

استفاده از کامپوزیت های کربن - نیتروژن / گرافن به عنوان یک ماده الکتروکاتالیست

عاری از فلز به منظور تسریع واکنش احیای اکسیژن

چکیده

کامپوزیت های ورقه ای شکل کربن - نیتروژن (CN_x) / گرافن با مقدار زیاد نیتروژن ($x \leq 0.15$) به وسیله ی عملیات کربوریزه کردن کامپوزیت تشکیل شده از پلی پیرول (PPy) و اکسید احیا شده (کاهش یافته) ی گرافن (r GO) در دمای 600-800 درجه ی سانتی گراد به دست آمدند. به منظور جلوگیری از تجمع PPy به جای ورقه های اکسید گرافن (GO) از (r GO) به عنوان زیرلایه استفاده شد زیرا ذرات کامپوزیت های PPy/GO به دلیل دی هیدراته شدن گروه های محتوی اکسیژن اضافی بر روی ورقه های GO در طول فرایند خشک کردن، به راحتی کلوخه (آگلومره) می شود. PPy/rGO خشک شده و (CN_x /گرافن) های به دست آمده از آن، پراکندگی بالا و ظرافت پودری خود را حفظ می کنند. مقدار کل نیتروژن کامپوزیت های آماده سازی شده ی (CN_x /گرافن) در حدود 10 درصد و حالت نیتروژن آن ها معمولاً نوع پیریدینیک یا گرافینیک است. کامپوزیت های (CN_x /گرافن) عملکرد بسیار عالی ای در واکنش احیای اکسیژن که به طور اختصار ORR خوانده می شود. به عنوان فعالیت الکتروکاتالیستی، پایداری و مصونیت در برابر هم گذاری متانول (این اصطلاح در بخش متمم توضیح داده شده است). و مسمومیت ناشی از CO دارند و بنابراین که پتانسیل خوبی برای استفاده به عنوان الکتروکاتالیست های عاری از فلز در ORR دارند.

پیل های سوختنی دمای پایین ذخیره ی انرژی پربازده و متناسبی با محیط زیست دارند که می توان در آینده از آن ها برای حمل و نقل و کاربردهای همراه انرژی(باتری) استفاده کرد . هرچند ، علی رغم تلاش های گسترده در سراسر دنیا در چند دهه ی اخیر کاربرد گسترده ی آن ها در زندگی روزمره به دلیل این که مشکلاتی از قبیل منابع کمیاب ، قیمت بالا و موضوعات پایداری در کاتالیزورهای تجاری Pt/C جدید ، مخصوصا در کاتدهایی که در آن ها واکنش احیای اکسیژن (ORR) از نظر سینتیکی آهسته است وجود دارد ، هنوز یک چالش است . بنابراین ، انجام تحقیقات بر روی فلزات کم قیمت یا حتی کاتالیزورهای عاری از فلز با فعالیت و پایداری بالای ORR بسیار در توسعه ی پیل های سوختنی اهمیت دارند .

امروزه ، کربن های حاوی نیتروژن مانند ابرمولکول های دوره ای ، پلیمرها و نانومواد به عنوان نوع مهمی از بلوک های ساختمانی در آماده سازی کاتالیزورهای جایگزین Pt/C استفاده می شوند . ترکیبات کربن-نیتروژن (CN_x) حاوی آهن یا کبالت ، فعالیت قابل ملاحظه ای درمقایسه با کاتالیزورهای Pt/C در سیستم های اسیدی دارند . پلی پیرول تصحیح شده با کربن و هیدروکسید کبالت می تواند به عنوان یک کاتالیزور کاتدی یا آندی در پیل های سوختنی بوروهیدرایدی مستقیم استفاده شود . نتایج جدیدی که از PEDOT های عاری از فلز و نانولوله های کربن حاوی نیتروژن (Nitrogen Carbon Nano Tubes) (NCNTs) برای سیستم های قلیایی گزارش شده است نشان می دهد که آن ها فعالیت الکتروکاتالیستی ، پایداری و مصونیت در برابر همگذری متانول و مسمومیت CO ، خوبی دارند . خصوصاً NCNT ها به خاطر مساحت سطح بالایشان ، پایداری حرارتی و شیمیایی خوب و همچنین هدایت الکتریکی بالا ، بسیار جذاب به نظر می رسند . تحقیقات نشان داده اند که با افزایش مقدارنیتروژن و تعداد عیوب در NCNT ها فعالیت الکتروکاتالیستی آن ها در برابر ORR بیشتر می شود . علاوه بر این نانولوله های (NCNT) یک بعدی ، ظهور گرافن حوزه ای جدید در تحقیقات بر روی الکتروکاتالیست های دوبعدی (2D) باز کرد . گرافن خواص مشابه زیادی با CNT ها (نانولوله های کربنی بدون نیتروژن) دارد و صفحات دوبعدی آن در انتقال الکترون مفید بوده و بنابراین یک ماده ایده آل برای استفاده در الکترودها می باشد . گرافن های حاوی نیتروژن با غلظت نیتروژن

پایین و در حدود 2% at تا 5% at را می توان با فرایند رسوب بخار شیمیایی یا با نیتریده کردن اکسید گرافن ، ساخت . به منظور افزایش مقدار نیتروژن محققان یک پلیمر حاوی نیتروژن مانند پلی آنیلین یا پلی ملامین را بر روی سطح گرافن اکسید (GO) جمع کرده و کامپوزیت های پلیمر/GO را به دست می آورند که این کامپوزیت ها می توانند با کربنیزه شدن به کامپوزیت های CN_x /گرافن تبدیل شده و ORR را کاتالیزه کنند . چالش اصلی در آماده سازی پودرهای کامپوزیت های میانی پلیمر/GO ، پرهیز از کلوخه شدن بعد از خشک سازی است زیرا این احتمال وجود دارد که ورقه GO دی هیدراته شود . بنابراین ، باید گروه های حاوی اکسیژن از روی ورقه های GO با روش احیا حذف شده و در عین حال پراکندگی زیاد GO های احیا شده (rGO) در محلول (جامد) حفظ شوند . در این مطالعه ، محلول (جامد) rGO بسیار پراکنده را به وسیله ی احیای هیدروترمال به دست آورده و سپس پلی پیرو (PPy) را به ورقه های rGO اضافه کرده و کامپوزیت PP/rGO تولید می شود . نهایتاً کامپوزیت CN_x /گرافن با مقدار نیتروژن حدود 10 درصد با یک کربونیزاسیون ساده به دست آمد . کامپوزیت های CN_x /گرافن به عنوان یک الکتروکاتالیست عاری از فلز برای واکنش ORR با فعالیت الکتروکاتالیستی خوب ، پایداری عملیاتی طولانی و تحمل زیاد اثر همگذری (متانول) پتانسیل خوبی برای استفاده در پیل های سوختنی دارند.

