

بررسی مقایسه ای اکسایش الکتروکاتالیستی برخی از الکل های مهم در سطح الکتروکد خمیر کربن اصلاح شده با نانوالیاف نیکل اکسید الکترورسی شده

سید رضا حسینی زوار محله*⁺، شهرام قاسمی میر، شیوا پورصادق لیمویی

آزمایشگاه تحقیقاتی نانوشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

چکیده: در این پژوهش، نانوالیاف نیکل استات/پلی وینیل الکل (Ni(OAc)₂/PVA) به روش الکترورسی تهیه شدند. در ادامه، با عملیات گرمایی مناسب، نانوالیاف نیکل اکسید (NiO NFs) به دست آمدند. ریخت شناسی سطح و قطر نانوالیاف تهیه شده به وسیله میکروسکوپی الکترون روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفتند. نتیجه ها نشان دادند که رشته های بسیار بلند با قطر متوسط در حدود ۹۰ nm برای NiO NFs به دست آمدند. با استفاده از تجزیه وزن سنجی گرمایی (TGA)، دمای مناسب برای تکلیس در حدود ۶۰۰ °C به دست آمد. طیف بینی فروسرخ تبدیل فوری (FT-IR) نشان داد که همه اجزای آلی نانوالیاف الکترورسی شده پس از تکلیس خارج شدند. برای بررسی ساختار بلوری NiO NFs از پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. فاز بلوری نانوالیاف نیکل اکسید، مکعبی تعیین شد. با استفاده از هم دماهای جذب - واجذب نیتروژن (BET)، مساحت سطح NiO NFs در حدود ۴۲ m²/g تخمین زده شد. رفتار الکتروشیمیایی الکتروکد خمیر کربن (CPE) اصلاح شده با NiO NFs به وسیله روش های ولتامتری چرخه ای، طیف بینی امپدانس الکتروشیمیایی و کرونوآمپرومتری مورد مطالعه قرار گرفت. فعالیت الکتروکاتالیستی الکتروکدهای اصلاح شده نسبت به اکسایش اتیلن گلیکول (EG)، اتانول و متانول در محیط قلیایی مورد مطالعه قرار گرفت و نتیجه های به دست آمده نشان داد که چگالی جریان کاتالیستی برای NiO NFs/CPE برای اکسایش EG از الکل های دیگر بیش تر است.

واژه های کلیدی: نانوالیاف؛ الکترورسی؛ اکسایش الکتروکاتالیستی؛ نیکل اکسید.

KEYWORDS: Nanofibers; Electrospinning; Electro-catalytic oxidation; Nickel oxide.

مقدمه

نانوسیمها [۲] و نانوالیاف [۳] توجه ویژه ای را به خود جلب کرده اند. روش های متفاوتی برای تهیه نانوالیاف پلیمری وجود دارد. از بین آنها، الکترورسی به عنوان روشی نوین و به صرفه برای تولید این نانومواد یک بُعدی مورد استفاده قرار گرفته است.

در دهه های اخیر، مواد نانو ساختار به دلیل داشتن مساحت سطح بالا و تأثیری که این امر بر روی ویژگی های فیزیکی و شیمیایی آنها می گذارد، بسیار مورد مطالعه قرار گرفته اند. از میان نانو ساختارهای گزارش شده، نانومواد یک بُعدی مانند نانولوله ها [۱]،

*عده دار مکاتبات

+E-mail: r.hosseini@umz.ac.ir

ترمودینامیکی آن مرتبط است. هدایت الکتریکی این ماده به دلیل آسانی انتقال الکترونی است که با انرژی فعال سازی به نسبت کم در اثر فرایند جهش^(۲) الکترونی اتفاق می افتد [۱۰، ۹]. همچنین، این اکسید فلزی، کاتالیستی مؤثر و ارزان قیمت برای اکسایش مولکول‌های آلی کوچک مانند گلوکز، گالاسین، کربوهیدرات‌ها [۱۱]، متانول [۱۳، ۱۲] و اتانول [۱۴] می باشد.

