

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه اصفهان
دانشکده علوم
گروه شیمی

پایان نامه‌ی دکتری رشته‌ی شیمی گرایش تجزیه

سنتز کاتالیست PtM (M = Co، Ni یا Fe) بر روی بسترهای کربنی مزو
متخلخل و مطالعه فعالیت الکتروکاتالیستی آن در پیل سوختی متانولی مستقیم

استاد راهنما:

دکتر محمد کاظم امینی

پژوهشگر:

رزگار احمدی

اردیبهشت ماه ۱۳۹۱

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوری های ناشی از تحقیق
موضوع این پایان نامه متعلق به دانشگاه
اصفهان است.



دانشگاه اصفهان
دانشکده علوم
گروه شیمی

پایان نامه‌ی دکتری رشته‌ی شیمی گرایش تجزیه آقای رزگار احمدی

سنتز کاتالیست PtM (M = Co, Ni یا Fe) بر روی بسترهای گربنی مزو
متخلخل و مطالعه فعالیت الکتروکاتالیستی آن در پیل سوختی متانولی مستقیم

در تاریخ ۱۳۹۱/۲/۲۰ توسط هیات داوران زیر بررسی و با درجه مجدد به تصویب نهایی رسید.

۱. استاد راهنمای پایان نامه دکتر محمد کاظم امینی با مرتبه‌ی علمی استاد امضاء
۲. استاد داور خارج گروه دکتر محمد مظلوم اردکانی با مرتبه‌ی علمی استاد امضاء
۳. استاد داور داخل گروه دکتر اسماعیل شمس سولاری با مرتبه‌ی علمی دانشیار امضاء
۴. استاد داور داخل گروه دکتر ابوالفضل کیانی با مرتبه‌ی علمی استادیار امضاء

امضای مدیر گروه

تقدیر و تشکر

شکر شایان نثار ایزد منان که توفیق را رفیق راهم ساخت تا این
پایان نامه را به پایان برسانم.

از پدر و مادر عزیز، دلسوز و مهربانم که با حمایت های همه
جانبه خود محیطی مطلوب را برای من فراهم نمودند تا با آرامش روحی
و آسایش فکری مراتب تحصیلی و نیز پایان نامه درسی را به نحو احسن
به اتمام برسانم، سپاسگزاری می نمایم. از برادر و خواهر خوبم به پاس
محبت های بی دریغشان متشکرم.

با تقدیر و تشکر شایسته از استاد فرهیخته و فرزانه ام جناب آقای
دکتر محمد کاظم امینی که همواره از حمایت ها و راهنمایی های
ارزشمند ایشان بهره مند شده ام.

با تشکر و سپاس از اساتید ارجمند جناب آقای دکتر محمد
مظلوم، جناب آقای دکتر اسماعیل شمس و جناب آقای دکتر ابوالفضل
کیانی که با مطالعه پایان نامه راهنمایی های ارزنده ای ارائه نمودند.

با سپاس بی دریغ خدمت دوستان گرانمایه ام آقایان استادی و
علیپور و همچنین هم آزمایشگاهی های گرامیم آقایان خسروی و
شکرچی زاده و نیز خانم ها نکویی، اکبری، فرزین نژاد و نصر که مرا
صمیمانه در طول دوره تحصیلم یاری داده اند.

در پایان، خدمت کلیه اساتید و کارکنان گروه شیمی و
آزمایشگاه مرکزی دانشگاه اصفهان و نیز همه کسانی که به نوعی مرا در
به انجام رساندن این پایان نامه یاری نموده اند خالصانه تشکر و قدردانی
می نمایم.

رزگار احمدی

اردیبهشت ماه ۱۳۹۱

تقدیم به سه وجود مقدس:

آنان که ناتوان شدند تا ما به توانایی برسیم ...

موهایشان سپید شد تا ما روسفید شویم ...

و عاشقانه سوختند تا گرمابخش وجود ما و روشنگر راهمان باشند ...

مادرم،

پدرم

و استادم

چکیده

نتایج حاصل از این پایان‌نامه در چهار بخش ارائه شده است:

در بخش اول، کاتالیست مبتنی بر نانو ذرات Pt بر روی نانولوله‌های کربنی (Pt/CNT) اصلاح شده با گوگرد سنتز شد. فرایند سنتز از طریق تلقیح نانولوله‌های کربنی با نمک پلاتینیک اسید انجام شد. توزیع اندازه نانو ذرات پلاتین در کاتالیست‌های Pt/CNT سنتز شده به میزان قابل توجهی متأثر از مقدار گوگرد به کار رفته در اصلاح سطح نانولوله-های کربنی (نسبت وزنی S/CNT) می‌باشد. بنابراین، کاتالیست‌های Pt/CNT-x ($x = S/CNT$) در نسبت‌های وزنی مختلف از گوگرد به نانولوله‌های کربنی سنتز شدند. نتایج XRD و TEM نشان دادند که نسبت وزنی S/CNT برابر با ۰/۳ باعث توزیع مناسب نانو ذرات پلاتین بر روی نانولوله‌های کربنی شده، و ذراتی با متوسط اندازه کمتر از ۳ نانومتر و توزیع اندازه ذرات محدود حاصل می‌شود. در میان کاتالیست‌های مختلف، Pt/CNT سنتز شده با نسبت S/CNT برابر با ۰/۳ بیشترین مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی (۸۸/۴ متر مربع بر گرم) و بالاترین فعالیت کاتالیستی را برای واکنش اکسایش متانول نشان می‌دهد، به نحوی که جریان جرمی مشاهده شده برای این کاتالیست (۸۶۲/۸ آمپر بر گرم) تقریباً ۶/۵ برابر کاتالیست Pt/CNT (۱۳۳/۲ آمپر بر گرم) سنتز شده با نانولوله‌های کربنی اصلاح نشده (فاقد گوگرد) و ۲/۳ برابر فعالیت الکتروشیمیایی کاتالیست تجاری Pt/C (۳۸۱/۲ آمپر بر گرم) می‌باشد. بر خلاف شیوه‌های متداول اصلاح سطح نانولوله‌های کربنی، که عموماً روش‌هایی خسته کننده و وقت‌گیر می‌باشند و به‌علاوه، در بسیاری از موارد منجر به تغییر ساختار و خصوصیات ذاتی کربن می‌شوند، نتایج حاصل از این کار به وضوح بیانگر مؤثر بودن روش به کار رفته جهت اصلاح سطح بستر نانولوله‌های کربنی به عنوان یک روش نسبتاً ساده برای ایجاد جایگاه‌های سطحی مناسب جهت اتصال نانو ذرات Pt می‌باشد. این روش بدون تغییر خصوصیات ذاتی و ساختاری نانولوله‌های کربنی، امکان تهیه نانو ذرات پلاتین با اندازه ذرات ریزتر و توزیع اندازه ذرات محدودتر با پایداری بیشتر را فراهم می‌نماید. بنابراین، در ادامه پایان‌نامه از این شیوه، یعنی اصلاح سطح کربن با گوگرد برای تهیه کاتالیست‌های مورد نظر استفاده شد.