1.1 آزمایشات :

1.1 سنتز (ساختن) اکسید گرافیت

اکسید گرافیت با روش تصحیح شده هومر (Hummers) سنتز شد . به طور خلاصه 1 گرم از گرافیت طبیعی (غربال شده با مش 325) به 50 میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ اضافه شده و در حمام آب یخ هم زده شد . سپس 6 گرم پتاسیم پرمنگنات به آرامی اضافه شده و مخلوط در دمای 30 درجه سانتی گراد به مدت 1 ساعت هم زده شده و سپس 80 میلی لیتر آب مقطر اضافه شده و مخلوط به مدت 30 دقیقه دوباره هم زده می شود درحالی که دما تا 90 درجه افزایش پیدا کرده است . نهایتاً 200 میلی لیتر آب مقطر و 6 میلی لیتر آب اکسیژنه ی 30 درصد به صورت قطره قطره اضافه شده و رنگ محلول از مشکی به سمت قهوه ای و سپس به سمت زرد تغییر می کند . گرافیت جامد تولید شده با چرخش سریع محلول (سانتریفیوژ کردن محلول) جدا شده و نهایتاً در محیط خلاء خشک می شود.

1.2 آماده سازی کامپوزیت PPy/r G O

اکسید گرافیت (40 میلی گرم) در 40 میلی لیتر آب دی یونیزه شده ریخته شده و به وسیله ی امواج صوتی در آب پخش شده و سوسپانسیون 1 میلی گرم بر میلی لیتر GO را به وجود آورد که به یک اتوکلاو 50 میلی لیتری منتقل می شود و در دمای 150 درجه سانتی گراد به مدت 12 ساعت به آن حرارت داده می شود. پس از احیاء، سوسپانسیون همگن مشکی رنگ r G O به دست آمد. منومر پیروول (50 میلی لیتر) به محلول r G O اضافه شده و به مدت 24 ساعت به صورت مغناطیسی در دمای اتاق هم زده شد. سپس 50 میلی لیتر از محلول آبی حاوی 189/5 میلی گرم آمونیوم پرواکسی دی سولفات به عنوان عامل اکسیدکننده به آن اضافه شد تا پلیمریزاسیون را آغاز کند. پلیمریزاسیون به مدت 24 ساعت در یک حمام یخ انجام می شود. بعد از احیاء، نمونه ی جامد فیلتر شده و تماماً با آب دی یونیزه شده و اتانول متناوباً شسته می شود و سپس به طور معمولی خشک شده و پودر PPy/r G O به دست می آید. همچنین کامپوزیت PPy/GO با استفاده ی مستقیم از GO به عنوان زیرلایه و بدون هیچ گونه عملیات هیدروترمال برای انجام مقایسه، به دست آمد.

1.3 آماده سازی کامپوزیت CN_x / گرافن

0/1 گرم از پودر PPy/r G O در یک کوره ی لوله ای از جنس کوارتز جای گذاری شد و در اتمسفر آرگون از دمای اتاق تا 600 و 800 درجه سانتی گراد با نرخ گرمایش 1 درجه سانتی گراد بر دقیقه گرما داده شد و در آن جا به مدت 2 ساعت نگه داری شد. بعد از عملیات کوره، پودر سیاه به دست آمده تا دمای اتاق سرد می شود و این پودر ها را بر اساس دمای آنیلشان CN_x/G-600 یا CN_x/G-800 نامیده می شوند.

1.4 بررسی

محصول به دست آمده به وسیله ی میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM, JEOL-JEM-1005 100k V)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Hitachi S-4800)، میکروسکوپ الکترونی با شفافیت بالا (HRTEM, JEM2010 200k V)، طیف نگاری فرسرخ انتقال یافته ی فوریه (FTIR BRUKER VECTOR22) با حبه های فشرده ی KBr (پتاسیم برمید)، طیف نگاری رامان (میکروسکوپ Renishaw in Via Raman) با یک

لیزر آرگون - یون با طول موج دقیقا 5.14nm) و طیف نگاری فوتوالکترونی اشعه X (XPS, VG ESCALABMKII آنالیز شد .

اندازه گیری های الکتروشیمیایی شامل ولتاژسنجی الکتروود دیسک چرخان (RDE) و الکتروود دیسکی - حلقه ای چرخان (RRDE) در دمای 25 درجه سانتی گراد بر روی یک ایستگاه CHI 760 C (ابزارهای CH) انجام شدند . Ag/AgCl و سیم پلاتینی به ترتیب به عنوان الکتروود مرجع و الکتروود شمارنده به کار گرفته شدند . آزمایشات ولتاژسنجی RDE و RRDE در یک چرخاننده ی الکتروود MSR انجام شدند . ولتاژسنجی RDE به وسیله ی یک الکتروود کربنی شیشه ای (GC) (با قطر 5 میلی متر) انجام شده درحالی که هنگام ولتاژسنجی RRDE از یک الکتروود دیسکی GC (با قطر 5 میلی متر) که با یک حلقه از جنس Pt احاطه شده است (6/5 میلی متر قطر درونی حلقه) ، استفاده شد . الکتروود GC در روند مقابل تعدیل شد : یک سوسپانسیون از کاتالیزور با غلظت 1 میلی گرم بر میلی لیتر به وسیله اعمال روش پراکنده سازی التراسونیک (فراصوتی) بر روی 1 میلی گرم از کاتالیست که داخل 1 میلی لیتر آب ریخته شده است ، به دست آمده است . سپس 100 میکرولیتر از سوسپانسیون کاتالیزوری در دیسک کربنی شیشه ای (GC) متناوبا به صورت قطره ای ریخته می شود . 0/5 میکرولیتر نافیون (5Wt%) سطح الکتروود لایه نازک (الکتروود Pt) را پوشانده و به مدت 12 ساعت در هوا به طور کامل خشک می شود . بررسی ها بر روی ORR در یک محلول 0/1 مولار KOH به عنوان الکتروولیت که از O₂ اشباع شده و به وسیله ی همان O₂ از آن محافظت می شود ، انجام شدند . عملکرد الکتروشیمیایی تمام کاتالیزورها در محلول 0/1 مولار KOH بررسی شد .

