

## فعالیت الکتروکاتالیستی نانوکاتالیست Pt/C پایدارشده با مقادیرهای متفاوت سدیم سیترات در واکنش کاهش اکسیژن

کلتوم محرابی نژاد<sup>۱</sup> و مهدی خیرمند<sup>۲\*</sup>

۱. دانشجوی دکتری شیمی فیزیک، دانشگاه پیام نور اردکان، مرکز یزد، ایران.

۲. دانشیار گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران.

### چکیده

در پژوهش حاضر، به منظور دستیابی به کارایی بیشتر و استفاده کمتر از الکتروکاتالیست پلاتین برای واکنش کاهش اکسیژن در کاتد پیل سوختی، فعالیت الکتروکاتالیستی نانوذره‌ها با ۲۰ درصدوزنی پلاتین بر کربن (Pt(20wt%)/C) با نسبت‌های متفاوت، ماده پایدارکننده تری‌سدیم سیترات برای واکنش کاهش اکسیژن سنتز شد. نسبت‌های ۱:۱۲، ۱:۹، ۱:۶، ۱:۳ از پلاتین و تری‌سدیم سیترات (Pt/C:TC) به‌عنوان عامل پایدارکننده با روش اشباع-کاهش آماده شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM برای ریخت شناسی نانوکاتالیست و روش‌های ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای (CV)، ولت‌آمپرسنجی با روبش خطی پتانسیل (LSV)، الکتروود دیسک چرخان (RDE) و طیف‌سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی (EIS) برای ارزیابی واکنش کاهش اکسیژن در لایه کاتالیست کاتد در محیط اسیدی به کار گرفته شدند. نتیجه‌ها نشان داد که کارایی الکتروکاتالیست ساخته‌شده با نسبت Pt/C:TC برابر با ۱:۳ برای کاهش اکسیژن نسبت به سایر الکتروودها بهتر است. همچنین، مقاومت انتقال بار کمتر، توزیع مناسب‌تر و سطح فعال الکتروشیمیایی ( $71 \text{ m}^2 \text{g}_{\text{Pt}}$ ) بهتری دارند. افزون‌براین، تعداد الکترون‌های واکنش کاهش اکسیژن نیز محاسبه شد که برای نسبت ۱:۳ از مسیر چهار الکترونی پیروی کرد.

