشه‌ای استفاده کردند [۱۶]. لین و همکارانش نشان دادند که نانو چندسازه  $Ni_3S_2$  با نانولوله‌های کربنی به عنوان ماده الکترودی در آزادسازی هیدروژن از پایداری مناسبی برخوردار است [۱۷]. چکین و همکارانش از چندسازه نانولوله‌های کربنی/ $WO_3$  در واکنش آزادسازی هیدروژن نشان دادند که واکنش تافل مرحله تعیین کننده سرعت است [۱۸]. همه این بررسی‌ها نشان داد که بین نانولوله‌های کربنی و ترکیب‌های کاتالیست ارتباط خوبی وجود دارد که مواد کاتالیست می‌توانند روی دیواره نانولوله‌ها و یا درون نانولوله‌ها قرار بگیرند.

### بخش تجربی

#### مواد شیمیایی مورد استفاده

برای تهیه چندسازه از پودر پلاتین بلک (۹۹٫۵٪)، سیگما آلدريج) و نانولوله‌های کربنی چند دیواره (قطر خارجی ۲۰ nm، طول ۵ تا ۱۵  $\mu m$ ، خلوص ۹۷٪) و ساخت Nano-Technologies Port Co (چین) استفاده شد. همچنین، در این پژوهش از سولفوریک اسید (۹۵٪، مرک)، پرکلریک اسید (۷۲٪، مرک) و اتانول (۹۶٪، مرک) برای انجام آزمایش‌ها استفاده شد.

#### تجهیزات مورد استفاده

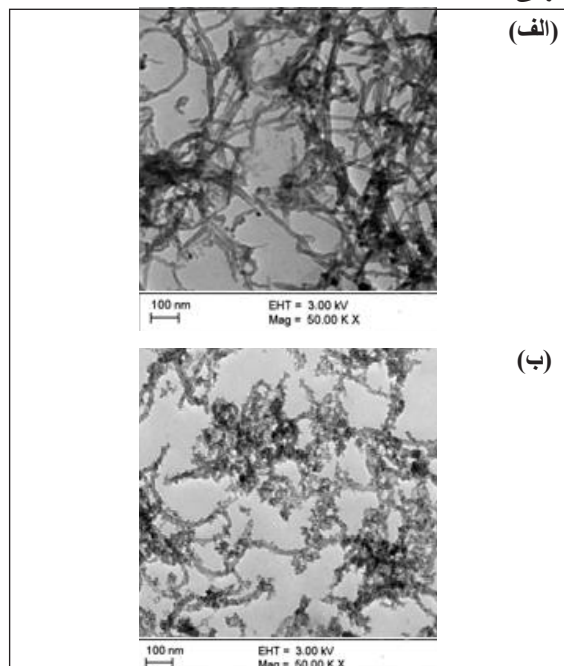
به منظور بررسی ولتامتری از دستگاه پتانسیواستات / گالوانا استات (SAMN-۵۰۰) ساخت ایران استفاده شد. برای انجام روش‌های متفاوت الکتروشیمیایی از یک سامانه سه الکترودی شامل الکتروکاتالیست پلاتین به عنوان الکتروکاتالیست، الکتروکاتالیست نقره / نقره کلرید / پتاسیم کلرید (۳ M) (Ag/AgCl/KCl) (ساخت شرکت آذر الکتروکاتالیست، ارومیه، ایران) به عنوان الکتروکاتالیست شاهد و الکتروکاتالیست

