

سنتر نانوجندسازه نیکل - مس به عنوان یک ماده آندی کارآمد در پیل سوختی الکلی به کمک تابش ریزموج برای اکسایش الکتروکاتالیستی متانول

محمدعلی کامیابی^{۱*} و بابک جلیلیان^۲

۱. استاد تمام گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

۲. دانشجوی کارشناس ارشد گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

دریافت: مرداد ۱۴۰۲ بازنگری: اسفند ۱۴۰۲ پذیرش: اسفند ۱۴۰۳



DOI: 10.30495/JACR1.1403.1044398

چکیده

در این مطالعه، نانوجندسازه‌های دو فلزی نیکل - مس و کاهش گرافن اکسید به‌طور هم‌زمان با به‌کارگیری تابش ریزموج سنتر و کارایی کاتالیستی آن‌ها بررسی شد. روش سنتر پیشنهادی یک فرایند ساده، سریع و قابل‌و‌اپایش بشمار می‌رود. رفتار الکتروشیمیایی کاتالیست سنتز شده برای واکنش اکسایش متانول (MOR) در محیط قلبایی بررسی شد. اثر ملامین بر فعالیت الکتروکاتالیستی نمونه سنتز شده با روش‌های آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای (CV)، زمان - آمپرسنجی (CA) و طیف‌سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی (EIS) مطالعه شد. استفاده از ملامین به‌عنوان منبع نیتروژن برای دپوشدن نیتروژن در شبکه گرافن اکسید کاهش‌یافته تا حدی منجر به تشکیل ساختارهای NiCu-N شد. این پیوند فلز-نیتروژن موجب افزایش فعالیت کاتالیستی نسبت به MOR شد. اثر ملامین با افزایش ۲۰۳ میکروآمپری در جریان و کاهش ۲۰ میلی‌ولتی در پتانسیل شروع در مقایسه با سایر کاتالیست‌های شاهد سنتز شده در طی فعالیت MOR، تایید شد. نتیجه‌ها نشان‌دهنده کارایی عالی کاتالیست سنتز شده به‌عنوان آند در پیل سوختی مستقیم متانول بود.

واژه‌های کلیدی: پیل سوختی، تابش ریزموج، اکسایش الکتروکاتالیستی متانول، بسپار رسانا، ملامین.

مقدمه

دست‌آمده از فناوری‌های فعلی تولید انرژی به‌علت احتراق، مضر برای محیط‌زیست هستند و منجر به بسیاری از نگرانی‌های جامعه جهانی از جمله تغییرهای آب‌وهوا، تخریب لایه اوزون و باران‌های اسیدی می‌شوند، درحالی‌که پیل‌های سوختی سازوکار کارآمد و پاک برای تبدیل انرژی ارائه می‌کنند. افزون‌براین، پیل‌های سوختی برای توسعه پایدار و امنیت انرژی با منابع

پیل سوختی دستگاهی الکتروشیمیایی است که انرژی شیمیایی را بدون واسطه به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. پیل‌های سوختی نسبت به منابع انرژی سنتی مانند موتورهای احتراق داخلی و باتری‌ها مزایای بسیاری دارند. آن‌ها بسیار کارآمد هستند و آلودگی بسیار کمی منتشر می‌کنند. مواد به-

نیکل به دلیل رسانایی بالا و فعالیت الکتروکاتالیستی مناسب و مس به دلیل پایداری الکتروشیمیایی بالا و مقاومت بالا در برابر مسمومیت، گزینه‌های خوبی برای واکنش MOR هستند [۱۳] و [۱۴]. در مقایسه با روش‌های معمول برای تهیه نانوذره‌های فلزی، مانند روش‌های الکتروترسیب هم‌زمان متداول [۱۵] و [۱۶] یا روش آب گرمایی [۱۷]، روش استفاده از تابش ریزموج اقتصادی و قابل‌واپایش‌تر است و از ایجاد گرادیان‌های گرمایی جلوگیری و یک محیط یکنواخت برای واکنش فراهم می‌کند. از این‌رو، ریخت نانوذره‌های فلزی تهیه‌شده با این روش، یکنواخت و قابل‌واپایش است [۱۸ و ۱۹]. از دیگر مزایای این روش، می‌توان به زمان کوتاه‌تر واکنش، بازده بالا، خلوص فراورده، کاهش مواد خطرناک، نانوساختارهایی با اندازه‌های کوچک‌تر و توزیع اندازه‌های یکنواخت‌تر اشاره کرد که امروزه بسیار موردتوجه هستند [۱]. در این پژوهش، با به‌کارگیری تابش ریزموج، نانوچندسازه‌های نیکل-مس و گرافن اکسید کاهش‌یافته، سنتز شدند. در واقع کاهش یون‌های فلزی نیکل و مس هم‌زمان با کاهش گرافن اکسید در حلال اتیلن گلیکول، انجام و در حضور ملامین (Me^3)، نانوچندسازه مربوط تهیه و کارایی آن برای اکسایش الکتروکاتالیستی متانول در محیط قلیایی بررسی شد. ملامین به‌عنوان یک منبع غنی از نیتروژن به‌صورت‌های متفاوتی برای اصلاح سطح الکتروود استفاده شد. پلی‌ملامین، به‌عنوان یک بسپار رسانا، شامل گروه‌های آمین و یک حلقه بنزن است که محل‌های پیوند برای جذب و انباشت آنالیت‌ها را فراهم می‌کند و موجب بهبود حساسیت می‌شود [۲۰ تا ۲۲]. در این مطالعه، از ملامین برای دوپه‌کردن نیتروژن در ساختار گرافن اکسید کاهش‌یافته (rGO^4) استفاده و نقش ملامین با تهیه نمونه‌های شاهد مشخص شد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