**واژه‌های کلیدی:** نانوذره‌های پلاتین، واکنش کاهش اکسیژن، الکتروکاتالیست، سدیم سیترات.

واکنش کاهش اکسیژن ( $ORR^1$ ) یکی از مهم‌ترین واکنش‌های تبدیل انرژی به  $O_2$  و  $H_2O$  است و می‌تواند در سلول‌های سوخت غشایی تبادل پروتون ( $PEMFC^2$ )، باتری‌های فلزی-هوای قابل شارژ و تولید هیدروژن پراکسید ( $H_2O_2$ ) استفاده شود [۱ تا ۴]. با این وجود، در صنعت، کاربردی-ترین کاتالیست‌های  $ORR$  مواد مبتنی بر  $Pt$  هستند که برای کاربردهای گسترده‌تر بسیار گران هستند [۵]. تلاش‌های قابل‌توجهی برای توسعه مواد جایگزین مانند اکسیدهای فلزهای واسطه، آلیاژها، قاب‌های فلزی آلی، کاتالیست تک اتمی و بررسی سازوکارهای کاتالیستی آن‌ها انجام شده است [۶ تا ۱۲]. دلیل استفاده از پلاتین، فعالیت بالا، گزینش‌پذیری و پایداری خوب آن در شرایط سخت محیط واکنش است. با این حال پلاتین فلزی گران‌قیمت و منابع آن در جهان محدود است. از این رو، به‌عنوان مانعی برای تجاری‌سازی جهانی پیل سوختی بسیار در نظر گرفته می‌شود. راه حل عمده برای کاهش هزینه سلول سوختی بسیار استفاده از کمترین مقدار ممکن پلاتین در کاتالیست است. بنابراین، نیاز به پیشینه‌کردن جرم فعال پلاتین در الکتروکاتالیست است. عمده‌ترین راهکار افزایش بهره‌وری پلاتین، افزودن فلز دوم ارزان قیمت به پلاتین برای تشکیل ساختارهای هسته-پوسته یا آلیاژ پلاتین است. افزودن براین، افزایش سطح نانوذره‌های پلاتین از راه کاهش اندازه ذره‌های پلاتین، منجر به افزایش جرم فعال پلاتین می‌شود [۱۳ تا ۱۵]. در مقایسه با کاتالیست‌های مبتنی بر فلز، مواد کربنی ویژگی‌های چشمگیری از کارایی پادخوردگی و دوام الکتروشیمیایی برجسته دارند و کم‌هزینه نیز هستند. به‌بیان‌دیگر، مواد کربنی برای جایگزینی فلزهای گران‌بها در  $ORR$  بسیار امیدوارکننده دیده شده‌اند [۱۶ تا ۲۰]. کربن به‌علت سطح بزرگ، رسانندگی الکتریکی بالا و ساختار متخلخل بهبودیافته، یک ماده انتخابی برای بستر کاتالیست در سلول‌های سوختی است [۲۰]. مینهوا شاو<sup>۳</sup> و همکارانش در سال ۲۰۱۱ وابستگی اندازه و فعالیت جرمی برای کاهش اکسیژن در محلول  $HClO_4$  بر ذره‌های  $Pt$  را در گستره ۱ تا ۵ نانومتر بررسی کردند. بیشترین فعالیت جرمی در ۲/۲ نانومتر بود که به خوبی برپایه محاسبه‌های نظریه تابع چگالی انجام‌شده بر نانوذره‌ها به‌طور کامل شرح داده شده است. حضور مکان‌های موجود در لبه دلیل اصلی برای فعالیت ویژه کم نانوذره‌ها است [۲۲]. در سال ۲۰۰۸ سنتیل کومار<sup>۴</sup> و همکارش نانوذره‌های دوفلزی غیر آلیاژی  $Au-Pt$  را با روش پلی‌ال در دمای ۸۵ درجه سلسیوس سنتز کردند. ترکیب‌های متفاوت نانوذره‌های دوفلزی  $Au-Pt/C$  با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، فلورسانس پرتو ایکس ( $XRF^5$ )، پراش پرتو ایکس و ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای<sup>۶</sup> توصیف شدند. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی نمونه‌ها نشان داد که ذره‌ها یک توزیع اندازه نزدیک به هم دارند و میانگین اندازه آن بین ۵ تا ۶ نانومتر است. فعالیت الکتروکاتالیستی نانوذره‌های  $Au-Pt/C$  برای واکنش کاهش اکسیژن با اندازه‌گیری قطبش رفت‌وبرگشت خطی به‌دست‌آمده با الکتروود دیسک چرخان ( $RDE^7$ ) مطالعه شد. نتیجه‌ها نشان داد که مسیر انتقال ۴ الکترونی به‌طور عمده برای  $ORR$  به‌دست آمده است و پتانسیل نیم‌موج برای  $ORR$  بر کاتالیست دوفلزی  $Au-Pt/C$  (۲۰٪):

1. Oxygen reduction reaction
2. Proton-exchange membrane fuel cells (PEMFC)
3. Minhua Shao
4. Senthil Kumar
5. X-Ray Fluorescence
6. Cyclic Voltammetry
7. Rotating Disk Electrode

۲۰٪) و وقتی با نمونه Pt/C تجاری (E-Tek) مقایسه شود، ۱۰ mV کمتر است [۲۳]. در سال ۲۰۰۹ متیو<sup>۱</sup> و همکارانش نانوذره‌های کلئیدی پلاتین را با کاهش شیمیایی نمک فلزی در حضور پلی (N-وینیل-۲-پیرولیدون) که نقش عامل محافظت‌کننده را دارد، سنتز کردند. شرایط آماده‌سازی برای به‌دست‌آوردن نانوذره‌های پلاتین با تجزیه و تحلیل تصاویر SEM و HRTEM نمونه مشخص شد. اندازه نانوذره‌های پلاتین سنتز شده در گستره ۲٫۵ تا ۸٫۵ نانومتر، بسته به مولاریته  $PtCl_4$  استفاده شده برای آماده‌سازی کلئید، بود. ویژگی‌های الکتروشیمیایی نانوذره‌های پلاتین بارگذاری-شده روی پایه کربن با تجزیه و تحلیل پاسخ کاتالیستی آن‌ها به واکنش کاهش اکسیژن بررسی شد. فعالیت کاتالیست آماده‌شده با نمونه تجاری در دسترس Pt/C برای ORR قابل مقایسه بود. عامل‌های کاتالیستی مانند ضریب انتقال بار، ثابت تافل و چگالی جریان تبدیلی برای کاتالیست آماده‌شده، محاسبه شد [۲۴].

در این پژوهش، به‌منظور افزایش نسبت سطح به حجم پلاتین و هسته‌زایی بیشتر آن‌ها و در نتیجه ریزتر شدن اندازه ذره‌های پلاتین، اثر نسبت تری‌سدیم سیترات<sup>۲</sup> به کاتالیست پلاتین ۲۰ درصد وزنی با پایه کربن ولکان (۱:۱۲، ۱:۹، ۱:۶، ۱:۳)، بر واکنش کاهش اکسیژن بررسی شد.