یکی از مهم‌ترین روش‌های تولید هیدروژن روش الکتروشیمیایی است. واکنش آزادسازی هیدروژن [۴] یک فرایند الکتروشیمیایی است که با ترکیب شدن پروتون با الکترون در سطح الکتروکاتالیست، هیدروژن تهیه می‌شود [۵]. هیدروژن تهیه شده از برقکافت آب به علت ولتاژ بالا منجر به مصرف انرژی بالا می‌شود. در این راستا، تهیه الکتروکاتالیست‌هایی که توانایی انجام فرایند آزادسازی هیدروژن را با بازده و سینتیک مناسب داشته باشند، دارای اهمیت بسیاری هستند [۶ و ۷]. پژوهش‌های بسیاری در زمینه استفاده از الکتروکاتالیست‌های مناسب به منظور اصلاح سطح الکتروکاتالیست انجام شده است [۸]. فلزهای واسطه مانند  $W$ ،  $Ni$ ،  $Co$ ،  $Fe$  و  $Pd$  و  $Pt$  توانایی کاتالیستی بالایی نسبت به فلزهای قیمتی برای واکنش‌های آزادسازی هیدروژن از خود نشان دادند. فلزهای  $Pd$  و  $Pt$  توانایی کاتالیستی بالایی نسبت به فرایند آزادسازی هیدروژن دارند. اما منابع محدود این فلزها و هزینه بالای آن‌ها مانع از استفاده  $Pd$  و  $Pt$  به طور گسترده می‌شود. به همین دلیل، در بسیاری از پروژه‌ها از نانوذره‌ها و یا نانو چندسازه  $Pd$  و  $Pt$  به علت دارا بودن سطح فعال بالا، رسانایی الکتریکی خوب و فعالیت الکتروکاتالیستی بالا استفاده می‌شود [۷]. همچنین، از نانو چندسازه  $Pt$  به طور وسیعی در صنعت برقکافت آب استفاده می‌شود. در برخی موارد، تهیه نانوساختارها نیاز به دمای بالا، شرایط رشد نامالایم، آزمایش‌های پرهزینه و فرایندهای کنترل پیچیده دارند. بنابراین، به کارگیری مواد جدید همراه با استفاده کمتر از فلزهای نجیب توجه زیادی از دانشمندان را به خود جلب کرده است. به تازگی، تلاش‌های زیادی شده تا فعالیت کاتالیستی فلزهای نجیب را با استفاده از بسترهای کربنی بلک [۹ تا ۱۱]، نانولوله‌های کربنی [۱۲]، نانوفیبر کربنی [۱۳] و گرافن [۱۴] افزایش دهند. در این پژوهش، سعی شده تا با تهیه چندسازه نانولوله‌های کربنی و پلاتین بلک به روش ساده و ارزان از توانایی کاتالیستی آن به منظور الکتروکاتالیست فرایند آزادسازی هیدروژن بهره گرفته شود. لی و همکارانش نشان دادند که چندسازه حاصل از ترکیبات مولیبدن با نانولوله‌های کربنی و گرافن، الکتروکاتالیست پایداری

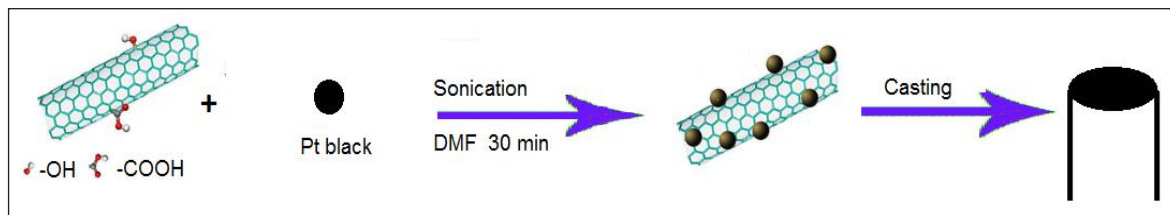
اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی (CNT/CPE) ساخته شد. تهیه CNT/CPE بدین صورت است که ۱۰ میکرولیتر از محلول پراکنده شده از نانولوله‌های کربنی روی سطح الکتروود خمیر کربن قطره‌گذاری شده تا تبخیر کامل حلال انجام شود (شکل ۱).

### نتیجه‌ها و بحث

شکل ۲، تصاویر TEM خمیر کربن اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی (الف) و چندسازه پلاتین بلک و نانولوله‌های کربنی (ب) را نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصاویر TEM مشاهده می‌شود، پلاتین به صورت دانه‌های تسبیح روی دیواره خارجی نانولوله‌های کربنی تثبیت شده‌اند.



شکل ۲ تصاویر TEM (الف) خمیر کربن اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی و (ب) چندسازه پلاتین بلک و نانولوله‌های کربنی



شکل ۱ طرح‌واره ساخت الکتروود اصلاح شده با چندسازه

کربن اصلاح شده با چندسازه پلاتین بلک و نانولوله‌های کربنی (Pt-CNT/CPE) به عنوان الکتروود کار استفاده شد.