تجدیدپذیر و خوراک‌های انرژی مدرن (برای مثال، هیدروژن) سازگار هستند. در اصل، پیل سوختی وسیله‌ای است که سوخت و اکسند پیوسته به آن وارد می‌شود و جریان الکتریکی از آن به‌دست می‌آید. تفاوت آن با باتری در این است که باتری‌ها حاوی تمام واکنش‌دهنده‌های شیمیایی در ابتدا هستند و جریان الکتریکی از برهم‌کنش‌های مواد داخل باتری به‌دست می‌آید. بنابراین، پس از تخلیه الکتریکی، باتری نیاز به باردار شدن دارند. تفاوت پیل سوختی با مولدهای برق مورد استفاده در منازل و صنعت در این است که یک پیل سوختی می‌تواند به‌گونه‌ای طراحی شود که هیچ آلاینده‌ای در هوا منتشر نکند، نیازی به خنک‌کننده یا آب تغذیه نداشته باشد و بی‌صداتر و ارزان‌تر از مولد برق کار کند. پیل‌های سوختی برای کاربردهایی مانند منابع انرژی کمکی در فضاپیماها و زیردریایی‌ها یا سایر وسایل نقلیه نظامی، جایگزینی مناسب برای مولدهای بنزینی و دیزلی و موتورهای خودرو هستند [۱]. در نتیجه، آن‌ها به‌عنوان دستگاه‌های تبدیل انرژی در آینده در نظر گرفته می‌شوند [۲ و ۳]. پیل‌های سوختی متانولی مستقیم (DMFC^1) به دلیل دمای پایین عملیاتی، راه‌اندازی به‌نسبت سریع و چگالی توان بالا، منبع انرژی امیدوارکننده‌ای برای کاربردهای متفاوت هستند. واکنش اکسایش متانول (MOR^2)، واکنش کلیدی در DMFC است [۴ تا ۹]. متانول به دلیل مزایای متفاوت، مانند انرژی ویژه برتر، قیمت مقرون به‌صرفه و حالت فیزیکی مایع که به‌طور روشن ایمنی کارکردی سامانه را تعیین می‌کند، بیش از پیل‌های سوختی دیگر، موردتوجه است [۱۰]. نانومواد مبتنی بر پلاتین در درجه اول به‌عنوان الکتروکاتالیست‌های آندی برای اکسایش متانول استفاده می‌شوند. با این حال، هزینه بالا، مسمومیت سریع کاتالیست، سینتیک به‌نسبت کند و پایداری کم الکتروکاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین به‌شدت مانع تجاری‌سازی بیشتر سلول‌های سوختی هستند [۱۱ و ۱۲]. همچنین، گزارش‌های پژوهش‌ها نشان می‌دهد که کاتالیست‌های مبتنی بر

1. Direct methanol fuel cell

3. Melamine (Me)

2. Methanol oxidation reaction

4. Reduced graphene oxide (rGO)

تهیه نانوذره‌های نیکل و مس و گرافن اکسید کاهش یافته برای احیای هم‌زمان گرافن اکسید و نانوذره‌های فلزی نیکل و مس، در مرحله اول، ۵ میلی گرم GO در ۵ میلی لیتر حلال آلی اتیلن گلیکول در یک بشر کوچک ریخته و ۰/۸۵ میلی مول از هر یک از نمک‌های نیکل ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) به مقدار ۳۹/۵ میلی گرم) و مس ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) به مقدار ۳۷/۵ میلی گرم) به آن افزوده شد و با امواج فراصوت مخلوط همگنی به دست آمد. سپس، این مخلوط با دستگاه ریزموج خانگی (۲۴۵۰ مگاهرتز، ۸۵۰ وات) در ۵ نوبت به مدت ۶۰ ثانیه در ۸۵۰ وات گرمادهی و اجازه داده شد تا در دمای محیط آزمایشگاه سرد شود. پس از آن، مخلوط صاف و رسوب سیاه به دست آمده چندین بار با اتانول و آب مقطر شسته و در دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شد. در مرحله دوم، از ترکیب ملامین به عنوان منبع نیتروژن برای دوپه شدن نیتروژن در شبکه گرافن اکسید کاهش یافته استفاده شد؛ بدین ترتیب که پودرهای Ni-Cu/rGO به دست آمده و ۲ میلی گرم ملامین با ۷ میلی لیتر اتیل الکل در حمام فراصوت همگن و سپس در آن دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شدند. در پایان پودر به دست آمده در دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس به مدت سه ساعت در کوره گرمادهی شد و پودر سیاه کاتالیست Ni-Cu/N-rGO به دست آمد. روش سنتز پیشنهادی با تابش ریزموج موثر و سریع است. در واقع در حلال اتیلن گلیکول گرافن اکسید به گرافن اکسید کاهش یافته تبدیل و به طور هم‌زمان و در یک مرحله با نانوذره‌های نیکل و مس کاهش یافته، اصلاح شد [۴ و ۲۴ تا ۲۶]. برای مشخص شدن اثر نانوذره‌های فلزی در اکسایش الکتروکاتالیستی متانول، الکترودی دیگر با استفاده از نانوذره‌های نیکل با همین روش تهیه شد که با اختصار به صورت Ni/N-rGO نمایش داده شد. همچنین، برای مشخص شدن اثر ملامین، الکتروده شاهدهی بدون استفاده از ملامین تهیه و به اختصار به صورت Ni-Cu/rGO نمایش داده شد. برای مشخص شدن زمان افزودن ملامین، الکتروده شاهد دیگری تهیه

متانول (۹۹/۶٪)، اتیلن گلیکول، اتانول (۹۶٪)، NaOH (۹۶٪)، H_2SO_4 (۹۵ تا ۹۷٪)، $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (۹۶٪)، $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ و KCl با خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک بودند. همه مواد بدون خالص سازی بیشتر و محلول‌های آبی با دوبار تقطیر در سراسر آزمایش‌ها استفاده شدند.