از سوی دیگر، عامل‌هایی مانند شکل و اندازه ذره‌های کاتالیست، میزان پراکندگی و روش‌های تهیه ذره‌ها و الکترولیت مورد استفاده در مرحله‌های تهیه می‌توانند بر فعالیت الکتروکاتالیستی مؤثر باشند [۱۵]. نانوالیاف تهیه شده به روش‌های الکتروسی/تکلیس مساحت سطح و فعالیت کاتالیستی بالاتری نسبت به مواد توده‌ای دارند. به تازگی گروه پژوهشی ما، نانوذره‌های مس اکسید و همچنین نانوالیاف دوفلزی مس اکسید - نیکل اکسید را به روش‌های الکتروسی و تکلیس تهیه کرده و در الکتروکاتالیز اکسایش هیدرازین مورد استفاده قرار داده است [۱۷، ۱۶]. همچنین، نانوالیاف NiO (NiO NFs) نیز به این روش تهیه شده و برای الکتروکاتالیز اکسایش EG مورد استفاده قرار گرفت [۱۸].

در این کار پژوهشی، NiO NFs با تغییر در برخی از پارامترهای موجود در الکتروسی/تکلیس نسبت به مرجع ۱۸، تهیه شد و از الیاف به دست آمده برای اصلاح الکتروکاتالیز کربن^(۳) استفاده شد. سپس، CPE اصلاح شده با NiO NFs برای مقایسه الکتروکاتالیز اکسایش برخی از الکل‌های مهم مانند متانول، اتانول و EG در محیط قلیایی مورد بهره برداری قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد و واکنش دهنده‌ها

مواد اولیه برای تهیه نانوالیاف پلیمری، نیکل استات چهار آبه $\text{Ni(OAc)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، $>99\%$ ، ریدل - دیهان، آلمان)، پلی وینیل الکل (PVA، $\text{MW}=100,000$ ، فلوکا) و تریتون X-100 $>99\%$ (مرک) بودند. از سدیم هیدروکسید (NaOH، $>99\%$ ، مرک) برای تهیه الکترولیت حامل استفاده شد. EG $>99\%$ ، مرک)، متانول $>96\%$ ، مرک) و اتانول $>96\%$ ، مرک) به عنوان الکل در آزمون‌های الکتروشیمیایی استفاده شدند. پتاسیم فری سیانید $(\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6)$ $<99\%$ ، مرک)، پتاسیم فروسیانید $(\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6)$ $<99\%$ ، مرک) و پتاسیم کلرید (KCl، $<99\%$ ، مرک)

این روش دارای توانایی تولید الیاف پلیمری با قطر چند نانومتر تا چندین میکرومتر می باشد. نانوالیاف پلیمری الکتروسی شده دارای کاربردهای فراوانی در زمینه‌های گوناگونی مانند پزشکی، نانوحسگرها، داربست‌های مهندسی بافت و سامانه‌های تولید و ذخیره انرژی می باشد [۴].

در سال‌های اخیر، پیل‌های سوختی الکل مستقیم^(۱) به دلیل کارآمد و دوست‌دار محیط زیست بودن، در لوازم الکتریکی قابل حمل مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند [۵۶]. اگرچه استفاده از هیدروژن خالص یا یک گاز سرشار از هیدروژن به عنوان سوخت در پیل‌های سوختی هیدروژنی می‌تواند کارایی الکتروشیمیایی بالا و عملکرد بهتری را نسبت به DAFC ها ارائه دهد، اما تولید پاک، ذخیره‌سازی و توزیع هیدروژن، محدودیت‌های زیادی را برای توسعه‌ی آن‌ها ایجاد کرده است. بنابراین، استفاده از الکل‌هایی مانند متانول، اتانول و اتیلن گلیکول (EG) در DAFC ها برتری‌های زیادی دارد. این سوخت‌ها به دلیل این‌که در حالت مایع هستند، ذخیره‌سازی آن‌ها راحت بوده و چگالی انرژی نظری بالایی دارند [۷، ۸].

یکی از چالش‌های اصلی در DAFC ها، یافتن الکتروکاتالیست‌هایی با فعالیت بالا و پایداری طولانی مدت می باشد. کاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین، با وجود داشتن فعالیت الکتروکاتالیستی زیاد، دارای مشکل‌هایی مانند سینتیک انتقال الکترون کند، بازده پایین و قیمت بالا هستند. بنابراین، پژوهش‌ها در سال‌های اخیر بر روی توسعه مواد کاتالیستی با قیمت پایین، عملکرد بالا، پایداری خوب و دوام بالا متمرکز شده‌اند. انتخاب و یا سنتز مواد مورد نظر باید به گونه ای باشد که افزون بر ایجاد فعالیت کاتالیستی خوب، مقدار مصرفی شان برای استفاده در بستر الکترودی با استفاده از فناوری نانو کاهش یابد. اکسیدهای فلزهای واسطه به علت داشتن خاصیت اکسایش - کاهش ذاتی و ریخت‌شناسی، بافت و ویژگی‌های شیمیایی قابل تنظیم، کاربردهای فراوانی را در الکتروکاتالیز فرایندهای با سینتیک انتقال الکترون کند به خود اختصاص داده‌اند. در میان آن‌ها، نیکل فلزی است که به دلیل به صرفه بودن، سمیت کم و فراوانی طبیعی اش توجه پژوهش‌گران را برای پژوهش و توسعه به خود جلب کرده است. استفاده از اکسید این فلز به عنوان ماده الکترودی به فعالیت به نسبت خوب، در دسترس بودن و پایداری