الکتروود های لایه نازک (الکتروود Pt) برای هر کاتالیزور به منظور انجام آزمایشات همگذری متانول و مقاومت به سمی شدن با CO ، با روش های مشابهی آماده سازی شدند . 20 میکرولیتر از سوسپانسیون کاتالیزوری بر روی دیسک کربنی شیشه ای به صورت قطره ای ریخته شد . بعد از آن که کاملا خشک شد ، 0/5 میکرولیتر نافیون (5wt%) سطح الکتروود لایه نازک را پوشاند . همگذری متانول و سمیت CO در پتانسیل پلاریزاسیون -0.3V از طریق واکنش های کرونوآمپرمتری i-t در الکتروولیت اشباع از اکسیژن که در آن حباب های اکسیژن با نرخ جریان 30sccm (سانتی متر مکعب بر دقیقه) دمیده می شوند ، بررسی شد . در طی این فرایند 0/1 میلی لیتر متانول یا جریان 30sccm)

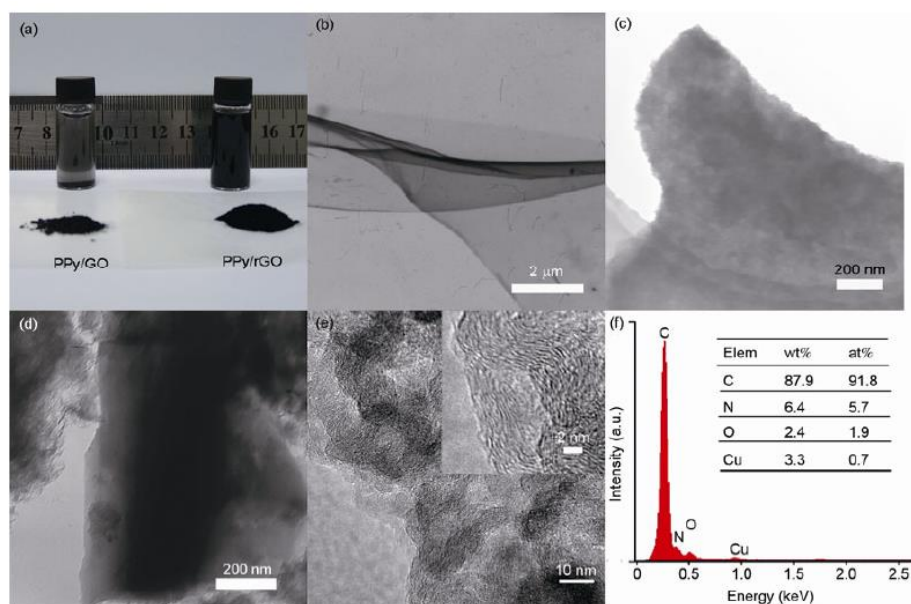
سانتی متر مکعب بر دقیقه) CO به الکتروده اضافه شده و در مدت 400 ثانیه همگذری متانول و سمیت CO بررسی می شوند.

نتایج و بحث

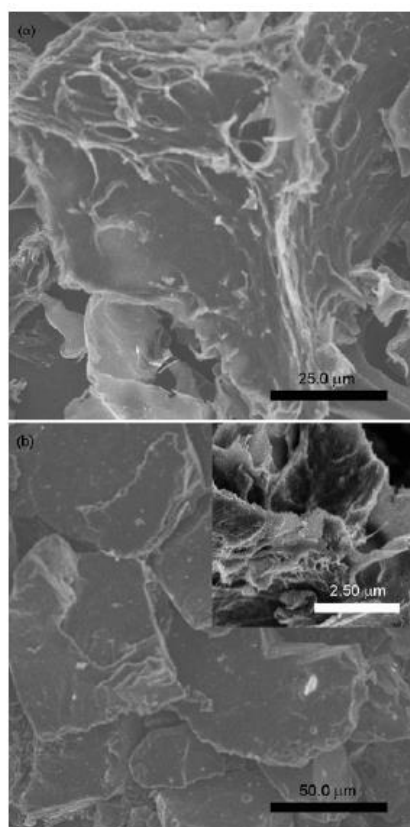
قبل از استفاده از rGO به عنوان یک زیرلایه به منظور تجمع PPy، یک کامپوزیت PPy/GO با نسبت وزنی 1 به 1 آماده سازی کرده و مشاهده می شود که پودرهای خشک شده تجمع پیدا کرده و بعد از 30 دقیقه دیگر نمی توان آن ها را دوباره با آلتراسونیک در آب پراکنده کرد (شکل a1). کیک کامپوزیتی در اثر دی هیدراته شدن در بین ورقه های GO طی فرایند خشک سازی ایجاد می شود. به منظور جلوگیری از تجمع به جای GO های خام از GO های rGO هایی که تحت عملیات های هیدروترمال قرار گرفته اند به عنوان زمینه ی پشتیبان پلیمر استفاده می شود. بر اساس کار قبلی ما (نویسنده) (مرجع شماره ی 34 در اصل مقاله) نسبت اتمی C به O برای GO حدود 3/4 می باشد در حالی که برای rGO حدود 7/6 است. ورقه های GO احیاء شده با گروه های اکسیژن دار کمتر، هم می توانند پراکندگی زیاد در محلول را به صورت ورقه های ساده همان طور که در شکل b1 مشاهده می شود حفظ کنند. می توان مشاهده کرد که کامپوزیت های PPy/rGO خشک شده بسیار نرم تر از PPy/GO هستند و کامپوزیت اول به راحتی می تواند پراکندگی همگن را بعد از اعمال کردن آلتراسونیک به مدت چند دقیقه ایجاد کند (شکل a1). همان طور که در تصویر TEM از PPy/rGO (شکل c1) مشاهده می شود، پلیمر PPy به ورقه ی rGO محکم چسبیده شده و یک صفحه ی ضخیم تر از ورقه rGO دست نخورده را تشکیل می دهد. بعد از کلسینه کردن، نمونه ها شکل صفحه ای خود را حفظ می کنند. در تصویر HRTEM از نمونه های کلسینه شده ریزساختار در لبه جایی که ساختار تجمع یافته قابل تشخیص است و لایه های گرافیتی ناپیوسته نشان دهنده تشکیل قطعات ریز گرافیتی هستند. طیف EDS جذب N (نیترژن) با مقداری که مورد نظر نبود (5.7%at) را نشان داده که این مطلب نشانگر آن است که کامپوزیت CN_x / گرافن تشکیل شده است.