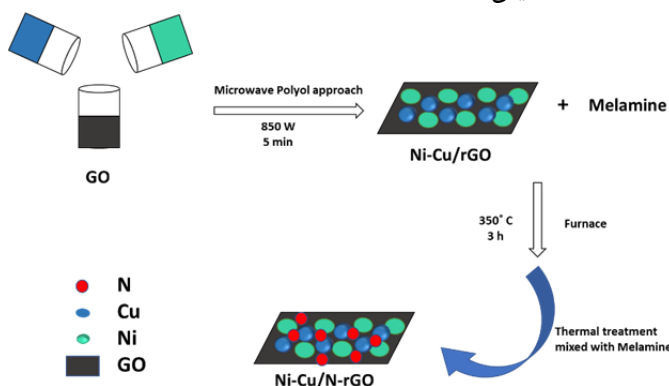
دستگاه‌ها

اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی در یک سلول الکتروشیمیایی مجهز به الکتروده کار (الکتروده کربن شیشه‌ای اصلاح شده با قطر ۲ میلی متر)، سیم پلاتین به عنوان الکتروده کمکی و Ag/AgCl به عنوان الکتروده مرجع انجام شد. روش‌های الکتروشیمیایی مانند آمپرولت سنجی چرخه‌ای (CV)، زمان-آمپرسنجی (CA) و طیف سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی (EIS) با دستگاه ZIVE LAB و نرم افزار Smart Manager 6.6.4.0 انجام شد. بررسی ساختار نانوکاتالیست با پراش پرتو ایکس (XRD، PHILIPS، PW 1730، هلند، تابش Cu Ka) مشخص شد.

تهیه الکتروشیمیایی گرافن اکسید GO

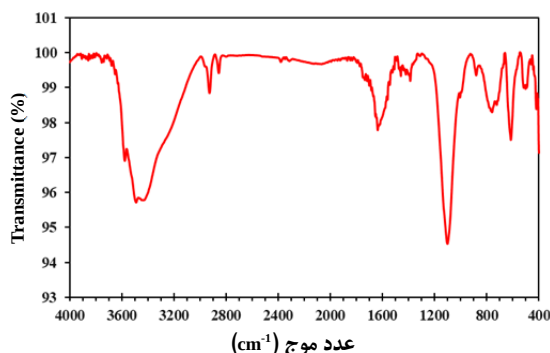
پودر گرافن اکسید از راه یک فرایند الکتروشیمیایی بدون واکنش جانبی، سبز و مقرون به صرفه با لایه برداری الکتروشیمیایی الکتروده گرافیت باتری خشک معمولی در الکترولیت آبی H_2SO_4 تهیه شد [۲۳]. به طور خلاصه، یک پیل الکتروشیمیایی دو الکترودی برای لایه برداری الکتروشیمیایی مغز باتری راه اندازی شد که مغز گرافیتی باتری به عنوان آند و سیم پلاتین به عنوان کاتد در طول فرایند لایه برداری الکتروشیمیایی استفاده شد. یک پتانسیل ثابت ۲/۵ ولت در ابتدا در دو الکتروده به مدت ۱۰ دقیقه اعمال شد. پتانسیل الکتروده پس از آن به ۱۰ ولت افزایش و به مدت ۱۰ دقیقه حفظ شد. پودر گرافن اکسید لایه برداری شده با اتانول و آب یون زدوده شسته و با گریزانه جدا و بدون عملیاتی دیگر جمع‌آوری و در دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شد.

شد که ملامین در ابتدا به همراه سنتز نانوذره‌های فلزی در سنتز به کار برده شد که به صورت Ni-Cu/N-rGO نمایش داده شد.



شکل ۱ طرحواره سنتز کاتالیست Ni-Cu/N-rGO

گستره ۴۰۰ تا 690 cm^{-1} می‌شود که نشان‌دهنده وجود نانوذره‌های اکسیدهای فلزی مس و نیکل موجود در نمونه است [۲۸].



شکل ۲ طیف FTIR نانوکاتالیست سنتز شده Ni-Cu/N-rGO

برای بررسی ساختار نمونه سنتز شده، پراش پرتو ایکس (XRD) به کار گرفته شد. شکل ۳ الگوی پراش به دست آمده برای کاتالیست سنتز شده با نانوذره‌های نیکل-مس در 2θ بین ۵ تا ۸۰ درجه را نشان می‌دهد. در الگوی به دست آمده قله‌های مربوط به صفحه‌های لایه‌های گرافن اکسید کاهش یافته و نیتروژن متصل به آن در زوایای 26.6° و 26.3° پدیدار می‌شوند [۳]. قله‌های پدیدار شده در 2θ برابر با 38.6° و 42.5° مربوط به