در بخش دوم، کاتالیست‌های مبتنی بر نانو ذرات Pt-M/CNT ($M = Co, Ni$ یا Fe) بر روی نانولوله‌های کربنی سنتز شدند و از آن‌ها برای واکنش‌های اکسایش متانول و احیای اکسیژن در محلول اسیدی استفاده گردید. تهیه کاتالیست‌ها بر اساس تلقیح نسبت‌های مختلفی از نمک‌های اولیه فلزات مربوطه بر روی نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با گوگرد انجام شد. کاتالیست‌ها در اتمسفر هیدروژن - آرگون و در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد به‌صورت آلیاژ سنتز شدند. شناسایی کاتالیست‌های سنتز شده با روش‌های XRD، HRTEM، XPS و ICP انجام شد و فعالیت کاتالیستی آن‌ها با تکنیک‌های الکتروشیمیایی CV، LSV و RDE مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با وجود استفاده از دمای بالا برای آلیاژ شدن کاتالیست‌ها، ذرات آن‌ها به‌طور گسترده‌ای بر روی بستر نانولوله‌های کربنی پخش می‌شوند به طوری که نانو ذرات حاصل دارای اندازه ذرات کمتر از ۳ نانومتر با توزیع اندازه محدود می‌باشند. نتایج بررسی الکتروشیمیایی برای واکنش اکسایش متانول حاکی از فعال‌تر بودن Pt₃M/CNT در هر سری از کاتالیست‌ها می‌باشد، و در میان همه کاتالیست‌های سنتز شده کاتالیست Pt₃Co/CNT بیشترین فعالیت الکتروشیمیایی را برای اکسایش متانول نشان می‌دهد. مقایسه فعالیت الکتروشیمیایی این کاتالیست با کاتالیست تجاری PtRu/C نشان داد که اگر چه جریان جرمی حاصل از

پیک اکسایش متانول Pt₃Co/CNT (۱۳۰۲/۱ آمپر بر گرم) بیشتر از جریان جرمی PtRu/C (۱۰۱۱/۲ آمپر بر گرم) است، اما از لحاظ سینتیکی انجام واکنش اکسایش متانول بر روی Pt₃Co/CNT از سینتیک کندتری نسبت به PtRu/C برخوردار است به نحوی که جریان تعویض مربوط به آن ($10^{-7} \times 1/83$ آمپر) تقریباً ۵۰ برابر کمتر از کاتالیست PtRu/C ($10^{-6} \times 9/06$ آمپر) می‌باشد. بنابراین، فعالیت الکتروشیمیایی کاتالیست‌های Pt-M/CNT برای واکنش احیای اکسیژن مدنظر قرار گرفت. نتایج حاصل از روش RDE نشان داد که در میان همه کاتالیست‌ها، Pt₃Co/CNT دارای بیشترین پتانسیل آغازین برای واکنش احیای اکسیژن است به نحوی که این مقدار (۹۶۲ میلی ولت) تقریباً ۱۰ میلی ولت بزرگتر از پتانسیل آغازین Pt/CNT (۹۵۲ میلی ولت) و ۳۴ میلی ولت بزرگتر از Pt/C تجاری (۹۲۸ میلی ولت) می‌باشد. به علاوه، دانسیته جریان سینتیکی Pt₃Co/CNT ($0/232$ میلی آمپر بر سانتی‌متر مربع) ۱/۵ برابر بیشتر از Pt/CNT ($0/152$ میلی آمپر بر سانتی‌متر مربع) و ۳ برابر بیشتر از Pt/C تجاری ($0/083$ میلی آمپر بر سانتی‌متر مربع) است. افزایش فعالیت کاتالیستی Pt₃Co/CNT برای واکنش احیای اکسیژن با اندازه فاصله بین فلزی Pt-Pt ($2/721$ آنگستروم) ارتباط نشان می‌دهد. بر اساس نتایج این بخش، از میان کاتالیست‌های سنتز شده با ترکیب‌های مختلف کاتالیست Pt₃Co سنتز بر روی کربن‌های مزو متخلخل انتخاب گردید.

در بخش سوم، چهار نوع کربن مزو متخلخل با روش‌های مختلف سنتز شدند. ابتدا ترکیب سیلیسی با ساختار شش وجهی به نام SBA-15 سنتز شد و به عنوان قالب برای دو نوع از کربن‌های مزو متخلخل مورد استفاده قرار گرفت. سیلیس سنتز شده با روش‌های SAXRD، HRTEM و BET مورد شناسایی قرار گرفت که نتایج حاصل حاکی از سنتز موفقیت آمیز آن بود. به کمک این قالب سیلیسی دو نوع از کربن‌های مزو متخلخل با مشخصه‌های CMK-3 و CMK-5 به ترتیب با استفاده از مواد اولیه کربنه شونده شامل ساکاروز و فورفوریل الکل با روش قالب‌گیری خارجی با قالب سخت سنتز شدند. شناسایی این کربن‌ها با روش‌های مذکور نشان داد که ساختار قالب سیلیسی پس از حذف آن حفظ شده و کربن‌های مزو متخلخل شش وجهی حاصل شده‌اند. با استفاده از ذرات کلئیدی سیلیس تجاری با نام Ludox HS-40 به عنوان قالب و رزین فنولی رزول به عنوان ماده اولیه کربنه شونده، کربن مزو متخلخل سوم با مشخصه ResF-Ludox با روش قالب‌گیری داخلی سنتز شد. شناسایی این کربن با روش BET انجام شد و نتایج بیانگر خصوصیات ماکرو متخلخلی این نوع کربن می‌باشد. کربن مزو متخلخل چهارم با استفاده از فعال کننده سطحی تجاری F127 به عنوان قالب نرم و رزین فنولی نوولاک به عنوان ماده اولیه کربنه شونده، با مشخصه ResF-F127 و با روش قالب‌گیری خارجی با قالب نرم سنتز شد و سپس مورد شناسایی قرار گرفت. با استفاده از نتایج XRD و TEM ساختار شش وجهی و متخلخل این کربن تأیید گردید. نتایج روش BET بیانگر وجود حفرات میکرو در ساختار این کربن می‌باشد. با مقایسه پارامترهای ساختاری کربن‌های مزو متخلخل سنتز شده مشخص شد که کربن CMK-5 دارای بیشترین مساحت سطح ویژه (۱۳۱۲ متر مربع بر گرم)، بیشترین حجم حفرات مزو ($0/89$ سانتی‌متر مکعب بر گرم) و کمترین حجم ناشی از حفرات میکرو ($0/02$ سانتی‌متر مکعب بر گرم) می‌باشد. همچنین اندازه حفرات کربن CMK-5 برابر با $3/2$ نانومتر است که کمتر از اندازه حفرات مزوی سایر کربن‌های سنتز شده می‌باشد. کربن‌های مزو متخلخل سنتز شده و نیز دو کربن تجاری ولکان و نانولوله‌های کربنی به عنوان بستر کاتالیست Pt₃Co در بخش چهارم مورد استفاده قرار گرفتند.

