

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



بسمه تعالی

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از رساله دکتری

آقای کریم کاکایی باغچه میشه رساله واحدی خود را با عنوان: طراحی الکتروود نفوذی گازی جدید در پیل سوختی پلیمری غشایی پروتونی با استفاده از نانو ذرات پلاتین در تاریخ ۸۹/۹/۱۷ ارائه کردند. اعضای هیات داوران نسخه نهایی این رساله را از نظر فرم و محتوا تایید کرده است و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه دکتری پیشنهاد می کند.

اعضای هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اصلی	دکتر حسین غریبی	استاد	
۲- استاد مشاور	دکتر محمد ژبانی	استادیار	
۳- استاد ناظر داخلی	دکتر سهیلا جوادیان فرزانه	استادیار	
۴- استاد ناظر داخلی	دکتر فتح ا... امی	استادیار	
۵- استاد ناظر خارجی	دکتر مجید جعفریان	استاد	
۶- استاد ناظر خارجی	دکتر محمد کاظمینی	استاد	
۷- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی	دکتر سهیلا جوادیان فرزانه	استادیار	



بسمه تعالی

آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۱ در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به دفتر نشر آثار علمی دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲ در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه)، عبارت ذیل را چاپ کند:
کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد / رساله دکتری نگارنده در رشته _____ است
که در سال _____ در دانشکده _____ دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم / جناب آقای دکتر _____، مشاوره سرکار خانم / جناب آقای دکتر _____ و مشاوره سرکار خانم / جناب آقای دکتر _____ از آن دفاع شده است.

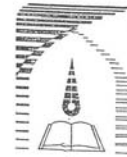
ماده ۳ به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به دفتر نشر آثار علمی دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴ در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵ دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تأمین نماید.

ماده ۶ اینجانب _____ دانشجوی رشته _____ مقطع _____ تمهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: _____
تاریخ و امضا: _____
۱۹۹۱۲۷



دانشگاه تربیت مدرس
معاونت پژوهشی

جمهوری اسلامی ایران

شماره
تاریخ
پیوست

آیین نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهشهای علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی و فناوری دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگران و پژوهشگران، لازم است اعضای هیأت علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهشهای علمی که تحت عنوانین پایان‌نامه، رساله و طرحهای تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

ماده ۱- حق نشر و تکثیر پایان‌نامه/ رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجو مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان‌نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می باشد.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب، نرم افزار و یا آثار ویژه (اثری هنری مانند فیلم، عکس، نقاشی و نمایشنامه) حاصل از نتایج پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین نامه های مصوب انجام شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته ها در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این آیین‌نامه در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۸۷/۴/۱ شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/۴/۲۲ در هیأت رئیسه دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱۵ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم‌الاجرا است.

اینجانب..... دانشجوی رشته..... ورودی سال تحصیلی..... مقطع.....
دانشکده..... متعهد می شوم کلیه نکات مندرج در آئین نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش های علمی دانشگاه تربیت مدرس را در انتشار یافته های علمی مستخرج از پایان نامه / رساله تحصیلی خود رعایت نمایم. در صورت تخلف از مفاد آئین نامه فوق الاشعار به دانشگاه وکالت و نمایندگی می دهم که از طرف اینجانب نسبت به لغو امتیاز اختراع بنام بنده و یا هر گونه امتیاز دیگر و تغییر آن به نام دانشگاه اقدام نماید. ضمناً نسبت به جبران فوری ضرر و زیان حاصله بر اساس بزآورد دانشگاه اقدام خواهم نمود و بدینوسیله حق هر گونه اعتراض را از خود سلب نمودم»

امضاء:
تاریخ:

تربیت مدرس، بهار آزادی، میدان
مستوفی پستی: ۱۳۱۱۵-۲۱۸
تلفن: ۸۸۰۰۱۰۰۱
دورنگار: ۸۸۰۰۵۰۳۵
res@modares.ac.ir
www.modares.ac.ir



دانشکده علوم پایه

رساله دوره دکتری رشته شیمی (فیزیک)

عنوان رساله:

طراحی الکتروود نفوذی گازی جدید در پیل سوختی پلیمری غشائی پروتونی با

استفاده از نانو ذرات پلاتین

نام دانشجو:

کریم کاکائی باغچه میشه

استاد راهنما:

دکتر حسین غریبی

استاد مشاور:

دکتر محمد ژبانی

آذر ۱۳۸۹

تقدیم به استاد کرانامیه دکتر حسین غریبی

تقدیم به همسر مهربان و صبورم، آینه‌ی گذشت و استقامت، که وجودش همه برایم مهر صفا بوده و هست

تقدیم به دو گل باغ زندگیم شاد و مینا

و تقدیم به همه‌ی پیوندگان راه علم و معرفت.

