فعالیت الکتروکاتالیستی افزایش یافته نانوذرات $Pt\text{-}ZnFe_2O_4$ پشتیبانی شده بر روی گرافن اکساید کاهش یافته عامل دار شده–کیتوزان برای اکسیداسیون اتانول

چکیده در این پژوهش، گرافن اکساید (GO) با استفاده از روش اصلاح‌شده هامر سنتز شد. سپس، گرافن اکساید سنتز شده با ملامین عامل‌دار گردید و با کیتوزان (CH) ترکیب شد تا بستری مناسب برای پراکندگی یکنواخت نانوذرات فراهم شود. نانوذرات روی آهن اکسید (ZFO) سنتز و با تکنیک‌های مختلف طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتوی ایکس (EDX) و پراش پرتوی ایکس (XRD) شناسایی شدند. در ادامه، نانوذرات ZFO و پلاتین (Pt) بر روی بستر گرافن اکساید کاهش‌یافته–کیتوزان عامل‌دار شده با ملامین (mRGO-CH) تثبیت شدند تا نانوکاتالیست پلاتین–روی آهن اکسید/گرافن اکساید کاهش‌یافته عامل‌دار شده با ملامین–کیتوزان (Pt-ZFO/mRGO-CH) تهیه شود. عملکرد الکتروکاتالیستی نانوکاتالیست تهیه‌شده در واکنش الکترواکسایش اتانول مورد ارزیابی قرار گرفت و با عملکرد کاتالیست Pt/mRGO-CH مقایسه شد. کاتالیست Pt-ZFO/mRGO-CH در مقایسه با Pt/mRGO-CH فعالیت الکتروکاتالیستی به‌مراتب بالاتری برای اکسایش اتانول از خود نشان داد که بیانگر نقش مؤثر نانوذرات ZFO در بهبود عملکرد کاتالیستی است. این نتایج نشان می‌دهند که Pt-ZFO/mRGO-CH یک الکتروکاتالیست امیدبخش برای استفاده در پیل‌های سوختی اتانولی مستقیم (DEFCs) به شمار می‌رود.

واژه‌های کلیدی گرافن اکساید، کیتوزان، ملامین، روی آهن اکسید، اتانول.

Enhanced Electrocatalytic Activity of $Pt\text{-}ZnFe_2O_4$ Nanoparticles Supported on Functionalized Reduced Graphene Oxide-Chitosan for Ethanol Oxidation

Abstract In this research, graphene oxide (GO) was synthesized using the modified Hummers' method. The synthesized GO was subsequently functionalized with melamine and combined with chitosan (CH) to provide a suitable support for the uniform dispersion of nanoparticles. $ZnFe_2O_4$ (ZFO) nanoparticles were synthesized and characterized by various techniques including Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and X-ray diffraction (XRD). Subsequently, ZFO and platinum (Pt) nanoparticles were immobilized onto the melamine-functionalized reduced graphene oxide–chitosan (mRGO-CH) support to fabricate a platinum–zinc iron oxide/melamine-functionalized reduced graphene oxide–chitosan (Pt-ZFO/mRGO-CH) nanocatalyst. The electrocatalytic performance of the prepared nanocatalyst toward ethanol electrooxidation was evaluated and compared with that of a Pt/mRGO-CH catalyst. The Pt-ZFO/mRGO-CH catalyst exhibited significantly enhanced electrocatalytic activity for ethanol oxidation compared with Pt/mRGO-CH, demonstrating the beneficial role of ZFO nanoparticles in improving catalytic performance. These results indicate that Pt-ZFO/mRGO-CH is a promising electrocatalyst for application in direct ethanol fuel cells (DEFCs).

مقدمه

با گسترش جوامع انسانی و بحران انرژی در دهه‌های اخیر، وابستگی به سوخت‌های فسیلی و آلودگی ناشی از سوخت آنها منجر به تشدید مشکلات زیست‌محیطی و کاهش منابع انرژی تجدیدناپذیر شده است. در نتیجه، توجه جهانی به استفاده از فناوری‌های نوین و یافتن منابع انرژی پاک افزایش یافته است.

در میان راهکارهای مختلف تولید انرژی پاک، پیل‌های سوختی با راندمان بالا و بدون تولید آلاینده‌های مضر جایگاه ویژه‌ای برای تبدیل انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی دارند [۱و ۲]. از میان انواع پیل‌های سوختی، پیل‌های سوختی اتانولی مستقیم (DEFCs) به دلیل برخورداری از مزایایی همچون چگالی انرژی بالا، عملکرد در دماهای پایین، سهولت در ذخیره‌سازی و حمل‌ونقل، و سهولت دسترسی به اتانول به عنوان سوخت، به یکی از گزینه‌های برجسته در حوزه انرژی‌های نو تبدیل شده‌اند. این ویژگی‌ها موجب شده است که تحقیقات گسترده‌ای بر بهبود کارایی، پایداری و کاهش هزینه ساخت این پیل‌ها متمرکز شود [۳ و ۴].

پلاتین (Pt) به عنوان کاتالیزوری کارامد برای اکسایش اتانول در پیل‌های سوختی اتانولی مستقیم شناخته می‌شود و نانوذرات پلاتین می‌توانند فعالیت کاتالیزوری خوبی برای الکترواکسیداسیون اتانول ارائه دهند. با این حال، استفاده گسترده از پلاتین با چالش‌هایی از جمله هزینه بالا و مسمومیت سطح کاتالیزور توسط گونه‌های کربنی نظیر کربن مونوکسید همراه است که کارایی پیل را کاهش می‌دهد. برای کاهش مسمومیت پلاتین و بهبود فعالیت کاتالیزوری، عناصر دیگری مانند فلزات واسطه و حتی ترکیبات اکسید فلزات به ساختار افزوده می‌شوند [۸-۵]. همچنین تحقیقات اخیر روی کامپوزیت‌های حاوی پروسکایت‌ها با ساختارهای (ABO_3) نشان داده که وجود یون‌های عناصر واسطه در پروسکایت‌ها، علاوه بر بهبود فعالیت کاتالیزوری برای اکسایش اتانول، موجب کاهش تشکیل کربن مونوکسید با اکسایش بیشتر این گونه‌ها به کربن دی‌اکسید می‌شود. به این ترتیب، حضور پروسکایت‌ها در کنار پلاتین علاوه بر افزایش راندمان تبدیل سوخت، می‌تواند اقتصادی‌تر و ایمن‌تر باشد و پایداری و طول عمر پیل سوختی را بهبود بخشد [۱۲-۹].