در بخش چهارم، کاتالیست Pt_3Co بر روی کربن‌های مختلف که سطح همه آن‌ها با گوگرد اصلاح شده بود سنتز گردید. به دلیل متفاوت بودن مساحت سطح ویژه کربن‌ها و تصور تأثیرگذار بودن این پارامتر بر فرآیند سنتز کاتالیست‌ها و عملکرد آن‌ها، نسبت وزنی گوگرد به کربن (S/C) که برای نانولوله‌های کربنی در بخش اول ۰/۳ تعیین شده بود، دوباره بر روی کربنی که واجد بیشترین مساحت سطح ویژه بود، یعنی CMK-5، بهینه شد. نتایج حاصل از XRD و CV نشان داد که در مورد این کربن نیز مقدار بهینه S/C همان مقدار ۰/۳ می‌باشد. یک سری کاتالیست Pt_3Co با بارگذاری متفاوت بر روی CMK-5 اصلاح شده با گوگرد (نسبت وزنی S/CMK-5 برابر با ۰/۳) سنتز شد. نتایج XRD حاکی از ریزتر بودن کاتالیست تهیه شده با بارگذاری ۲۰ درصد نسبت به سایر کاتالیست‌ها می‌باشد. همچنین نتایج CV بیانگر فعال‌تر بودن این کاتالیست برای اکسایش متانول است. بنابراین، برای تهیه کاتالیست‌های Pt_3Co بر روی بسترهای کربنی مختلف نسبت وزنی S/C برابر با ۰/۳ و بارگذاری ۲۰٪ مد نظر قرار گرفت. کاتالیست‌های Pt_3Co بر روی کربن‌های مختلف فاقد گوگرد نیز سنتز شدند. آنالیز XRD این کاتالیست‌ها نشان دهنده وجود پیک‌های دو شاخه در الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به کاتالیست‌های سنتز شده است، که یکی از این شاخه‌ها با Pt و شاخه دیگر با Pt_3Co مطابقت دارد. این نتایج حاکی از وجود ذرات Pt و Pt_3Co مجزا بر روی سطح کربن‌ها در صورت استفاده از کربن‌های اصلاح نشده (فاقد گوگرد) در فرآیند سنتز است. اما آنالیز XRD کاتالیست‌های Pt_3Co سنتز شده بر روی کربن‌های اصلاح شده با گوگرد بیانگر تشکیل ذرات Pt_3Co بر روی سطح تمامی کربن‌ها می‌باشد. فعالیت الکتروشیمیایی کاتالیست‌های Pt_3Co سنتز شده بر روی کربن‌های اصلاح شده با گوگرد، برای واکنش‌های اکسایش متانول و احیای اکسیژن مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیست $Pt_3Co/CMK-5$ جریان جرمی ۸۲۱/۲ آمپر بر گرم را برای اکسایش متانول نشان می‌دهد که بیشترین فعالیت الکتروشیمیایی در میان کاتالیست‌های مبتنی بر کربن‌های مزو متخلخل می‌باشد، اما فعالیت کاتالیستی آن از Pt_3Co/CNT (۱۰۸۱/۴ آمپر بر گرم) کمتر است. فعالیت بیشتر کاتالیست Pt_3Co بر روی کربن CMK-5 نسبت به سایر کربن‌های مزو متخلخل ناشی از تشکیل ذرات ریزتر Pt_3Co و همچنین نشان دهنده مناسب‌تر بودن خصوصیات ساختاری این کربن برای اکسایش متانول است، اما فعالیت کمتر آن نسبت به Pt_3Co/CNT ناشی از هدایت الکتریکی بالاتر نانولوله‌های کربنی می‌باشد. اما برای واکنش احیای اکسیژن، کاتالیست $Pt_3Co/ResF-F127$ با وجود مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی کمتر بیشترین جریان سینتیکی را نسبت به سایر کربن‌ها نشان می‌دهد که چنین رفتاری ناشی از وجود حفرات میکرو در ساختار کربن ResF-F127 می‌باشد، زیرا کاتالیست‌های تشکیل شده در حفرات میکرو در حالی که از دسترس مولکول‌های متانول خارج می‌باشند، اما مولکول‌های اکسیژن با نفوذ از حفرات میکرو می‌توانند بر روی سطح این کاتالیست‌ها احیا شوند.