تهیه چندسازه پلاتین بلک و نانولوله‌های کربنی

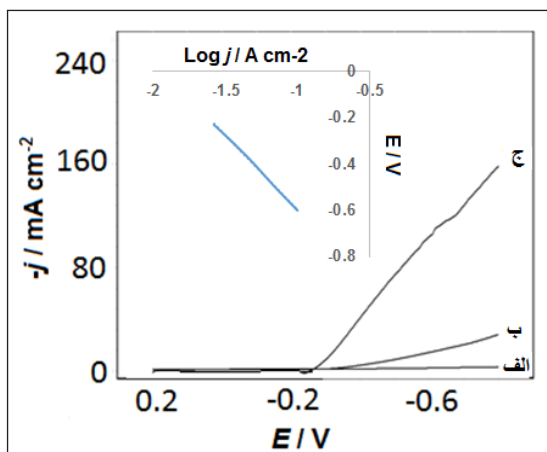
به منظور تهیه چندسازه پلاتین بلک و نانولوله‌های کربنی، مقدار ۲ میلی‌گرم از پلاتین بلک و ۵ میلی‌گرم از نانولوله‌های کربنی در ۵ میلی‌لیتر اتانول به مدت ۲۰ دقیقه در دستگاه فراصوت قرار داده شد تا یک مخلوط همگنی جهت قطره‌گذاری روی سطح الکتروود به دست آید.

تهیه الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با چندسازه پلاتین بلک و نانولوله‌های کربنی (Pt-CNT/CPE)

برای تهیه الکتروود خمیر کربن ساده، ابتدا پودر گرافیت و روغن پارافین در یک هاون دستی مخلوط و تا به دست آمدن خمیری همگن، هم‌زده شد. خمیر تهیه شده وارد یک لوله شیشه‌ای با انتهای باز و صاف با قطر داخلی ۴ میلی‌متر شده و با مالش دادن سطح الکتروود روی یک کاغذ سفید، به طور کامل سطح صاف و یکنواختی به دست آمد. برای برقراری اتصال الکتریکی، از یک سیم مسی استفاده شد که از طرف دیگر وارد لوله شیشه‌ای شده تا با خمیر در اتصال باشد و این سیم نیز به وسیله انبرک فلزی به دستگاه پتانسیواستات متصل شد. همچنین، تجدید سطح الکتروود با حرکت سیم مسی در لوله به سمت پایین، خارج و قطع کردن سطح خمیر کربن و صاف کردن مجدد آن امکان‌پذیر است.

۱۰ میکرولیتر از مخلوط همگن از چندسازه پلاتین بلک و نانولوله‌های کربنی تهیه شده در بخش پیشین را روی سطح الکتروود خمیر کربن قطره‌گذاری کرده تا تبخیر کامل حلال در دمای محیط انجام شود. برای مقایسه، الکتروود خمیر کربن

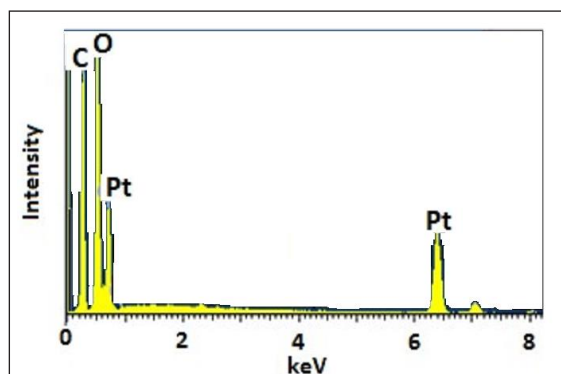
فرایند واکنش آزادسازی هیدروژن (HER)، از ولتامتری روبش خطی (LSV) به صورت مقایسه‌ای کمک گرفته شد. ولتاگرام‌های روبش خطی الکترودهای خمیر کربن اصلاح نشده (CPE)، الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی (CNT/CPE) و الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده با چندسازه پلاتین بلک و نانولوله‌های کربنی (Pt-CNT/CPE) در محلول سولفوریک اسید 0.1 M در شکل ۵ نمایش داده شده است. نتایج نشان داد که الکترودهای Pt-CNT/CPE نسبت به CPE و CNT/CPE از چگالی جریان بالاتری نسبت به فرایند آزادسازی هیدروژن برخوردار است. از طرفی پتانسیل شروع فرایند HER، از مقدار تقریبی 0.4 V- در سطح الکترودهای CNT/CPE به مقدار تقریبی 0.25 V- در سطح الکترودهای Pt-CNT/CPE جابه‌جا شده است. این امر، به دلیل حضور پلاتین در چندسازه ارتباط داده می‌شود که در الکتروکاتالیست فرایند آزادسازی هیدروژن نقش دارد. به طوری که پتانسیل شروع فرایند HER در سطح الکترودهای Pt-CNT/CPE قابل مقایسه با نتایج گزارش شده در برخی مقاله‌ها است [10، 11، 21 تا 24].