یکی دیگر از روش‌های مهم برای بهبود عملکرد کاتالیزوری نانوذرات پلاتین در پیل‌های سوختی اتانولی، استفاده از مواد ساپورت مناسب برای نانوذرات است. انتخاب نوع ساپورت نقش تعیین‌کننده‌ای در پایداری، اندازه ذرات، فعالیت کاتالیزوری و توزیع مناسب نانوذرات فلزی ایفا می‌کند و موجب کاهش تجمع ذرات و افزایش سطح فعال کاتالیست می‌شود. در این راستا، مواد کربنی مانند نانولوله‌های کربنی، نانوالیاف کربنی و به ویژه گرافن، به دلیل ساختار دو بعدی، مساحت سطح ویژه بالا و هدایت الکتریکی بسیار خوب، به عنوان بهترین ساپورت‌ها مورد توجه قرار گرفته‌اند. گرافن اکساید (GO) به دلیل خواص منحصر به فرد خود، به طور گسترده به عنوان بستر نانوذرات مورد استفاده قرار می‌گیرد. ساختار دو بعدی آن، مساحت سطح ویژه بزرگی را فراهم می‌کند که موجب بارگذاری و پراکندگی یکنواخت نانوذرات روی سطح آن می شود. گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن (مانند کربوکسیل، هیدروکسیل و اپوکسی) روی گرافن اکساید به عنوان مکان‌های لنگر عمل می‌کنند و برهمکنش‌های قوی و تثبیت پایدار نانوذرات مانند فلزات یا اکسیدهای فلزی را تسهیل می‌کنند. ملامین دارای گروه های عاملی آمینی است و عامل‌دار کردن گرافن اکساید با ملامین موجب افزایش گروه‌های عاملی با بار مثبت در محیط‌های اسیدی می‌شود و به پراکندگی یکنواخت نانوذرات کمک می‌کند. کیتوزان یک پلی‌ساکارید طبیعی مشتق شده از کیتین، زیست سازگار، زیست تخریب‌پذیر و دارای سمیت کم است که به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی مطلوب خود به طور گسترده به عنوان بستر نانوذرات مورد استفاده قرار می‌گیرد. ساختار پلیمری غنی از گروه‌های عاملی آمینی و هیدروکسیل کیتوزان، خواص کاتیونی قوی را به آن می‌دهد. این گروه‌ها مکان‌های اتصال عالی برای نانوذرات فلزی هستند و موجب پراکندگی یکنواخت و جلوگیری از تجمع نانوذرات می‌شوند. ماهیت کاتیونی کیتوزان به آن اجازه می‌دهد تا با پیش‌ماده پلاتین با بار منفی برهمکنش‌های الکترواستاتیک ایجاد کند و موجب پراکندگی یکنواخت نانوذرات می‌شود [۱۵-۱۳].

در اینجا، نانوذرات روی آهن اکسید (($ZnFe_2O_4$ (ZFO)) به طور موفقیت‌آمیز سنتز و در بستر ملامین گرافن اکساید کاهش یافته (mRGO) و کیتوزان (CH) به منظور تهیه نانوکامپوزیت Pt-ZFO/mRGO-CH به‌کار گرفته شدند.

نوآوری این پژوهش در طراحی و توسعه نانوکامپوزیت هیبریدی Pt-ZFO/mRGO-CH و بررسی نقش ZFO در بهبود عملکرد الکتروکاتالیستی Pt در واکنش اکسایش اتانول است. در این راستا، عملکرد الکتروکاتالیستی نانوکامپوزیت تهیه شده برای الکترواکسیداسیون اتانول با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی مختلف از جمله ولتامتری چرخه‌ای و کرونوآمپرومتری مورد ارزیابی قرار گرفت و با عملکرد Pt/mRGO-CH مقایسه شد. نتایج نشان دادند که حضور ZFO در ساختار کاتالیست Pt-ZFO/mRGO-CH موجب بهبود قابل‌توجه عملکرد کاتالیزوری و پایداری آن در فرآیند اکسیداسیون اتانول می‌شود.

مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

پودر گرافیت (۹۹/۵٪)، سولفوریک اسید (۹۸٪)، نیتریک اسید (۶۵٪)، هیدروکلریک اسید (۳۷٪)، پتاسیم پرمنگنات (۹۹٪) و آب اکسیژنه (۳۰٪) از شرکت مرک تهیه شدند و برای سنتز گرافن اکساید استفاده شدند. ملامین (۹۹٪)، سدیم بوروهیدرید (۹۶٪)، سدیم هیدروکسید (۹۸٪)، آمونیم پرسولفات (۹۸٪ APS)، آهن کلرید شش آبه (۹۷٪) و روی کلرید (۹۸٪) نیز از شرکت مرک تهیه شدند. اکتانوئیک اسید به عنوان سورفاکتانت در فرآیند سنتز ZFO استفاده شد. کیتوزان (CH) از شرکت فلوکا تهیه و محلول آن با استفاده از اسید استیک گلاسیال (مرک) تهیه شد. هگزاکلروپلاتینیک اسید (مرک) به عنوان پیش ماده پلاتین استفاده گردید. اتانول با خلوص ۹۹/۲٪ (مرک) برای بررسی واکنش الکترواکسیداسیون اتانول استفاده شد. آب دوبار تقطیر در تمام مراحل آماده‌سازی محلول‌ها استفاده گردید. مورفولوژی، اندازه و پراکندگی نانوذرات پلاتین بر بستر mRGO-CH با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM Philips CM120) بررسی شد. طیف‌های FT-IR با استفاده از اسپکتروفتومتر FT-IR (NICOLET iS10) ثبت شد. مورفولوژی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM, Sigma 300-HV, Zeiss, Germany) بررسی شد. برای تجزیه و تحلیل ترکیب عنصری کاتالیست سنتز شده، از دستگاه اسپکتروسکوپی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS متصل به FESEM) استفاده شد. مقدار پلاتین بارگذاری شده بر الکترودها با طیف‌سنجی نشر نوری پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-OES, Shimadzu ICPE-9800) تعیین شد. بررسی‌های الکتروشیمیایی با پتانسیواستات اتولب PGSTAT 302N, Nova (software) انجام شدند.

تهیه بستر و سنتز کاتالیست‌ها

سنتز گرافن اکساید

گرافن‌اکساید با روش اصلاح شده هامر سنتز شد [۱۶]. مقادیر مناسبی از سولفوریک اسید و نیتریک اسید (۳:۱) با ۲/۵ g پودر گرافیت مخلوط گردید و به مدت ۲۴ h به شدت هم زده شد. اسیدها با استفاده از سانتریفیوژ و شستشو حذف شدند. پس از خشک شدن مخلوط، ۲۵ ml استون به پودر خشک‌شده افزوده و به مدت ۳۰ min اولتراسونیک شد. پس از خشک شدن مجدد، ۱۱۵ ml سولفوریک اسید اضافه گردید و مخلوط با همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس، ۱۵ g پتاسیم پرمنگنات بسیار آهسته و در حمام یخ به مخلوط اضافه شد. ۲۰۰ ml آب دیونیزه به‌آرامی افزوده شد و پس از آن، ۵۰ ml آب اکسیژنه اضافه گردید. مخلوط با هیدروکلریک اسید ۵٪ سانتریفیوژ و پس از شستشو با آب، خشک شد و به عنوان گرافن اکساید استفاده گردید.

عامل دار کردن گرافن اکساید با ملامین

برای تهیه ملامین گرافن اکساید ابتدا ۱۸ mg گرافن اکساید و ۱۰ mg ملامین در ۱۲۰ ml آب مقطر مخلوط شد و به مدت ۱ h اولتراسونیک گردید. پس از افزایش ۳۰ µl فرمالدئید، مخلوط واکنش بر روی هات پلیت با مگنت هم زده شد و در حال هم‌زدن سود ۱ M اضافه گردید تا pH به ۹ برسد. سپس، درب بالن بسته شد و به مدت ۳ h در حمام آب با دمای ۷۰ ^{o}C قرار داده شد. در انتها ملامین گرافن اکساید با افزایش آمونیوم پرسولفات به دست آمد.