تقدیر و تشکر:

منت خدای را که تا او نخواهد صبا پرده گل نشکفاند و باد گیسوی شمشاد نجنباند ، بی صنع او لاله پر ژاله نگردهد.

شاید نگاشتن این چند سطر جزء سخت ترین قسمتهای این رساله باشد، چون قرار است چند واژه به سخن آیند و در چند سطر در باره کسانی بگویند که حدود یک دهه از عمر خود را در محضر آنان بوده ام، از نگاهشان پند و اندرز، از کلامشان ابهت، از برخوردشان متانت و از اخمشان تعمق و تفکر بیشتر را آموخته ام، آری او پروفیسور حسین غریبی استاد راهنمای اینجانب است.

از استاد مشاور عزیزم آقای دکتر محمد ژبانی به خاطر تمام زحماتی که در طول دوره فوق لیسانس و دکتری که برای اینجانب متحمل شده اند، صمیمانه تشکر می کنم. از سر کار خانم دکتر جوادیان به خاطر تمام آنچه که از ایشان یاد گرفته ام با تمام وجود سپاس گزارم.

برای همسر مهربان و فداکارم که در طول دوران تحصیل سنگ صبور بوده و با وجود تمام کمبودها مرا تحمل کرده اند چیزی جز تشکر ندارم.

در انتها، از تمامی دانشجویان آزمایشگاه پیل سوختی و تمامی کسانی که در این دوره از زندگیم با دلهای خود مرا یاری کردند، کمال تشکر دارم.

چکیده

در رساله حاضر ، نخست الکتروکاتالیست های پلاتین روی مخلوط ولکان و پلی آنیلین دوپه شده با تری فلورومتان سولفونیک اسید احیاء شده است، سپس با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه ای مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست ها اندازه گیری شده است. همچنین از تکنیک پراش اشعه ایکس برای اندازه گیری مساحت سطح هندسی الکتروکاتالیست ها (از روی متوسط اندازه نانوذرات) و نیز برای اطمینان از تشکیل پلاتین فلزی بر روی بستر ولکان استفاده شده است. علاوه بر این از تکنیک های ولتامتری با روبش خطی پتانسیل، کرنو آمپرومتری و طیف سنجی امپدانس برای ارزیابی الکتروکاتالیست سنتز شده در محیط متانولی نیز مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین از تکنیک ICP برای اندازه گیری درصد پلاتینه شدن استفاده شده است. نتایج الکتروشیمیایی نشان می دهد که الکترودهای ساخته شده با الکتروکاتالیست سنتز شده بر بستر پلی آنیلین و ولکان در مقایسه با Pt/C استاندارد و مخلوط Pt/C استاندارد با پلی آنیلین کارایی بهتری را دارند. همچنین از تکنیک میکروسکوپ الکترونی برای بررسی مورفولوژی سطح الکترودها استفاده شده است. در قسمت دوم بررسی اثر ضخامت پلی آنیلین دوپه شده بر بستر ورقه کربنی مورد مطالعه قرار گرفته است و سپس به روش الکتروشیمیایی پلاتین بر روی پلی آنیلین احیاء شده است. و از تمام تکنیکهای کار اول در این کار هم استفاده شده است و نتایج نشان می دهد که با افزایش ضخامت پلی آنیلین کارآئی الکترودها افزایش پیدا می کند و همچنین انرژی اکتیواسیون اکسایش متانول بر روی الکترودها حاوی ضخامت بالای پلی آنیلین کمتر می شود .

کلمات کلیدی: پیل سوختی متانولی، الکتروکاتالیست، پلی آنیلین ، ولکان، نانوذرات پلاتین.

