

تهیه فوتوالکترود کاتالیستهای Pt-TiO₂: مورفولوژی و خواص

خود تمییزشوندگی الکترودها

میرقاسم حسینی و محمد محسن مومنی همامانه

آزمایشگاه پژوهشی الکتروشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز

(دریافت مقاله : ۹۰/۱۰/۳۰ - پذیرش مقاله : ۹۰/۱۲/۱۰)

چکیده

در این تحقیق، در ابتدا از طریق آندایزینگ تیتانیوم، نانولوله‌های دی اکسید تیتانیوم بسیار منظم سنتز شد و در ادامه با استفاده از روش میکروامولسیون، نانوذرات پلاتین بر روی سطح نانولوله‌های دی اکسید تیتانیوم حاصل ایجاد گردید. مورفولوژی و آنالیز سطح نانولوله‌های TiO₂ حاصل و نانوذرات پلاتین دوپ شده، الکترودهای Pt-TiO₂، با استفاده از SEM و XRD مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از روشهای الکتروشیمیایی، اکسیداسیون الکتروشیمیایی الکلها و قندها بر روی الکترودهای Pt-TiO₂ مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که دانسیته جریان پیکهای اکسیدی بر روی الکترودهای Pt-TiO₂ برای اکسیداسیون الکتروشیمیایی الکلها و قندها، چندین برابر بزرگتر از دانسیته جریان پیکهای اکسیدی آنها بر روی الکترود پلاتین صاف و یکنواخت است. نتایج نشان داد که در مقایسه با الکترود پلاتین خالص، الکترودهای حاصل از فعالیت الکتروکاتالیستی بسیار بالاتری برخوردار هستند. خواص فوتوکاتالیستی TiO₂ باعث می شود تا بعد از مسموم شدن سطح الکترودها بوسیله حدواسطهای مختلف؛ در اثر تابش کوتاه مدت نور UV، الکترودهای Pt-TiO₂ مجدداً قابل استفاده باشند.

واژه های کلیدی: آندایزینگ نانوذرات پلاتین، فوتوکاتالیست، خود تمییزشوندگی، پیلهای سوختی.

Preparation of Pt-TiO₂ photoelectrocatalysis: Morphology and self-cleaning properties of the electrodes

Mir Ghasem Hosseini and Mohamad Mohsen Momeni

Electrochemistry Research Laboratory, Chemistry Faculty, University of Tabriz, Tabriz, Iran

(Received 19 January 2012, accepted 28 February 2012)

Abstract

Titanium oxide nanotubes were successfully fabricated by the anodizing of titanium sheets. Then, platinum nanoparticles were doped on titanium oxide nanotubes using micro-emulsion method. The morphology and surface analysis of the Pt-TiO₂ electrodes were investigated using scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy respectively. The electro-oxidation of alcohols and sugars on the Pt-TiO₂ electrodes were studied using electrochemical methods. The results showed that the oxidation peak currents on the Pt-TiO₂ electrode for alcohols and sugars oxidation were several times larger than those on a smooth platinum electrode. The photo-catalytic properties of the TiO₂ made the Pt-TiO₂ electrode reusable after a short UV treatment and the electro-oxidation current density of the Pt-TiO₂ electrode after UV-cleaning could be re-established.

Keywords: Anodizing, Platinum Nanoparticles, Photocatalytic, Refreshable Property, Self-Cleaning, Fuel Cells.

E-mail of corresponding author: mg-hosseini@tabrizu.ac.ir, momeni22@gmail.com.

مقدمه

پیل سوختی یک مبدل انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی است. این تبدیل مستقیم بوده و بنابراین از بازده بالایی برخوردار است. در واقع می‌توان گفت که در این تبدیل از عمل عکس الکترولیز آب استفاده می‌گردد، به عبارت دیگر از واکنش بین هیدروژن و اکسیژن، آب، حرارت و الکتروسیته تولید می‌گردد. هر سلول در پیل‌های سوختی از سه بخش آند، کاتد و الکترولیت تشکیل شده است. پیل‌های سوختی می‌توانند سوخت‌های مختلف مانند الکلها، قندها، هیدرازین و ... را مورد استفاده قرار دهند [۱]. با وجود پیشرفتهای زیاد در زمینه پیل‌های سوختی؛ به دلیل هزینه بالای آندهای بکار رفته در پیل‌های سوختی، تاکنون این پیل‌ها به مرحله تجاری سازی نرسیده اند. معمولاً از پلاتین و دیگر فلزات نجیب به عنوان آند استفاده می‌کنند که این آندها بسیار گرانبه‌تر بوده و از فعالیت الکتروکاتالیستی پایینی برخوردارند. به منظور کاهش میزان فلزات نجیب بکار رفته و در نتیجه کاهش قیمت تمام شده پیل‌ها و همچنین برای افزایش خواص الکتروکاتالیستی الکترودها تلاش‌های زیادی انجام گرفته تا از طریق پخش نانوذرات فلزاتی بر روی بستری خخل و فرجدار و ارزاقیمت به این اهداف نایل شوند [۴-۶]. در این راستا، ما از تیتانیوم به عنوان زیرلایه استفاده کرده و از طریق آندایزینگ آن در محلول‌های آلی، لایه متخلخلی از نانولوله‌های دی اکسید تیتانیوم بر روی سطح تیتانیوم ایجاد کرده و سپس با پخش نانوذرات پلاتین بر روی این زیرلایه، الکتروکاتالیستی با مساحت سطح زیاد ایجاد کرده و پس از مطالعه بررسی ساختار و مورفولوژی آنها، فعالیت آنها را در اکسیداسیون الکلها (متانول، اتانول، گلیسرول و ...) را با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی مختلف مورد مطالعه قرار دادیم.