کلید واژه‌ها: نانولوله‌های کربنی، نانو ذرات پلاتین، نانو ذرات آلیاژی Pt، کربن مزو متخلخل، واکنش اکسایش متانول، واکنش احیای اکسیژن، کربن اصلاح شده با گوگرد، پیل سوختی متانولی مستقیم.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول	
۱-۱- مقدمه	۱
۱-۱-۱- پیل‌های سوختی مستقیم	۳
۲-۱-۱- بررسی ترمودینامیکی	۵
۳-۱-۱- بررسی سینتیکی	۸
۲-۱-۲- پیل سوختی متانولی مستقیم	۱۱
۱-۲-۱- تاریخچه	۱۱
۲-۲-۱- اجزای پیل سوختی متانولی مستقیم	۱۵
۳-۲-۱- پیل‌های سوختی متانولی مستقیم فعال و غیر فعال	۱۸
۴-۲-۱- کاربرد پیل‌های سوختی متانولی مستقیم	۲۰
۵-۲-۱- چالش‌ها و مشکلات پیل‌های سوختی متانولی مستقیم و راه‌کارهای آن‌ها	۲۱
۶-۲-۱- قسمت کاتد پیل‌های سوختی متانولی مستقیم	۲۵
۱-۶-۲-۱- مکانیسم احیای اکسیژن	۲۶
۲-۶-۲-۱- کاتالیست‌های مورد استفاده در کاتد پیل‌های سوختی متانولی مستقیم	۳۰
۷-۲-۱- قسمت آند پیل‌های سوختی متانولی مستقیم	۳۶
۱-۷-۲-۱- مکانیسم اکسایش متانول	۳۶
۲-۷-۲-۱- کاتالیست‌های به کار برده شده در آند پیل‌های سوختی متانولی مستقیم	۴۲
۸-۲-۱- انواع بسترهای مورد استفاده برای کاتالیست‌ها	۴۵
۱-۸-۲-۱- بسترهای کربنی تجاری	۴۶
۲-۸-۲-۱- نانولوله‌های کربنی (CNTs) و نانو الیاف کربنی (CNFs)	۴۷
۳-۸-۲-۱- کربن‌های مزو متخلخل	۵۲
۴-۸-۲-۱- اکسیدها به‌عنوان بستر کاتالیست‌ها	۵۵
۵-۸-۲-۱- کاربیدها به‌عنوان بستر کاتالیست‌ها	۵۶
۹-۲-۱- روش‌های تهیه کاتالیست‌های پیل سوختی مبتنی بر پلاتین در اندازه‌های نانو	۵۶
۱-۹-۲-۱- ترسیب شیمیایی در دمای پایین	۵۷
۲-۹-۲-۱- روش کلونیدی	۵۷

عنوان	صفحه
۱-۲-۹-۳- روش سل - ژل.....	۵۸
۱-۲-۹-۴- روش تلقیح.....	۵۹
۱-۲-۹-۵- روش میکرومولسیون.....	۶۰
۱-۲-۹-۶- احیای القا شده به وسیله فلز نجیب (NMIR).....	۶۳
۱-۲-۹-۷- روش سنتزی مبتنی بر جابجایی گالوانی.....	۶۶
۱-۲-۹-۸- روش های الکتروشیمیایی.....	۶۷
۱-۲-۹-۹- روش تجزیه حرارتی.....	۶۸
۱-۲-۱۰- هدف و انگیزه.....	۷۰

فصل دوم: بخش تجربی

۱-۲-۱- دستگاه ها و وسایل مورد استفاده.....	۷۳
۲-۲- معرف ها و مواد شیمیایی مورد استفاده.....	۷۵
۲-۳- آماده سازی محلول ها.....	۷۷
۲-۳-۱- محلول نمک پلاتین.....	۷۷
۲-۳-۲- محلول نمک های نیکل، آهن و کبالت.....	۷۷
۲-۳-۳- محلول های مورد استفاده برای بررسی های الکتروشیمیایی کاتالیست ها.....	۷۷
۲-۴- سنتز سیلیس مزو متخلخل با ساختار منظم شش وجهی SBA-15.....	۷۸
۲-۵- سنتز کربن های مزو متخلخل مختلف.....	۷۹
۲-۵-۱- سنتز کربن مزو متخلخل CMK-3 به کمک قالب سخت بیرونی سیلیسی SBA-15.....	۷۹
۲-۵-۲- سنتز کربن مزو متخلخل CMK-5 به کمک قالب سخت بیرونی سیلیسی SBA-15.....	۸۰
۲-۵-۳- سنتز کربن مزو متخلخل به کمک قالب درونی سخت سیلیسی کلوئیدی Ludox HS-40.....	۸۱
۲-۵-۴- سنتز کربن مزو متخلخل به کمک قالب نرم بیرونی فعال کننده سطحی Pluronic F-127.....	۸۱
۲-۶- عامل دار کردن نانولوله های کربنی چند دیواره با گوگرد.....	۸۲
۲-۷- سنتز کاتالیست ها.....	۸۳
۲-۷-۱- سنتز کاتالیست های پلاتین مستقر شده بر روی نانولوله های کربنی چند دیواره (Pt/CNT).....	۸۳
۲-۷-۲- بررسی اثر نسبت وزنی گوگرد به نانولوله های کربنی (S/CNT) در سنتز کاتالیست های Pt/CNT.....	۸۵

عنوان	صفحه
۳-۷-۲- سنتز کاتالیست‌های Pt-M (M = Co ,Ni یا Fe) بر روی سطح نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده با گوگرد.....	۸۶
۴-۷-۲- سنتز کاتالیست‌های Pt ₃ Co بر روی سطح کربن‌های مزو متخلخل مختلف.....	۸۶
۵-۷-۲- سنتز کاتالیست‌های Pt ₃ Co بر روی سطح کربن‌های مزو متخلخل مختلف عامل‌دار شده با گوگرد.....	۸۷
۸-۲- تکنیک‌های دستگاهی مختلف به کار رفته جهت شناسایی کربن‌های مزو متخلخل و کاتالیست‌ها.....	۸۷
۱-۸-۲- آنالیز با روش پراش اشعه ایکس (XRD).....	۸۷
۲-۸-۲- آنالیز با طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS).....	۸۸
۳-۸-۲- ثبت تصاویر با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM).....	۸۸
۴-۸-۲- آنالیزهای عنصری کاتالیست‌ها.....	۸۸
۱-۴-۸-۲- تعیین مقدار عناصر با طیف‌سنجی نشر نوری منبع پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی (ICP).....	۸۸
۲-۴-۸-۲- تعیین مقدار گوگرد با CHNS.....	۸۹
۵-۸-۲- تعیین میزان تخلخل و مساحت سطح ویژه کربن‌های سنتزی و سیلیس با روش BET.....	۸۹
۶-۸-۲- شناسایی گروه‌های عاملی بر روی سطح کربن‌ها با طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR).....	۹۰
۷-۸-۲- بررسی پایداری کربن‌ها با روش وزن‌سنجی حرارتی (TG).....	۹۰
۹-۲- مطالعه الکتروشیمیایی کاتالیست‌ها.....	۹۰
۱-۹-۲- نحوه نشان دادن کاتالیست‌های سنتزی بر روی الکتروود کربن شیشه‌ای.....	۹۱
۲-۹-۲- مطالعه الکتروشیمیایی کاتالیست‌ها برای اکسایش متانول.....	۹۱
۱-۲-۹-۲- ولتامتری چرخه‌ای.....	۹۱
۲-۲-۹-۲- ولتامتری پیمایش خطی.....	۹۲
۳-۲-۹-۲- کروم‌آمپرومتری.....	۹۲
۳-۹-۲- مطالعه الکتروشیمیایی کاتالیست‌ها برای کاهش اکسیژن.....	۹۳
۱-۳-۹-۲- ولتامتری چرخه‌ای.....	۹۳
۲-۳-۹-۲- ولتامتری پیمایش خطی.....	۹۳

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۱-۳- بخش اول: سنتز و شناسایی نانو ذرات پلاتین مستقر شده بر روی سطح نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل‌دار شده با گوگرد جهت اکسایش متانول.....