شکل ۵ مقایسه رفتار الکتروکاتالیستی (الف) CPE، (ب) CNT/CPE و (ج) Pt-CNT/CPE نسبت به فرایند HER در سولفوریک اسید 0.1 M در سرعت روبش 100 mV s<sup>-1</sup>، نمودار تافل برای فرایند HER در سطح Pt-CNT/CPE

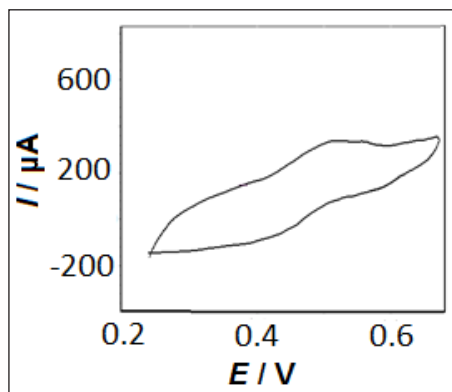
آزمون سینتیکی واکنش آزادسازی هیدروژن در سطح Pt-CNT/CPE با استفاده از نمودار تافل (شکل ۵) انجام شده

شکل ۳، طیف EDX چندسازه پلاتین بلک و نانولوله‌های کربنی را نشان می‌دهد. وجود عنصر پلاتین (Pt) دلیل بر حضور Pt در چندسازه است.



شکل ۳ طیف EDX خمیر کربن اصلاح شده با چندسازه پلاتین بلک و نانولوله‌های کربنی

شکل ۴، ولتامتری چرخه‌ای مربوط به الکترودهای Pt-CNT/CPE را در محلول سولفوریک اسید 0.1 M نشان می‌دهد. نتایج نشان‌دهنده این است که در ولتاگرام یک جفت دماغه ظاهر شده است که دماغه رفت مربوط به اکسایش پلاتین و دماغه برگشت مربوط به کاهش پلاتین است [19 تا 21].

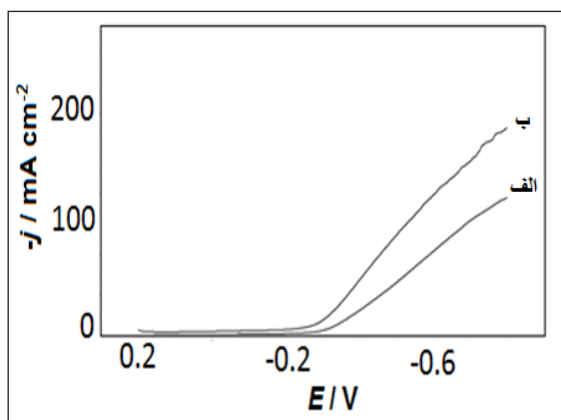


شکل ۴ ولتامتری چرخه‌ای Pt-CNT/CPE در محلول سولفوریک اسید 0.1 M در سرعت روبش 100 mV s<sup>-1</sup>

به منظور بررسی عملکرد الکتروکاتالیستی الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده با چندسازه پلاتین بلک و نانولوله‌های کربنی برای

[۲۲] است.

به منظور تعیین اثر الکترولیت روی فعالیت الکتروکاتالیستی Pt-CNT/CPE نسبت به واکنش پیدایش هیدروژن، از ولتامتری روبش خطی استفاده شد. پاسخ ولتامتری روبش خطی Pt-CNT/CPE در محلول پرکلریک اسید (ولتاگرام الف) و سولفوریک اسید (ولتاگرام ب)  $0.1\text{ M}$  در شکل ۶ نشان داده شده است. این شکل نشان می‌دهد که در سولفوریک اسید چگالی جریان بالاتری نسبت به پرکلریک اسید وجود دارد. بنابراین، سولفوریک اسید نسبت به پرکلریک اسید الکترولیت بهتری در الکتروکاتالیست فرایند آزادسازی هیدروژن است.