سنتز نانوکاتالیست ZFO

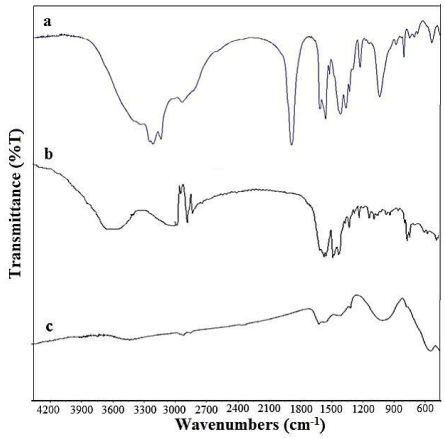
برای تهیه نانوکاتالیست ZFO، ابتدا ml ۲۰ محلول آهن کلرید M ۰/۱ و ml ۱۰ محلول روی کلرید M ۰/۱ به طور جداگانه با آب دوبار تقطیر تهیه و با یکدیگر مخلوط شدند. ml ۲ اکتانوئیک اسید به عنوان سورفاکتانت به آرامی اضافه شد. سپس در حال هم‌زدن شدید، با افزایش محلول سود M ۵، pH به ۹-۸ رسید. با ایجاد رسوب، مخلوط به مدت h ۱ اولتراسونیک گردید. پس از سانتریفیوژ و شستشوی با آب و اتانول، رسوب حاصل به مدت h ۱۰ در آون با دمای ^{o}C ۱۰۰ خشک شد و در کوره با دمای ^{o}C ۶۰۰ به مدت h ۴ کلسینه گردید. نانوکاتالیست ZFO سنتز شد.

سنتز نانوکاتالیست Pt-ZFO/mRGO-CH

ابتدا mg ۰/۵ mRGO در ml ۱۲/۵ آب مقطر دو بار تقطیر دیسپرس شد. در بشر دیگری، mg ۲ از کاتالیست ZFO با ml ۲/۵ کیتوزان مخلوط شد. محتویات دو بشر به یکدیگر اضافه شد و برای h ۱ اولتراسونیک گردید. پس از افزایش µl ۴۵ هگزاکلروپلاتینیک اسید M ۱، مخلوط برای h ۱ با مگنت هم زده شد. سپس µl ۵۰ سدیم بوروهیدرات M ۵ اضافه گردید و برای h ۲۴ هم زده شد.

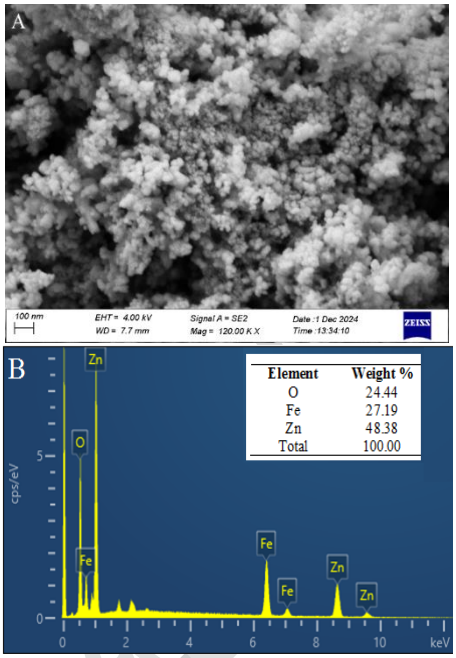
شناسایی نانوکاتالیست‌ها

نانوکاتالیست ZFO با موفقیت به روش هم‌رسوبی سنتز و با آنالیزهای FT-IR، XRD و EDX شناسایی شد. شکل ۱ طیف‌های FT-IR مربوط به اکتانوئیک اسید (a)، نمونه اکسید مختلط دوفلزی قبل از کلسیناسیون (b) و نانوذرات ZFO پس از کلسیناسیون (c) را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۱a نشان داده می‌شود، باندهای مشاهده شده در محدوده cm^{-1} ۳۰۰۰-۲۶۰۰ مربوط به ارتعاش کششی باند O-H هستند. باند مربوط به گروه کربونیل در cm^{-1} ۱۷۱۸ قرار دارد. ارتعاشات خمشی گروه‌های CH_3 و CH_2 به ترتیب در cm^{-1} ۱۳۷۹ و cm^{-1} ۱۴۵۹ ظاهر شدند. دو باند در cm^{-1} ۱۳۲۰-۱۲۱۰ و یک باند در cm^{-1} ۹۳۷ را می‌توان به ترتیب به کشش C-O و خمش خارج از صفحه گروه O-H نسبت داد. شکل ۱b مربوط به پیش‌ساز نانوذرات اکسید مختلط دوفلزی قبل از کلسیناسیون است، تمام پیک‌های مربوط به اکتانوئیک اسید نیز با شدت کم مشاهده می‌شوند. با این تفاوت که به دلیل برهمکنش با فلز، تمام پیک‌های آنها کمی به فرکانس‌های بالاتر منتقل شدند. نوارهای مربوط به گروه‌های فلزی نیز پدیدار شدند. علاوه بر این، یک نوار جذبی مشاهده شده در ناحیه حدود cm^{-1} ۳۶۵۰ مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل مولکول‌های آب شبکه‌ای است. شکل ۱c طیف FT-IR نانوذرات ZFO پس از کلسیناسیون را نشان می دهد. نوارهای مشاهده شده در cm^{-1} ۱۰۱۱ و cm^{-1} ۵۴۴ به ترتیب به ارتعاش کششیM-O (فلز :M) و ارتعاش خمشی O-M-O مربوط به ZFO نسبت داده می‌شوند [۱۷].



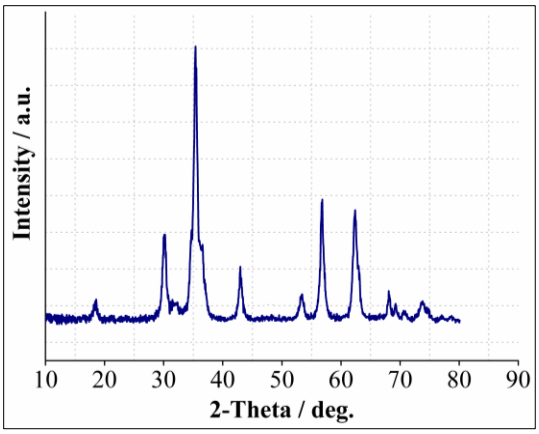
شکل ۱: طیف‌های FT-IR (a) اکتانوئیک اسید، (b) نمونه قبل از کلسیناسیون و (c) نانوذرات ZFO حاصل از کلسیناسیون نمونه.

مورفولوژی و ترکیب عنصری نانوکاتالیست ZFO که با تصاویر FESEM و آنالیز EDX تعیین شده است، در شکل-های ۲A و ۲B نشان داده می‌شود. همانطور که در شکل ۲A مشاهده می‌شود، نانوکاتالیست ZFO دارای ذرات کروی و ساختار متخلخل می باشد. آنالیز EDX در شکل ۲B نیز وجود عناصر آهن، روی و اکسیژن را در نانوکاتالیست ZFO تأیید می‌کند.



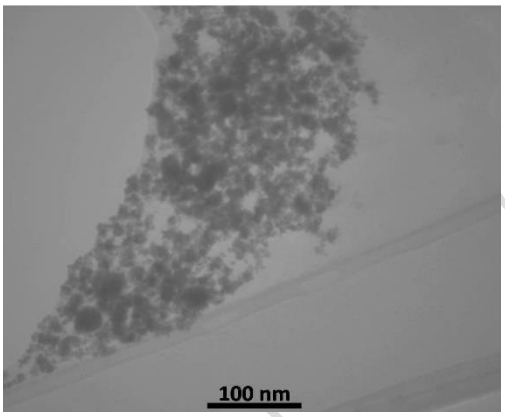
شکل ۲: (A) تصویر FESEM و (B) آنالیز FESEM نانوکاتالیست ZFO.