نتیجه‌ها و بحث

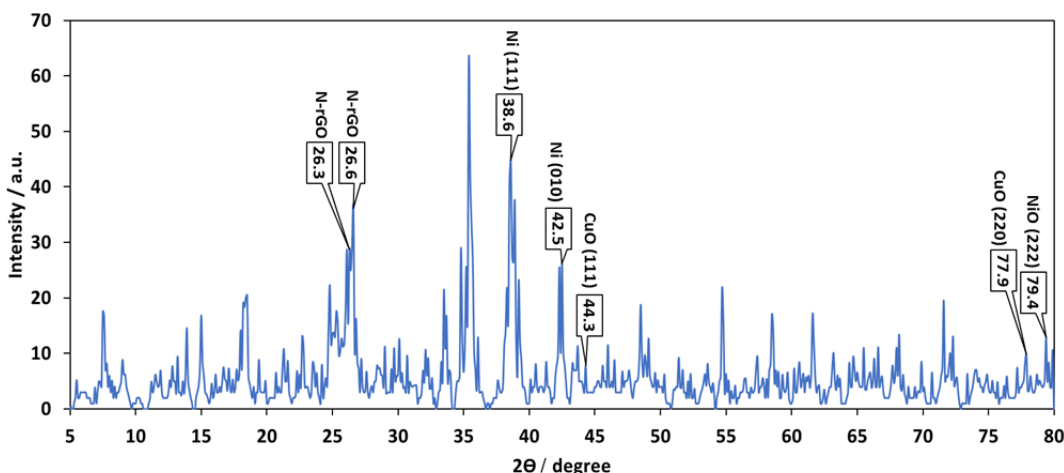
بررسی ویژگی‌های الکتروکاتالیست سنتز شده

شکل ۲ طیف FTIR کاتالیست Ni-Cu/N-rGO را نشان

می‌دهد. در گستره 3100 تا 3600 cm^{-1} ، یک نوار دوتایی پهن مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده ارتعاش‌های کششی مربوط به N-H آمین نوع اول و O-H رطوبت نمونه با هم است. وجود آمین نوع اول با توجه به ساختار ملامین مورد تایید است. همچنین، حضور N-H در ساختار می‌تواند به صورت یک رابط عرضی بین مواد تشکیل‌دهنده و دو اکسید فلز باشد. نوار مشاهده شده در 2922 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-H آلیفاتیک، نوارهای گستره 1646 تا 1653 cm^{-1} و ناحیه 1600 به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی آمین نوع اول و کششی C=C حلقه آروماتیک هستند. از این دو نوار می‌توان نتیجه گرفت که نیتروژن در ساختار و حلقه آروماتیک وجود دارد. نوار 1099 cm^{-1} مربوط به C-N در C-NH₂ است که با نوارهای دیگر آمین هم مورد تایید است [۲۷]. با توجه به ساختار نمونه سنتز شده، می‌توان در نظر گرفت که هیدروکسیدهای فلزی در حفره‌های کربنی قرار دارند. ناحیه 690 تا 900 cm^{-1} نیز مربوط به C-H خمشی خارج صفحه آروماتیک است. ارتعاش فلز-اکسیژن موجب ایجاد نوارهایی در

سنتز نانوجندسازه نیکل- مس به عنوان یک ماده آندی کارآمد در پیل سوختی ...

صفحه‌های ۱۱۱ و ۰۱۰ شبکه نیکل است و زاویه 79.4° مربوط به صفحه ۲۲۲ نیکل اکسید است. قله‌ها در زوایای 44.3° و 77.9° ، 38.6° و 42.5° ، 26.6° و 26.3° مس اکسید را نشان می‌دهند.



شکل ۳ الگوی XRD کاتالیست سنتز شده Ni-Cu/N-rGO

بررسی الکتروشیمی کاتالیست سنتز شده

شکل ۴، نمودارهای ولت‌آمپرسنجی الکترودهای اصلاح شده در حضور و غیاب متانول را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۴-A که جریان زمینه کاتالیست Ni-Cu/N-rGO را نشان می‌دهد، براساس قله‌های آندی در حدود پتانسیل -0.3 و -0.1 ولت مربوط به مس اکسید و در پتانسیل حدود 0.65 ولت مربوط به نیکل اکسید، حضور این دو نانوذره‌های فلزی مس و نیکل در ساختار کاتالیست سنتز شده تایید می‌شود. فعالیت الکتروکاتالیستی این الکترودهای اصلاح شده برای کاتالیز اکسایش متانول در 0.1 مولار NaOH، 0.18 مولار متانول مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۴-B افزایش جریان که از ویژگی‌های شناخته شده اکسایش متانول روی سطح الکتروکاتالیست است را نشان می‌دهد. به عنوان یک واکنش واپایش شده سینتیکی، فعالیت اکسایش متانول را می‌توان با اندازه‌گیری پیک آندی نشان داد. جریان پیک آندی اکسایش متانول بر روی سطح این الکتروکاتالیست، (Ni-Cu/N-rGO)، 737 میکروآمپر است که