۹۵

عنوان	صفحه
۱-۱-۳- مقدمه.....	۹۵
۲-۱-۳- مطالعه کاتالیست‌های Pt/CNT با روش‌های فیزیکی.....	۹۷
۱-۲-۱-۳- بررسی کاتالیست‌ها با استفاده از تکنیک‌های ICP, XRD و CHNS.....	۹۷
۲-۲-۱-۳- بررسی کاتالیست‌ها با استفاده از تکنیک‌های TEM و HRTEM.....	۱۰۲
۳-۲-۱-۳- بررسی کاتالیست‌ها با استفاده از تکنیک XPS.....	۱۰۵
۳-۱-۳- بررسی الکتروشیمیایی کاتالیست‌ها برای اکسایش متانول.....	۱۱۱
۴-۱-۳- نتیجه‌گیری.....	۱۱۶
۲-۳- سنتز آلیاژهای Pt-M (M = Co, Ni یا Fe) در اندازه نانو بر روی سطح نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با گوگرد و بررسی فعالیت الکتروشیمیایی آن‌ها جهت اکسایش متانول و کاهش اکسیژن.....	۱۱۸
۱-۲-۳- مقدمه.....	۱۱۸
۲-۲-۳- تعیین ترکیب شیمیایی کاتالیست‌ها با استفاده از تکنیک ICP.....	۱۲۰
۳-۲-۳- شناسایی و مطالعه ساختاری کاتالیست‌های Pt-M/CNT با تکنیک XRD.....	۱۲۱
۴-۲-۳- شناسایی و مطالعه ساختاری کاتالیست‌های Pt-M/CNT با تکنیک HRTEM.....	۱۲۴
۵-۲-۳- شناسایی و مطالعه ساختاری کاتالیست‌های Pt-M/CNT با تکنیک XPS.....	۱۲۷
۶-۲-۳- بررسی الکتروشیمیایی کاتالیست‌ها.....	۱۳۴
۱-۶-۲-۳- جذب زیر پتانسیل هیدروژن و تعیین سطح فعال الکتروشیمیایی (EASA).....	۱۳۷
۲-۶-۲-۳- فعالیت الکتروشیمیایی کاتالیست‌ها در اکسایش متانول.....	۱۴۰
۳-۶-۲-۳- بررسی مقاومت کاتالیست‌ها در مقابل عوامل مسموم کننده.....	۱۴۲
۴-۶-۲-۳- بررسی پایداری کاتالیست‌ها.....	۱۴۳
۵-۶-۲-۳- بررسی سینتیک اکسایش متانول.....	۱۴۵
۶-۶-۲-۳- مقایسه فعالیت الکتروشیمیایی کاتالیست‌های Pt ₃ Co/CNT و PtRu/C تجاری برای اکسایش متانول.....	۱۴۹
۷-۲-۳- بررسی الکتروشیمیایی کاتالیست‌های Pt-M/CNT سنتز شده برای احیای اکسیژن.....	۱۵۱
۱-۷-۲-۳- مقایسه پتانسیل آغازین کاتالیست‌های Pt-M/CNT، Pt/CNT و Pt/C تجاری.....	۱۵۴
۲-۷-۲-۳- محاسبه پارامترهای معادله کوتکی - لویج برای کاتالیست‌های مختلف.....	۱۵۴
۳-۷-۲-۳- بررسی سینتیک واکنش احیای اکسیژن بر مبنای دانسیته جریان سینتیکی (J _k).....	۱۵۹
۴-۷-۲-۳- بررسی ارتباط بین فعالیت کاتالیست‌ها با پارامترهای شبکه.....	۱۶۱

عنوان	صفحه
۳-۲-۸- نتیجه‌گیری.....	۱۶۶
۳-۳- بخش سوم: سنتز کربن‌های مزو متخلخل با استفاده از سیلیس و فعال کننده سطحی به‌عنوان قالب.....	۱۶۸
۳-۳-۱- مقدمه.....	۱۶۸
۳-۳-۲- شناسایی قالب سیلیسی SBA-15 سنتز شده با روش‌های XRD، HRTEM و BET.....	۱۷۳
۳-۳-۲-۱- تعیین پارامترهای ساختاری SBA-15 با روش BET.....	۱۷۶
۳-۳-۳- شناسایی کربن‌های مزو متخلخل CMK-3 و CMK-5 سنتز شده با روش قالب سخت.....	۱۸۳
۳-۳-۴- شناسایی کربن مزو متخلخل ResF-Ludox سنتز شده با روش قالب سخت.....	۱۸۹
۳-۳-۵- شناسایی کربن مزو متخلخل ResF-F127 سنتز شده با روش قالب نرم.....	۱۹۳
۳-۳-۶- بررسی پایداری کربن‌های سنتز شده با روش وزن‌سنجی حرارتی (TG).....	۲۰۲
۳-۳-۷- نتیجه‌گیری.....	۲۰۶
۳-۴- بخش چهارم: سنتز کاتالیست Pt ₃ Co بر روی سطح کربن‌های مزو متخلخل اصلاح نشده و اصلاح شده با گوگرد.....	۲۰۸
۳-۴-۱- بررسی اثر نسبت وزنی گوگرد به کربن (S/CMK-5) در سنتز کاتالیست‌های Pt ₃ Co/CMK-5.....	۲۰۸
۳-۴-۲- بررسی اثر نسبت وزنی کاتالیست Pt ₃ Co به گوگرد ترسیب شده بر روی سطح کربن CMK-5 (Pt ₃ Co/S) در سنتز کاتالیست‌های Pt ₃ Co/CMK-5.....	۲۱۲
۳-۴-۳- سنتز کاتالیست Pt ₃ Co بر روی بسترهای کربنی مختلف اصلاح نشده (Pt ₃ Co/C).....	۲۱۵
۳-۴-۴- سنتز کاتالیست Pt ₃ Co بر روی بسترهای کربنی مختلف اصلاح شده با گوگرد (Pt ₃ Co/SMC).....	۲۱۹
۳-۴-۵- بررسی فعالیت الکتروکاتالیستی کاتالیست‌های Pt ₃ Co/SMC برای واکنش اکسایش متانول.....	۲۲۱
۳-۴-۶- بررسی فعالیت الکتروکاتالیستی کاتالیست‌های Pt ₃ Co/SMC برای واکنش احیای اکسیژن.....	۲۲۶
۳-۵- نتیجه‌گیری.....	۲۳۲
مراجع.....	۲۳۳