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) ثبت شده برای نانوذرات ZFO، در شکل ۳ پیک‌های تیز و مشخصی را نشان می‌دهد که حاکی از کریستالی بودن نمونه است. موقعیت زوایای پراش مطابق با (JCPDS no. 01-079-1150) می‌باشد [۱۸]. پیک‌های اصلی در زوایای ۱۸/۳۱، ۳۰/۱۱، ۳۵/۳۹، ۴۲/۹۸، ۵۳/۳۱، ۵۶/۷۴، ۶۲/۳۲، ۷۰/۶۲ و ۷۳/۶۵ درجه مشاهده شدند که به ترتیب مربوط به صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰)، (۶۲۰) و (۵۳۳) ساختار مکعبی ZFO هستند. ثابت‌های شبکه a، b و c برابر ۸/۴۴۶Å هستند که با ساختار اسپینل مکعبی مطابقت کامل دارد. عدم وجود هرگونه پیک پیک اضافی نشان دهنده خالص بودن نمونه می‌باشد.



شکل ۳: الگوی XRD نانوذرات ZFO.

مورفولوژی و توزیع ذرات در Pt-ZFO/mRGO-CH با تصاویر TEM نشان داده می‌شود (شکل ۴). همانگونه که مشاهده می شود ذرات کروی هستند و پراکندگی یکنواختی در بستر mRGO-CH دارند. اندازه نانوذرات ZFO حدود ۱۵ nm می‌باشد. نانوذرات پلاتین با اندازه متوسط ۴ تا ۵ nm در بستر و در اطراف ذرات ZFO پراکنده شدند.



شکل ۴: تصویر TEM کاتالیست Pt-ZFO/mRGO-CH.

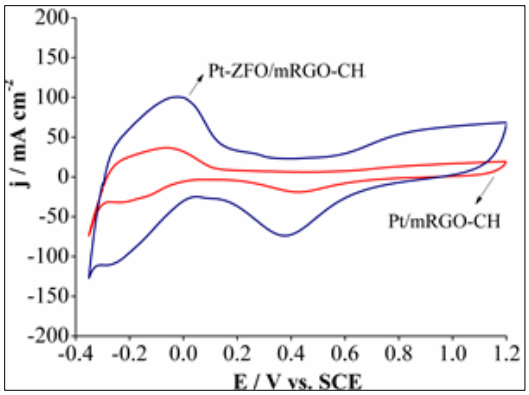
بررسی‌های الکتروشیمیایی

فعالیت الکتروکاتالیزوری نانوکاتالیست‌های سنتز شده برای اکسایش اتانول با اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی بررسی شد. برای این منظور، از یک پتانسیواستات/گالوانواستات اتولب (PGSTAT 302N) با نرم‌افزار Nova استفاده شد. یک سل سه الکترودی شامل یک الکترود کالومل اشباع (SCE)، یک الکترود پلاتین (Pt) و یک الکترود کربن شیشه‌ای (GC) با

قطر ۲ میلی‌متر به ترتیب به عنوان الکترودهای مرجع، کمکی و کار به کار گرفته شد. پیش از هر آزمایش، سطح الکترود GC با پودر آلومینا صیقل داده شد و در مخلوطی از اتانول و آب دوبار تقطیر اولتراسونیک شد. سپس، الکترود GC در محلول سولفوریک اسید ۱ M و با تکنیک ولتامتری چرخه‌ای در محدوده پتانسیلی ۱/۵- تا ۱/۵ V، تمیز و فعال‌سازی شد. برای تهیه الکترودهای GC/Pt/mRGO-CH و GC/Pt-ZFO/mRGO-CH، مقدار ۵ µl از سوسپانسیون کاتالیزور مربوطه روی سطح الکترود GC پخش و در دمای اتاق خشک شد. در بررسی‌های الکتروشیمیایی از تکنیک‌های ولتامتری چرخه‌ای، کرونوآمپرومتری و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد. مقدار نانوذرات پلاتین روی سطح الکترودهای کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده که توسط طیف‌سنجی نشر نوری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) تعیین شد، ۲/۴۵۸ µg بود.

سطح مقطع فعال الکتروشیمیایی کاتالیست‌ها

منحنی‌های ولتامتری کاتالیست‌ها در سولفوریک اسید ۰/۵ M در محدوده ۰/۳- تا ۱/۲ V و سرعت روبش ۱۰۰ $mV\ s^{-1}$ در شکل ۵ نشان داده می‌شود. پیک‌های مشخص مربوط به واجذب و جذب هیدروژن روی سطح پلاتین در روبش‌های برگشت و رفت مشاهده می‌شوند. مقدار سطح مقطع فعال الکتروشیمیایی (ECSA) بالاتر Pt-ZFO/mRGO-CH (۱۶۷/۱۵۴ $m^2g^{-1}_{Pt}$) در مقایسه با کاتالیست Pt/mRGO-CH (۵۰/۰۸۴ $m^2g^{-1}_{Pt}$) نشان‌دهنده تعداد بیشتر مکان‌های فعال برای جذب و واجذب هیدروژن و احتمالا مکان‌های فعال در دسترس‌تر برای الکترواکسیداسیون الکل‌ها است [۱۹].

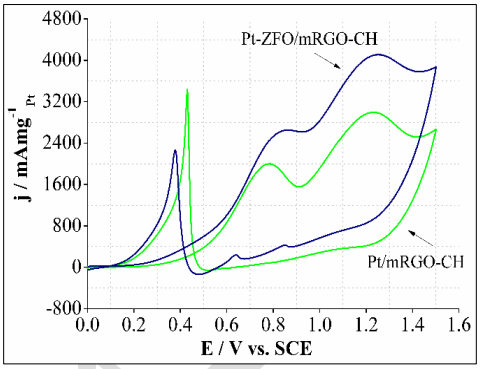


شکل ۵: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای کاتالیست‌ها در سولفوریک اسید ۰/۵ M.