مواد و روش تحقیق

پس از برش نمونه‌های تیتانیوم خالص با ابعاد ۱۰×۱۰×۱ میلی‌متر مکعب و اتصال سیم مسی به قطعات، آنها مانده شده

و سطح الکترودهای حاصل پولیش داده شد. سپس نمونه‌ها چربی‌گیری شده و با آب مقطر شسته شده و خشک شدند. عمل آندایزینگ تیتانیوم در محلولی حاوی اتیلن گلیکول-نمک فلورید آمونیوم و در پتانسیل ثابت ۶۰ ولت انجام شد. پس از آندایزینگ تیتانیوم، نمونه‌ها شستشو داده شد و برای رسوب‌دهی نانوذرات پلاتین بر روی نانولوله‌های TiO₂ از روش میکروامولسیون استفاده شد. مورفولوژی سطحی نانولوله‌های TiO₂ حاصل و نیز چگونگی پخش و توزیع نانوذرات پلاتین با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مطالعه و بررسی شد. میکروسکوپ الکترونی مورد استفاده در تحقیق حاضر از نوع SEM و مدل XL30 ساخت شرکت فیلیپس هلند است و آنالیز پراش اشعه ایکس با استفاده از یک XRD به کمک یک دیفراکتومتر ۵۰۰۰ زیمنس با یک منبع تشعشع Cu-K_α انجام گرفت. تمام آزمایشات الکتروشیمی در دمای اتاق و در یک سل سه الکترودی رایج انجام گرفت. در این سل از یک صفحه پلاتین دایره‌ای شکل به عنوان الکتروود کمکی، از الکترودهای تهیه شده و الکتروود پلاتین صاف و خالص با مساحت سطح برابر با یک سانتیمتر مربع به عنوان الکتروود کار و از الکتروود کالومل اشباع به عنوان الکتروود مرجع استفاده شد. برای بررسی خواص فوتوکاتالیستی الکترودها، از یک لامپ جیوه ای ۳۰۰ وات، به عنوان منبع نور UV، استفاده شد و آزمایشات در یک سل از جنس کوارتز صورت گرفت.

نتایج و بحث

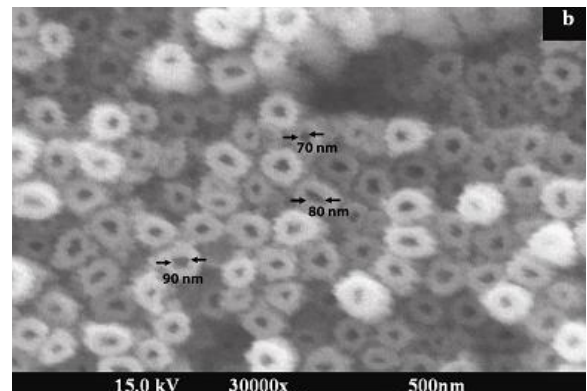
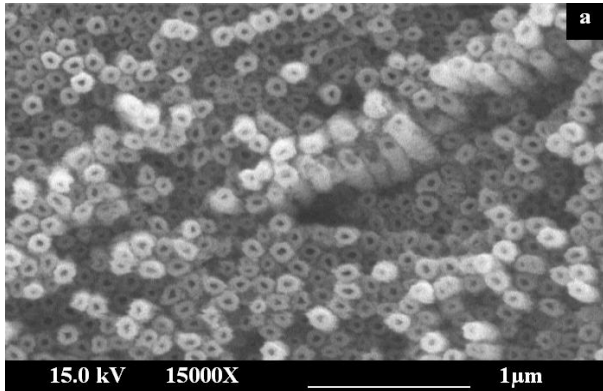
بررسی مورفولوژی و خصوصیات ساختاری نانولوله‌های