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱ انواع پیل سوختی با ساختار کلی آن‌ها.....	۲
شکل ۲-۱ تصویری شماتیک از نحوه عملکرد پیل سوختی مستقیم با سوخت الکلی.....	۴
شکل ۳-۱ نمودار دانسیته جریان نسبت به پتانسیل مربوط به پیل سوختی متانولی مستقیم.....	۹
شکل ۴-۱ نمودار میله‌ای تعداد مقالات چاپ شده با عنوان‌های مربوط به پیل‌های سوختی متانولی مستقیم (DMFC)، اتانولی مستقیم (DEFC) و فرمیک اسید مستقیم (DFAFC) با تفکیک سال.....	۱۱
شکل ۵-۱ شمایی از پیل‌های سوختی متانولی مستقیم (الف) غیر فعال و (ب) فعال.....	۱۹
شکل ۶-۱ مدل‌های مختلف جذب مولکول اکسیژن بر روی سطح فلزات واسطه همراه با مسیر واکنش آن‌ها.....	۲۷
شکل ۷-۱ تعدادی از شماهای واکنش احیای اکسیژن پیشنهاد شده توسط (الف) دامجانویک، (ب) رولوا و (ج) آناستاسیویک.....	۲۹
شکل ۸-۱ توانایی فلزات مختلف برای احیای اکسیژن به‌عنوان تابعی از (الف) انرژی پیوندی با اکسیژن و (ب) انرژی پیوندی OH و O بر روی سطح آن‌ها.....	۳۱
شکل ۹-۱ شمایی از مسیر چند مرحله‌ای برای اکسایش متانول با مشارکت OH_{ads}	۳۷
شکل ۱۰-۱ (الف) گرمای تشکیل مربوط به حدواسطه‌های حاصل از مراحل هیدروژن‌زدایی متانول، (ب) شیوه‌های پیوند سطحی حدواسطه‌های حاصل از هیدروژن‌زدایی متانول بر روی یک خوشه هشت‌تایی پلاتین.....	۳۹
شکل ۱۱-۱ (الف) انرژی پیوندی آب محاسبه شده بر اساس مدل خوشه‌ای آلیاژ پلاتین با عناصر جدول تناوبی، (ب) انرژی فعال‌سازی برای تفکیک پیوند OH در H_2O	۴۱
۱۲-۱ نانو بلورهای دو فلزی با ساختارهای متفاوت. (a) هسته - پوسته، (b) ساختار ناهمگن و (c) ساختارهای آلیاژی یا بین فلزی.....	۶۳
شکل ۱۳-۱ شمایی فرآیند احیای القا شده به‌وسیله فلز نجیب جهت تهیه نانو بلورهای دو فلزی.....	۶۵
شکل ۱-۲ شمایی نحوه عامل‌دار کردن سطح کربن‌ها با گوگرد.....	۸۳
شکل ۲-۲ شمایی از تجهیزات به کار رفته جهت احیای یون‌های فلزی تحت اتمسفر گازهای هیدروژن و آرگون.....	۸۴
شکل ۱-۳ الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به کاتالیست Pt/CNT که با استفاده از نانولوله‌های کربنی با نسبت بهینه S/CNT برابر با ۳/ سنتز شده است سرعت پیمایش ۰/۰۲ درجه بر ثانیه.....	۹۸

عنوان

صفحه

- شکل ۲-۳ پیک‌های (۲۲۰) استخراج شده از طیف‌های پراش اشعه ایکس کاتالیست‌های Pt/CNT-x سنتز شده با نسبت‌های متفاوت S/CNT. پیک‌ها به ترتیب مربوط به نسبت‌های S/CNT (a) ۰/۰، (b) ۰/۱، (c) ۰/۲، (d) ۰/۳، (e) ۰/۵ و (f) ۰/۷ می‌باشند. ۱۰۰
- شکل ۳-۳ الگوی پراش اشعه ایکس کاتالیست PtS/CNT بر روی سطح نانولوله‌های کربنی. ۱۰۱
- شکل ۴-۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری مربوط به کاتالیست‌های Pt/CNT سنتز شده در نسبت‌های متفاوت از S/CNT، (a) ۰/۰، (b) ۰/۳، (c) ۰/۷. شکل (d) و تصویر داخل آن مربوط به کاتالیست سنتز شده در نسبت S/CNT برابر با ۰/۳ با دو بزرگ‌نمایی متفاوت می‌باشند. ۱۰۳
- شکل ۵-۳ نمودار میله‌ای مربوط به توزیع اندازه نانو ذرات کاتالیست‌های پلاتین سنتز شده در نسبت‌های متفاوت از S/CNT برابر با ۰/۰، ۰/۳ و ۰/۷ که از تصاویر HRTEM و TEM به دست آمده‌اند. ۱۰۴
- شکل ۶-۳ طیف اجمالی فوتوالکترون اشعه ایکس با پیمایش سریع در ناحیه‌ی طیفی ۰ الی ۱۰۰۰ الکترون ولت مربوط به کاتالیست Pt/CNT سنتز شده در نسبت S/CNT برابر با ۰/۳. ۱۰۶
- شکل ۷-۳ طیف XPS مربوط به کاتالیست Pt/CNT-۰/۳ در ناحیه ۴f پلاتین. ۱۰۷
- شکل ۸-۳ طیف اسپکتروسکوپی فوتوالکترونی پرتو ایکس مربوط به کاتالیست Pt/CNT با نسبت S/CNT برابر با ۰/۳ در ناحیه ۲p گوگرد. ۱۰۹
- شکل ۹-۳ طیف XPS مربوط به کاتالیست Pt/CNT-۰/۳ در ناحیه ۱s اکسیژن. ۱۱۰
- شکل ۱۰-۳ طیف XPS مربوط به کاتالیست Pt/CNT-۰/۳ در ناحیه ۱s کربن. ۱۱۱
- شکل ۱۱-۳ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترودهای مبتنی بر کاتالیست‌های Pt/CNT-x و کاتالیست تجاری (Pt/C Com.) در محلول اکسیژن زدای شده سولفوریک اسید ۰/۵ مولار با سرعت پیمایش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه. ۱۱۳
- شکل ۱۲-۳ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای کاتالیست‌های Pt/CNT-x و کاتالیست تجاری (Pt/C Com.) در محلول اکسیژن زدای شده حاوی سولفوریک اسید ۰/۵ مولار و متانول ۱ مولار، با سرعت پیمایش ۲۰ میلی‌ولت بر ثانیه. ۱۱۵
- شکل ۱۳-۳ بررسی و مقایسه پایداری کاتالیست‌های Pt/CNT-۰/۳ و Pt/C تجاری در محلول اکسیژن زدایی شده ۰/۵ M H₂SO₄ + ۱ M CH₃OH. سرعت پیمایش ۵۰ mV/s. ۱۱۶