واکنش اکسایش اتانول

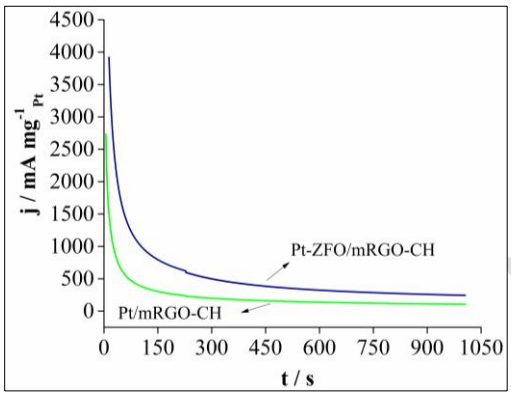
عملکرد الکتروشیمیایی نانوکاتالیست‌های Pt/mRGO-CH و Pt-ZFO/mRGO-CH در اکسایش اتانول با ولتامتری چرخه‌ای در محلول سولفوریک اسید ۰/۵ M و اتانول ۰/۶۶ M بررسی شد (شکل ۶). نتایج نشان داد که در هر دو کاتالیست، دو پیک اکسایشی در روبش رفت و یک پیک اکسایشی در روبش برگشت وجود دارد. اولین پیک اکسایشی (j_{f1}) عمدتا ناشی از تولید کربن دی اکسید است. پس از اولین پیک، فعالیت جرمی به طور موقت کاهش می‌یابد که این امر به دلیل اکسایش نانوذرات پلاتین و کاهش تعداد سایت‌های فعال صورت می‌پذیرد. با افزایش پتانسیل، فعالیت جرمی مجددا افزایش یافته و پیک دوم (j_{f2}) ظاهر می‌شود که ناشی از تشکیل استالدئید در پتانسیل‌های بالاتر در پلاتین اکسیدی است. در روبش برگشت، کاهش پلاتین اکسید باعث تمیز شدن سطح نانوذرات پلاتین و اکسایش مجدد اتانول می‌شود و پیک j_b را به همراه دارد [۲۰]. در Pt/mRGO-CH، دو پیک اکسایشی اتانول در طول روبش رفت در (j_{f1}) ۰/۷۸۱ V با فعالیت جرمی ۱۹۹۹/۵۳۵ mA mg^{-1}_{Pt} و (j_{f2}) ۱/۲۳ V با فعالیت جرمی ۲۹۹۷/۱۲۹ mA mg^{-1}_{Pt} مشاهده می‌شود. سومین پیک اکسایشی الکترواکسایش اتانول در طول روبش برگشت در ۰/۴۲۹ V مشاهده می‌شود. در Pt/ZFO/mRGO-CH، اولین پیک اکسایشی در ۰/۸۵۹ V و دومین پیک اکسایشی در ۱/۲۵ V با فعالیت جرمی به

ترتیب ۲۶۵۱/۹۷۵ و ۴۱۱۰/۸۱۰ mA mg^{-1}_{Pt} است که فعالیت جرمی بیشتری را نسبت به Pt/mRGO-CH برای اکسایش اتانول دارد و نشان‌دهنده عملکرد کاتالیزوری بهتر آن برای اکسایش اتانول است. سومین پیک اکسایشی اکسایش اتانول در روبش برگشت در ۰/۳۷۸ V است.



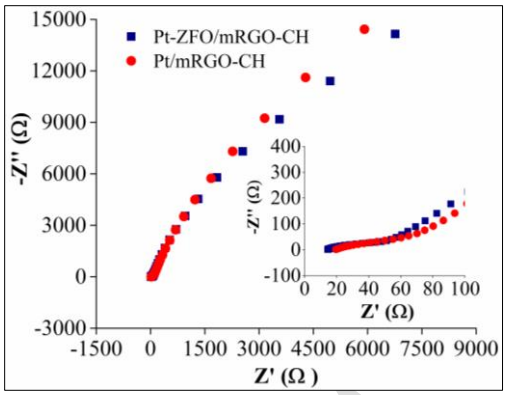
شکل ۶: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای کاتالیست‌های سنتز شده برای اکسایش اتانول در سولفوریک اسید M ۰/۵ و اتانول M ۰/۶۶.

پایداری و عملکرد کاتالیزوری کاتالیست Pt/mRGO-CH و Pt-ZFO/mRGO-CH در طول اکسایش اتانول با استفاده از کرونوآمپرومتری در محلول سولفوریک اسید M ۰/۵ و اتانول M ۰/۶۶ در پتانسیل پیک آندی اکسایش اتانول و در بازه زمانی s ۱۰۰۰ بررسی شد (شکل ۷). در ابتدا، هر دو کاتالیست به دلیل اکسیداسیون فعال اتانول، جریان بالایی از خود نشان دادند، اما به سرعت افت شدیدی در جریان مشاهده شد که به دلیل تجمع گونه‌های سمی مانند کربن مونوکسید جذب شده بر سطح پلاتین بود. این گونه‌ها سبب مسدود شدن مکان‌های فعال و مانع عملکرد بهینه کاتالیزور می‌شوند. پس از این کاهش اولیه، جریان به سطحی پایدارتری رسید که بیانگر ایجاد تعادلی دینامیک بین اکسیداسیون مداوم اتانول و فرآیندهای مسمومیت و پاک‌سازی سطح است [۲۱]. طول عمر عملکرد کاتالیست بستگی به توانایی آن در مقاومت در برابر یا بازیابی از مسمومیت دارد، به طوری که کاتالیست‌های مقاوم‌تر می‌توانند جریان‌های بالاتر و پایدارتری را حفظ کنند. پس از s ۱۰۰۰، کاهش فعالیت جرمی برای کاتالیست‌های Pt/mRGO-CH و Pt-ZFO/mRGO-CH به ترتیب ٪۹۶/۱۲ و ٪۹۳/۷۶ بود. Pt-ZFO/mRGO-CH به دلیل فعالیت جرمی اولیه بالا و افت عملکرد کمتر پس از s ۱۰۰۰، کارایی کاتالیزوری بهتری نسبت به کاتالیست Pt/mRGO-CH برای اکسایش اتانول دارد. هر چند هر دو کاتالیست به دلیل مسمومیت دچار کاهش فعالیت شدند، اما Pt-ZFO/mRGO-CH فعالیت جرمی باقی‌مانده بیشتری را پس از s ۱۰۰۰ حفظ می‌کند که نشان‌دهنده دوام و مقاومت بیشتر آن در برابر مسمومیت در طول اکسایش اتانول است.



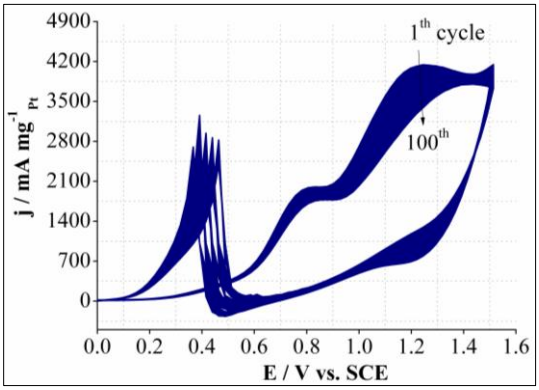
شکل ۷: منحنی‌های کرونوآمپرومتری کاتالیست‌ها برای اکسایش اتانول در سولفوریک اسید M ۰/۵ و اتانول M ۰/۶۶.

برای بررسی سینتیک اکسیداسیون اتانول در سطح کاتالیست‌ها، از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد و پاسخ امپدانس در محلول سولفوریک اسید M ۰/۵ و اتانول M ۰/۶۶ ثبت گردید (شکل ۸). نمودارهای نایکوئیست نشان‌دهنده وجود یک نیم‌دایره کوچک در بخش فرکانس بالا هستند که نمایانگر مقاومت انتقال بار در واکنش اکسایش اتانول بر روی الکترود است. همچنین خط مستقیمی در فرکانس پایین وجود دارد که به امپدانس واربرگ، ناشی از فرآیندهای کنترل شده توسط انتشار، نسبت داده می‌شود. کاهش قطر نیم‌دایره در نمودار Pt-ZFO/mRGO-CH بیانگر انتقال سریع‌تر الکترون و در نتیجه فعالیت کاتالیزوری بالاتر این نمونه نسبت به Pt/mRGO-CH است [۲۲].