(۱) Direct Alcohol Fuel Cells (DAFCs)

(۳) Carbon Paste Electrode (CPE)

(۲) Hopping

تریتون X-۱۰۰ ماده فعال سطحی غیریونی است که برای کاهش کشش سطحی محلول و در نتیجه از بین بردن دانه^(۱) و کاهش قطر نانوالیاف مورد استفاده قرار می‌گیرد. سپس، ۱/۳ گرم $\text{Ni(OAc)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ به مدت ۲ ساعت در دمای محیط به آهستگی به آن افزوده شد. محلول به دست آمده، به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط هم زده شد تا یک محلول ژل مانند به دست آید. سپس، محلول به دست آمده در داخل یک سرنگ بارگذاری شده و در درون دستگاه الکتروریس قرار گرفت. الیاف الکتروریسی شده از سطح فویل آلومینیوم جداسازی شده و درون کوره الکتریکی قرار داده شدند. نرخ گرمایی دستگاه بر روی $5^\circ\text{C}/\text{min}$ تنظیم شد. پس از رسیدن دما به 600°C نانوالیاف به مدت ۳ ساعت در این دما تکلیس شدند. پارامترهای به کار در فرایند الکتروریسی به طور خلاصه در جدول ۱ آورده شده است.

تهیه الکتروکود خمیر کربن اصلاح شده با NiO NFs

برای تهیه CPE های اصلاح شده با نانوالیاف، ۰/۲۵ گرم پودر گرافیت با ۰/۰۸۹ گرم از نانوالیاف نیکل اکسید مخلوط شد و به تدریج با ۰/۱۰۷ گرم روغن پارافین مخلوط شد. ماده‌ی به دست آمده به انتهای یک لوله ی شیشه‌ای با سطح مقطع 0.0907 سانتیمتر مربع که در داخل آن یک سیم مسی قرار داشت، منتقل شد و الکتروکود به دست آمده به عنوان الکتروکود کار مورد استفاده قرار گرفت. برای رسیدن به یک حالت پایدار، الکترودهای صیقل داده شده در محلول ۰/۲ مولار سدیم هیدروکسید قرار داده شده و در بازه‌ی پتانسیلی $0.7-0.1$ V با سرعت روبش 50 mV/s روبش شدند تا ولتاموگرام‌های چرخه‌ای تکرارپذیر به دست آیند. سپس، این الکترودها برای بررسی‌های الکتروشیمیایی در مرحله‌های بعدی به کار گرفته شدند. در تمامی شکل‌های ارائه شده، چگالی جریان به دست آمده بر اساس مساحت سطح هندسی الکتروکود می‌باشد.

نتیجه‌ها و بحث

بررسی ریخت شناسی سطح نانوالیاف

در این کار، برای بررسی ساختار و ریخت‌شناسی سطح الیاف الکتروریسی شده از تصویرهای SEM استفاده شد. همان‌گونه که در شکل ۱ مشخص است، شبکه‌ی به هم پیوسته‌ی ساختارهای لیف مانند در سرتاسر کل نمونه پخش شده است. در قسمت (الف)، تصویر نانوالیاف الکتروریسی شده $\text{PVA}/\text{Ni(OAc)}_2$

برای مطالعه طیف‌بینی امپدانس الکتروشیمیایی^(۱) مورد استفاده قرار گرفتند. از روغن پارافین (چگالی 0.786 g cm^{-3} ، مرک) و پودر گرافیت (قطر ذره‌ها: 0.10 میلی متر، مرک) در تهیه CPE استفاده شد.