الکترودهای

فهرست

فصل ۱ مقدمه و مبانی تئوری م

۱-۱- مقدمه ۱

۱-۲- انواع پیل‌های سوختی ۱

۱-۳- اجزای سازنده یک پیل سوختی ۲

۱-۴- پیل‌های سوختی متانولی ۵

۱-۴-۱- الکترواکسیداسیون متانول ۱۲

۱-۴-۲- کاتالیست‌های Pt و دوتائی Pt-M (M=Mo, Os, Sn, Ni) ۱۲

۱-۴-۳- تئوری آلیاژی ۲۰

۱-۵- پیشرفت‌هایی در مهندسی لایه کاتالیست در آند ۲۰

۱-۵-۱- مهندسی سطح کاتالیست و ریخت‌شناسی ۲۰

۱-۵-۲- سطوح مشترک کاتالیستی: برهمکنش کاتالیست / پایه / یونومر ۲۴

۱-۵-۳- تهیه لایه‌های کاتالیست بر پایه کربن و بدون پایه کربن برای آندهای پیل

سوختی متانولی مستقیم ۲۴

۱-۶- الکتروکاتالیست‌های جدید ۲۷

۱-۶-۱- پلیمرهای رسانا ۳۳

۱-۶-۲- ساختارهای مختلف پلی‌آنیلین و مکانیسم تشکیل آن ۳۴

۱-۷- مکانیسم پلیمریزاسیون پلی‌آنیلین ۳۵

۱-۸- رسانایی الکتریکی پلی‌آنیلین ۳۷

فصل ۲ مواد و روشها ۴۰

۲-۱- روش آبگریز کردن کربن ورقه‌ای ۴۱

۲-۱-۱- بهینه‌سازی فرآیند آبگریز ۴۱

۲-۲- روشهای تهیه پلی‌آنیلین ۴۲

۲-۲-۱- روشهای الکتروشیمیایی تهیه پلی‌آنیلین ۴۲

۲-۲-۲- تقطیر آنیلین ۴۳

۲-۲-۳- الکتروپلیمریزاسیون پلی‌آنیلین بر بستر کربن ورقه‌ای ۴۴

۲-۳- احیای پلاتین ۴۶

۴۶	۱-۳-۲- احیای پلاتین به روش الکتروشیمیایی
۴۸	۲-۳-۲- احیای پلاتین به روش شناورسازی
۴۸	۳-۳-۲- ساخت لایه کاتالیست به روش شناورسازی
۴۹	۴-۲- انجام تستهای الکتروشیمیایی
۴۹	۱-۴-۲- ولتامتری چرخه ای
۵۰	۲-۴-۲- کرونوآمپرومتری
۵۰	۳-۴-۲- طیف سنجی امپدانس
۵۱	۴-۴-۲- ولتامتری با روبش خطی پتانسیل (LSV)
۵۲	۵-۲- بررسی ساختار الکتروکاتالیست های سنتز شده توسط تکنیک پراش اشعه ایکس
۵۳	۶-۲- اندازه گیری درصد پلاتینه شدن ولکان با استفاده از تکنیک ICP
۵۵	۷-۲- بررسی ساختار الکترودها

فصل ۳ سنتز نانو ذرات پلاتین بر روی بستر ولکان - پلی آنیلین جهت کاربرد در

۵۸	آند پیلهای سوختی متانولی مستقیم
۵۹	۱-۳- مقدمه
۶۲	۱-۳- آزمایشها و روشهای ساخت کاتالیست
۶۲	۱-۱-۳- ساخت کاتالیست
۶۴	۲-۱-۳- ساخت جوهر کاتالیست
۶۵	۲-۳- اندازه گیریهای الکتروشیمیایی
۶۵	۱-۲-۳- جذب و واجذب هیدروژن و مساحت سطح
۶۷	۲-۲-۳- الکترو اکسیداسیون متانول و ضریب نفوذ
۷۰	۳-۲-۳- محاسبه ضریب انتقال (α) با استفاده از ولتامتری چرخه ای
۷۴	۴-۲-۳- بررسی نتایج حاصل از تکنیک ولتامتری با روبش خطی پتانسیل
۷۵	۳-۳- طول عمر Pt/C (a) ، Pt/C-PANI(c) ، Pt/C+PANI (b)
۷۷	۴-۳- مطالعات کرونوآمپرومتری
۸۱	3-5- اسپکتروسکوپی امپدانس
۸۱	۱-۵-۳- اندازه گیری هدایت پروتونی الکترودها با استفاده از طیف سنجی امپدانس
۸۳	۲-۵-۳- طیف سنجی امپدانس و مقاومت انتقال بار
۹۰	۶-۳- مطالعات X-Ray
۹۲	۷-۳- ویژگیهای میکروسکوپ الکترونی (SEM)
۹۷	۸-۳- نتایج حاصل از این بخش