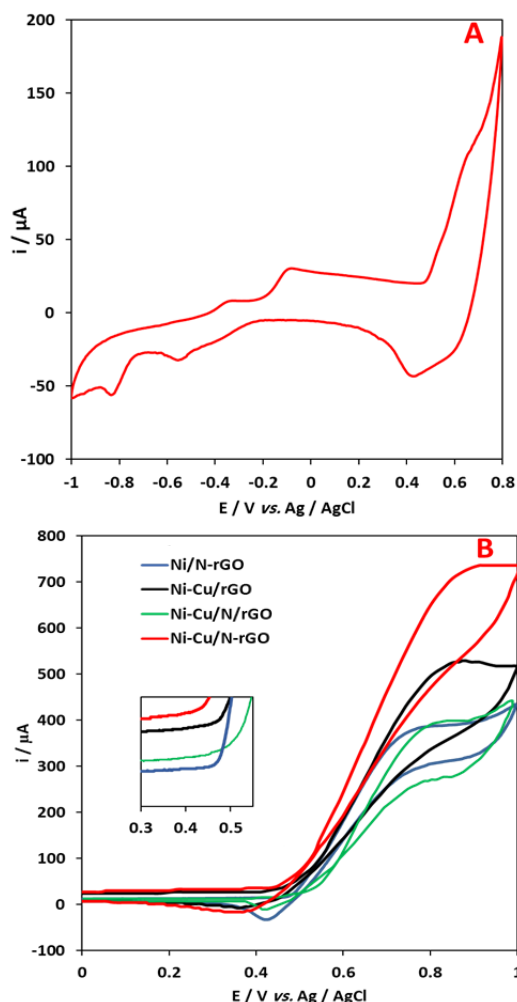
بیشتر از جریان بر سطح الکتروکاتالیست‌های شاهد یعنی Ni/N-rGO، Ni-Cu/rGO و Ni-Cu/N-rGO با چگالی جریان‌های 534 ، 395 و 383 میکروآمپر است. افزون‌براین، پتانسیل شروع در نمودار ولت‌آمپرسنجی اکسایش متانول برای الکترودهای اصلاح شده Ni-Cu/N-rGO برابر 0.43 ولت که منفی‌تر از سایر الکترودهای Ni/N-rGO، Ni-Cu/rGO و Ni-Cu/N-rGO با پتانسیل شروع 0.45 ، 0.46 و 0.48 ولت است. جریان آندی بیشتر و پتانسیل شروع منفی‌تر برای اکسایش متانول نشان دهنده فعالیت الکتروکاتالیستی بهتر الکتروکاتالیست سنتزی Ni-Cu/N-rGO نسبت به سایر حالت‌ها است. افزایش قابل توجه در فعالیت الکتروکاتالیستی اکسایش متانول روی سطح الکترودهای Ni-Cu/N-rGO نسبت به فعالیت‌های الکترودهای اصلاح شده Ni/rGO، Ni-Cu/rGO و Ni-Cu/N-rGO نشان‌دهنده فعالیت موثر نانوذره‌های Ni-Cu و نیتروژن-دوپه شده با ملامین در گرافن اکسید کاهش یافته است که می‌تواند عملکرد الکتروکاتالیستی را با تأثیر هم‌افزایی کاتالیستی نانوذره‌های Ni-Cu و N برای MOR، فراهم کند.

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

سال هجدهم، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۳

همچنین، همان‌طور که در بخش روش کار و تهیه کاتالیست در بالا ذکر شد، از ملامین به دو روش برای این منظور به‌کارگرفته شد که با نمادهای Ni-Cu/N-rGO (حالتی که ملامین در آخرین مرحله سنتز افزوده شده است) و Ni-Cu/N-rGO (که ملامین از ابتدا با نانوگرافن کاهش یافته به-کار برده شده است). نتیجه‌ها نشان می‌دهد که حالت اول یعنی حالتی که ملامین در آخرین مرحله به سامانه افزوده می‌شود بیشترین کارایی را دارد (شکل ۴-B). مطالعه فعالیت الکتروشیمیایی نمونه‌های ساخته‌شده با تابش ریزموج انجام و پایداری آن‌ها با روش زمان-آمپرسنجی بررسی شد. پایداری نمونه‌ها در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار حاوی ۰/۱۸ مولار متانول در پتانسیل ثابت ۰/۷ ولت بررسی شد. شکل ۵ نمودارهای زمان-آمپرسنجی اکسایش متانول روی الکتروده اصلاح‌شده با الکتروکاتالیست‌های متفاوت سنتز شده بر بستر گرافن اکسید کاهش‌یافته را نشان می‌دهد. افت ناگهانی جریان پس از چند ثانیه اولیه به دلیل پایین آمدن غلظت آنالیت در سطح الکتروده اصلاح‌شده است و در ادامه پدیده نفوذ آنالیت به سطح الکتروده است که فرایندی یکنواخت است. پس از آن، جریان در یک گرادیان به‌نسبت ثابت و کمتر ادامه می‌یابد که نشان‌دهنده پایداری الکتروکاتالیست‌های تهیه‌شده در برابر سمومیت به‌دست‌آمده از اکسایش متانول است. مقایسه نمودار مربوط به Ni-Cu/N-rGO با نمودار مربوط به Ni-Cu/rGO نشان می‌دهد که سرعت کاهش جریان برای Ni-Cu/N-rGO کندتر از سایرین است. همچنین، حالت پایدار آن، جریان بالاتری دارد. این نتیجه به دلیل اثر هم‌افزایی نیتروژن با منبع ملامین و نانوذره‌های فلزی نیکل و مس است که در سنتز این الکتروکاتالیست استفاده شده است.