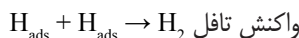
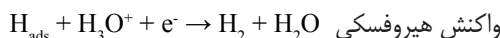
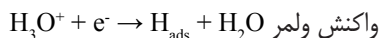
شکل ۶ ولتاگرام روبش خطی در محلول پرکلریک اسید  $0.1\text{ M}$  (ولتاگرام الف) و سولفوریک اسید  $0.1\text{ M}$  (ولتاگرام ب) با سرعت روبش  $100\text{ mV s}^{-1}$

اثر غلظت محلول سولفوریک اسید بر مقدار چگالی جریان فرایند آزادسازی هیدروژن در سطح Pt-CNT/CPE بررسی شده است. همان‌گونه که در شکل ۷ مشاهده می‌شود با افزایش غلظت محلول سولفوریک اسید، چگالی جریان افزایش یافته است. به طوری که، بیشترین چگالی جریان در غلظت  $0.2\text{ M}$  است. از آنجایی که، چگالی جریان در غلظت  $0.2\text{ M}$  تفاوت زیادی با غلظت  $0.1\text{ M}$  ندارد، فرایند آزادسازی هیدروژن در غلظت  $0.1\text{ M}$  مورد بررسی قرار گرفت.

است که از داده‌های چگالی جریان-پتانسیل به دست آمده از ولتاگرام شکل ۵ رسم شده است. شیب تافل و چگالی مبادله جریان ( $j_0$ ) با استفاده از آزمون حداقل مربعات محاسبه شد. مقدار ضریب انتقال الکترون ( $\alpha$ ) از شیب تافل و مقدار چگالی جریان مبادله با برون‌یابی شیب تافل محاسبه شد. این محاسبات با استفاده از معادله زیر بیان شد [۲۱]:

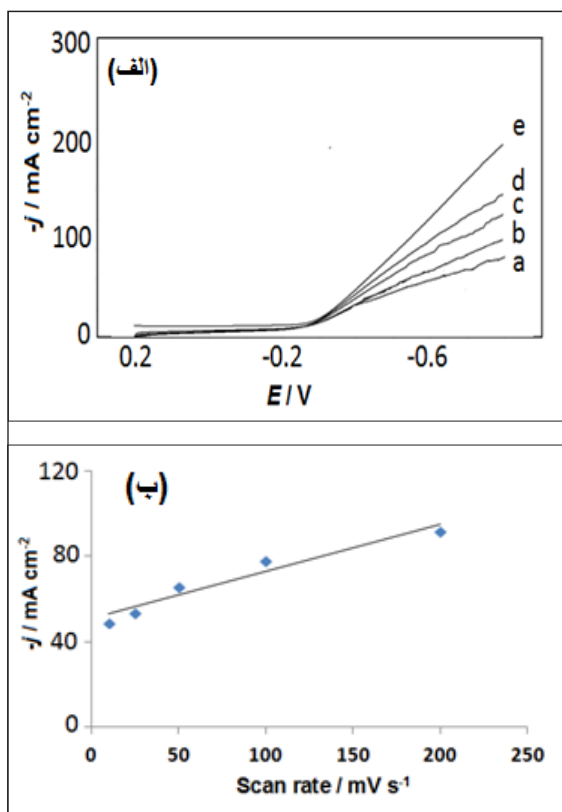
$$\eta = RT/\alpha nF \ln j_0 - RT/\alpha nF \ln j$$

شیب تافل برای الکتروکاتالیست Pt-CNT حدود  $1-V$  dec- $14$  است. سازوکار واکنش آزادسازی هیدروژن در محیط اسیدی مطابق واکنش‌های سه مرحله‌ای زیر پیش‌بینی می‌شود [۲۵]:



مقدار  $\alpha$  برای الکتروکاتالیست Pt-CNT/CPE برابر با  $1/3$  محاسبه شد که به نظر می‌رسد واکنش آزادسازی هیدروژن در سطح الکتروکاتالیست Pt-CNT/CPE از سازوکار ولمر-هیروفوسکی پیروی می‌کند. الکتروکاتالیست Pt-CNT/CPE شبیه الکتروکاتالیست پلاتین بالک رفتار می‌کند [۲۱]. چگالی مبادله جریان عامل دیگری است که برای بررسی فعالیت کاتالیستی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، چگالی مبادله جریان برای کاتالیست پیشنهادی برابر  $0.12\text{ mA cm}^{-2}$  به دست آمد که بالاتر از موارد گزارش شده از قبیل نانومیله‌های  $\text{WO}_3$  ( $0.003\text{ mA cm}^{-2}$ ) [۱۸]،  $\text{WO}_3$  بلک ( $0.009\text{ mA cm}^{-2}$ ) [۱۸]،  $\text{WO}_3$  تثبیت شده روی کربن بلک ( $0.05\text{ mA cm}^{-2}$ ) [۱۸]، کربن اصلاح شده با  $\text{Pd}$  ( $0.03\text{ mA cm}^{-2}$ ) [۲۶]،  $\text{Cu/NPC}$  ( $0.001\text{ mA cm}^{-2}$ ) [۱۰]،  $\text{MOF-199}$  ( $0.001\text{ mA cm}^{-2}$ ) [۱۰]،  $\text{Pd}_{60}\text{Pt}_{40}$  ( $0.125\text{ mA cm}^{-2}$ ) [۲۷] و  $\text{Pt/CTAB}$  ( $0.11\text{ mA cm}^{-2}$ )