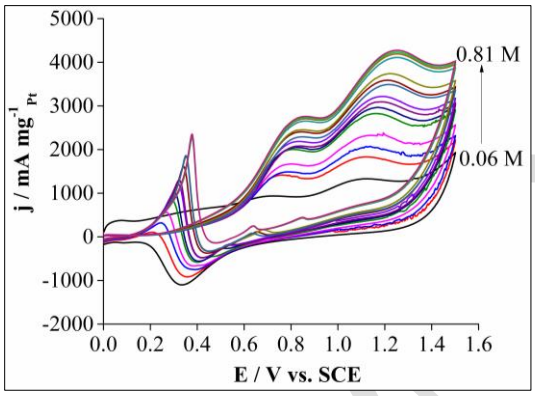
شکل ۸: نمودار نایکوئیست کاتالیست‌ها در محلول سولفوریک اسید ۰/۵ M و اتانول ۰/۶۶ M.

اثر مسموم شوندگی Pt-ZFO/mRGO-CH در اکسایش اتانول با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای و ۱۰۰ سیکل متوالی بررسی گردید (شکل ۹). فعالیت جرمی پیک آندی اکسایش اتانول در طول ۱۰۰ سیکل به طور مداوم کاهش می‌یابد که به دلیل مسمومیت کاتالیست با گونه‌های کربن مونوکسید جذب شده است [۲۳]. مشاهده می‌شود در سیکل اول j_{f1} و j_{f2} به ترتیب ۱۹۸۷/۷۴ و ۴۱۱۹/۱۹ $mAmg^{-1}_{Pt}$ و در سیکل ۱۰۰ام به ترتیب ۱۷۷۴/۵۰۲ و ۳۷۲۹/۹۶۱ $mAmg^{-1}_{Pt}$ هستند. به این معنی است که در Pt-ZFO/mRGO-CH در طول ۱۰۰ سیکل متوالی، j_{f1} ۱۰/۷۳٪ و j_{f2} ۹/۴۵٪ کاهش می‌یابد.



شکل ۹: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای Pt-ZFO/mRGO-CH در طول ۱۰۰ سیکل متوالی در سولفوریک اسید ۰/۵ M و اتانول ۰/۶۶ M.

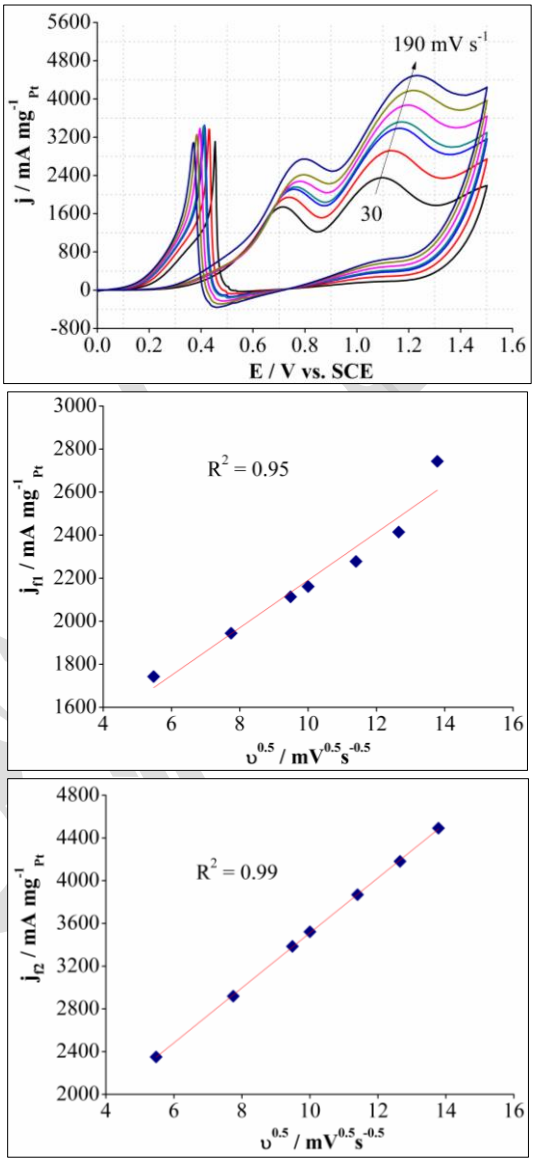
اثر غلظت اتانول بر فعالیت جرمی پیک آندی اکسایش اتانول در Pt-ZFO/mRGO-CH در شکل ۱۰ نشان داده می‌شود. فعالیت جرمی پیک آندی با افزایش غلظت اتانول از ۰/۰۶ M تا ۰/۶۶ M افزایش می‌یابد و مقدار آن در غلظت‌های بالاتر از ۰/۶۶ M تقریبا ثابت می‌ماند. این احتمالا به دلیل اشباع شدن سطح الکترود است. با افزایش غلظت اتانول از ۰/۰۶ به ۰/۸۱ M، E_{f1} از ۰/۷۲۵ به ۰/۸۵۹ V به سمت مثبت و E_{f2} از ۱/۱۱۶ به ۱/۲۵ V به سمت مثبت تغییر می‌کند. این امر احتمالا به دلیل افزایش میزان مسمومیت کاتالیست پلاتین است که سبب می‌شود حذف اکسایشی واسطه‌های جذب شده قوی در پتانسیل مثبت‌تری صورت گیرد [۲۴].



شکل ۱۰: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای اکسایش اتانول در کاتالیست Pt-ZFO/mRGO-CHS در سولفوریک اسید M ۰/۵ و غلظت‌های اتانول: ۰/۰۶، ۰/۱۱، ۰/۱۷، ۰/۲۲، ۰/۲۸، ۰/۳۴، ۰/۳۹، ۰/۴۴، ۰/۴۹، ۰/۵۵، ۰/۶۱، ۰/۶۶، ۰/۷۱، ۰/۷۶، ۰/۸۱ M.

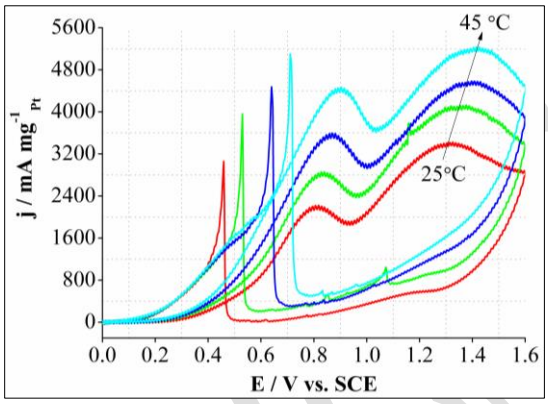
به منظور بررسی اثر سرعت روبش بر فعالیت کاتالیزوری کاتالیست Pt-ZFO/mRGO-CH در اکسایش اتانول، منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای در سرعت‌های روبش مختلف ۳۰ تا ۱۹۰ $mV\ s^{-1}$ ثبت شدند (شکل ۱۱). فعالیت جرمی پیک آندی اکسایش اتانول در مقابل جذر سرعت روبش ($\upsilon^{0.5}$) نیز نمایش داده می‌شود. فعالیت جرمی پیک آندی اکسایش اتانول با افزایش سرعت روبش افزایش می‌یابد. یک رابطه خطی بین $\upsilon^{0.5}$ و فعالیت جرمی اولین پیک آندی (j_{f1}) و یک رابطه خطی بین $\upsilon^{0.5}$ و دومین پیک آندی (j_{f2}) وجود دارد که

نشان می‌دهد نفوذ اتانول از محلول به سطح الکترود، فرآیند اکسایش اتانول را کنترل می‌کند [۲۵].