### بخش تجربی

برای بارگذاری ۲۰ درصد وزنی پلاتین با مقدارهای متفاوت تری‌سدیم سیترات، پودر کربن ولکان اصلاح‌شده با نیتریک اسید ۶۵ درصد وزنی (مرک) با ۲۴/۱۳ میلی‌لیتر نمک  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  به غلظت ۰/۰۰۲ M و ۰/۰۴۵ گرم تری‌سدیم سیترات (مرک) حل شده در آب و اتانول (۱:۱) مخلوط شدند. مخلوط در دستگاه فراصوت به مدت ۳۰ دقیقه همگن شد. سپس، به مدت یک ساعت هم‌زده شد و ۵۰ میلی‌لیتر محلول (۰/۰۲M)  $NaBH_4$  به‌صورت قطره قطره در حال هم‌زدن محلول در مدت ۲ ساعت به آن افزوده شد. هم‌زدن به مدت ده ساعت دیگر ادامه یافت. در نهایت مخلوط صاف و فراورده چند بار با آب دوبار تقطیر، شسته و در دمای اتاق در خشکانه<sup>۳</sup> تحت خلاء خشک شد. برای ۳ نمونه دیگر فقط مقدار تری‌سدیم سیترات متفاوت بود (۰/۰۹۰، ۰/۱۳۰، و ۰/۱۸۰ گرم).

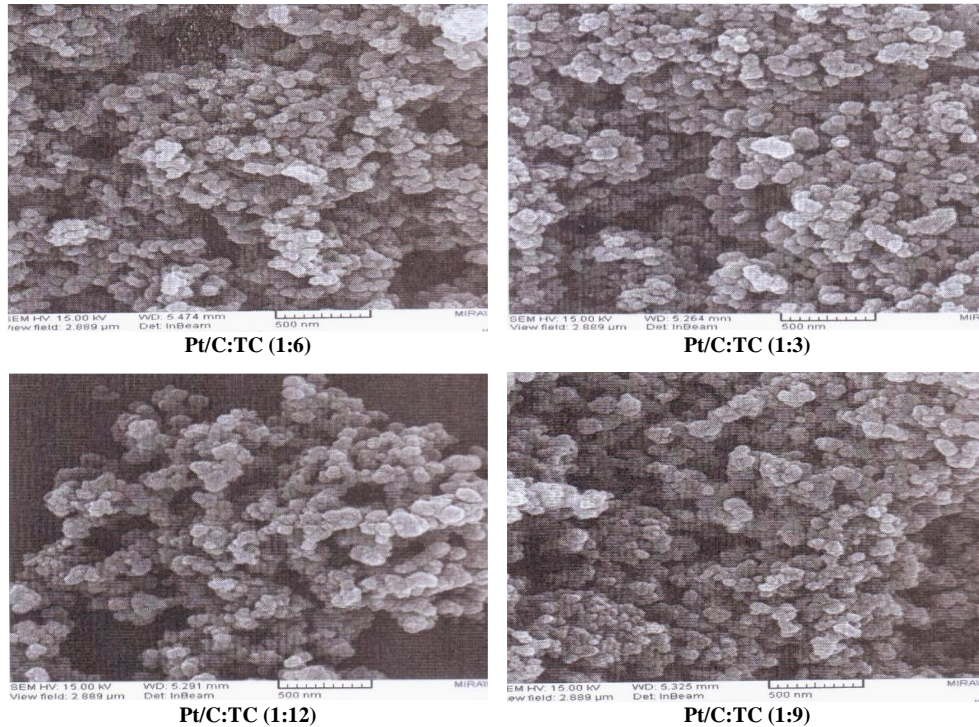
### نتیجه‌ها و بحث

برپایه تصویرهای SEM نشان‌داده‌شده در شکل ۱، نانوذره‌های تشکیل‌شده به‌صورت نانوخوشه‌های پلاتین بر بستر کربنی تشکیل شده است. نسبت‌های متفاوت تری‌سدیم سیترات منجر به تغییر در ریخت و تراکم کاتالیست شده است. از آنجاکه واکنش کاهش اکسیژن متأثر از انتقال الکترون و پروتون و در دسترس بودن گاز اکسیژن است، این سه ویژگی بر ریخت و تراکم کاتالیست موثر است. با افزایش مقدار تری‌سدیم

---

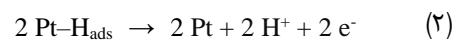
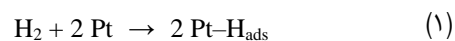
1. Mathew  
2.  $Na_3C_6H_5O_7$   
3. Desiccator