TiO₂ و نانوذرات پلاتین

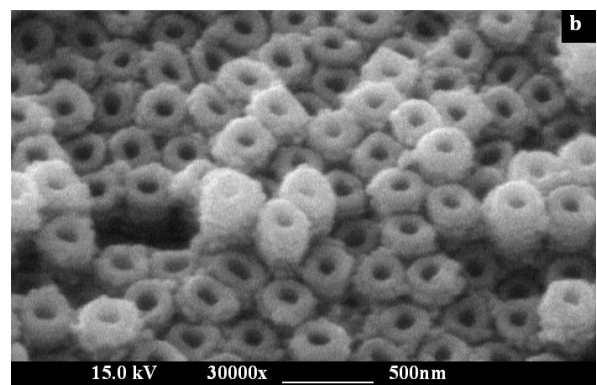
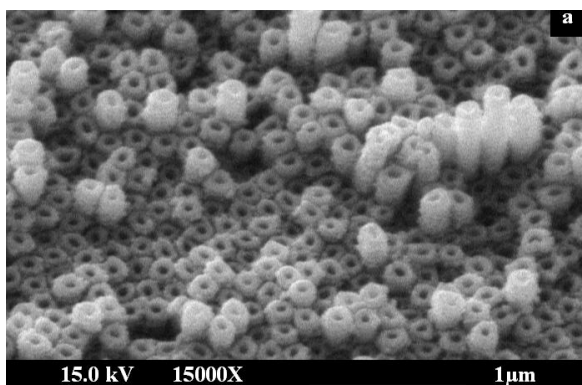
مورفولوژی پوشش‌های حاصل با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مطالعه شد. همانطور که در شکل ۱ دیده می‌شود نانولوله‌های TiO₂ حاصل از ساختار بسیار منظمی برخوردارند و قطر نانولوله‌ها در حدود ۷۰-۴۰ نانومتر می‌باشد. در شکل ۲ مورفولوژی و نحوه پخش نانوذرات پلاتین بر روی نانولوله‌های دی اکسید تیتانیوم حاصل نشان

طیفهایی وجود ذرات پلاتین بر روی سطح را اثبات می کنند. به علاوه طیف XRD حاصل نشان می دهد که در اثر عملیات حرارتی، TiO₂ حاصل بیشتر از فاز آاناتاز، که از خواص فوتوکاتالیستی بالایی برخوردارند، می باشد.

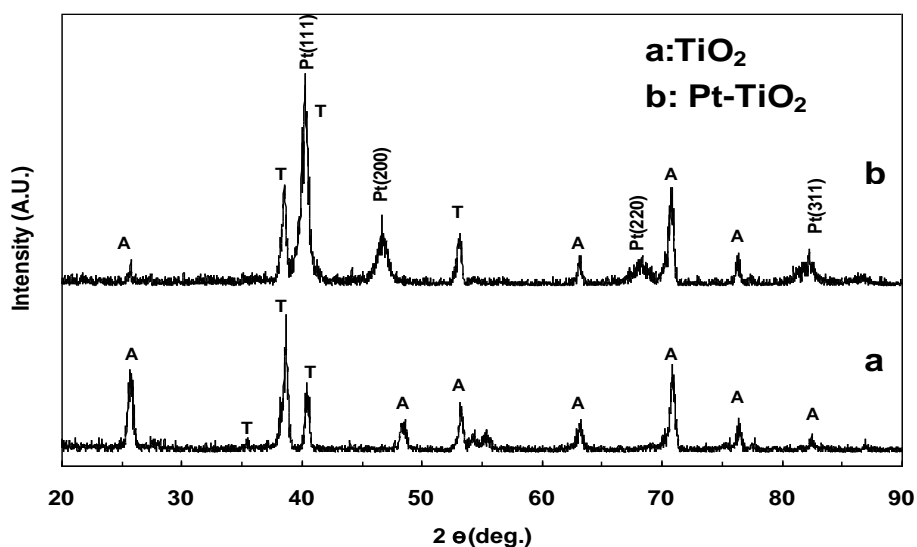
داده شده است. همانطور که می بینید نانوذرات پلاتین بطور یکنواخت بر روی نانولوله های پخش شده اند؛ چنین ساختاری می تواند سطح فعال بزرگی داشته باشد. طیف XRD الکترودها در شکل ۳ نشان داده شده است. چنین



شکل ۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانولوله های دی اکسید تیتانیوم سنتز شده در اثر آندایزینگ



شکل ۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مورفولوژی نانوذرات پلاتین بر روی نانولوله های دی اکسید تیتانیوم