عنوان

صفحه

شکل ۳-۱۴ طیف‌های پراش پرتو ایکس نانو ذرات Pt، M و Pt-M سنتز شده بر روی سطح نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با گوگرد با نسبت‌های اتمی متفاوت از Pt و M در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد. طیف‌ها به ترتیب مربوط به کاتالیست‌های (a) Pt-Co/CNT و Co/CNT، (b) Pt-Ni/CNT و Ni/CNT و (c) Pt-Fe/CNT و Fe/CNT می‌باشند. طیف Pt/CNT بالاتر از همه نشان داده شده است. ۱۲۲

شکل ۳-۱۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با تفکیک بالا، (a) و (b) کاتالیست Pt₃Co/CNT با ساختار هشت وجهی مکعبی است. (c) کاتالیست Pt₃Co/CNT با بزرگ‌نمایی کم‌تر. (d) نمودار میله‌ای توزیع اندازه ذرات Pt₃Co بر روی CNTs. ۱۲۵

شکل ۳-۱۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با تفکیک بالا برای کاتالیست‌های سنتز شده (a) Pt₃Ni/CNT و (b) Pt₃Fe/CNT. (c) و (d) به ترتیب نمودارهای میله‌ای مربوط به توزیع اندازه ذرات این دو کاتالیست را نشان می‌دهند. ۱۲۶

شکل ۳-۱۷ طیف EDS یک ذره Pt₃Co بر روی سطح نانولوله کربنی. ۱۲۷

شکل ۳-۱۸ طیف‌های XPS کاتالیست Pt₃Co/CNT. (a) پیمایش اجمالی در ناحیه طیفی ۰ الی ۱۰۰۰ الکترون‌ولت، (b) ۴f پلاتین، (c) ۱s اکسیژن، (d) ۱s کربن، (e) طیف ۲p کبالت و (f) طیف مرجع کبالت. ۱۲۸

شکل ۳-۱۹ طیف‌های XPS مربوط به کاتالیست Pt/CNT، (a) ۴f پلاتین و (b) ۱s اکسیژن. ۱۲۹

شکل ۳-۲۰ طیف‌های XPS مربوط به کاتالیست Pt₃Ni/CNT. (a) پیمایش اجمالی در ناحیه طیفی ۰ الی ۱۰۰۰ الکترون‌ولت، (b) ۴f پلاتین، (c) ۱s اکسیژن، (d) ۱s کربن، (e) ۲p نیکل و (f) طیف مرجع نیکل. ۱۳۲

شکل ۳-۲۱ طیف‌های XPS مربوط به کاتالیست Pt₃Fe/CNT. (a) پیمایش اجمالی در ناحیه طیفی ۰ الی ۱۰۰۰ الکترون‌ولت، (b) ۴f پلاتین، (c) ۱s اکسیژن، (d) ۱s کربن، (e) ۲p آهن و (f) مرجع آهن. ۱۳۳

شکل ۳-۲۲ ولتاموگرام‌های چرخه اول کاتالیست‌های Pt-Co/CNT در نسبت‌های اتمی مختلف از Pt:M، Pt/CNT و Pt/C تجاری در محلول هوازدایی شده سولفوریک اسید ۰/۵ مولار با سرعت پیمایش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه. شکل داخل ولتاموگرام چرخه اول Co/CNT در شرایط مشابه می‌باشد. ۱۳۵

شکل ۳-۲۳ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای کاتالیست‌های Pt-Co/CNT در نسبت‌های اتمی مختلف از Pt:Co، Pt/CNT و Pt/C تجاری در محلول هوازدایی شده سولفوریک اسید ۰/۵ مولار با سرعت پیمایش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه. شکل داخل مربوط به نسبت کل بار آندی به کاتدی در حین چرخه‌های متوالی برای کاتالیست‌های مختلف می‌باشد. ۱۳۶