فصل ۴ اثر ضخامت پلی آنیلین به عنوان پایه کاتالیست بر روی اکسایش متانول ۹۸

- ۹۹-۴-۱- مقدمه.....
- ۱۰۲-۴-۲- پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی پلی آنیلین و نشانند الکتروشیمیایی پلاتین.....
- ۱۰۴-۴-۳- اندازه گیریهای الکتروشیمیایی.....
- ۱۰۵-۴-۳-۱- ویژگیهای تصاویر میکروسکوپ الکترونی.....
- ۱۰۵-۴-۴- رفتار الکتروشیمیایی در محیط اسیدی.....
- ۱۰۶-۴-۴-۱- رفتار الکتروشیمیایی کربن ورقه ای در محیط اسیدی.....
- ۱۰۶-۴-۴-۲- رفتار الکتروشیمیایی کربن ورقه ای و پلی آنیلین اصلاح شده با پلاتین در محیط اسیدی.....
- ۱۰۷-۴-۴-۳- مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی.....
- ۱۰۸-۴-۵- ولتامتری چرخه ای حاصل از اکسیداسیون متانول.....
- ۱۱۰-۴-۵-۱- ولتامتری چرخه ای حاصل از اکسیداسیون متانول بر روی کربن ورقه ای.....
- ۱۱۰-۴-۵-۲- ولتامتری چرخه ای حاصل از اکسیداسیون متانول بر روی کربن ورقه ای اصلاح شده با پلی آنیلین.....
- ۱۱۰-۴-۵-۳- ولتامتری چرخه ای حاصل از اکسیداسیون متانول بر روی ورقه ای با پلی آنیلین اصلاح شده با پلاتین.....
- ۱۱۱-۴-۱- اسپکتروسکوپی امپدانس.....
- ۱۱۶-۴-۱-۱- طیف سنجی امپدانس و مقاومت انتقال بار.....
- ۱۲۲-۴-۱-۲- اندازه گیری هدایت پروتونی با استفاده از طیف سنجی امپدانس.....
- ۱۲۴-۴-۲- محاسبه پارامترهای سینتیکی.....
- ۱۲۴-۴-۱-۲- منحنی باتلر ولمر (شیب تافل).....
- ۱۲۵-۴-۱- نمودار آرنیوس (انرژی اکتیواسیون).....
- ۱۲۸-۴-۱-۱- اندازه گیری میزان آب جذب شده توسط الکترودها.....
- ۱۲۸-۴-۲- کروئوآمپرومتری.....
- ۱۲۹-۴-۳- بررسی تصاویر SEM الکترودها.....
- ۱۳۵-۴-۴- نتیجه حاصل از بخش ۴.....

فهرست جداول

- جدول ۱-۱ دانسیته انرژی حجمی و وزنی برای بهره برداری صنعتی سوخته‌های مختلف در پیل‌های سوختی پلیمری دما پائین..... ۶
- جدول ۲-۱ حالت‌های ردوکس پلی آنیلین..... ۳۴
- جدول ۱-۳ پارامترهای سینتیکی شیب تافل و ضرایب انتقال الکترودهای مختلف ۷۵
- جدول ۲-۴ مقاومت R_{ct} و R_{mt} محاسبه شده با استفاده از نتایج..... ۱۲۲
- جدول ۳-۴ مقاومت یونی، جریان پیک، پتانسیل شروع، پتانسیل پیک، فعالیت ویژه جرمی ۱۲۳

فهرست شکلها

- شکل ۱-۱ نمای کلی یک پیل سوختی پلیمری هیدروژنی..... ۳
- شکل ۲-۱ نمای کلی یک پیل سوختی پلیمری متانولی..... ۳
- شکل ۳-۱ واحد سازنده نفيون..... ۴
- شکل ۴-۱ فرایندهای انتقالی (گاز، پروتون و الکترون) در الکتروود یک پیل سوختی پلیمری اعم از هیدروژنی و الکلی..... ۵
- شکل ۵-۱ فعالیت الکتروکاتالیتیکی متانول در مقابل انرژی برهمکنش جذب CO بر روی فلزات مختلف آلیاژ شده با Pt [۲۷]..... ۱۱
- شکل ۶-۱ فعالیت الکترواکسیداسیون متانول در مقابل الکترونگاتیوی اتمهای اضافی مورد استفاده برای اصلاح Pt [۲۰]..... ۱۱
- شکل ۷-۱ طرح چند مسیره برای اکسیداسیون متانول با مشارکت $[۳۰] OH_{ad}$ ۱۲
- شکل ۸-۱ مسیر هیدروژن زدایی مرحله به مرحله از CH_3OH و گرمای مربوط به تشکیل Pt، Ru، Rh، Pd، Os، Ir [۳۱]..... ۱۴
- شکل ۹-۱ عملیات پیوند سطحی احتمالی برای هیدروژن زدائی حد واسطهای حاصل از CH_3OH بر روی کلاستر Pt₈ [۳۲]..... ۱۴
- شکل ۱۰-۱ نوسان پتانسیل الکتروود Pt حدود ۰/۶۴V نسبت به SHE (مثلا ۰V نسبت به Hg/Hg_2SO_4) در حضور متانول تحت شرایطهای گالوانو استاتیک اندازه گیری شده است. الکترولیت: $0.1M HClO_4 - M$ $0.3CH_3OH$ [۳۳]..... ۱۶
- شکل ۱۱-۱ مدلی از کلاستر آلیاژ پلاتین برای محاسبه انرژی پیوندی آب..... ۱۷
- شکل ۱۲-۱ انرژیهای پیوندی آب محاسبه شده بوسیله اتم های آلیاژی جایگزین به عنوان تابعی از موقعیت در جدول تناوبی [۳۶]..... ۱۸
- شکل ۱۳-۱ یک مدل از H_2O_{ad} در یک آلیاژ Pt-M..... ۱۸