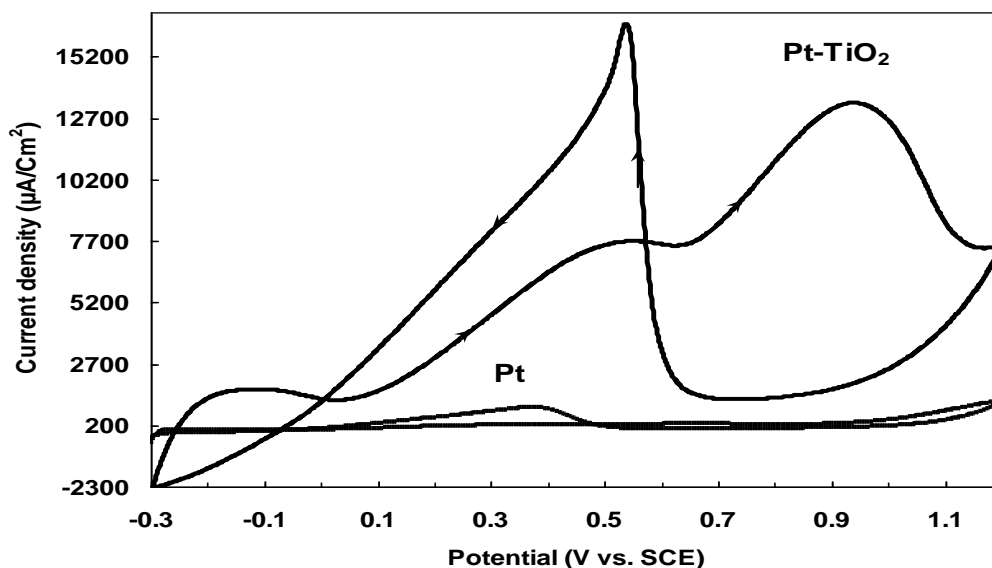
شکل ۳. طیف XRD از نانولوله های دی اکسید تیتانیوم قبل و بعد از دوپ کردن پلاتین

رفتار الکتروشیمیایی الکترودهای Pt-TiO₂ و پلاتین مسطح

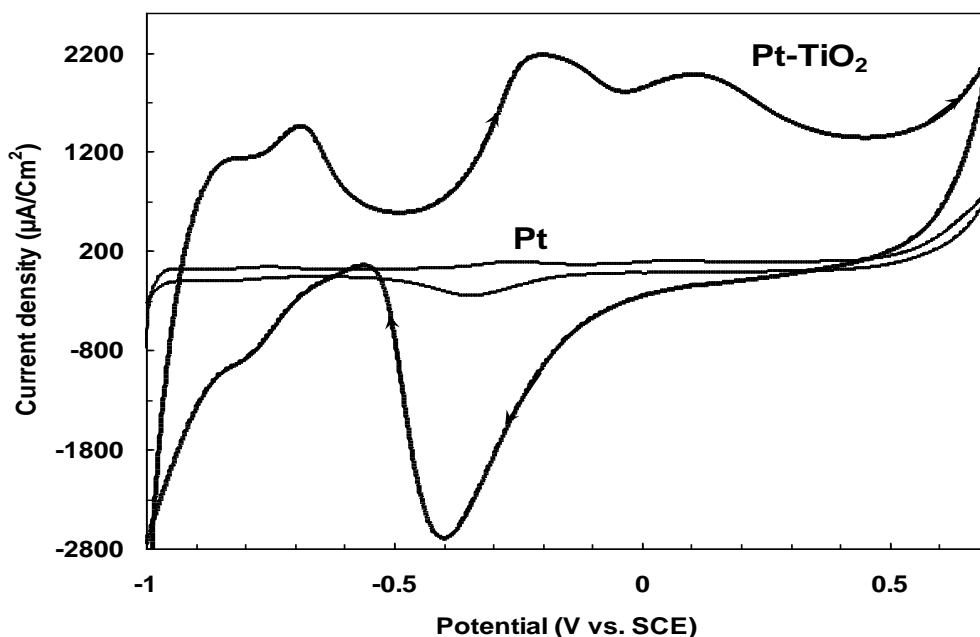
خالص

برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکترودهای حاصل، فعالیت الکتروشیمیایی آن در واکنش اکسایش الکلها و قندهای مختلف با استفاده از روش ولتامتری چرخه ای بررسی شد. شکل‌های ۴-۶ ولتاموگرامهای چرخه ای الکترودهای Pt-TiO₂