شکل ۱۱: ولتاموگرام چرخه‌ای Pt-ZFO/mRGO-CH در سولفوریک اسید ۰/۵ M و اتانول ۰/۶۶ M در سرعت‌های روبش ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۰۰، ۱۳۰، ۱۶۰ و ۱۹۰ $mV\ s^{-1}$. فعالیت جرمی اولین (j_{f1}) و دومین (j_{f2}) پیک آندی بر حسب جذر سرعت روبش ($\upsilon^{0.5}$) نشان داده می‌شود.

برای بررسی اثر دما بر فعالیت Pt-ZFO/mRGO-CH در اکسایش اتانول، تکنیک ولتامتری چرخه‌ای در دماهای گوناگون از ۲۵ تا ۴۵ $^{\circ}C$ به کار گرفته شد (شکل ۱۲). بررسی اثر دما با هدف ارزیابی حساسیت فعالیت کاتالیست به دما و بررسی نقش تغییرات سینتیکی و انتقال جرم در فرآیند اکسایش اتانول انجام گرفت. با افزایش دما، تحرک گونه‌های واکنش‌دهنده و سرعت انتقال جرم در فصل مشترک الکترود–الکترولیت افزایش می‌یابد و همچنین سینتیک واکنش الکتروشیمیایی می‌تواند تسریع شود. همانطور که مشاهده می‌شود، فعالیت جرمی پیک‌های آندی با افزایش دما افزایش می‌یابد. با افزایش دما از ۲۵ تا ۴۵ $^{\circ}C$، j_{f1} از ۲۲۲۳/۴۸۷ تا ۵۱۴۲/۱۵۰ $mAmg^{-1}_{Pt}$ و j_{f2} از ۳۴۰۷/۰۴۳ تا ۵۷۶۹/۹۸۳ $mAmg^{-1}_{Pt}$ افزایش می‌یابد. افزایش فعالیت جرمی نشان می‌دهد که افزایش دما در محدوده بررسی‌شده موجب بهبود قابل‌توجه فرآیند اکسایش اتانول می شود.



شکل ۱۲: ولتاموگرام چرخه‌ای Pt-ZFO/mRGO-CH در سولفوریک اسید ۰/۵ M و اتانول ۰/۶۶ M و دماهای مختلف ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰ و ۴۵ $^{\circ}C$.

جمع بندی

در این پژوهش، نانوذرات روی آهن اکسید با موفقیت سنتز شدند. پس از تهیه گرافن اکساید و عامل دار کردن آن با ملامین، نانوکاتالیست جدید Pt-ZFO/mRGO-CH تهیه شد و فعالیت کاتالیزوری آن برای اکسایش اتانول بررسی گردید. سطح مقطع فعال الکتروشیمیایی بالاتر نانوکاتالیست Pt-ZFO/mRGO-CH (۱۶۷/۱۵۴ $m^2g^{-1}_{Pt}$) در مقایسه با Pt/mRGO-CH (۵۰/۰۸۴ $m^2g^{-1}_{Pt}$) نشان‌دهنده تعداد بیشتر مکان‌های فعال برای جذب و واجذب هیدروژن و

احتمالا مکان‌های فعال در دسترس‌تر برای الکترواکسیداسیون اتانول است. همچنین، فعالیت جرمی پیک‌های آندی اول و دوم برای Pt-ZFO/mRGO-CH به‌ترتیب ۲۶۵۱/۹۷۵ و ۴۱۱۰/۸۱۰ $mAmg^{-1}_{Pt}$ بود که در مقایسه با مقادیر ۱۹۹۹/۵۳۵ و ۲۹۹۷/۱۲۹ $mAmg^{-1}_{Pt}$ Pt/mRGO-CH به ترتیب ۳۲/۶٪ و ۳۷/۲٪ افزایش را نشان داد. در آزمون کرونوآمپرومتری پس از ۱۰۰۰ s، میزان کاهش فعالیت جرمی برای Pt-ZFO/mRGO-CH برابر با ۹۳/۷۶٪ و برای Pt/mRGO-CH برابر با ۹۶/۱۲٪ بود. همچنین، نتایج طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که قطر نیم‌دایره در نمودار نایکوئیست برای Pt-ZFO/mRGO-CH کوچک‌تر از Pt/mRGO-CH است که بیانگر مقاومت انتقال بار کمتر و انتقال الکترون سریع‌تر Pt-ZFO/mRGO-CH در اکسایش اتانول است. در مجموع، نتایج کمی آزمون‌های الکتروشیمیایی نشان می‌دهند که Pt-ZFO/mRGO-CH در مقایسه با کاتالیست Pt/mRGO-CH، فعالیت جرمی بالاتر، سطح فعال الکتروشیمیایی بیشتر و افت فعالیت کمتری در آزمون‌های پایداری و چرخه‌ای دارد. این بهبود عملکرد را می‌توان به اثر هم‌افزای اجزای Pt، ZFO و mRGO-CH و افزایش دسترسی به سایت‌های فعال نسبت داد. بر این اساس، Pt-ZFO/mRGO-CH می‌تواند گزینه‌ای امیدوارکننده برای توسعه کاتالیست‌های آندی مورد استفاده در اکسایش اتانول باشد.

از دیدگاه کاربردی، نتایج حاضر در مقیاس آزمایشگاهی به‌دست آمده‌اند و عملکرد کاتالیست Pt-ZFO/mRGO-CH در مقیاس تجاری و تحت شرایط عملیاتی صنعتی به‌طور مستقیم ارزیابی نشده است. بااین‌حال، استفاده از اجزای قابل تهیه و روش‌های سنتزی مورد استفاده، ظرفیت توسعه این سامانه به مقیاس‌های بزرگ‌تر را نشان می‌دهد. بر این اساس، یافته‌های این مطالعه می‌تواند مبنای مناسبی برای توسعه و ارزیابی نانوکامپوزیت Pt-ZFO/mRGO-CH در مقیاس نیمه‌صنعتی و صنعتی باشد. بااین‌حال، ارزیابی نهایی مقیاس‌پذیری، تکرارپذیری تولید، هزینه، پایداری بلندمدت و عملکرد در شرایط عملیاتی واقعی به مطالعات آتی نیاز دارد.

واژه‌نامه

گرافن اکساید	Graphene oxide (GO)
کیتوزان	Chitosan (CH)
الکتروکاتالیست	Electrocatalyst
روی آهن اکسید	Zinc Iron Oxide
پراش پرتوی ایکس	X-ray diffraction (XRD)
پلاتین	Platinum (Pt)
ملامین	Melamine
نانوکامپوزیت	Nanocomposite
پیل سوختی اتانولی مستقیم	Direct ethanol fuel cell
پراکندگی انرژی پرتو ایکس	Energy dispersiveX-ray
فعالیت جرمی	Mass activity
کرونوآمپرومتری	Chronoamperometry
ولتامتری چرخه‌ای	Cyclic Voltammetry
امپدانس الکتروشیمیایی	Electrochemical impedance
نمودار نایکوئیست	Nyquist Plot
مقاومت انتقال بار	Charge-transfer resistance

تقدیر و تشکر

از مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین به خاطر حمایت‌های مالی و معنوی تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

[1] G. Askarisarvestani, S. J. Hoseini, M. Bahrami, S. M. Nabavizadeh, E. De Giglio, and W. Chen, "Pt@metal–organic framework (ZIF-8) thin films obtained at a liquid/liquid interface as anode

electrocatalysts for methanol fuel cells: different approaches in the synthesis," *Inorganic Chemistry*, vol. 61, no. 31, Aug., pp. 12219-12236, 2022.