شکل ۱-۱۴ انرژیهای فعالسازی برای تفکیک پیوند OH در H_2O_{ad} [۳۶] ۱۹

شکل ۱-۱۶ ساختار فرمهای اکسیدی و احیایی پلی آنیلین در یک اکتامر: لوکومرآلدین، امرالدینینگرانیلین و پرنیگرآنیلین ۳۵

شکل ۱-۱۷ ساختار فرمهای اکسیدی و احیایی پلی آنیلین در یک اکتامر: لوکومرآلدین، امرالدینینگرانیلین و پرنیگرآنیلین [۸۰] ۳۶

شکل ۱-۲ تصویر یک دستگاه تقطیر در خلا ۴۳

شکل ۲-۲ یک پلاسمای جفت شده القایی ۵۴

شکل ۱-۳ منحنی ولتامتری چرخه ای پلی آنیلین بر روی ورقه کربنی در محلول پلیمریزاسیون در دمای محیط و با سرعت روبش ۵۰ mV/s ۶۳

شکل ۲-۳ مقایسه منحنی های ولتامتری چرخه ای الکتروده های Pt/C-Pt/C (a), Pt/C+PANI (b) در اسید سولفوریک ۰/۵ مولار با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه و در دمای محیط ۶۶

شکل ۳-۳ مقایسه منحنی های ولتامتری چرخه ای الکتروده های Pt/C (a) , Pt/C+PANI (b) و Pt/C- (c) در متانول ۱ مولار و اسید سولفوریک ۰/۵ مولار با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه، بعد از ۳۰ سیکل، مقدار پلاتین بارگذاری شده $100 \mu g cm^{-2}$ و در دمای محیط ۶۸

شکل ۳-۴ منحنی ولتامتری چرخه ای الکتروده (a) در سرعت روبشهای مختلف در محلول متانول ۰/۶ مولار و اسید سولفوریک ۰/۵ مولار در دمای محیط (۱) منحنی جریان بر حسب سرعت روبش (۲) منحنی جریان بر حسب ریشه دوم سرعت روبش (۳) منحنی پتانسیل پیک بر حسب لگاریتم نپری سرعت روبش (۴) ۷۱

شکل ۳-۵ منحنی ولتامتری چرخه ای الکتروده (b) در سرعت روبشهای مختلف در محلول متانول ۰/۶ مولار و اسید سولفوریک ۰/۵ مولار در دمای محیط (۱) منحنی جریان بر حسب سرعت روبش (۲) منحنی جریان بر حسب ریشه دوم سرعت روبش (۳) منحنی پتانسیل پیک بر حسب لگاریتم نپری سرعت روبش (۴) ۷۴

شکل ۳-۶ منحنی ولتامتری چرخه ای الکتروود (b) در سرعت روبشهای مختلف در محلول متانول ۰/۶ مولار و اسید سولفوریک ۰/۵ مولار در دمای محیط (۱) منحنی جریان بر حسب سرعت روبش (۲) منحنی جریان بر حسب ریشه دوم سرعت روبش (۳) منحنی پتانسیل پیک بر حسب لگاریتم نپری سرعت روبش (۴) ۷۴

شکل ۳-۷ منحنی جریان- پتانسیل الکترودهای مختلف Pt/C (a) , Pt/C+PANI (b) و Pt/C-PANI (c) ، در محلول ۱ مولار متانول و ۰/۵ مولار اسید سولفوریک در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد، سرعت روبش ۲ میلی ولت در ثانیه، الکترو مرجع (Ag/AgCl) و الکتروود کمکی الکتروود صفحه پلاتینی است ، مقدار بارگذاری پلاتین ۱۰ میکروگرم در سانتیمتر مربع می باشد ۷۴