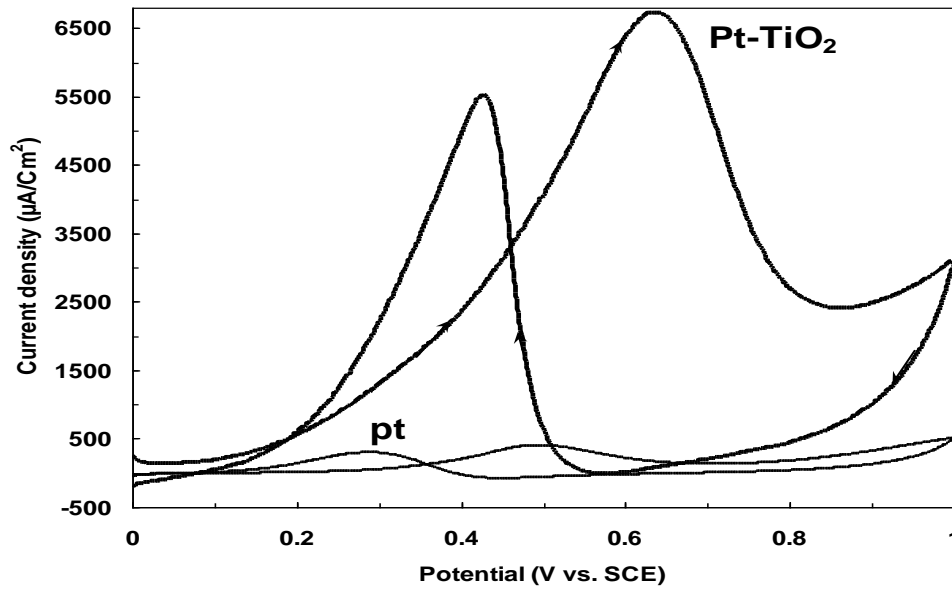
و پلاتین مسطح را در محلول مربوطه نشان می دهند. همانطور که در شکل‌های ۴-۶ مشاهده می شود دانسیته جریانهای اکسیداسیون ترکیبات بر روی الکترودهای Pt-TiO₂ بسیار بزرگتر از دانسیته جریان مربوط به اکسیداسیون آنها بر روی الکترودهای پلاتین مسطح خالص می باشد. این اثر را می توان به مساحت سطح زیاد الکترودهای Pt-TiO₂ نسبت داد.



شکل ۴. ولتاموگرامهای چرخه ای الکترودهای Pt-TiO₂ و پلاتین مسطح خالص در محلول حاوی ۰/۱ مول اسید سولفوریک + ۰/۱ مول اسید فرمیک. دما: ۲۵ درجه سانتیگراد، سرعت روبش پتانسیل: ۱۰۰ میلی ولت برثانیه



شکل ۵. ولتاموگرامهای چرخه ای الکترودهای Pt-TiO₂ و پلاتین مسطح خالص در محلول حاوی ۰/۱ مول هیدروکسید سدیم + ۰/۱ مول لاکتوز. دما: ۲۵ درجه سانتیگراد، سرعت روبش پتانسیل: ۱۰۰ میلی ولت برثانیه



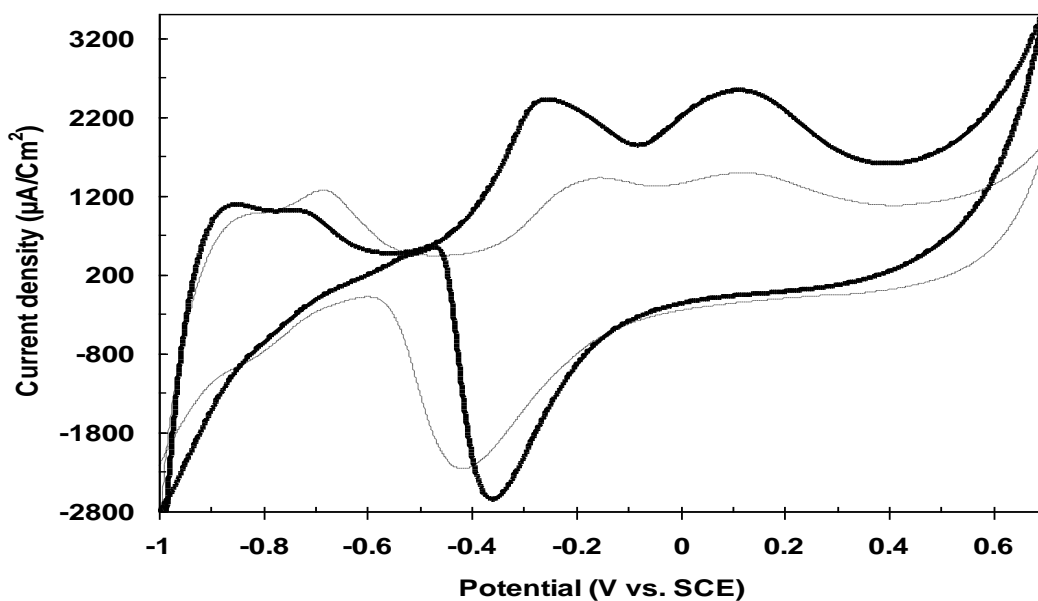
شکل ۶. ولتاموگرامهای چرخه ای الکترودهای Pt-TiO₂ و پلاتین مسطح خالص در محلول حاوی ۰/۱ مول اسید سولفوریک + ۰/۱ مول متانول. دما: ۲۵ درجه سانتیگراد، سرعت روبش پتانسیل: ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه

نور UV، با استفاده از روش ولتامتری چرخه ای بررسی شد و نتایج در شکل‌های ۹-۷ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود با تابش نور UV به سطح الکترودهای Pt-TiO₂، دانسیته جریان پیکهای اکسیداسیون افزایش یافته است که بیانگر این است که این الکترودها از فعالیت فوتوکاتالیستی خوبی برخوردارند.

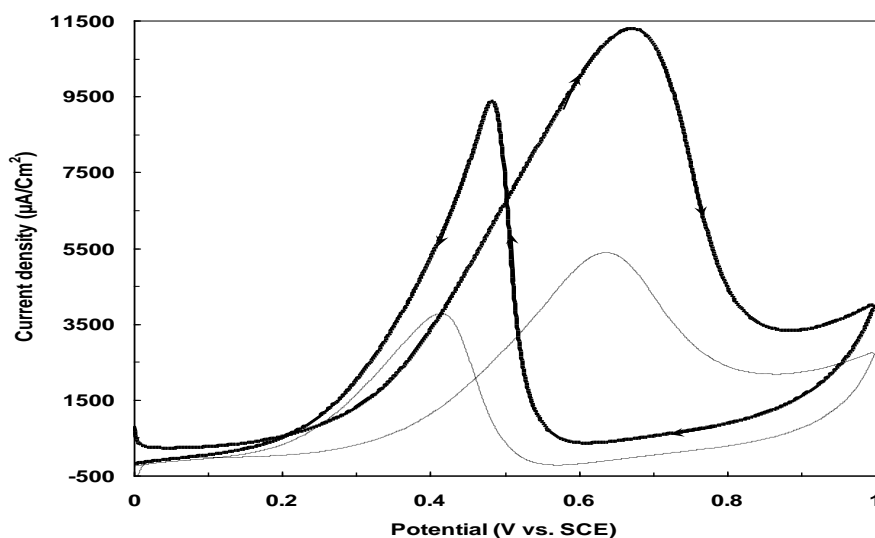
بررسی خواص فوتوکاتالیستی و خودتمییزشوندگی

الکترودهای Pt-TiO₂

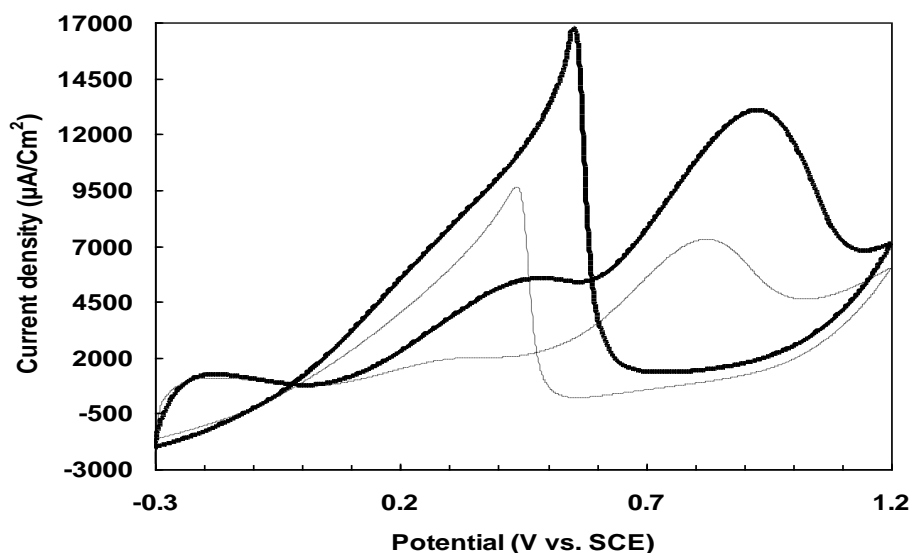
دی اکسید تیتانیوم از جمله موادی است که از خواص فوتوکاتالیستی خوبی برخوردار است. برای بررسی خواص فوتوکاتالیستی الکترودهای حاصل، فعالیت فوتوکاتالیستی آن در واکنش اکسایش الکلها و قندها در حضور و در غیاب



شکل ۷. ولتاموگرامهای چرخه ای الکترودهای Pt-TiO₂ بدون تابش نور UV (منحنی نقطه چین) و با تابش نور UV (منحنی پررنگ) در محلول حاوی ۰/۱ مول هیدروکسید سدیم + ۰/۱ مول لاکتوز.