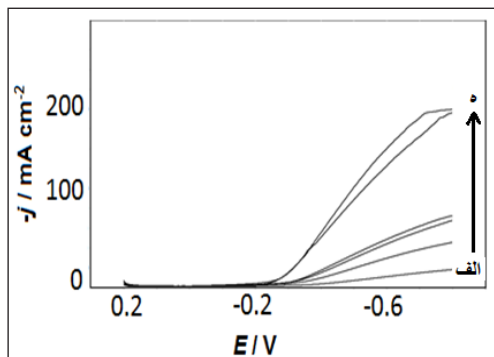
به‌منظور تعیین ماهیت چگالی جریان تولیدی در فرایند HER در سطح الکترواد اصلاح شده Pt-CNT/CPE، پاسخالکتروشیمیایی Pt-CNT/CPE در محلول سولفوریک اسید 0.1 M در سرعت روبش‌های متفاوت به روش ولتامتری روبش خطی مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۹). نتایج نشان داد که در پتانسیل -0.5 V با افزایش سرعت روبش پتانسیل، چگالی جریان به‌طور خطی افزایش یافته که نشان‌دهنده مسموم نبودن Pt موجود در سطح است.



شکل ۹ ولتاگرام‌های روبش خطی الکترواد Pt-CNT/CPE در فرایند آزادسازی هیدروژن در سولفوریک اسید 0.1 M (الف) در سرعت‌های 10 (a)، 25 (b)، 50 (c)، 100 (d) و 200 mV s<sup>-1</sup> (e) و نمودار تغییرات چگالی جریان فرایند HER بر حسب سرعت روبش در پتانسیل -0.5 V

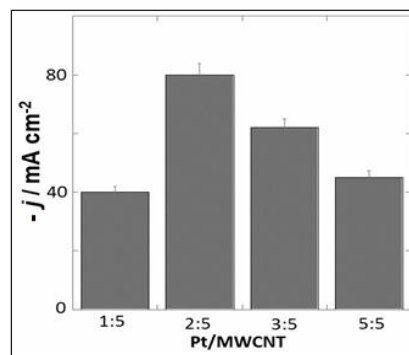
### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، ابتدا با ارائه یک روش ساده، مؤثر و ارزان به تهیه چندسازه نانولوله‌های کربنی/پلاتین بلک پرداخته شد.



شکل ۷ ولتاگرام‌های روبش خطی فرایند آزادسازی هیدروژن در سطح Pt-CNT/CPE در سولفوریک اسید با غلظت‌های (الف) 0.1، (ب) 0.3، (ج) 0.5، (د) 0.75، (ی) 0.1 و (ه) 0.2 M با سرعت روبش 100 mV s<sup>-1</sup>

اثر نسبت وزنی پلاتین بلک به نانولوله‌های کربنی در سطح Pt-CNT/CPE در الکتروکاتالیست فرایند HER بررسی شد. برای این منظور، الکترواد خمیر کربن با نسبت‌های متفاوتی از پلاتین به نانولوله‌های کربنی اصلاح شد. سپس، ولتاگرام روبش خطی الکتروادهای اصلاح شده در محلول سولفوریک اسید 0.1 M با سرعت روبش پتانسیل 100 mV s<sup>-1</sup> ثبت شد. شکل ۸ تغییرات چگالی جریان فرایند HER در پتانسیل -0.5 V را در نسبت‌های متفاوت از پلاتین به نانولوله‌های کربنی نشان می‌دهد. مشاهده‌ها نشان دهنده این است که با افزایش نسبت از ۱:۵ به ۲:۵ چگالی جریان افزایش می‌یابد. سپس، اثر معکوس در الکتروکاتالیست HER مشاهده شد. بنابراین، نسبت ۲:۵ از پلاتین به نانولوله‌های کربنی مناسب‌ترین نسبت انتخاب شد.