شکل ۳-۸- پایداری و طول عمر الکترودهای Pt/C (a) , Pt/C+PANI (b) و Pt/C-PANI (c) در M H₂SO₄ ۰/۵ و ۱ M CH₃OH با سرعت روبش ۵۰ mV s⁻¹ ۷۶

شکل ۳-۹ پاسخهای کرونوآمپرومتری اکسیداسیون متانول (۱M) در الکترودهای Pt/C (a) , Pt/C+PANI (b) و Pt/C-PANI (c) در پتانسیلهای پیک در اسید سولفوریک ۰/۵ مولار ۷۷

شکل ۳-۱۰ پاسخ کرونوآمپرومتری دوگانه الکتروود Pt/C (a) در محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک و غلظتهای مختلف متانول از ۰/۲ تا ۱ مولار ۸۰

شکل ۳-۱۲ پاسخ کرونوآمپرومتری دوگانه الکتروود Pt/C-PANI (c) در محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک و غلظتهای مختلف متانول از ۰/۲ تا ۱ مولار ۸۰

شکل ۳-۱۱ پاسخ کرونوآمپرومتری دوگانه الکترودهای Pt/C+PANI (b) در محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک و غلظتهای مختلف متانول از ۰/۲ تا ۱ مولار ۸۰

شکل ۳-۱۳ منحنی نایکوئیست الکترودهای Pt/C (a) , Pt/C+PANI (b) و Pt/C-PANI (c) از ۱۰۰ کیلو هرتز تا ۱۰۰ میلی هرتز در ولتاژ مدار باز و اسید سولفوریک ۰/۵ مولار با اتمسفر آرگون ۸۱

شکل ۳-۱۴ مدار معادل استفاده شده برای فیت کردن داده های امپدانس الکتروود های مختلف. R_s مقاومت اهمی الکتروولیت و اتصالات است که از نایکویستها کم شده، R_e مقاومت الکترونی الکتروود، R_{ct} مقاومت انتقال بار و CPE عنصر شبه خازنی ناشی از خازن دو لایه می باشد ۸۲

شکل ۳-۱۵ منحنی نایکویست اکسیداسیون متانول بر روی الکتروود (a) Pt/C از ۱۰۰ کیلو هرتز تا ۱۰۰ میلی هرتز از ۰/۱ تا ۰/۴ ولت در محلول اسید سولفوریک ۰/۵ مولار با اتمسفر آرگون ۸۳

شکل ۳-۱۶ منحنی نایکویست اکسیداسیون متانول بر روی الکتروود (b) Pt/C+PANI از ۱۰۰ کیلو هرتز تا ۱۰۰ میلی هرتز از ۰/۱ تا ۰/۴ ولت در محلول متانول ۱ مولار و اسید سولفوریک ۰/۵ مولار با اتمسفر آرگون ۸۴

شکل ۳-۱۷ منحنی نایکویست اکسیداسیون متانول بر روی الکتروود (c) Pt/C-PANI از ۱۰۰ کیلو هرتز تا ۱۰۰ میلی هرتز از ۰/۱ تا ۰/۴ ولت در محلول متانول ۱ مولار و اسید سولفوریک ۰/۵ مولار با اتمسفر آرگون ۸۵

شکل ۳-۱۸ مدار معادل استفاده شده برای فیت کردن داده های امپدانس الکتروود های مختلف ۸۵

شکل ۳-۱۹ منحنی نایکویست اکسیداسیون متانول بر روی الکتروود (a) Pt/C از ۱۰۰ کیلو هرتز تا ۱۰۰ میلی هرتز از ۰/۵ تا ۰/۹ ولت در محلول متانول ۱ مولار و اسید سولفوریک ۰/۵ مولار با اتمسفر آرگون ۸۸

شکل ۳-۲۰ مدار معادل جهت برازش امپدانس منفی ۸۸

شکل ۳-۲۱ منحنی نایکویست اکسیداسیون متانول بر روی الکتروود (b) Pt/C+PANI از ۱۰۰ کیلو هرتز تا ۱۰۰ میلی هرتز از ۰/۵ تا ۰/۹ ولت در محلول متانول ۱ مولار و اسید سولفوریک ۰/۵ مولار با اتمسفر آرگون ۸۹

شکل ۳-۲۲ منحنی نایکویست اکسیداسیون متانول بر روی الکتروود (c) Pt/C-PANI از ۱۰۰ کیلو هرتز تا ۱۰۰ میلی هرتز از ۰/۵ تا ۰/۹ ولت در محلول متانول ۱ مولار و اسید سولفوریک ۰/۵ مولار با اتمسفر آرگون ۸۹