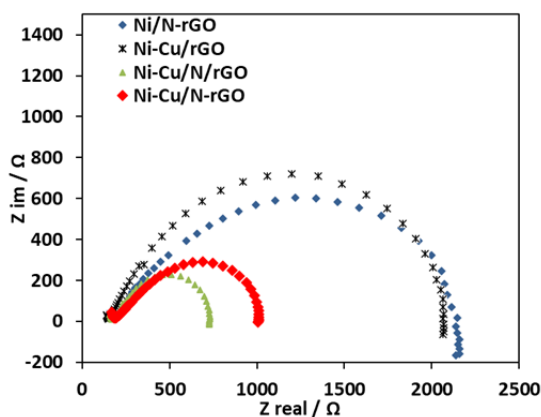
نقش ملامین در افزایش جریان و پتانسیل شروع منفی‌تر اکسایش الکتروکاتالیستی متانول با مقایسه دو نمودار ولت‌آمپرسنجی الکتروده اصلاح‌شده با Ni-Cu/N-rGO و حالتی که ملامین ندارد یعنی Ni-Cu/rGO به‌طور مشخص در شکل ۴ واضح است.



شکل ۴ نمودارهای ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای در جریان زمینه Ni-Cu/N-rGO در سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار (A) و در حضور متانول ۰/۱۸ مولار + سود ۰/۱ مولار برای الکترودهای اصلاح‌شده (B) Ni-Cu/N-rGO، Ni-Cu/rGO، Ni-Cu/N-rGO و Ni/N-rGO با سرعت جاروب ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه

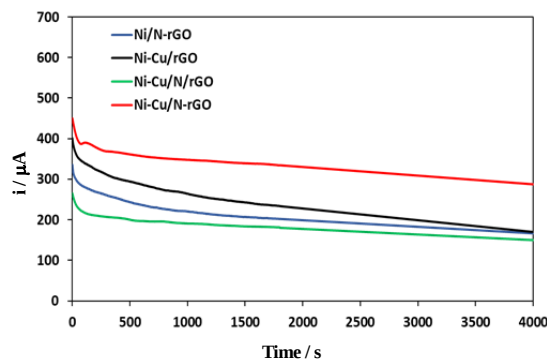
(Ni-Cu/N-rGO) است که تاییدی بر نتیجه‌های اثر الکتروکاتالیستی و پایداری بررسی شده در این مطالعه است.

نقش نانوذره‌های مس در افزایش رسانایی سامانه را نیز به خوبی می‌توان از مقایسه نمودار نایکوئیست الکتروود اصلاح شده با نانوذره‌های نیکل (بدون استفاده از نانوذره‌های مس) یعنی Ni/N-rGO با حالت‌های دیگر مشاهده کرد. همان‌طور که از شکل ۶ مشاهده می‌شود این الکتروود اصلاح شده، بیشترین مقاومت سطح را دارد. بررسی رفتار الکتروکاتالیستی و پایداری این الکتروود نشان داد که فعالیت الکتروکاتالیستی و پایداری آن نسبت به حالت‌های دیگر کمتر است. شکل ۶ همچنین، اثر و نقش مرحله افزودن ملامین را به خوبی نمایش می‌دهد.



شکل ۶ نمودار نایکوئیست کاتالیست‌های سنتز شده Ni/N-rGO، Ni-Cu/rGO، Ni-Cu/N-rGO و Ni-Cu/N-rGO در متانول ۰/۱۸ مولار و سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار در پتانسیل اعمال شده ۰/۶ ولت

الکتروود اصلاح شده‌ای که ملامین در مرحله آخر به سامانه افزوده شده است، Ni-Cu/N-rGO، بهتر از حالتی است که ملامین از ابتدا به سامانه افزوده شده است، Ni-Cu/N-rGO که به احتمال حضور ملامین در مرحله اول سنتز منجر به پوشیده شدن گرافن اکسید کاهش یافته می‌شود و



شکل ۵ نمودارهای زمان-آمپرسنجی کاتالیست‌های Ni/N-rGO، Ni-Cu/rGO، Ni-Cu/N-rGO و Ni-Cu/N-rGO در متانول ۰/۱۸ مولار و سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار در پتانسیل اعمال شده ۰/۷ ولت

طیف‌سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی (EIS^۱) برای مطالعه سطح الکتروودهای اصلاح شده با کاتالیست‌های سنتزی استفاده شد. درک سرعت انتقال الکترون و مکان‌های الکتروفعال و همچنین، فعالیت ذاتی سطح یک الکتروکاتالیست از نکات مهمی است که با بررسی و تفسیر نمودار نایکوئیست^۲ طیف‌سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی کاتالیست به دست می‌آیند [۲۹ و ۳۰]. شکل ۶ مقایسه‌ای بین نمودار نایکوئیست الکتروکاتالیست‌های آماده شده در پتانسیل ۰/۶ ولت را نشان می‌دهد. رفتار رهنبدی الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست‌ها در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار حاوی ۰/۱۸ مولار متانول بررسی شد. سرعت انتقال بار و نفوذپذیری الکترولیت از عامل‌های مفیدی هستند که با این مطالعه قابل تشخیص هستند. با توجه به این شکل نقش موثر اجزا و ترتیب ترکیب سنتز شده در مقاومت انتقال بار، در ارتقای رسانایی الکتروود اصلاح شده با Ni-Cu/N-rGO نسبت به سایر حالت‌ها مشخص است. بر پایه نمودار نایکوئیست طیف‌سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی (شکل ۶)، مقاومت سطحی الکتروود اصلاح شده با ترکیب Ni-Cu/N-rGO، قطر نیم‌دایره نمودار نایکوئیست، کمتر از سایر الکتروکاتالیست‌های تهیه شده (Ni/N-rGO، Ni-Cu/rGO و