شکل ۸ تغییرات چگالی جریان الکترواد Pt-CNT/CPE در پتانسیل -0.5 V در فرایند HER بر حسب نسبت‌های متفاوت از پلاتین بلک به نانولوله‌های کربنی

است. نتایج نشان داد که با اصلاح سطح الکتروکاتالیست کربن با لایه نازکی از چندسازه نانولوله‌های کربنی/پلاتین بلک موجب تسهیل واکنش آزادسازی هیدروژن شد. نتایج نشان‌دهنده عملکرد بهتر کاتالیست چندسازه نانولوله‌های کربنی/پلاتین بلک در سطح الکتروکاتالیست کربن در مقایسه با الکتروکاتالیست کربن اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی نسبت به فرایند آزادسازی هیدروژن است.

سپس، با ساخت الکتروکاتالیست کربن اصلاح شده شیمیایی با چکین نانو چندسازه‌ای، فعالیت کاتالیستی این نانو چندسازه در واکنش آزادسازی هیدروژن مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر TEM نشان داد که پلاتین به صورت دانه‌های تسبیح روی دیواره خارجی نانولوله‌های کربنی تثبیت شده است. همچنین، وجود عنصر پلاتین (Pt) در طیف EDX دلیل بر حضور Pt در چندسازه

## مراجع

- [1] Canales, C.; Varas-Concha, F.; Mallouk, T.E.; Ramírez, G.; *Applied Catalysis B: Environmental* 188, 169-176, 2016.
- [2] Huang, Y.G.; Fan, H.L.; Chen, Z.K.; Gu, C.B.; Sun, M.X.; Wang, H.Q.; Li, Q.Y.; *Int. J. Hydrogen Energy* 41, 3786-3793, 2016.
- [3] Ojha, K.; Saha, S.; Kolev, H.; Kumar, B.; Ganguli, A.K.; *Electrochimica Acta* 193, 268-274, 2016.
- [4]\* فرزانه، ن؛ اکرمی کاخکی، م.؛ اصلاح الکتروکاتالیست کربن شیشه‌ای با نانو چندسازه گرافن اکساید کاهش یافته/مس-پلاتین و بهینه سازی عوامل مؤثر در ساخت الکتروکاتالیست به منظور انجام واکنش آزادسازی هیدروژن، دومین کنفرانس ملی مکانیک-مواد و فناوری‌های پیشرفته، مجتمع عالی فنی-مهندسی اسفراین، اسفراین، ۱۳۹۵.
- [5] Sun, M.; Chen, Y.; Tian, G.; Wu, A.; Yan, H.; Honggang, Fu.H.; *Electrochimica Acta* 190, 186-192, 2016.
- [6] Chen, D.; Chen, Ch.; Baiyee, Z.M.; Shao, Z.; Ciucci, F.; *Chem. Rev.* 115, 9869-9921, 2015.
- [7] Tang, J.; Zhao, X.; Zuo, Y.; Ju, P.; Tang, Y.; *Electrochim. Acta* 174, 1041-1049, 2015.
- [8] Tonga, Y.Y.; Gua, C.D.; Zhanga, J.L.; Tanga, H.; Lia, Y.; Wanga, X.L.; Tua, J.P.; *Electrochimica Acta* 37, 187-197, 2016.
- [9] Guo, L.; Jiang, W.J.; Zhang, Y.; Hu, J.S.; Wei, Z.D.; Wan, L.J.; *ACS Catal.* 5, 2903-2909, 2015.
- [10] Raouf, J.B.; Hosseini, S.R.; Ojani, R.; Mandegarzarad, S.; *Energy* 90, 1075-1081, 2015.
- [11] Mandegarzarad, S.; Raouf, J.B.; Hosseini, S.R.; Ojani, R.; *Electrochimica Acta* 190, 729-736, 2016.
- [12] Guo, L., Chen, S., Li, L., Wei, Z., J. *Power Sources*, 247- 356-360 (2014).
- [13] Balan, B.K.; Kurungot, S.; *Inorg. Chem.* 51, 9766-9772, 2012.
- [14] Kan, M.; Bin Yousaf, A.; Chen, M.; Wei, Ch.; Wu, X.; Huang, N.; Qi, Z.; Li, L.; *Nano Research* 9, 837-848, 2016.
- [15] Huff, C.; Dushatinski, Th.; Abdel-Fattah, T.M.; *Int. J. Hydrogen Energy* 42, 18985-18990, 2017.
- [16] Cui, Z.; Tianhao, L.; Tang, D.; *Chemistry SELECT* 2, 1019-1024, 2017.
- [17] Lin, T.W.; Liu, Ch.J.; Dai, Ch.Sh.; *Applied Catalysis B* 154, 213-220, 2014.
- [18] Chekin, F.; Bagheri, S.; Abd Hamid, Sh.B.; *J. Chinese Chemical Society* 60, 447-451, 2013.
- [19] Kaluza, L.; Larsen, M.J.; Zdrzil, M.; Gulko-va, D.; Vit, Z.; Solcova, O.; Soukup, K.; Kostejn, M.; Bonde, J.L.; Maixnerova, L.; Odgaard, M.; *Catalysis Today* 256, 375-383, 2016.
- [20] Chekin, F.; Bagheri, S.; Abd Hamid, Sh.B.; *Sensors Actuators B* 7, 893-903, 2013.