تصاویر SEM از rGO و $CN_x/G-800$ در شکل 2 نمایش داده شده اند. شکل مربوط به rGO نشان می دهد که ورقه های نازک و چین دار بر روی هم به طور محکمی انباشته شده اند. در مقایسه با rGO های CN_x-

G800 ضخیم تر به نظر می رسند و همچنین در آن ها ورقه های کامپوزیتی انباشته می شوند و این مطلب را می توان در بزرگنمایی موضعی در شکل b2 مشاهده نمود. این تجمع کم کامپوزیت CN_x / گرافن بر روی پراکندگی آن در محلول جامد تاثیری نداشته و یک سوسپانسیون همگن با پایداری بالا می توان به منظور استفاده در الکتروود لایه نازک را می توان از آن به دست آورد.



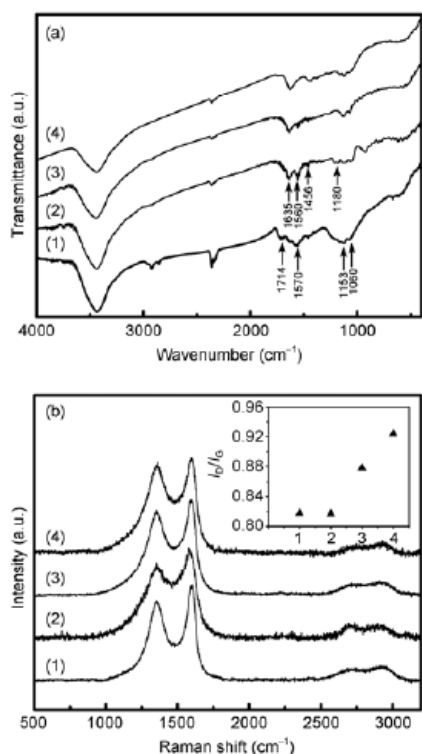
شکل 1 : (a) تصاویر پودرهای کامپوزیت های PPy/GO و PPy/rGO و محلول های آن ها در این شکل نشان داده شده است. PPy/GO بعد از 30 دقیقه اعمال التراسونیک (فراصوت) به خوبی پراکنده نشده است در حالی که PPy/rGO می تواند پراکندگی یکنواختی بعد از چند دقیقه اعمال التراسونیک در محلول داشته باشد. تصاویر TEM مربوط به (b) rGO، (c) PPy/rGO و (d) CN_x /G-800 می باشند. (e) تصویر HRTEM مربوط به CN_x /G-800 و درون آن یک تصویر بزرگنمایی شده دیده می شود. (f) طیف EDS و عناصر موجود در کامپوزیت CN_x /G-800.



شکل 2: تصاویر SEM مربوط به (a) r G O و (b) CN_x/G-800. قسمت بزرگنمایی شده در b یک بزرگنمایی موضعی است.

گروه های عامل بر روی سطح r G O ، r G O / CN_x و PPY/r G O / گرافن به وسیله ی FTIR آنالیز شدند. (شکل 3a) . طیف (r G O) در 1060 cm⁻¹ مربوط به C-O بوده و در 1714 cm⁻¹ مربوط C=O می باشد. حلقه پیرول در 1456 و 1560 cm⁻¹ به همراه =C-H در تغییر فرم صفحه ای در طیف FTIR مربوط به کامپوزیت (PPY/rGO) مشخص شد. بعد از آنیل کردن در دمای 800 و 600 درجه سانتی گراد پیک های مشخصه ی (PPy) کوتاه می شوند. در حالی که بعضی از پیک های مربوط C-N و C=N بین 1100-1700 cm⁻¹ دراز می شوند. شکل (b3) طیف رامان (PPY/rGO) و کامپوزیت های کربونیتیریدی مربوط را نشان می دهد. تمام نمونه ها طیفی با دو پیک به مرکزیت 1353 cm⁻¹ (نوار D) و 1594 cm⁻¹ (نوار G) دارند. (نوار G) یکی از دو روش E_{2g} مربوط به لرزش کششی صفحات بنیادین دومین های (SP²) در تک کریستال های گرافیت و گرافی را نشان می دهد. (نوار D) معمولا مربوط به بی نظمی و ناکاملی در بلورهای کربن می باشد. نسبت شدت پیک های باند D به باند G در طیف رامان تقریبا مربوط

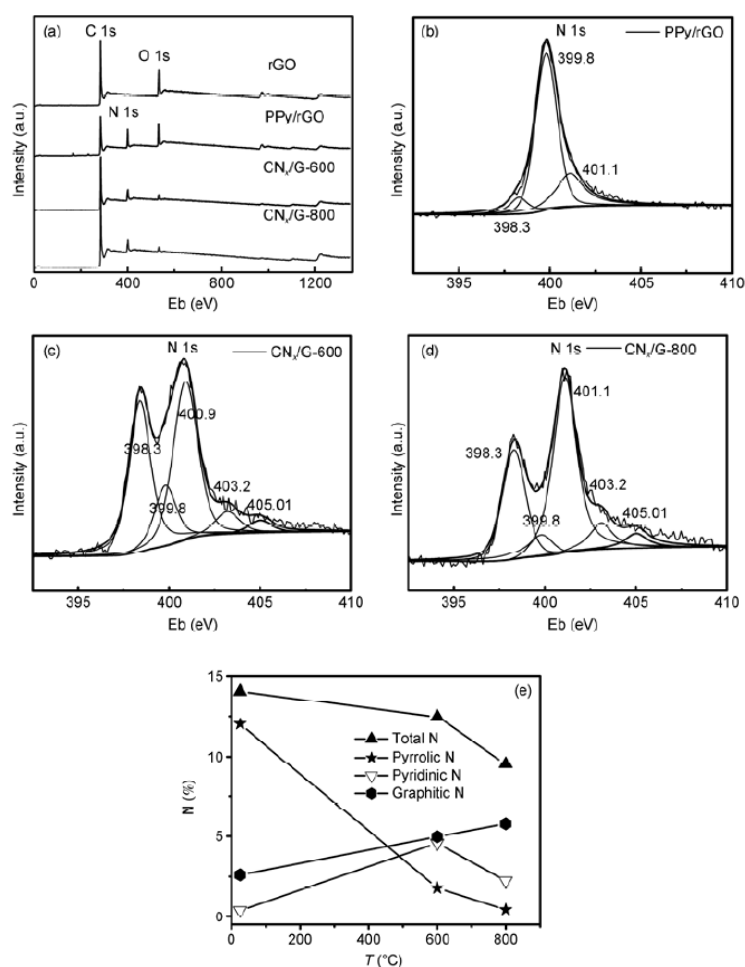
به میزان بی نظمی در کربن گرافیتی می باشد. نسبت (ID/IG) برای CN_x /گرافن بالاتر از این نسبت برای (rGO) است که نشان می دهد CN_x /گرافن اعوجاج درونی بیش تری دارد.