- شکل ۳-۲۳ طیف XRD الکترودهای اصلاح شده و اصلاح نشده ۹۱
- شکل ۳-۲۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی الکتروده Pt/C (a) با بزرگنمایی ۱۵۰۰۰ ۹۳
- شکل ۳-۲۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی الکتروده Pt/C (a) با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ ۹۴
- شکل ۳-۲۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی الکتروده Pt/C+PANI (b) با بزرگنمایی ۷۵۰۰ ۹۴
- شکل ۳-۲۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی الکتروده Pt/C+PANI (b) با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ ۹۵
- شکل ۳-۲۸ تصویر میکروسکوپ الکترونی الکتروده Pt/C-PANI (c) با بزرگنمایی ۷۵۰۰ ۹۵
- شکل ۳-۲۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی الکتروده Pt/C-PANI (c) با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ ۹۶
- شکل ۴-۱ ولتامتری چرخه ای بستر متخلخل کربنی در محلول اسید سولفوریک نیم مولار در دمای محیط با سرعت روبش ۵۰ mV/s ۱۰۵
- شکل ۴-۲ منحنی ولتامتری چرخه ای پلی آنیلین بر روی ورقه کربنی ۱۰۶
- شکل ۴-۳ مقایسه منحنی های ولتامتری چرخه ای الکترودهای Pt-carbon paper (a) و Pt-PANI(0.068)/Carbon paper (c) و PANI(0.023)/Carbon paper (b) در اسید سولفوریک ۰/۵ مولار با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه و در دمای محیط ۱۰۶
- شکل ۴-۴ منحنی ولتامتری چرخه ای پلی آنیلین بر روی ورقه کربنی در اسید سولفوریک ۰/۵ مولار ۱۰۹
- شکل ۴-۵ مقایسه منحنی های ولتامتری چرخه ای الکترودهای Pt-carbon paper (a) و PANI(0.023)/Carbon paper (b) و Pt-PANI(0.068)/Carbon paper (c) در متانول ۱ مولار و اسید سولفوریک ۰/۵ مولار با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه، بعد از ۵۰ سیکل و در دمای محیط ۱۱۲
- شکل ۴-۶ منحنی CV حاصل از الکتروده Pt /carbon paper(a) فاقد PANI در محلول ۰/۵ M H₂SO₄ و ۱ M CH₃OH با سرعت روبش ۵۰ mV s⁻¹ و در دمای محیط با حضور گاز آرگون، روبشهای ۱۰ و ۵۰ ذخیره شده است ۱۱۲

شکل ۷-۴ منحنی CV حاصل از الکتروود Pt-PANI(0.023)/carbon paper(b) در محلول $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ و $1 \text{ M CH}_3\text{OH}$ با سرعت روبش 50 mV s^{-1} و در دمای محیط با حضور گاز آرگون، روبشهای ۱۰ و ۵۰ ذخیره شده است..... ۱۱۳

شکل ۸-۴ منحنی CV حاصل از الکتروود Pt-PANI(0.068)/carbon paper(c) در محلول $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ و $1 \text{ M CH}_3\text{OH}$ با سرعت روبش 50 mV s^{-1} و در دمای محیط با حضور گاز آرگون، روبشهای ۱۰ و ۵۰ ذخیره شده است..... ۱۱۳

شکل ۹-۴ ادغام شکل‌های ۶-۴ تا ۸-۴..... ۱۱۴

شکل ۱۰-۴ منحنی نایکویست اکسیداسیون متانول بر روی الکتروود (a) از ۱۰۰ کیلو هرتز تا ۱۰۰ میلی هرتز از ۰/۱ تا ۰/۹ ولت در محلول اسید سولفوریک 0.5 M مولار با اتمسفر آرگون..... ۱۱۵

شکل ۱۱-۴ منحنی نایکویست اکسیداسیون متانول بر روی الکتروود (b) از ۱۰۰ کیلو هرتز تا ۱۰۰ میلی هرتز از ۰/۱ تا ۰/۹ ولت در محلول متانول ۱ مولار و اسید سولفوریک 0.5 M مولار با اتمسفر آرگون..... ۱۱۶

شکل ۱۲-۴ منحنی نایکویست اکسیداسیون متانول بر روی الکتروود (c) از ۱۰۰ کیلو هرتز تا ۱۰۰ میلی هرتز از ۰/۱ تا ۰/۹ ولت در محلول متانول ۱ مولار و اسید سولفوریک 0.5 M مولار با اتمسفر آرگون..... ۱۱۷