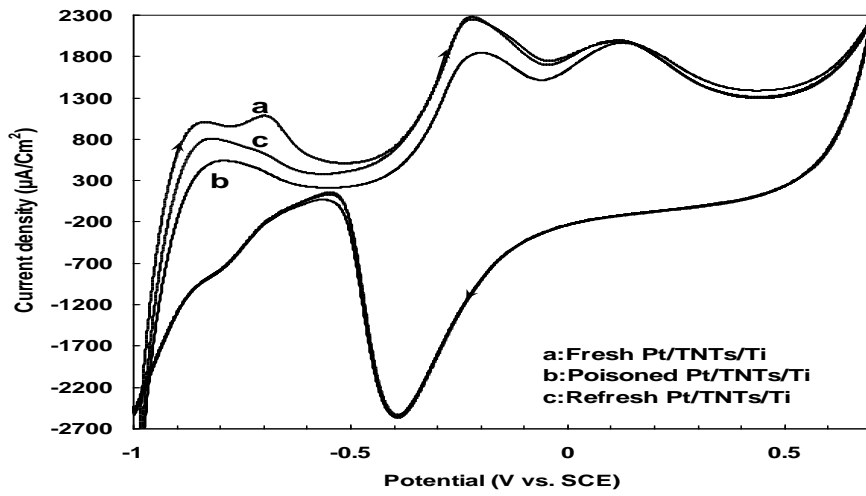
شکل ۸. ولتاموگرامهای چرخه ای الکترودهای Pt-TiO₂ بدون تابش نور UV (منحنی نقطه چین) و با تابش نور UV (منحنی پررنگ) در محلول حاوی ۰/۱ مول اسید سولفوریک + ۰/۱ مول متانول.



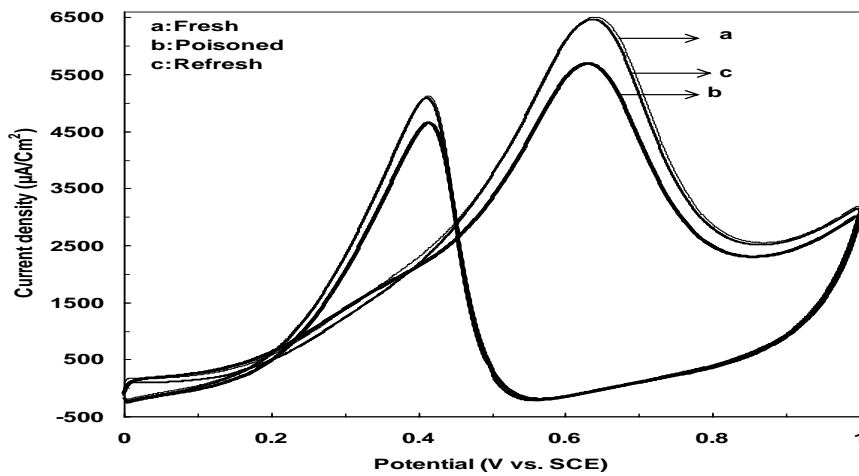
شکل ۹. ولتاموگرامهای چرخه ای الکترودهای Pt-TiO₂ بدون تابش نور UV (منحنی نقطه چین) و با تابش نور UV (منحنی پررنگ) در محلول حاوی ۰/۱ مول اسید سولفوریک + ۰/۱ مول اسید فرمیک.

می یابد که این امر به خاطر مسموم شدن سطح الکتروود در اثر جذب حدواسطهای حاصل از اکسیداسیون ترکیبات است. پس از تابش نور UV به سطح الکترودهای Pt-TiO₂، دانسیته جریان پیکهای اکسیداسیون دوباره افزایش یافته و به مقدار اولیه خود (مشابه الکتروود Pt-TiO₂ تازه) می رسد که نشان می دهد که تحت تابش نور UV و به کمک خاصیت خودتمییزشوندگی دی اکسید تیتانیوم، سطح الکتروود مسموم شده از آلودگیها پاک شده و سطح تازه و تمیزی از الکتروود در معرض محلول قرار می گیرد.