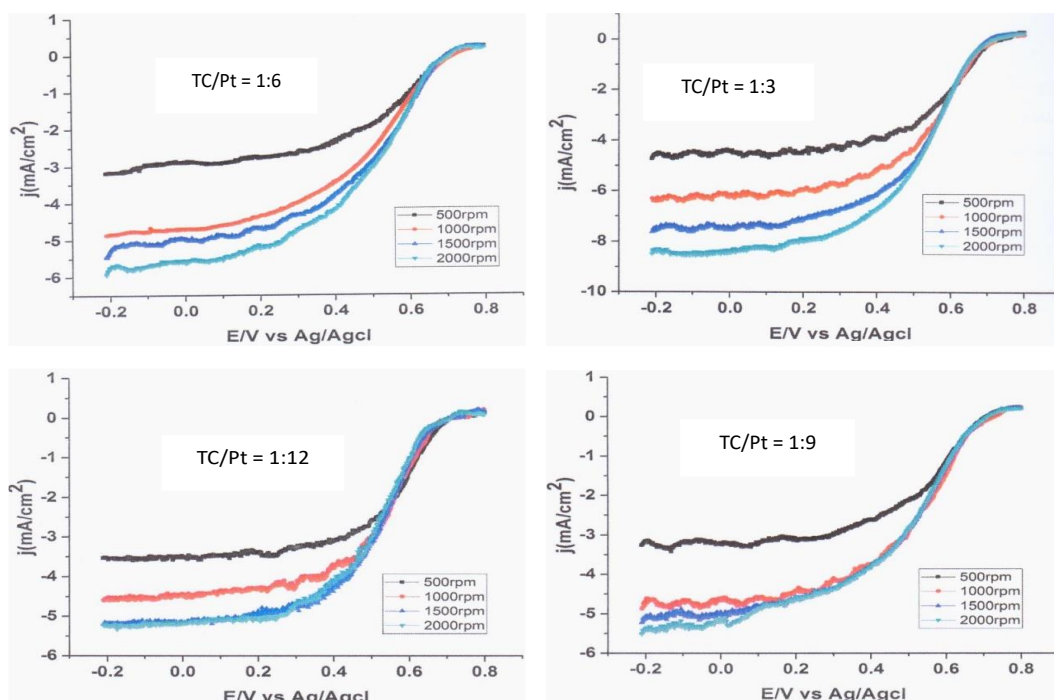
سیترات، اندازه ذرات کاتالیست بر سطح کربن بیشتر شده است. این موضوع منجر به نقصان کارکرد کاتالیست می‌شود. نتیجه‌های یادشده ز بیانگر آن است که نسبت ۱:۳، نسبت بهینه می‌تواند باشد.



شکل ۱ تصویرهای SEM الکتروکاتالیست‌های Pt(20wt%)/C سنتز شده با نسبت‌های متفاوت پلاتین به تری‌سدیم سیترات

در شکل ۲ نمودارهای ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای واکنش کاهش اکسیژن روی الکترودهای متفاوت Pt(20wt%)/C در سولفوریک اسید ۰/۵ مولار و با اتمسفر نیتروژن با سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه در دمای محیط ارائه شده است. همان‌طور که از این نمودارها می‌توان نتیجه گرفت، قله‌های جذبی هیدروژن که ناشی از کاهش  $H^+$  بر سطح پلاتین است، در ولتاژهای ۰/۲- تا ۰/۲+ ولت مشاهده می‌شود. قله‌های واجذب که ناشی از اکسایش اتم‌های هیدروژن جذب شده بر سطح پلاتین است نیز به تقریب در همین گستره ولتاژ مشاهده می‌شود. واکنش‌های ۱ و ۲، واکنش‌های مربوط هستند. عامل‌های مستخرج از ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای روی الکتروکاتالیست‌های Pt(20wt%)/C در جدول ۱ آورده شده‌اند.