نیتروژن دوپه‌شده فراوان و نانوذره‌های NiCu-N به‌عنوان مکان‌های کاتالیستی فعال، فعالیت و دوام عالی برای MOR در محیط‌های قلیایی را نشان داد. اثرهای هم‌افزایی کاتالیستی نیکل، مس و نیتروژن دوپه‌شده بر گرافن اکسید کاهش‌یافته موجب می‌شود که Ni-Cu/N-rGO فعالیت الکتروکاتالیستی و پایداری عالی را نشان دهد. در تهیه این کاتالیست از فلزهای ارزان قیمت استفاده شد که می‌تواند جایگزین مناسبی برای کاتالیست‌های مبتنی بر فلزهای نجیب باشد و توسعه فناوری‌های مبتنی بر ذخیره و تبدیل انرژی‌های تجدیدپذیر را ارتقاء دهد.

در نتیجه کاهش رسانایی سامانه می‌شود. این نتیجه نیز موافق با نتیجه‌های بخش‌های پیشین این مطالعه است و همگی تایید می‌کنند که الکتروود اصلاح‌شده، Ni-Cu/N-rGO، بهترین حالت برای اکسایش الکتروکاتالیستی متانول است.

نتیجه‌گیری

به‌طور خلاصه، سنتز نانوپندسازه جدید Ni-Cu/N-rGO برای اکسایش الکتروکاتالیستی متانول به‌عنوان آند در یک پیل سوختی الکلی معرفی و با موفقیت کارایی آن به‌عنوان کاتالیست برای MOR بررسی شد. سنتز این نمونه با یک فرایند ساده و قابل‌و‌اپایش و سریع با به‌کارگیری ریزموج و عملیات گرمایی تهیه شد. نمونه سنتز شده، Ni-Cu/N-rGO، با

مراجع

- [1] Staff JCE. Batteries and fuel cells. Journal of Chemical Education. 1978;55(6):399. doi: **10.1021/ed055p399**
- [2] Sharaf OZ, Orhan MF. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2014;32:810-853. doi: **org/10.1016/j.rser.2014.01.012**
- [3] Brett CMA, Brett AMO. Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications. Oxford: Oxford university press; 1993.
- [4] Winter M, Brodd RJ. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?. Chemical Reviews. 2004;104(10):4245-4270. doi: **10.1021/cr020730k**
- [5] Kamyabi MA, Tadayyon-Nosratabad E, Jadali S. A sponge like Pd arrays on Ni foam substrate: Highly active non-platinum electrocatalyst for methanol oxidation in alkaline media. Materials Chemistry and Physics. 2020;257:123626. doi: **org/10.1016/j.matchemphys.2020.123626**
- [6] Jadali S, Kamyabi MA, Solla-Gullón J, Herrero E. Effect of Pd on the Electrocatalytic Activity of Pt towards oxidation of ethanol in alkaline solutions. Appl. Sci. 2021;11(3):1315. doi: **org/10.3390/app11031315**
- [7] Kamyabi MA, Jadali S. Rational design of PdCu nanoparticles supported on a templated Ni foam: The cooperation effect of morphology and composition for electrocatalytic oxidation of ethanol. International Journal of Hydrogen Energy. 2021;46(79):39387-39403. doi: **org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.106**
- [8] Kamyabi MA, Hashemi Heris MK, Jadali S. Easy approach for decorating of poly 4-aminithiophenol with Pd nanoparticles: An efficient electrocatalyst for ethanol oxidation in alkaline media. Journal of Solid State Electrochemistry. 2021;25:1283-1292. doi: **10.1007/s10008-021-04903-3**
- [9] Kamyabi MA, Ebrahimi-Qaratapeh K, Moharramnezhad M. Silica template as a morphology controlling agent for deposition of platinum nanostructure on 3D-Ni-foam and its superior electrocatalytic performance towards methanol oxidation. Journal of Porous Materials. 2020. doi: **org/10.1007/s10934-020-01001-z**
- [10] Edlund D. Methanol fuel cell systems: Advancing towards commercialization. Singapore: Pan