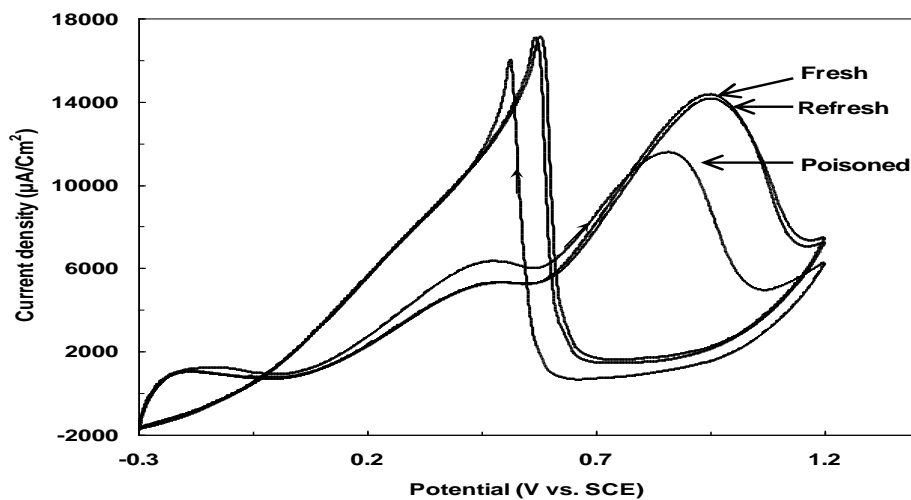
برای بررسی خواص خودتمییزشوندگی و دوباره تازه شدن الکترودهای حاصل، فعالیت الکتروکاتالیستی الکتروود Pt-TiO₂ تازه، الکتروود Pt-TiO₂ مسموم شده پس از گرفتن ۲۵۰ بار ولتامتری چرخه ای (۲۵۰ سیکل) در محلول مربوطه و الکتروود Pt-TiO₂ دوباره تازه شدن پس از تابش نور UV به سطح آن در شکلهای ۱۰-۱۲ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود پس از اکسیداسیون پیوسته الکلهای و قندها بر روی الکترودهای Pt-TiO₂، دانسیته جریانهای اکسیداسیون ترکیبات بر روی این الکتروودها کاهش



شکل ۱۰. ولتاموگرامهای چرخه ای الکترودهای Pt-TiO₂ تازه، مسموم شده و دوباره تازه شده در محلول حاوی ۰/۱ مول هیدروکسید سدیم + ۰/۰۱ مول لاکتوز.



شکل ۱۱. ولتاموگرامهای چرخه ای الکترودهای Pt-TiO₂ تازه، مسموم شده و دوباره تازه شده در محلول حاوی ۰/۱ مول اسید سولفوریک + ۰/۱ مول متانول.



شکل ۱۲. ولتاموگرامهای چرخه ای الکترودهای Pt-TiO₂ تازه، مسموم شده و دوباره تازه شده در محلول حاوی ۰/۱ مول اسید فرمیک + ۰/۱ مول سولفوریک.

منابع

1. G. Selvarani, S. V. Selvaganesh, S. Krishnamurthy, G. V. M. Kiruthika, P. Sridhar and S. Pitchumani, *A methanol tolerant carbon-supported PteAu alloy cathode catalyst for direct methanol fuel cells and its evaluation by DFT*. Journal of Physical Chemistry 113(2009)7461-7468.
2. M. G. Hosseini and M. M. Momeni, *Silver nanoparticles dispersed in polyaniline matrixes coated on titanium substrate as a novel electrode for electro-oxidation of hydrazine*, Journal of Materials Science, 45(2010)3304-3310
3. M. G. Hosseini, M. M. Momeni and M. Faraji, *Electrochemical fabrication of polyaniline films containing gold nanoparticles deposited on titanium electrode for electro-oxidation of ascorbic acid*, Journal of Materials Science, 45(2010)2365-2371
4. M. G. Hosseini, M. M. Momeni and M. Faraji, *Electro-oxidation of hydrazine on gold nanoparticles supported on TiO₂ nanotube matrix as a new high active electrode*, Journal of Molecular Catalysis A :Chemical, 335 (2011)199-204.
5. M. G. Hosseini and M. M. Momeni, *UV-cleaning properties of Pt nanoparticle-decorated titania nanotubes in the electro-oxidation of methanol: An anti-poisoning and refreshable electrode*, Electrochim Acta 70(2012)1-9
6. M. G. Hosseini and M. M. Momeni, *Synthesis and Characterization of palladium nanoparticles immobilized on TiO₂ nanotubes as a new high active electrode for electrode for methanol electro-oxidation*, International Journal of Nanoscience 11(2012)1250016-1250024