شکل ۱۳-۴ مدار معادل استفاده شده برای فیت کردن داده های امپدانس الکتروود های مختلف. R_s مقاومت اهمی الکتروولیت و اتصالات است که از نایکویستها کم شده، R_{mt} مقاومت حدواسطها، R_{ct} مقاومت انتقال بار و Q_1 و Q_2 عناصر شبه خازنی ناشی از خازن دو لایه و هندسی می باشد..... ۱۱۹

شکل ۱۴-۴ منحنی نایکویست الکتروود b در ولتاژ ۰/۱ و ۰/۳ نسبت به الکتروود Ag/AgCl و نتایج حاصل از فیت (-)..... ۱۱۹

شکل ۱۵-۴ منحنی نایکویست الکتروودهای (a)، (b) و (c) از ۱۰۰ کیلو هرتز تا ۱۰۰ میلی هرتز در ولتاژ مدار باز و اسید سولفوریک 0.5 M مولار با اتمسفر آرگون..... ۱۲۲

شکل ۱۶-۴ نمودار محاسبه شیب تافلی..... ۱۲۳

شکل ۱۷-۴ شکل‌های احتمالی آب در دو حالت پیوند هیدروژنی ثابت و متحرک [۱۴۶]..... ۱۲۶

- ۱۸-۴- (a) نمودار آرنیوس برای الکترواکسایش متانول بر روی الکترودهای Pt-carbon paper
- (b) Pt-PANI(0.023)/Carbon paper و (c) Pt-PANI(0.068)/Carbon paper در پتانسیل ۰/۶ ولت در محلول متانول ۱ مولار و اسید سولفوریک ۰/۵ مولار..... ۱۲۶
- شکل ۴-۱۹ نمودار میزان آب جذب شده در واحد سطح برای الکترودهای مختلف ۱۲۷
- شکل ۴-۲۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی کربن ورقه ای آبریز شده ۱۲۸
- شکل ۴-۲۰ پاسخهای کروآمپرومتری اکسیداسیون متانول (۱M) در الکترودهای Pt-carbon (a) و Pt-PANI(0.023)/Carbon paper (b) و Pt-PANI(0.068)/Carbon paper (c) در پتانسیلهای پیک در اسید سولفوریک ۰/۵ مولار..... ۱۲۸
- شکل ۴-۲۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی الکترودهای Pt-carbon paper (a) با بزرگنمایی ۶۶۵۳ ۱۲۹
- شکل ۴-۲۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی الکترودهای Pt-PANI(0.023)/Carbon paper (b) با بزرگنمایی ۷۵۰۰ ۱۳۰
- شکل ۴-۲۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی الکترودهای Pt-PANI(0.023)/Carbon paper (b) با بزرگنمایی ۱۵۰۰۰ ۱۳۰
- شکل ۴-۲۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی الکترودهای Pt-PANI(0.023)/Carbon paper (b) با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ ۱۳۱
- شکل ۴-۲۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی الکترودهای Pt-PANI(0.068)/Carbon paper (c) با بزرگنمایی ۷۵۰۰ ۱۳۱
- شکل ۴-۲۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی الکترودهای Pt-PANI(0.068)/Carbon paper (c) با بزرگنمایی ۱۵۰۰۰ ۱۳۲
- شکل ۴-۲۸ تصویر میکروسکوپ الکترونی الکترودهای Pt-PANI(0.068)/Carbon paper (c) با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ ۱۳۲

علائم و نشانه ها

A	آرنیوس ضریب
A_r	واقعی سطح مساحت
Ads	جذب شده
b	شیب تافل
C	ظرفیت خازن
C_{dl}	لایه دوگانه ظرفیت
D	ضریب نفوذ
E	پتانسیل استاندارد تعادلی
ECSA	سطح فعال الکتروشیمیایی
EIS	اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی
F	فارادی ثابت
GDE	الکتروذ نفوذی گازی
I_0	جریان مبادله
I	جریان رفت
ω	فرکانس
IR	افت اهمی
I_p	چگالی جریان دماغه
OCV	پتانسیل مدار باز
: Q_H	بار واجذبی
:R	مقاومت
R_{ct}	مقاومت انتقال بار
R_{ion}	مقاومت انتقال یون
R_s	مقاومت محلول:
ΔS	آنتروپی تغییرات
T	مطلق دمای
Z	امپدانس واقعی
Z''	امپدانس موهومی
α	ضریب انتقال
η	پتانسیل مازاد
B	پارامتر تفارن
CPE	عنصر فازی ثابت