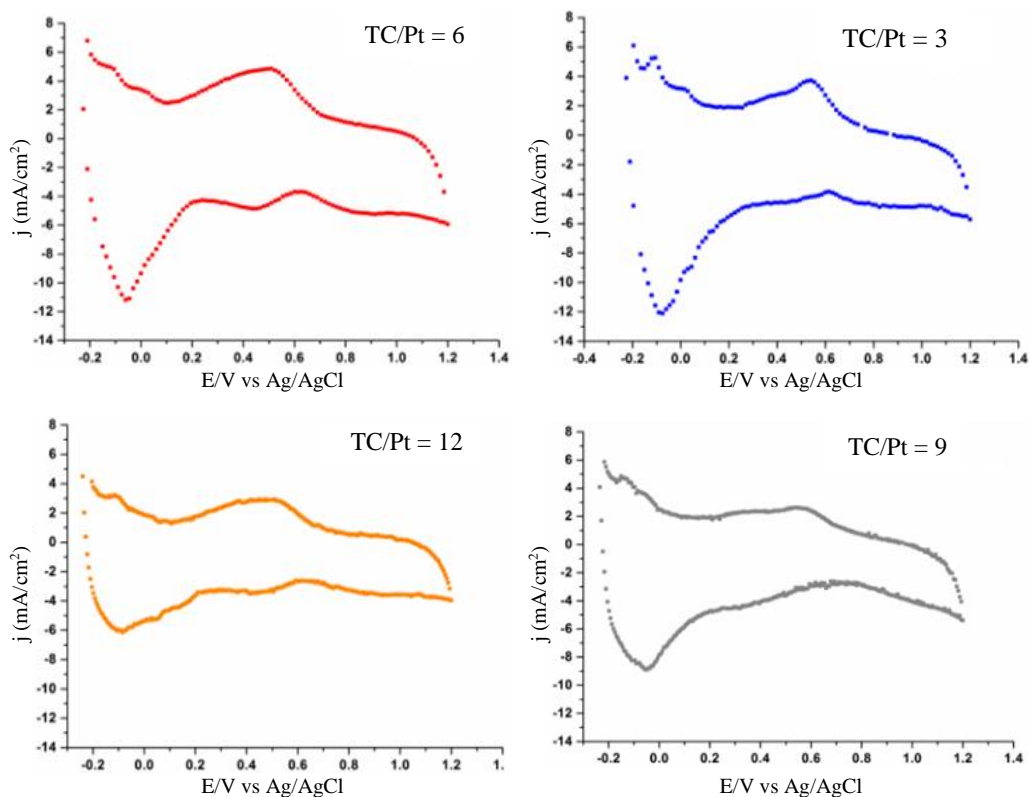


شکل ۲ نمودارهای ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای واکنش کاهش اکسیژن روی الکترودهای متفاوت Pt(20wt%)/C در سولفوریک اسید ۰.۵ مولار و در اتمسفر نیتروژن با سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه

جدول ۱ عامل‌های الکتروشیمیایی مستخرج از ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای بر الکتروکاتالیست‌های ساخته‌شده

الکتروکاتالیست	سطح فعال الکتروشیمیایی
Pt(20wt%)/C:TC (۱:۳)	۷٫۱
Pt(20wt%)/C:TC (۱:۶)	۶٫۹
Pt(20wt%)/C:TC (۱:۹)	۶٫۱
Pt(20wt%)/C:TC (۱:۱۲)	۵٫۰

نمودارهای قطبش الکتروکاتالیست‌های Pt/C در سرعت‌های چرخش متفاوت الکترود دیسک چرخان<sup>۱</sup> از ۵۰۰ تا ۲۰۰۰ دور بر دقیقه در سرعت روبش ۵ میلی‌ولت بر ثانیه در حضور اکسیژن به دست آمد (شکل ۳).



شکل ۳ نمودارهای ولت‌آمپرسنجی واکنش کاهش اکسیژن برای الکتروکاتالیست‌های Pt(20wt%)/C با نسبت‌های متفاوت در سولفوریک اسید ۰/۵ مولار و در اتمسفر اکسیژن با سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه Pt/C:TC

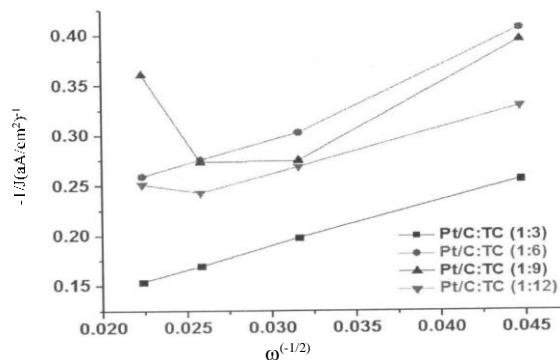
نتیجه‌های کارکرد الکتروشیمیایی کاتالیست‌ها در جدول ۲ ارائه شده‌اند. نتیجه‌های به‌دست‌آمده از ولت‌آمپرسنجی با دیسک چرخان برای الکتروکاتالیست‌های متفاوت در سرعت چرخش ۲۰۰۰ rpm<sup>۱</sup> با هم مقایسه شدند.