- [21] Raof, J.B.; Ojani, R.; Asghari Esfeden, S.; Rashid Nadimi, S.; Int. J. Hydrogen Energy 35, 3937-3944, 2010.
- [22] Raof, J.B.; Hosseini, S.R.; Mousavi-Sani, S.Z.; Chinese J. Catalysis 36, 216-220, 2015.
- [23] Grigoriev, S.N.; Yu Fominski, V.; Romanov, R.I.; Volosova, M.A.; Shelyakov, A.V.; Thin Solid Films 592, 175-181 (2015).
- [24] Ojani, R.; Valiollahi, R.; Raof, J.B.; Energy 74, 871-876, 2014.
- [25] Conway, B.E.; Tilak, B.V.; Electrochim Acta 7, 3571-3594, 2002.
- [26] Zhang, H.; Mathe, M.; Int. J. Hydrogen Energy 36, 1960-1964, 2011.
- [27] Ojani, R.; Raof, J.B.; Hasheminejad, E.; Int. J. Hydrogen Energy 38, 92-99, 2013.



## Preparation of carbon nanotubes / Pt Black composite and its application for electro-catalysis of hydrogen evolution reaction

Ebrahim Shojaie<sup>1</sup>, Fereshteh Chekin<sup>2,\*</sup>, Shahla Fathi<sup>3</sup>

1. M.Sc. (Chemistry), Department of Chemistry, Ayatollah Amoli Branch, Islamic Azad University, Amol, Iran
2. Associate Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Ayatollah Amoli Branch, Islamic Azad University, Amol, Iran
3. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Ayatollah Amoli Branch, Islamic Azad University, Amol, Iran

Received: May 2017, Revised: October 2017, Accepted: October 2017

**Abstract:** In this work, the carbon nanotubes/platinum black composite was prepared by easy, efficient, and cheap method and morphology of composite was investigated by using tunnelling electron microscopy (TEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The TEM images showed that Pt was immobilized like rosary seeds on external walls of carbon nanotubes and the Pt in EDX spectra confirmed presence of Pt element in composite. Then catalytic activity of this nanocomposite was investigated using carbon paste electrode modified with this nanocomposite for hydrogen evolution reaction in acidic media by electrochemical methods such as linear sweep voltammetry. The linear sweep voltammetry of Pt-CNT/CPE electrode exhibits higher current density and less negative value of potential towards hydrogen evolution reaction than the CPE. Effects of different parameters such as electrolyte type, electrolyte concentration, and platinum black/carbon nanotubes ratio were studied for electrocatalysis of hydrogen evolution reaction. The results showed that sulphuric acid 0.1 M and 2:5 ratio was choice as optimum condition for hydrogen evolution reaction. The deposition of this nanocomposite on the electrode caused onset potential of -0.2 V and the lowest Tafel slope of  $4.0 \text{ V}^{-1} \text{ dec}^{-1}$  for hydrogen evolution reaction. The electron transfer coefficient and exchange current density for the Pt-CNT/CPE were calculated by Tafel plot about 1.3 and  $0.12 \text{ mA cm}^{-2}$ , respectively for hydrogen evolution reaction.

**Keywords:** Platinum black, Hydrogen evolution reaction, Electrocatalysis, Carbon nanotubes