دستگاه‌ها

برای انجام فرایند الکتروریسی از یک دستگاه الکتروریس نازل دار مدل ES۱۰۰۰، مجهز به صفحه جمع‌کننده رسانا و مدور، دارای دو نازل و فاقد میدان مغناطیسی (شرکت فناوران نانومقیاس، ساخت ایران) استفاده شد. فرایند تکلیس با استفاده از کوره الکتریکی مدل ۱۲۰۰-۱۸ AF (شرکت آترا، ساخت ایران) انجام شد. دمای مناسب برای فرایند تکلیس با استفاده از دستگاه گرماوزن سنج مدل STA۵۰۴ (شرکت Bahr، ساخت آلمان) تعیین شد. ریخت‌شناسی و قطر متوسط الیاف با استفاده از میکروسکوپی الکترون روبشی (SEM مدل KYKY-EM ۳۲۰۰، ساخت چین) بررسی شد. گروه‌های عاملی موجود در نانوالیاف با استفاده از دستگاه طیف بین فروسرخ تبدیل فوریه مدل Tensor۲۷ (شرکت Bruker، ساخت آلمان) شناسایی شدند. فاز بلوری نانوالیاف با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس، مدل PW۱۷۳۰ (شرکت Philips، ساخت هلند) مورد بررسی قرار گرفت. مساحت سطح و متوسط اندازه حفره‌ها با استفاده از دستگاه جذب و واجذب نیتروژن (Belsorp، ساخت ژاپن) تعیین شد. آزمایش‌های الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات - گالوانواستات Autolab مدل PGSTAT 302 N و دارای بسته‌ی نرم‌افزاری Nova (شرکت متروهم، ساخت هلند) انجام شد. برای انجام EIS از دستگاه پتانسیواستات - گالوانواستات Palmsense (دارای بسته نرم افزاری ۴.۲.۲، PSTrace، ساخت هلند) استفاده شد. سامانه سه الکترودی شامل CPE اصلاح شده، نقره/نقره کلرید/پتاسیم کلرید ۳ مولار و میله پلاتین به ترتیب به عنوان الکترودهای کار، شاهد و کمکی می‌باشد.

روش تهیه ی NiO NFs

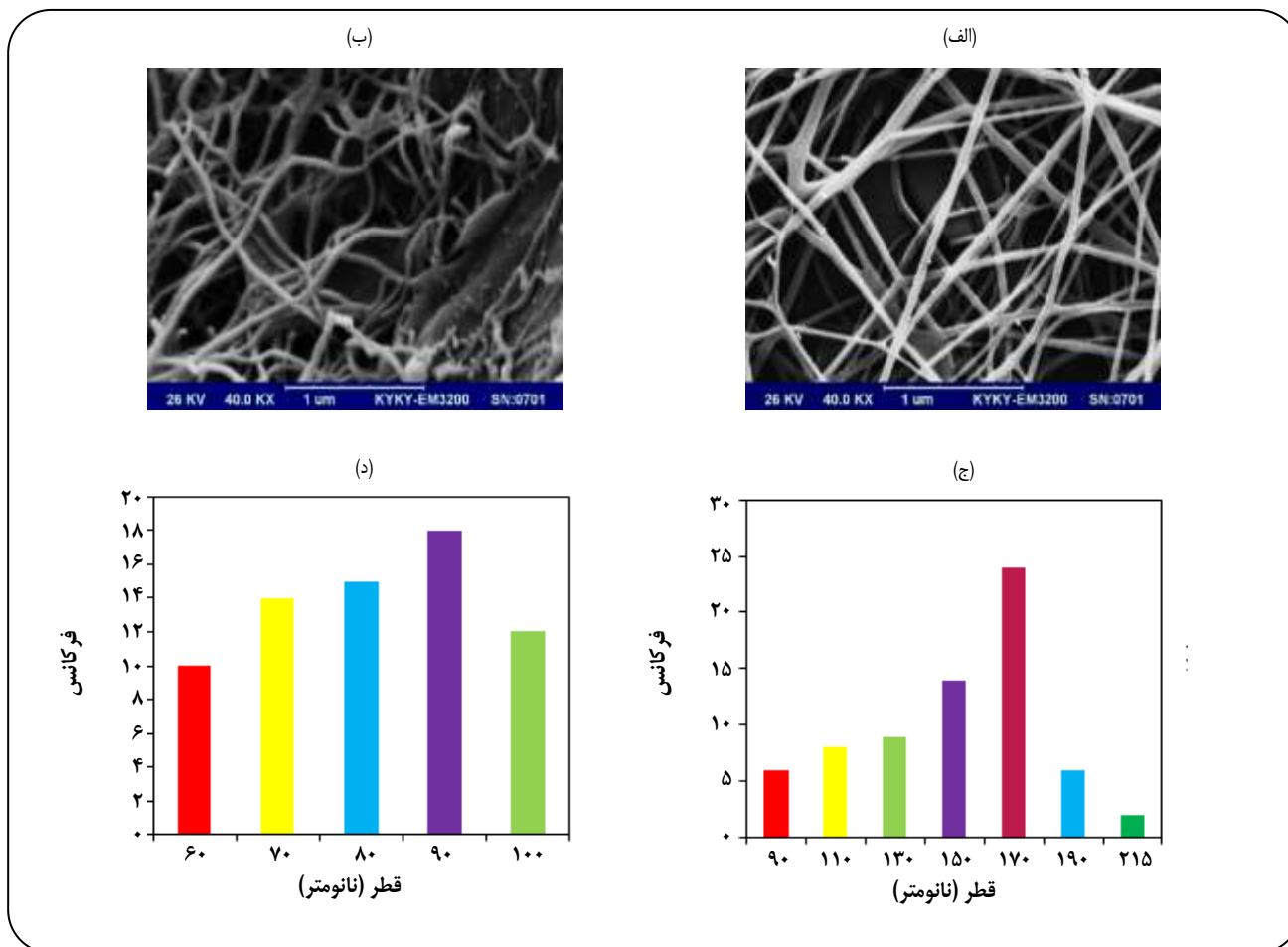
به منظور تهیه محلول پلیمری مناسب، ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر گرما داده تا دمای آن به حدود 80°C برسد. سپس، ۲ گرم PVA به مدت ۳ ساعت در آن حل شد. هنگامی که دمای محلول پلیمری به دمای محیط رسید، مقدار ۹۰ میلی‌گرم $\text{TX}-100$ به محلول پلیمری بالا (با جرمی در حدود $23/72$ گرم) افزوده شد.