شکل 3: FTIR(a) و طیف رامان (b) برای (1) rGO ، (2) PPy/rGO ، (3) CN_x /G-600 و (4) CN_x /G-800 . قسمت داخلی b نسبت I_D/I_G را برای هر نمونه نشان می دهد .

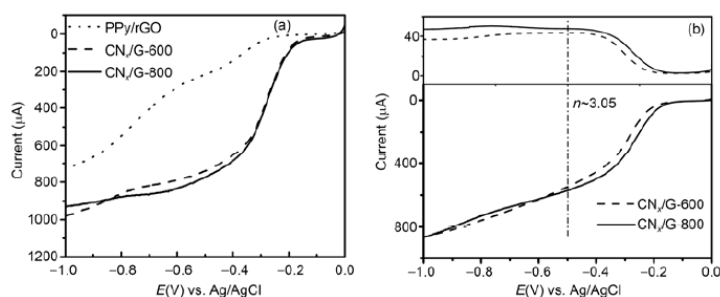
تشکیل شیمیایی نیتروژن قبل و بعد از تکلیس به وسیله ی XPS آنالیز شده و در شکل 4 می توان آن را مشاهده نمود. از بررسی های XPS در شکل 4a می توان دریافت که طیف rGO سیگنال مشخصه ی N را همان گونه که انتظار می رود ، ندارد . شدت های نسبی پیک های N1 و O1 برای PPy/rGO ، CN_x -G600 و CN_x -G800 مرتب کاهش می یابند به دلیل این که دمای آنیل بالاتری دارند . طیف N1 برای PPy/rGO ، CN_x -G600 و CN_x -G800 را می توان به عنوان پیک های منحصر به فردی که مربوط به اجزای پیرولیکی N با انرژی پیوند (Eb) 399.8 eV ، پیرینیدی N با انرژی پیوند 398.3eV و گرافیتی N با انرژی پیوند 400-401.1 eV می باشند ، در نظر گرفت . به علاوه طیف های N1 مربوط به نمونه های کربونیزه شده (شکل 4 c و d) شامل دو پیک دیگر با Eb های 403.2 و 405 eV نیز می باشند که این پیک ها مربوط به N-oxide ها و N_2 های اضافی می شوند .

تمام مقدار N به دست آمده از XPS و همچنین نیتروژن پیرولی ، پیرینیدی و گرافیتی به دست آمده از شدت های نسبی پیک ها همان طور که در شکل 4 دیده می شود ، به دمای آنیل بستگی دارند . برای کامپوزیت PPy/r G O آماده سازی شده در دمای اتاق تقریبا 90 درصد نیتروژن به صورت نیتروژن پیرولی حضور دارد و مقدار کل نیتروژن حدود 14 درصد اتمی می باشد . با افزایش دمای آنیل مقدار کلی N و مقدار N پیرولی کاهش یافته در حالی که N گرافیتی افزایش می یابد . N پیرینیدی در دمای 600 درجه سانتی گراد به بیشترین مقدار خود می رسد . مقدار کلی N برای $CN_x/G-600$ و $CN_x/G-800$ به ترتیب 12.5at% و 9.8at% می باشد .



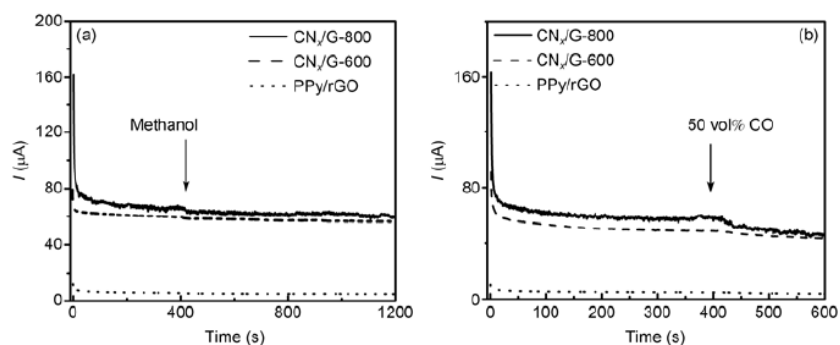
شکل 4: (a) طیف XPS برای r G O ، $CN_x/G-600$ و $CN_x/G-800$. (b) اسکن باریک N1s برای PPy/r G O ، (c) $CN_x/G-600$ (d) $CN_x/G-800$ ، (e) مقدار کلی N ، N پیرولی ، N پیرینیدی و N گرافیتی بر حسب دمای آنیل .