[2] B. Chi, L. Zhang, X. Yang, Y. Zeng, Y. Deng, M. Liu, J. Huo, C. Li, X. Zhang, X. Shi, Y. Shao, L. Gu, L. Zheng, Z. Cui, S. Liao, and G. Wu, "Promoting ZIF-8-derived Fe–N–C oxygen reduction catalysts via Zr doping in proton exchange membrane fuel cells: durability and activity enhancements," *ACS Catalysis*, vol. 13, no. 7, Apr., pp. 4221-4230, 2023.

[3] F. Hedayatinasab, and A. Ghaffarinejad, "Enhanced ethanol oxidation using nickel-tungsten alloy: Durable catalysts for direct ethanol fuel cells," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 13, no. 1, Feb., pp. 115228, 2025.

[4] P. Wnuk, and A. Lewera, "On-line analysis of ethanol electrochemical oxidation process in a low-temperature direct ethanol fuel cell," *Electrochimica Acta*, vol. 330, no. 1, Jan., pp. 135256, 2020.

[5] S. Zinatloo-Ajabshir, "Green synthesis of $Dy_2Ce_2O_7$ nanostructure using olive leaf extract and investigating its photocatalytic performance in degradation of azo dye pollutants," *Applied Chemistry Today*, vol. 15, no. 54, Mar., pp. 31-42, 2020. (In Persian).

[6] S. Zinatloo-Ajabshir, S. Soleimanian, and H. Mahmoudi-Moghaddam, "A review on carbon nanomaterial-based cerium oxide nanocomposites for photocatalytic applications," *Journal of Iranian Chemical Engineering*, vol. 24, no. 142, Feb., pp. 99-111, 2026.

[7] N. Farzaneh, P. Asen, M.-S. Ekrami-Kakhki, and A. Pourreza, "Gallic acid-assisted synthesis of Pt–Cu nanoparticles on graphene as bifunctional electrocatalyst for oxygen and hydrogen evolution reactions," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 242, no. 1, Jun., pp. 155606, 2026.

[8] P. Asen, S. Jafarian, and F. Rakhtiyani, "Montmorillonite decorated with 3D porous interwoven spiky NiCo-LDH as an advanced bifunctional electrocatalyst for boosting alkaline water electrolysis," *Results in Engineering*, vol. 30, no. 1, Jun., pp. 111130, 2026.

[9] J. Parrondo, R. Santhanam, F. Mijangos, and B. Rambabu, "Electrocatalytic performance of In_2O_3-supported Pt/C nanoparticles for ethanol electro-oxidation in direct ethanol fuel cells," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 5, no. 9, Sep., pp. 1342-1354, 2010.

[10] S. Liu, D. Su, X. Chen, L. Teng, D. Huang, Y. Zhang, and J. He, "Precision-tailored nanoconfinement in porous PtCu catalysts for ethanol electrooxidation and high-efficiency direct ethanol fuel cells," *Electrochimica Acta*, vol. 541, no. 1, Nov., pp. 147326, 2025.

[11] S. Beyhan, "Synergy of Pt, Rh and SnO_2 nanoparticles supported on carbon: Influence of microstructures on the selectivity of ethanol oxidation," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 323, Jan., pp. 118797, 2026.

[12] M. S. Ekrami-Kakhki, N. Farzaneh, and E. Fathi, "Superior electrocatalytic activity of Pt-$SrCoO_{3-\delta}$ nanoparticles supported on functionalized reduced graphene oxide-chitosan for ethanol oxidation," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 33, Aug., pp. 21131-21145, 2017.

[13] Y. C. Sekhar, P. Raghavendra, T. Maiyalagan, and S. S. Loka, "Bimetallic platinum–ruthenium nanoparticles immobilized on reduced graphene oxide-TiO_2 (RGO-TiO_2) support for ethanol electro oxidation in acidic media," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 95, Dec., pp. 40407-40414, 2022.

[14] Y. Li, E. Zhu, J. Yu, J. Yu, J. Yang, W. Liu, X. Cui, X. Yang, Y. Zhang, and M. Xu, "Pt–Ni nanoparticles electrodeposited on rGO/CFP as high-performance integrated electrode for methanol oxidation," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 57, Jul., pp. 23957-23970, 2022.

[15] W. Chen, Z. Zhu, and L. Yang, "Palladium nanoparticles supported on a chitosan-functionalized hybrid carbon material for ethanol electro-oxidation," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 38, Sep., pp. 24404-24411, 2017.

[16] J. H. Ma, L. Wang, X. Mu, and L. Li, "Nitrogen-doped graphene supported Pt nanoparticles with enhanced performance for methanol oxidation," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 6, Feb., pp. 2641-2647, 2015.
[17] R. Rameshbabu, R. Ramesh, S. Kanagesan, A. Karthigeyan, and S. Ponnusamy, "Synthesis and study of structural, morphological and magnetic properties of $ZnFe_2O_4$ nanoparticles," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 27, Dec., pp. 1499-1502, 2014.
[18] Z. Shariatinia, "Fabrication of electrospun nanofibrous nanocomposite mats based on polylactic acid and $ZnFe_2O_4$/ZnO nanoparticles," *Nanoscale and Advanced Materials*, vol. 1, no. 1, Jun., pp. 42-48, 2024.
[19] D. V. Dao, G. Adilbish, T. D. Le, T. T. D. Nguyen, I. H. Lee, and Y. T. Yu, "Au@CeO_2 nanoparticles supported Pt/C electrocatalyst to improve the removal of CO in methanol oxidation reaction," *Journal of Catalysis*, vol. 377, Sep., pp. 589-599, 2019.
[20] M. J. Paulo, R. H. D. Venancio, R. G. Freitas, E. C. Pereira, and A. C. Tavares, "Investigation of the electrocatalytic activity for ethanol oxidation of Pt nanoparticles modified with small amount (≤5 wt%) of CeO_2," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 840, May, pp. 367-375, 2019.
[21] L. Dong, Y. Wang, X. Tong, and T. Lei, "Silicon carbide encapsulated graphite nanocomposites supported Pt nanoparticles as high-performance catalyst for methanol and ethanol oxidation reaction," *Diamond and Related Materials*, vol. 104, Apr., pp. 107739, 2020.
[22] S. Themsirimongkon, T. Sarakonsri, S. Lapanantnoppakhun, J. Jakmunee, and S. Saipanya, "Carbon nanotube-supported Pt-alloyed metal anode catalysts for methanol and ethanol oxidation," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 58, Nov., pp. 30719-30731, 2019.
[23] F. Zhang, Z. Wang, K. Q. Xu, J. Xia, Q. Liu, and Z. Wang, "Highly dispersed ultrafine Pt nanoparticles on nickel–cobalt layered double hydroxide nanoarray for enhanced electrocatalytic methanol oxidation," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 33, Aug., pp. 16302-16310, 2018.
[24] Z. He, J. Chen, D. Liu, H. Zhou, and Y. Kuang, "Electrodeposition of Pt-Ru nanoparticles on carbon nanotubes and their electrocatalytic properties for methanol electrooxidation," *Diamond and Related Materials*, vol. 13, no. 10, Oct., pp. 1764-1770, 2004.
[25] Y. Zhao, R. Wang, Z. Han, C. Li, Y. Wang, B. Chi, J. Li, and X. Wang, "Electrooxidation of methanol and ethanol in acidic medium using a platinum electrode modified with lanthanum-doped tantalum oxide film," *Electrochimica Acta*, vol. 151, Jan., pp. 544-551, 2015.