جدول ۲ نتیجه‌های به‌دست‌آمده از ولت‌آمپرسنجی کاهش اکسیژن برای الکتروکاتالیست‌های Pt(20wt%)/C با نسبت‌های متفاوت Pt/C:TC در محلول سولفوریک اسید ۰/۵ مولار و اتمسفر اکسیژن با سرعت روبش ۵ میلی‌ولت بر ثانیه

ج- ((aA/cm <sup>2</sup> )(mg <sub>Pt</sub> .cm <sup>-2</sup> ) <sup>-1</sup> )	الکتروکاتالیست
۹,۸۷	Pt(20wt%)/C:TC (۱:۳)
۶,۹۲	Pt(20wt%)/C:TC (۱:۶)
۶,۴۲	Pt(20wt%)/C:TC (۱:۹)
۶,۰۸	Pt(20wt%)/C:TC (۱:۱۲)

به منظور بررسی سنتیک واکنش کاهش اکسیژن و دستیابی به تعداد الکترون‌های مبادله‌شده، نتیجه‌های RDE به صورت نمودار  $1/j$

برحسب  $\omega^{(-1/2)}$  رسم شد (شکل ۴).



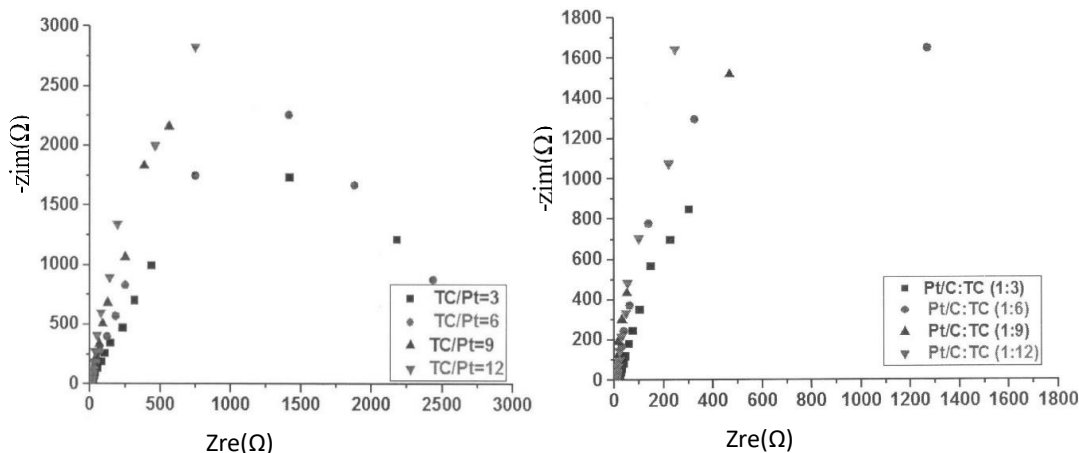
شکل ۴ منحنی‌های کوتکی‌لویچ به دست آمده از نتیجه‌های ولت-آمپرسنجی الکتروکود دیسک چرخان در سولفوریک اسید نیم مولار و اتمسفر اکسیژن در دمای محیط

تعداد الکترون‌های مبادله‌شده با معادله کوتکی‌لویچ تعیین و در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳ تعداد الکترون‌های دخیل در واکنش کاهش اکسیژن (عددها بدون گرد کردن گزارش شده‌اند)

تعداد الکترون مبادله‌شده در کاهش اکسیژن (به ازای هر مولکول اکسیژن)	الکتروکاتالیست
۳٫۴۶	Pt(20wt%)/C:TC (۱:۳)
۲٫۷۵	Pt(20wt%)/C:TC (۱:۶)
۲٫۳۰	Pt(20wt%)/C:TC (۱:۹)
۱٫۵۸	Pt(20wt%)/C:TC (۱:۱۲)

به منظور تکمیل ارزیابی کارکرد کاتالیست‌های ساخته‌شده، طیف‌سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی<sup>۱</sup> کاتالیست‌ها ارزیابی شد. نمودارهای ناپکوئیست از فرکانس ۱۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز (به صورت لگاریتمی) در اتمسفر اکسیژن و در پتانسیل ۰٫۲ ولت و صفر نسبت به الکتروکود نقره-نقره کلرید اشباع به دست آمد.



شکل ۵ مقایسه نمودارهای نایکوئیست الکترودهای متفاوت به ترتیب از راست به چپ در ولتاژهای ۰ و ۰٫۲ ولت به منظور واکنش کاهش اکسیژن در گستره ۱۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز

نتیجه مقایسه نمودارهای نایکوئیست بیانگر آن است که مقاومت انتقال بار برای الکترودها با نسبت ۱:۳ نسبت به سایرین کمتر است.