(۱) Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

(۲) Bead

جدول ۱- پارامترهای به کار رفته در فرایند الکتروریسی.

غلظت محلول پلیمری	موقعیت روبش	قطر روزنه سرنگ	ولتاژ	سرعت حرکت جمع کننده	فاصله نازل تا جمع کننده	نرخ تغذیه
۷٫۵ درصد وزنی	۱۰۰-۲۲۰ سانتیمتر	۲۱ گیج	۱۹ کیلوولت	۵۰۰ دور در دقیقه	۱۳ سانتیمتر	۱ میلی لیتر بر ساعت

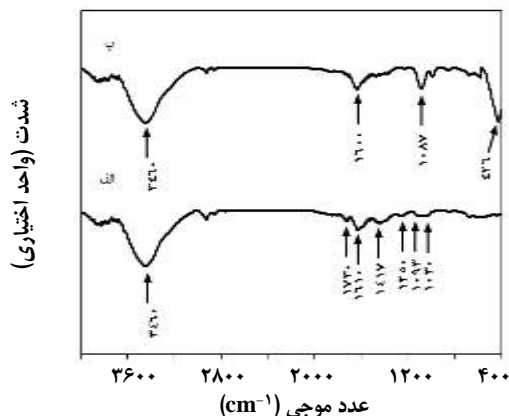
شکل ۱- تصویرهای SEM از نانوالیاف: (الف) PVA/Ni(OAc)₂ و (ب) NiO و نمودارهای توزیع فراوانی نانوالیاف (ج) PVA/Ni(OAc)₂ و (د) NiO.

کاهش یافته و نانوالیاف نیکل اکسید به دست آمدند. این کاهش در قطر الیاف به حذف PVA و تجزیه‌ی پیش‌ماده‌های به کار رفته نسبت داده می‌شود [۱۹]. شکل (ب)، نشان می‌دهد که نانو ساختارهای یک بُعدی پیوسته توانستند بعد از تیمار گرمایی به خوبی ساختار لیف مانند خود را حفظ کنند.