عنوان

صفحه

- شکل ۳-۲۴ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای کاتالیست‌های Pt-Ni/CNT در نسبت‌های اتمی مختلف از Pt:Ni، Pt/CNT و Pt/C تجاری در محلول هوازدايي شده سولفوریک اسید ۰/۵ مولار با سرعت پیمایش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه. (a) چرخه‌های اول و (b) چرخه‌های پانزدهم. شکل داخل (a) مربوط به Ni/CNT است..... ۱۳۷
- شکل ۳-۲۵ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای کاتالیست‌های Pt-Fe/CNT در نسبت‌های اتمی مختلف از Pt:Fe، Pt/CNT و Pt/C تجاری در محلول هوازدايي شده سولفوریک اسید ۰/۵ مولار با سرعت پیمایش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه. (a) چرخه‌های اول و (b) چرخه‌های پانزدهم. شکل داخل (a) مربوط به Fe/CNT است..... ۱۳۸
- شکل ۳-۲۶ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروکاتالیست‌های سنتز شده در نسبت‌های اتمی مختلف Pt:M برای اکسایش متانول، (a) Pt-Co/CNT، (b) Pt-Ni/CNT و (c) Pt-Fe/CNT همراه با ولتاموگرام‌های چرخه‌ای Pt/C و Pt/CNT تجاری در محلول هوازدايي شده H₂SO₄ ۰/۵ مولار + CH₃OH ۱/۰ مولار. سرعت پیمایش ۲۰ میلی‌ولت بر ثانیه..... ۱۴۱
- شکل ۳-۲۷ کروئوآمپروگرام‌های کاتالیست‌های (a) Pt-Co/CNT، (b) Pt-Ni/CNT و (c) Pt-Fe/CNT سنتز شده در نسبت‌های مختلف Pt:M در محلول هوازدايي شده H₂SO₄ ۰/۵ مولار + CH₃OH ۱/۰ مولار در پتانسیل ۰/۴ ولت نسبت به Ag/AgCl..... ۱۴۴
- شکل ۳-۲۸ پایداری الکتروشیمیایی کاتالیست‌های Pt₃M/CNT، Pt/C و Pt/CNT بر حسب تعداد چرخه‌ها در محلول هوازدايي شده H₂SO₄ ۰/۵ مولار + CH₃OH ۱/۰ مولار بر اساس شدت جریان پیک آندی حاصل از ولتاموگرام‌های چرخه‌ای با سرعت پیمایش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه..... ۱۴۵
- شکل ۳-۲۹ منحنی‌های تافل کاتالیست‌های Pt-M/CNT با نسبت‌های اتمی مختلف همراه با کاتالیست‌های Pt/C و Pt/CNT تجاری با استفاده از روش ولتامتری پیمایش خطی در محلول هوازدايي شده H₂SO₄ ۰/۵ مولار + CH₃OH ۱/۰ مولار با سرعت پیمایش ۵ میلی‌ولت بر ثانیه. (a) و (b) Pt-Co/CNT با دو بزرگ‌نمایی، (c) Pt-Ni/CNT و (d) Pt-Fe/CNT..... ۱۴۶
- شکل ۳-۳۰ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای و (b) منحنی‌های تافل حاصل از روش ولتامتری پیمایش خطی، کاتالیست‌های Pt₃Co/CNT و PtRu/C تجاری در محلول هوازدايي شده H₂SO₄ ۰/۵ مولار + CH₃OH ۱/۰ مولار به ترتیب با سرعت پیمایش ۲۰ میلی‌ولت بر ثانیه و ۵ میلی‌ولت بر ثانیه..... ۱۵۰

عنوان

صفحه

- شکل ۳-۳۱ منحنی‌های پلاریزاسیون احیای اکسیژن برای کاتالیست‌های PtCo/CNT، Pt₃Co/CNT، Pt/CNT و Pt/C (به ترتیب از A تا E) در سرعت‌های چرخش مختلف (a) ۱۰۰، (b) ۲۰۰، (c) ۴۰۰، (d) ۸۰۰، (e) ۱۶۰۰ و (f) ۲۵۰۰ دور بر دقیقه. شرایط: محلول ۰/۵ مولار H₂SO₄ اشباع از اکسیژن، سرعت پیمایش ۵ میلی‌ولت بر ثانیه. ۱۵۲
- شکل ۳-۳۲ منحنی‌های پلاریزاسیون احیای اکسیژن برای کاتالیست‌های PtNi/CNT، Pt₃Ni/CNT، PtFe/CNT، Pt₃Fe/CNT و PtFe₃/CNT (به ترتیب از A تا F) در سرعت‌های چرخش مختلف (a) ۱۰۰، (b) ۲۰۰، (c) ۴۰۰، (d) ۸۰۰، (e) ۱۶۰۰ و (f) ۲۵۰۰ دور بر دقیقه. شرایط: محلول ۰/۵ مولار H₂SO₄ اشباع از اکسیژن، سرعت پیمایش ۵ میلی‌ولت بر ثانیه. ۱۵۳
- شکل ۳-۳۳ نمودار E_{onset} کاتالیست‌های Pt-M/CNT، Pt/CNT و Pt/C تجاری به دست آمده از ولتاژ پیمایش خطی. شرایط: محلول ۰/۵ مولار H₂SO₄ اشباع از اکسیژن، سرعت پیمایش ۵ میلی‌ولت بر ثانیه و سرعت چرخش ۲۵۰۰ دور بر دقیقه. ۱۵۴
- شکل ۳-۳۴ منحنی‌های کوتکی-لویج در سطح کاتالیست‌های PtCo₃/CNT، PtCo/CNT، Pt₃Co/CNT و Pt/CNT (به ترتیب از A تا E) در پتانسیل‌های مختلف. شرایط: محلول ۰/۵ مولار H₂SO₄ اشباع از اکسیژن، سرعت پیمایش ۵ میلی‌ولت بر ثانیه. ۱۵۵
- شکل ۳-۳۵ منحنی‌های کوتکی-لویج در سطح کاتالیست‌های PtNi₃/CNT، PtNi/CNT، Pt₃Ni/CNT و PtFe₃/CNT (به ترتیب از A تا F) در پتانسیل‌های مختلف. شرایط: محلول ۰/۵ مولار H₂SO₄ اشباع از اکسیژن، سرعت پیمایش ۵ میلی‌ولت بر ثانیه. ۱۵۶
- شکل ۳-۳۶ نمودارهای تافل واکنش احیای اکسیژن در کاتالیست‌های Pt-Co/CNT (A)، Pt-Ni/CNT (B) و Pt-Fe/CNT (C) سنتز شده. شرایط: محلول ۰/۵ مولار H₂SO₄ اشباع از اکسیژن، سرعت پیمایش ۵ میلی‌ولت بر ثانیه و سرعت چرخش ۲۵۰۰ دور بر دقیقه. ۱۶۰
- شکل ۳-۳۷ نمودار تغییرات دانسیته جریان سینتیکی تصحیح شده نسبت به اثر انتقال جرم برای کاتالیست‌های Pt-M/CNT، Pt/CNT و Pt/C تجاری. شرایط: محلول ۰/۵ مولار H₂SO₄ اشباع از اکسیژن، سرعت پیمایش ۵ میلی‌ولت بر ثانیه و سرعت چرخش ۲۵۰۰ دور بر دقیقه. ۱۶۱
- شکل ۳-۳۸ شمایی از تهیه کربن‌های مزو متخلخل با ساختار منظم، با استفاده از روش قالب نرم، (a) تشکیل قالب کریستال مایع و (b) آرایش خودسامان مشارکتی. (c) تشکیل کربن مزو متخلخل با استفاده از روش قالب سخت. ۱۷۱
- شکل ۳-۳۹ الگوی پراش اشعه ایکس زاویه کوچک سیلیس مزو متخلخل SBA-15 سنتز شده. ۱۷۴