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش، دستیابی به بهره‌وری بیشتر الکتروکاتالیست برای واکنش کاهش اکسیژن در محیط اسیدی، بررسی شد. در سنتز نانوذره‌های پلاتین، به مقدار تری‌سدیم سیترات به‌عنوان یک عامل پایدارکننده توجه شد. در آزمون رهنمندی در ولتاژ مازاد صفر ولت، در مقایسه با ۰٫۲ ولت، مقاومت انتقال بار کاهش یافت. الکتروکاتالیست سنتز شده با نسبت پلاتین به تری‌سدیم سیترات برابر با ۱ به ۳، مقاومت انتقال بار کمتری را به اعتبار بهبود سینتیک واکنش کاهش اکسیژن از خود نشان داد. نتیجه‌های ولت‌آمپرسنجی روشی خطی نیز نشان داد با افزایش در سرعت چرخش الکترودها، چگالی جریان افزایش می‌یابد. که با نتیجه‌های به‌دست آمده از ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای همخوانی داشت. با توجه به نتیجه‌های تجزیه کوئی لویج هم، تعداد الکترون مبادله شده الکتروکاتالیست با نسبت ۱:۹ بیشترین مقدار را نشان داد، ولی با توجه به مقاومت کمتر و جریان بیشتر نسبت ۱:۳، می‌توان نتیجه گرفت که نسبت ۱:۳ یک نسبت مطلوب برای کنترل اندازه ذره‌های پلاتین و افزایش فعالیت کاتالیستی است. نتیجه‌های به‌دست آمده نیز بیانگر کارایی بهتر الکتروکاتالیست با این نسبت، بودند.

## مراجع

- [1] Li M, Bi X, Wang R, Li Y, Jiang G, Li L, et al. Relating catalysis between fuel cell and metal-air batteries. *Matter*. 2020;2(1):32–49. doi: [org/10.1016/j.matt.2019.10.007](https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.10.007)
- [2] Siahrostami S, Verdager-Casadevall A, Karamad Deiana M, Malacrida, P, Escribano B. Enabling direct H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production through rational electrocatalyst design. *Nature Materials*. 2013;12:1137-1143. doi: [org/10.1038/NMAT3795](https://doi.org/10.1038/NMAT3795)



- [3] Chang Q, Zhang P, Mostaghimi B, Zhao X, Denny R, Lee H, et al. Promoting H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production via 2-electron oxygen reduction by coordinating partially oxidized Pd with defect carbon. *Nat. Commun.* 2020;11:2178. **doi: org/10.1038/s41467-020-15843-3**
- [4] Zhao Z, Hossain D, Liu S, Hsieh, H, Lee, I, Gao W, et al. Tailoring a three-phase microenvironment for high-performance oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells. *Matter.* 2020;3(5):1774–1790. **doi: org/10.1016/j.matt.2020.09.025**
- [5] Lin G, Zhou Y, Liu Q, Zhang T, Shan G, Yang M, Wang J. A review of oxygen reduction mechanisms for metal-free carbon-based electrocatalysts. *npj Comput. Matter.* 2019;5:78. **doi: org/10.1038/s41524-019-0210-3**
- [6] Cao L, Zhao Z, Liu Z, Gao W, Dai S, Gha J, et al. Differential surface elemental distribution leads to significantly enhanced stability of PtNi-based ORR catalysts. *Matter.* 2019;1(6):1567-1580. **doi: org/10.1016/j.matt.2019.07.015**
- [7] Chen L, Xu Q. Metal-organic framework composites for catalysis. *Matter.* 2019;1(1):57-89. **doi: org/10.1016/j.matt.2019.05.018**
- [8] Zhang N, Zhou T, Lin Y, Zhong C, Wang W, Jiao Q, et al. High-density planar-like Fe<sub>2</sub>N<sub>6</sub> structure catalyzes efficient oxygen reduction. *Matter.* 2020;3(2):509-521. **doi: org/10.1016/j.matt.2020.06.026**
- [9] Wang H, Zhang L, Wilkinson P, Zhang J. Recent progresses in oxygen reduction reaction electrocatalysts for electrochemical energy applications. *Electrochem. Energy Rev.* 2019;2:518–538. **doi: org/10.1007/s41918-019-00052-4**
- [10] Liu, J.; Jiao, M.; Barkholtz, M.; Wang, Y.; Jiang, L.; Liu, D, et al. Erratum: High performance platinum single atom electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Nature Communications.* 2017;8:16160. **doi: /10.1038/ncomms15938**
- [11] Jiang K, Back S, Akey J, Xia C, Liang W, Schaak D, et al. Highly selective oxygen reduction to hydrogen peroxide on transition metal single atom coordination. *Nature Communications.* 2019;10:3997. **doi: org/10.1038/s41467-019-11992-2**
- [12] Huang F, Song J, Dou S, Wang J, Wang X. Strategies to break the scaling relation toward enhanced oxygen electrocatalysis. *Matter.* 2019;1(6):1494-1518. **doi: org/10.1016/j.matt.2019.09.011**
- [13] Zhang J, Dai L. Heteroatom-doped graphitic carbon catalysts for efficient electrocatalysis of oxygen reduction reaction. *ACS Catalysis.* 2015;5(12):7244–7253. **doi: org/10.1021/acscatal.5b01563**
- [14] Dekel R. Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources.* 2018;375:158-169. **doi: org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.117**
- [15] Hagesteijn L, Jiang S, Ladewig B. A review of the synthesis and characterization of anion exchange membranes. *Mater Sci.* 2018;53: 11131–11150. **doi: org/10.1007/s10853-018-2409-y**
- [16] Wang X, Yang G, Chai G, Nasir MS, Wang S, Zheng X, et al. Fabrication of heterostructured UIO-66-NH<sub>2</sub>/CNTs with enhanced activity and selectivity over photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction. *International Journal of Hydrogen Energy.* 2020;45(55):30634-30646. **doi: org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.273**
- [17] Kobayashi R, Ishii T, Imashiro Y, Ozaki J. Synthesis of P- and N-doped carbon catalysts for the oxygen reduction reaction via controlled phosphoric acid treatment of folic acid. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2019;(17):1497–1510. **doi: org/10.3762/bxiv.2019.2. v1**