برای بررسی آماری قطر الیاف، نمودار توزیع فراوانی^(۱) الیاف مورد نظر، پیش و پس از تکلیس به ترتیب در بخش (ج) و (د)

و در بخش (ب) همان الیاف بعد از تکلیس در دمای ۶۰۰ °C، نشان داده شده است. با نگاهی دقیق‌تر به شکل مشخص می‌شود که الیاف ریسیده شده پیش از تکلیس دارای سطح‌های صاف و پیوسته بوده و قطر الیاف به تقریب یکسان است. همچنین، ندیدن دانه در الیاف و منظم بودن آنها، اثباتی بر مناسب بودن شرایط الکتروریسی می‌باشد. نانوالیاف پس از تهیه در درون کوره الکتریکی قرار داده شدند. در اثر تیمار گرمایی، قطر الیاف به طرز جالبی

(۱) Frequency distribution

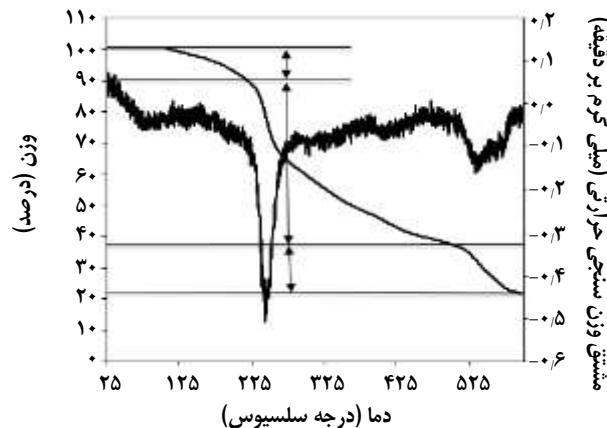


شکل ۳- طیف FT-IR از نانوالیاف: الف) $\text{Ni(OAc)}_2/\text{PVA}$ و ب) NiO .

در دمای 525°C تا 585°C به تخریب زنجیره اصلی پلیمر نسبت داده می‌شود [۲۱، ۲۰]. پس از 585°C ، به تقریب هیچ تغییری در وزن نمونه دیده نمی‌شود. بنابراین، دمای 600°C برای تکلیس نانوالیاف انتخاب شد.

مطالعه‌های FT-IR

برای اطمینان از تشکیل اکسید فلزی پس از تکلیس، از طیف‌بینی FT-IR استفاده شد. شکل ۳-الف، طیف FT-IR از نانوالیاف $\text{PVA}/\text{Ni(OAc)}_2$ را نشان می‌دهد. در این طیف، پیک‌های جذبی مشخصه COO^- در 1610 و 1417 cm^{-1} و پیک‌های مربوط به پیوندهای C-C در 1250 cm^{-1} دیده می‌شوند. پیک‌های قرار گرفته در 3460 ، 1730 ، 1093 و 1030 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی^(۵)، پیچشی^(۶) و جنبانه‌ای^(۷) آب نسبت داده می‌شود [۲۲]. شکل ۳-ب، طیف FT-IR نانوالیاف NiO را پس از تهیه در دمای 600°C نشان می‌دهد. در این دما، بیش‌تر مواد آلی موجود در PVA و گروه‌های استات موجود در نمک فلزی تخریب می‌شوند و تنها پیک‌های جذبی مشخصه فلز - اکسیژن باقی می‌مانند. همان‌گونه که در شکل ۳-ب نشان داده شده است، پیک موجود در حدود 426 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی اکسیژن - فلز در نیکل اکسید می‌باشد. شایان ذکر است که پیک‌های مربوط به گازهای جذب شده مانند دی اکسیژن (1087 cm^{-1}) و کربن دی اکسید (1600 cm^{-1}) نیز در طیف دیده می‌شود.



شکل ۲- گرماتگار مربوط به نانوالیاف $\text{PVA}/\text{Ni(OAc)}_2$.

نشان داده شده است. برای رسم نمودار توزیع فراوانی، از قسمت‌های گوناگون در نمونه، 70 لیف به طور اتفاقی انتخاب شد و قطرشان با استفاده از نرم‌افزار دی جی مایزر^(۱) اندازه‌گیری شد. همان‌گونه که در بخش (ج) نشان داده شده است، الیاف پیش از تکلیس دارای پراکنندگی زیادتری در قطر بوده و قطر الیاف در بازه‌ی $215-90\text{ nm}$ است. همچنین، بیش‌ترین تعداد الیاف دارای قطر 170 nm بودند. پس از تکلیس، الیافی یکنواخت‌تر بودند. پس از تکلیس، الیافی یکنواخت‌تر و دارای قطرهایی در بازه‌ی بین $100-60\text{ nm}$ به دست آمدند و قطر بیش‌ترین تعداد الیاف تقریباً به 90 nm کاهش پیدا کرد (د).