فعالیت های الکتروکاتالیستی کامپوزیت های CN_x /گرافن با استفاده از ولتاژسنجی RDE و RRDE (شکل 5) تعیین شدند. در RDE (شکل 5 a) پتانسیل آغاز احیای اکسیژن برای کامپوزیت های CN_x /گرافن در حدود $-1.9 V$ می باشد که بسیار بزرگ تر از کامپوزیت PPy/r G O (در حدود $-0.3V$) می باشد. همچنین در هر پتانسیل اعمالی، جریان ORR برای کامپوزیت CN_x /گرافن به طور مشهودی بزرگتر از کامپوزیت PPy/r G O می باشد. نتایج نشان می دهند که نیتروژن پیرینیدی و گرافیتی به جای نیتروژن پیرولی به مقدار زیادی به فعالیت الکتروکاتالیستی ORR کمک می کنند. فعالیت مواد کربن-نیتروژنی عاری از فلز به طور همزمان با مقدار نیتروژن، حالت شیمیایی نیتروژن و رسانایی الکتریکی تعیین می شود. اگرچه کاتالیزور $CN_x/G-600$ مقدار کل نیتروژن و مقدار نیتروژن پیرینیدی بیشتری نسبت به $CN_x/G-800$ دارد، و بر اساس اندازه گیری های امپدانس الکتروشیمیایی (شکل S2) دومی مقاومت الکتریکی کمتر و در نتیجه رسانایی بیشتری نسبت به اولی دارد. بنابراین $CN_x/G-$ و $CN_x/G-800$ فعالیت مشابهی دارند. تعداد الکترون های منتقل شده (n) نسبت به مولکول اکسیژن در ORR با استفاده از اندازه گیری RRDE (شکل b5) محاسبه شد و به صورت $n = 4I_{disk}/(I_{disk}+I_{ring}/N)$ فرمولیته شد که در آن I_{ring} و I_{disk} جریان القایی دیسک و جریان القایی حلقه می باشند و $N=0.26$ بازده تجمعی است. در این جا n در پتانسیل پلاریزه $-0.5V$ محاسبه شده که مقدار آن برای $CN_x/G-600$ ، 3.03 و برای $CN_x/G-800$ برابر 3.07 می باشد و این مقدار در این جا بیشتر از آن برای کامپوزیت CN_x /گرافن که به وسیله ی پلیمریزاسیون ملامین ساخته شده است ($n = 2.5-2.7$). این مسئله شاید به دلیل گرافیت شدن خوبی است که به خاطر دمای بالای کلسینه به وجود آمده است.



شکل 5: ولتاژسنجی های اندازه گیری شده در محلول 0/1 مولار KOH اشباع از اکسیژن به عنوان الکترولیت با سرعت گردش 2000 دور بر دقیقه و نرخ روبش $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ برای RED (a) و RRED (b). در آزمون های RRDE الکتروود حلقه ای Pt در 0.5V پلاریزه شده است.

مزیت خوب دیگر کاتالیزورهای عاری از فلز برای ORR مصونیت آن در برابر همگذری متانول و مسمومیت ناشی از CO می باشد. واکنش های کروئوآمپرمتری متانول یا CO که به الکترولیت اشباع از اکسیژن اضافه شده اند برای کاتالیزورهای CN_x-G600، CN_x-G800، PPy/rGO انجام شده و در شکل 6 نتایج آن را می بینید. بعد از اضافه کردن 0/1 میلی لیتر متانول به مدت 400 ثانیه، جریان احیایی اکسیژن برای تمامی کاتالیزورها تغییر مشهودی نشان نداد. زمانی که CO 50vol% تزریق شد در ثانیه ی 400 کاهش کمی در جریان مشاهده شد که ممکن است به خاطر کاهش فشار جزئی O₂ ایجاد شده باشد (قانون هنری). نتایج نشان می دهند که کامپوزیت CN_x/rGO با پایداری و مقاومت بالایی در برابر همگذری متال و مسمومیت ناشی از CO دارد.



شکل 6: منحنی های $i-t$ مربوط به واکنش کروآمپرمتری نمونه های CN_x/G-، CN_x/G-600، PPy/rGO. (a) آزمون همگذری متانول بعد از اضافه کردن 0/1 میلی لیتر متانول به الکترولیت در ثانیه 400. (b) آزمون مسمومیت CO با اضافه کردن CO با نرخ جریان مشابه O₂ به الکترولیت در ثانیه 400.

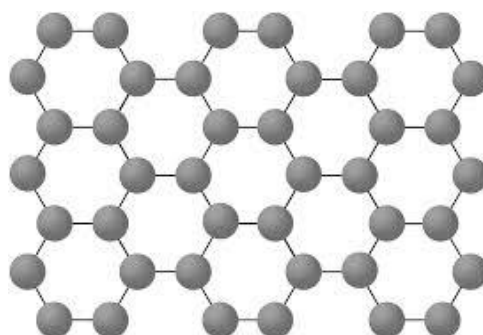
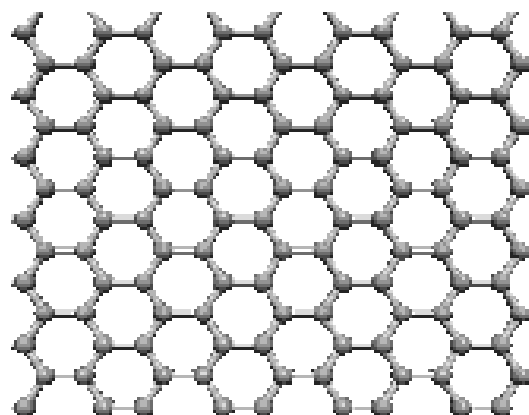
خلاصه و نتیجه گیری: به طور خلاصه، rGO با عملیات هیدروترمال آماده سازی شد و به جای GO به عنوان یک زیرلایه به منظور جمع کردن PPy استفاده شد. در کامپوزیت PPy/GO خشک شده تجمع و کلوخه شدن اتفاق می افتد ولی کامپوزیت PPy/rGO پودر نرم تری بوده که به راحتی در محلول واسطه ی آبی پراکنده می شود.

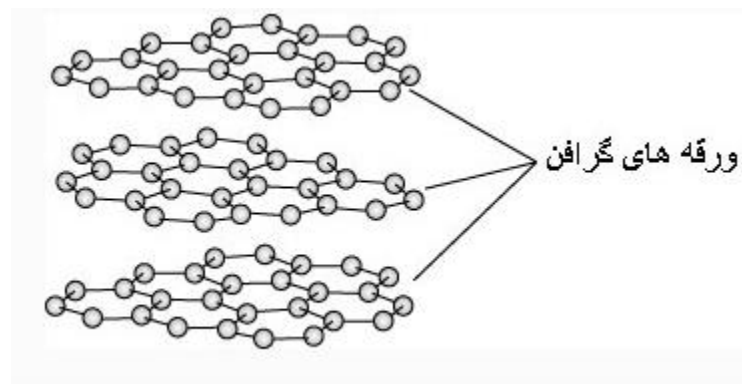
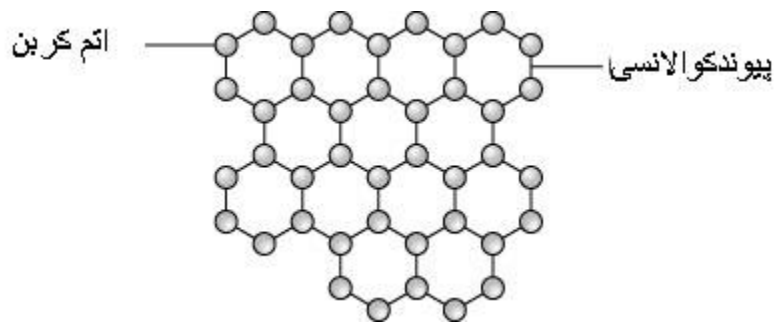
بعد از تکلیس ساده در دمای 600 و 800 درجه ی سانتی گراد CN_x / گرافن های ورقه ای شکل با مقدار نیتروژن 9.8at%-12.5at% به دست آمدند . کامپوزیت CN_x /گرافن به دست آمده یک فعالیت کاتالیزوری ذاتی در ORR دارد و پایداری بالایی داشته و در برابر همگذری متانول و مسمومیت CO مقاوم است . کامپوزیت CN_x /گرافن که به این روش به دست آمده یک الکتروکاتالیست عاری از فلز جدید برای واکنش ORR می باشد .