- Stanford Publishing Pte. Ltd.; 2011; doi: **10.4032/9789814303149**
- [11] Hamnett A. Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell. *Catalysis Today*, 1997;38(4):445-457. doi: **org/10.1016/S0920-5861(97)00054-0**
- [12] O'Hayre R, Cha S-W, Colella W, Prinz FB. *Fuel Cell Fundamentals*. US: John Wiley & Sons; 2016. doi: **10.1002/9781119191766**
- [13] Catherin Sesu D, Patil I, Lokanathan M, Parse H, Marbaniang P, Kakade B. Low density three-dimensional metal foams as significant electrocatalysts toward methanol oxidation reaction. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2018;6(2):2062-2068. doi: **10.1021/acssuschemeng.7b03480**
- [14] Samanta S, Bhunia K, Pradhan D, Satpati B, Srivastava R. NiCuCo₂O₄ supported Ni-Cu ion-exchanged mesoporous zeolite heteronano architecture: An efficient, stable, and economical nonprecious electrocatalyst for methanol oxidation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2018;6(2):2023-2036, doi: **10.1021/acssuschemeng.7b03444**
- [15] Jadali S, Kamyabi MA, Alizadeh T. The supported forest-like structure of PtSn as an effective deterrent for acetaldehyde formation during the electrocatalytic oxidation of ethanol. *Fuel*. 2022;325:124780. doi: **10.1016/j.fuel.2022.124780**
- [16] Xie LJ, Wu J-F, Chen C-M, Zhang C-M, Wan L, Wang J-L, et al. A novel asymmetric supercapacitor with an activated carbon cathode and a reduced graphene oxide-cobalt oxide nanocomposite anode. *Journal of Power Sources*. 2013;242:148-156. doi: **10.1016/j.jpowsour.2013.05.081**
- [17] He Q, Li Q, Khene S, Ren X, Lopez F, Lozano-Castello D, et al. High-loading cobalt oxide coupled with nitrogen-doped graphene for oxygen reduction in anion-exchange-membrane alkaline fuel cells. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013;117(17):8697-8707. doi: **10.1021/jp401814f**
- [18] Solano E, Perez-Mirabet L, Martinez-Julian F, Guzman R, Arbiol J, Puig T, et al. Facile and efficient one-pot solvothermal and microwave-assisted synthesis of stable colloidal solutions of MFe₂O₄ spinel magnetic nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*. 2012;14(8):1034. doi: **10.1007/s11051-012-1034-y**
- [19] Hu X, Yu JC, Gong J, Li Q, Li G. α -Fe₂O₃ Nanorings prepared by a microwave-assisted hydrothermal process and their sensing properties. *Advanced Materials*. 2007;19(17):2324-2329. doi: **org/10.1002/adma.200602176**
- [20] Su YL, Cheng SH. Sensitive and selective determination of gallic acid in green tea samples based on an electrochemical platform of poly(melamine) film. *Anal Chim Acta*. 2015;901:41-50. doi: **10.1016/j.aca.2015.10.026**
- [21] Sepehri Z, Bagheri H, Ranjbari E, Amiri-Aref M, Amidi S, Rouini M, et al. Simultaneous electrochemical determination of isoniazid and ethambutol using poly-melamine/electrodeposited gold nanoparticles modified pre-anodized glassy carbon electrode. *Ionics*. 2018;24:1253-1263. doi: **10.1007/s11581-017-2263-y**
- [22] Leon A, Advincula Rigoberto C. Chapter 11 - Conducting polymers with superhydrophobic effects as anticorrosion coating. In: Tiwari A, Rawlins J, Hihara LH, Eds. *Intelligent coatings for corrosion control*. Boston: Butterworth-Heinemann; 2015. p.409-430. doi: **10.1016/B978-0-12-411467-8.00011-8**.
- [23] Liu J, Huanping Yang AB. A green approach to the synthesis of high-quality graphene oxide flakes via electrochemical exfoliation of pencil core. doi: **10.1039/C3RA41366G**
- [24] Jasuja K, Linn J, Melton S, Berry V. Microwave-reduced uncapped metal nanoparticles on graphene: Tuning catalytic, electrical, and raman properties. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010;1(12):1853-1860. doi: **10.1021/jz100580x**
- [25] Sharma S. Rapid microwave synthesis of CO tolerant reduced graphene oxide-supported

- platinum electrocatalysts for oxidation of methanol. The Journal of Physical Chemistry C. 2010;114(45):19459-19466. **doi: 10.1021/jp107872z**
- [26] Kim Y, Cho ES, Park SJ, Kim S. One-pot microwave-assisted synthesis of reduced graphene oxide/nickel cobalt double hydroxide composites and their electrochemical behavior. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2015;33:108-114. **doi: org/10.1016/j.jiec.2015.09.023**
- [27] Lambert JB, Gronert S, Shurvell HF, Lightner D, Cooks, RG. Organic structural spectroscopy, 2nd Edition. UK: Pearson; 2010.
- [28] Kaur J, Rani S. CuO/NiO nano-composite synthesized from banana peels for grow light. Materials Today: Proceedings. 2023;91(2):1-6.
- [29] Chen Z, He YC, Chen JH, Fu XZ, Sun R, Chen Y, et al. PdCu alloy flower-like nanocages with high electrocatalytic performance for methanol oxidation, J. Phys. Chem. C 2018;122:8976-83. **doi: org/10.1021/acs.jpcc.8b01095**
- [30] Bandarenka AS. Exploring the interfaces between metal electrodes and aqueous electrolytes with electrochemical impedance spectroscopy, Analyst 2013;138:5540-54. **doi: org/10.1039/c3an00791j**

Microwave-assisted synthesis of nickel-copper nanocomposite as an efficient anode material in alcohol fuel cell for methanol electrocatalytic oxidation

M.A. Kamyabi^{1,*}, B. Jalilian

1. Professor of Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

2. MSc. Student of Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

Abstract: In this study, the synthesis and application of bimetallic nickel-copper nanocomposites and reduction of graphene oxide simultaneously using microwaves were performed. The proposed synthesis method is a simple, fast and controllable process. The electrochemical behavior of the synthesized catalyst was investigated for methanol oxidation reaction (MOR) in alkaline medium. The effect of melamine on the electrocatalytic activity of the synthesized catalyst was studied by cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods. Also, investigating the effect of melamine as a source of nitrogen leading to nitrogen doping in the reduced graphene oxide network showed that it partially had led to the formation of NiCu-N structures. The metal-nitrogen bond increased the catalytic activity towards MOR. The promoting effect of melamine was proved by an increase of 203 μA in the current and a decrease of 20 mV in the onset potential compared to other synthesized control catalysts during MOR activity. The results indicated the excellent performance of the synthesized catalyst as an anode in a direct methanol fuel cell.

Keywords: Fuel Cell, Microwave radiation, Electrocatalytic oxidation of methanol, Conductive polymer, Melamine.