مطالعه‌ی تجزیه وزن‌سنجی گرمایی^(۲)

گرماتگار^(۳) TGA از نانوالیاف $\text{PVA}/\text{Ni(OAc)}_2$ در دماهای بین دمای اتاق و 600°C مورد مطالعه قرار گرفت تا حداقل دمای مورد نیاز برای تکلیس به دست آید. همان‌گونه که در شکل ۲ نشان داده شده است، کاهش وزن 10 درصدی در دمای کم‌تر از 230°C را می‌توان به از بین رفتن حلال و آب جذب شده بر روی سطح نسبت داد که وجود پیک کوچک در نمودار مشتق وزن‌سنجی گرمایی^(۴) در این دما تأیید کننده این موضوع است. همچنین، کاهش وزن 55% در بازه‌ی دمایی 230°C تا 520°C را می‌توان به از دست دادن آب بلوری و گروه‌های استات همراه با تجزیه پلیمر به وسیله آب‌زدایی از زنجیره‌های جانبی پلیمر نسبت داد. وجود پیک

(۱) Digimizer

(۲) Thermal Gravimetric Analysis (TGA)

(۳) Thermogram

(۴) Differential Thermal Gravimetric (DTG)

(۵) Stretching

(۶) Twisting

(۷) Wagging

NiO برابر ۴/۲ به دست آمد که به مقادیرهای گزارش شده توسط آراویندان^(۳) و همکاران تطابق دارد [۲۵]. برای محاسبه‌ی قطر متوسط بلورها نیز می‌توان از رابطه‌ی دبی - شیرر^(۴) استفاده کرد:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

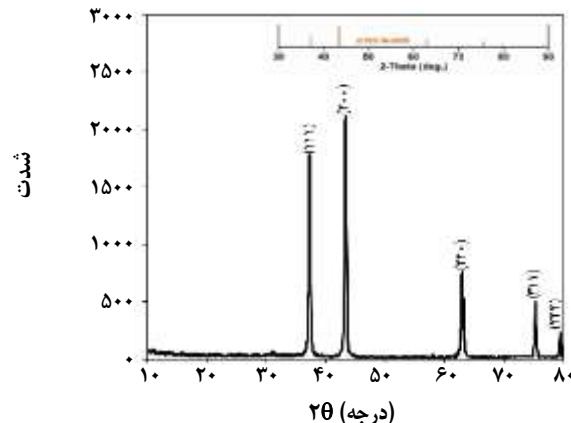
که در آن d نشان دهنده اندازه بلور، k ضریب شکل بلور $(0,1)$ ، β پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM) و λ طول موج پرتو ایکس تابش $k\alpha$ مس است [۲۶]. با استفاده از بلندترین پیک موجود در طیف و با استفاده از معادله‌ی دبی - شیرر، اندازه بلور ۶۰ nm به دست آمد. همان‌گونه که می‌دانیم اندازه ذره‌های به دست آمده از این روش، همیشه کم‌تر از مقادیرهای به دست آمده از تصویرهای SEM است، زیرا رابطه‌ی دبی - شیرر تنها توانایی تخمین اندازه ذره‌ها را از پیک شاخص دارد. این در حالی است که پیک شاخص، ذره‌ها با اندازه‌های کوچک‌تر و بزرگ‌تر را در بر نمی‌گیرد.

مطالعه تخلخل سنجی

شکل ۵، هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن را برای NiO NFs نشان می‌دهد. همان‌گونه که در این شکل مشخص است، این مواد هم‌دمای نوع III را به نمایش گذاشتند که نشان دهنده هم‌دمای نوعی در اکسیدهای فلزی است. میانگین قطر حفره‌های موجود در نمونه ۴/۹ نانومتر بوده و مساحت سطح ویژه NiO NFs $4.2 \text{ m}^2/\text{g}$ به دست آمد. شایان ذکر است که اکسیدهای فلزی بر خلاف زئولیت‌ها، به طور عمده مساحت سطح ویژه بالایی ندارند. همچنین، نمودار بارت - جوینر - هالندا^(۵) به دست آمده برای NFs NiO (شکل ۵ - پیوست)، بیانگر توزیع اندازه‌ی حفره‌های باریک می‌باشد. همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود، شعاع واقعی تخلخل یا r_p در ۱/۷ نانومتر ظاهر شده است.

بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکتروود اصلاح شده

ترکیب‌های نیکل به علت ویژگی‌های خوب اکسایشی سطح، عملکرد قابل پذیرشی را به عنوان الکتروکاتالیست ارائه می‌دهند.