متمم ترجمه : (در مورد برخی از اطلاعات موجود در مقاله در این بخش توضیحاتی داده شده است .)

گرافن

یکی از آلوتروپ های کربن است و ساختار آن بدین صورت است که زمانی که یک اتم کربن با سه اتم کربن دیگر پیوند برقرار کرد ورقه های دو بعدی گرافن را تشکیل خواهد داد . تصاویر زیر شمایی از ساختار گرافن را نشان می دهند .



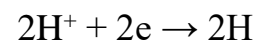


الکتروکاتالیست

کاتالیزوری است که در واکنش های الکتروشیمیایی از آن استفاده می شود . این مواد سرعت واکنش های الکتروشیمیایی را افزایش داده و یا تعدیل می کنند . الکتروکاتالیست ها در انتقال الکترون ها از سطح الکتروود به واکنش گر ها کمک می کنند و همچنین نیمه واکنش ها را تسهیل می کند .

نیمه واکنش ها

معمولا واکنش های الکتروشیمیایی از دو قسمت تشکیل شده اند . یک واکنش کاتدی و یک واکنش آندی یا به عبارتی یک واکنش اکسیداسیون و یک واکنش احیاء . به عنوان مثال واکنش اکسیداسیون فلز روی به همراه احیای هیدروژن (خوردگی الکتروشیمیایی روی) که هر نیمه واکنش به صورت مقابل است :



این دو واکنش همزمان انجام می شوند .

الکتروکاتالیست های عاری از فلز

به معنای الکتروکاتالیست هایی می باشد که در ساختار آن ها هیچ فلزی به کار نرفته است .

کلوخه یا آگلومره

زمانی که ذرات یک ماده به طرز نامنظمی به هم بچسبند تشکیل کلوخه می دهند . شکل نمونه ای از کلوخه ها را نشان می دهد .



دی هیدراته شدن

به واکنشی می گویند که در آن مولکول های آب از مولکول های واکنش دهنده ها جدا خواهند شد .

همگذری متانول

پدیده ای است که در آن متانول بدون انجام واکنش از یک غشاء عبور کرده و به عنوان محلولی ضعیف به داخل غشاء تغذیه می شود . این پدیده بازده را خیلی کاهش می دهد به این دلیل که وقتی متانول عبور کرده ، به طرف هوا دار (کاتد) می رسد بلافاصله با هوا واکنش داده و باعث کاهش ولتاژ سلول می شود .

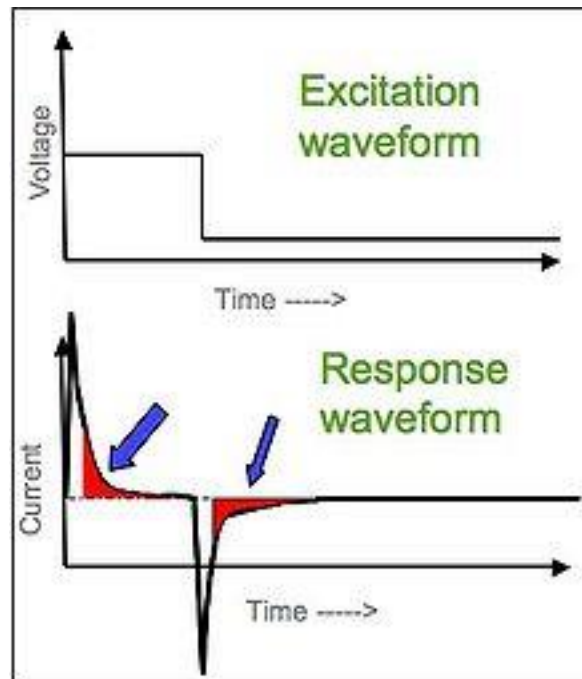
نافیون

نوعی پلیمر سولفوناتی است که در سال 1960 به وسیله ی والتر گرات دوپونت برای اولین بار ساخته شد . این ماده از اولین پلیمرهای سنتزی است که خواص یونی دارند و بنابراین به آن ها یونومر می گویند . فرمول شیمیایی آن به

شکل مقابل است : $C_7HF_{13}O_5S \cdot C_2F_4$

کرونوآمپرمتری

کرونوآمپرمتری یک تکنیک الکتروشیمیایی است که در آن پتانسیل الکتروود کاری ثابت نگه داشته شده و جریان به دست آمده در الکتروود (این جریان به دلیل پله پتانسیل به وجود آمده است) بر حسب زمان نشان داده می شود .



آزمون های امپدانس

این آزمون ها متنوع بوده و برای کسب اطلاعات بیشتر در مورد آن ها می توانید به کتاب طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی خانم دکتر مریم احتشام زاده مراجعه فرمایید .

اثر مسمومیت ناشی از CO

حتی مقادیر کم CO باعث کاهش عملکرد پیل های سوختنی می شوند که به آن مسمومیت ناشی از CO می گویند . کاهش عملکرد پیل ها معمولا به دلیل جذب CO به وسیله ی الکتروکاتالیزورها انجام می شود . CO مکان های فعال کاتالیزوری را می بندد و یا تعدادشان را محدود می کند و بعضی از واکنش های الکتروشیمیایی را محدود یا متوقف می کند .

- 1 Wee J H. Applications of proton exchange membrane fuel cell systems. *Renew Sust Energy Rev*, 2007, 11: 1720–1738
- 2 Kamarudina S K, Achmada F, Daud W R W. Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, 34: 6902–6916
- 3 Gasteiger H A, Markovic N M. Just a dream—or future reality?