- [18] Tan H, Jiang X, Tang J, Wang Z, Qian H, Mei P, et al. Perfectly ordered mesoporous iron-nitrogen doped carbon as highly efficient catalyst for oxygen reduction reaction in both alkaline and acidic electrolytes. *Nano Energy*. 2017;35: 286-294. **doi: org/10.1016/j.nanoen.2017.04.014**
- [19] Jiang Y, Yang L, Sun T, Zhao J, Lyu Z, Zhou O, Wang X. Significant contribution of intrinsic carbon defects to oxygen reduction activity. *ACS Catalysis*. 2015;5(11): 6707–6712. **doi: org/10.1021/acscatal.5b01835**
- [20] Liu Y, Quan X, Fan X, Wang H, Chen S. High-yield electrosynthesis of hydrogen peroxide from oxygen reduction by hierarchically porous carbon. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015;127(23):6941-6945. **doi:/10.1002/ange.201502396**
- [21] Garsuch A, Michaud X, Wagner G, Klepel O, Dahn JR. Templated Ru/Se/C electrocatalysts for oxygen reduction. *Electrochimica Acta*. 2009;54(4):1350-1354. **doi: org/10.1016/j.electacta.2008.09.018**
- [22] Shao M, Peles A, Shoemaker K. Electrocatalysis on platinum nanoparticles: Particle size effect on oxygen reduction reaction activity. *Nano Lett*. 2011;11(9):3714-3719. **doi: org/10.1021/nl2017459**
- [23] Kumar SS, Phani KLN. Exploration of unalloyed bimetallic Au–Pt/C nanoparticles for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*. 2009;187(1):19-24. **doi:/10.1016/j.jpowsour.2008.10.121.**
- [24] Peng Z, Yang H. Designer platinum nanoparticles: Control of shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic property. *Nanotoday*. 2009;4(2):143-164. **doi: org/10.1016/j.nantod.2008.10.010**

# Electrocatalytic activity of Pt/C nanocatalyst stabilized by different amounts of sodium citrate in oxygen reduction reaction

K. Mehrabinejad<sup>1</sup>, M. Khairmand<sup>2,\*</sup>

1. PhD Student of Physical Chemistry, Payam Noor Ardakan University, Yazd Center, Iran.

2. Associate Prof. of Chemistry Department, Yasouj University, Yasouj, Iran.

**Abstract:** In the present study, Pt(20wt%)/C electrocatalysts for oxygen reduction reaction in the cathode of fuel cells were synthesized with different amounts of trisodium citrate as stabilizing agent, to achieve higher efficiency of platinum electrocatalyst. The electrocatalysts containing platinum and trisodium citrate with ratios of 1:12, 1:9, 1:6, and 1:3 (Pt/C:TC) were prepared by using the saturation-reduction method. To evaluate the oxygen reduction reaction in the cathode catalyst layer in an acidic environment cyclic voltammetry (CV), linear sweep voltammetry (LSV), rotating disk electrode (RDE), and finally electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques were applied. Also, morphology of the catalysts was studied with scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the efficiency of the synthesized electrocatalysts at a ratio of 1:3 (Pt/C:TC) was better for oxygen reduction. It also had lower charge transfer resistance, more suitable distribution, and higher electrochemically active surface area ( $14.7 \text{ m}^2\text{g}_{\text{Pt}}$ ). In addition, the number of electrons involved in the oxygen reduction reaction was calculated to follow the four-electron pathway for the electrocatalyst prepared at ratio of 1:3.

**Keywords:** Platinum nanoparticles, Oxygen reduction reaction, Electrocatalyst, Sodium citrate.

\* Corresponding author Email: kheirmand@yu.ac.ir