- Science, 2009, 324: 48–49
- 4 Rajesh B, Piotr Z. A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells. *Nature*, 2006, 443: 63–66
 - 5 Bjorn W J, Orawan W J, Maria F, et al. High rates of oxygen reduction over a vapor phase-polymerized PEDOT electrode. *Science*, 2008, 321: 671–674
 - 6 Ziegelbauer J M, Gullá A F, O'Laoire C, et al. Chalcogenide electrocatalysts for oxygen-depolarized aqueous hydrochloric acid electrolysis. *Electrochim Acta*, 2007, 52: 6282–6294
 - 7 Bezerra C W B, Zhang L, Lee K C, et al. A review of Fe–N/C and Co–N/C catalysts for the oxygen reduction reaction. *Electrochim Acta*, 2008, 53: 4937–4951
 - 8 Chen J, Zhang W M, Officer D, et al. A readily-prepared, convergent, oxygen reduction electrocatalyst. *Chem Commun*, 2007, 3353–3355
 - 9 Lee K C, Zhang L, Lui H S, et al. Oxygen reduction reaction (ORR) catalyzed by carbon-supported cobalt polypyrrole (Co-PPy/C) electrocatalysts. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 4704–4711
 - 10 Lyth S M, Nabae Y, Moriya S, et al. Carbon nitride as a non precious catalyst for electrochemical oxygen reduction. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 20148–20151
 - 11 Biddinger E J, Deak D V, Ozkan U S. Nitrogen-containing carbon nanostructures as oxygen-reduction catalysts. *Top Catal*, 2009, 52: 1566–1574
 - 12 Noto V D, Negro E. Development of nano-electrocatalysts based on carbon nitride supports for the ORR processes in PEM fuel cells. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 7564–7574
 - 13 Liu G, Li X G, Ganesan P, et al. Development of non-precious metal oxygen-reduction catalysts for PEM fuel cells based on N-doped ordered porous carbon. *Appl Catal B-Environ*, 2009, 93: 156–165
 - 14 Gong K P, Du F, Xia Z H, et al. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction. *Science*, 2009, 323: 760–764
 - 15 Tang Y F, Allen B L, Kauffman D R, et al. Electrocatalytic activity of nitrogen-doped carbon nanotube cups. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 13200–13201
 - 16 Zhu C, Higgins D, Tao H S, et al. Highly active nitrogen-doped carbon nanotubes for oxygen reduction reaction in fuel cell applications. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 21008–21013
 - 17 Chen Z, Higgins D, Chen Z W, et al. Nitrogen doped carbon nanotubes and their impact on the oxygen reduction reaction in fuel cells. *Carbon*, 2010, 48: 3057–3065
 - 18 Xiong W, Du F, Liu Y, et al. 3-D carbon nanotube structures used as high performance catalyst for oxygen reduction reaction. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 15839–15841
 - 19 Yu D S, Zhang Q, Dai L M. Highly efficient metal-free growth of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes on plasma-etched substrates for oxygen reduction. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 15127–15129
 - 20 Lefèvre M, Proietti E, Jaouen F, et al. Iron-based catalysts with improved oxygen reduction activity in polymer electrolyte fuel cells. *Science*, 2009, 324: 71–74
 - 21 Qin H Y, Liu Z X, Ye L Q, et al. The use of polypyrrole modified carbon-supported cobalt hydroxide as cathode and anode catalysts for the direct borohydride fuel cell. *J Power Sources*, 2009, 192: 385–390
 - 22 Qin H Y, Lao S J, Liu Z X, et al. Effects of heat treatment on the structure, morphology and electrocatalytic activity of cobalt hydroxide electrocatalyst. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35: 1872–1878
 - 23 Yoo E J, Okata T, Akita T, et al. Enhanced electrocatalytic activity of Pt subnanoclusters on graphene nanosheet surface. *Nano Lett*, 2009, 9: 2255–2259
 - 24 Seger B, Kamat P V. Electrocatalytically active graphene-platinum nanocomposites. Role of 2-D carbon support in PEM fuel cells. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 7990–7995
 - 25 Qu L T, Liu Y, Baek J B, et al. Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells. *ACS Nano*, 2010, 4: 1321–1326
 - 26 Shao Y Y, Zhang S, Engelhard M H, et al. Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications. *J Mater Chem*, 2010, 20: 7491–7496
 - 27 Jafri R I, Rajalakshmi N, Ramaprabhu S. Nitrogen doped graphene nanoplatelets as catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell. *J Mater Chem*, 2010, 20: 7114–7117
 - 28 Lee K R, Lee K U, Lee J W, et al. Electrochemical oxygen reduction on nitrogen doped graphene sheets in acid media. *Electrochem Commun*, 2010, 12: 1052–1055
 - 29 Sun Y Q, Li C, Xu Y X, et al. Chemically converted graphene as substrate for immobilizing and enhancing the activity of a polymericcatalyst. *Chem Commun*, 2010, 46: 4740–4742
 - 30 Wei D C, Liu Y Q, Wang Y, et al. Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties. *Nano Lett*, 2009, 9: 1752–1758
 - 31 Li X L, Wang H L, Robinson J T, et al. Simultaneous nitrogen doping and reduction of graphene oxide. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 15939–15944
 - 32 Zhang K, Zhang L L, Zhao X S, et al. Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor. *Chem Mater*, 2010, 22: 1392–1401
 - 33 Cote L J, Kim F, Huang J X. Langmuir Blodgett assembly of graphite oxide single layers. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 1043–1049
 - 34 Jiang X, Ma Y W, Li J J, et al. Self-assembly of reduced graphene oxide into three-dimensional architecture by divalent ion linkage. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 22462–22465
 - 35 Guo H L, Wang X F, Qian Q Y, et al. A green approach to the synthesis of graphene nanosheets. *ACS Nano*, 2009, 9: 2653–2659
 - 36 Ma Y W, Jiang S J, Jian G Q, et al. CN_x nanofibers converted from polypyrrole nanowires as platinum support for methanol oxidation. *Energy Environ Sci*, 2009, 2: 224–229
 - 37 Zhang X T, Zhang J, Song W H, et al. Controllable synthesis of conducting polypyrrole nanostructures. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 1158–1165
 - 38 Kudin K N, Ozbas B, Schniepp H C, et al. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. *Nano Lett*, 2008, 8: 36–41
 - 39 Choi H C, Song H J, Jung H, et al. Release of N₂ from the carbon nanotubes *via* high-temperature annealing. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 1683–1688