شکل ۴- الگوی XRD از نانوالیاف NiO (تصویر ضمیمه: الگوی پودر NiO ارایه شده توسط JCPDS).

در ضمن پیک موجود در 3460 cm^{-1} نیز مربوط به رطوبت جذب شده توسط ماده یا رطوبت موجود در قرص پتاسیم برمید است.

بررسی XRD

برای نمایش اطلاعات ساختاری و بررسی ساختار بلوری نانوالیاف تکلیس شده از XRD استفاده شد. الگوی XRD از نانوالیاف پودری و سیاه رنگ NiO در شکل ۴ و الگوی پودر NiO ارایه شده توسط کمیته مشترک استانداردهای پراش پودری^(۱) در تصویر پیوست نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل ۴ نمایش داده شده است، پیک‌های اصلی در 2θ های (111) 37.33° ، (200) 43.33° ، (220) 62.98° و (311) 77.3° و (222) 79.4° به طور کامل بر ساختار مکعبی در NiO مطابقت دارد [۲۳]. همچنین، اندازه بلور و پارامترهای شبکه را نیز می‌توان از داده‌های XRD استخراج کرد. پارامترهای شبکه برای NiO با استفاده از فاصله- d ^(۲) برای صفحه‌های (200) در آن که توسط نرم‌افزار xpert به دست آمد و با استفاده از معادله (۱) که مربوط به سامانه مکعبی می‌باشد، محاسبه می‌شود:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (1)$$

که در آن h ، k و l نشان دهنده‌ی اندیس‌های میلر و a پارامتر شبکه سامانه مکعبی هستند [۲۴]. مقدار a محاسبه شده برای

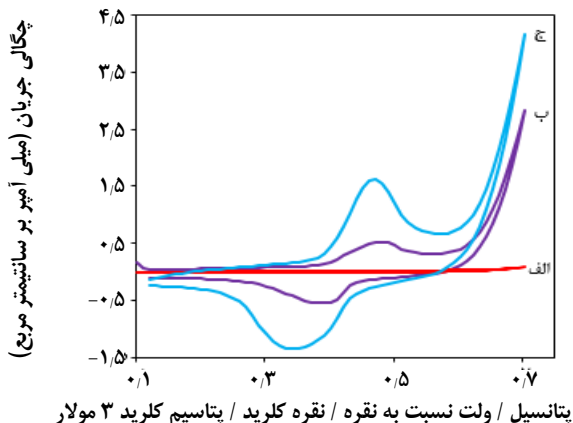
(۱) Joint Committee Diffraction Standards (JCPDS)

(۲) d-spacing

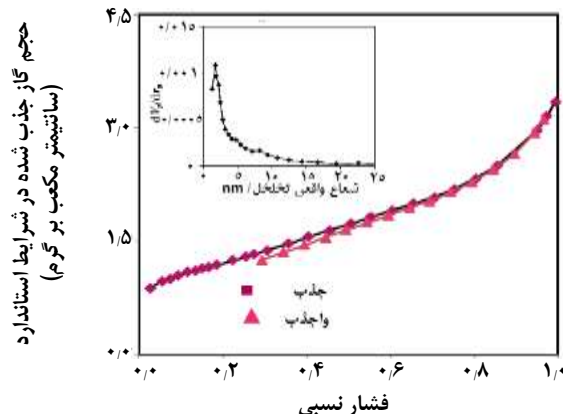
(۳) Aravindan

(۴) Debye-Scherrer

(۵) Barrett-Joyner-Halenda (BJH)



شکل ۶ - ولتاموگرام‌های چرخه‌ای از (الف) CPE اصلاح نشده، (ب) NiO/CPE و (ج) NiO NFs/CPE در محلول ۰٫۲ M سدیم هیدروکسید در $v = 20 \text{ mV/s}$.



شکل ۵ - نمودار هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن برای NiO NFs (ضمیمه: نمودار BJH برای نانوالیاف مربوطه).

مطالعه EIS

به کمک فن EIS می‌توان سرعت انتقال بار و یون در سطح مشترک الکتروکاتالیست را بررسی کرد. به طور معمول داده‌های مربوط به EIS در نموداری به نام نمودار نایکوئیست^(۱) ارائه می‌شود. دامنه فرکانس در نمودار نایکوئیست به دو بخش تقسیم‌بندی می‌شود. یک بخش در فرکانس‌های بالا قرار دارد و بر ناحیه نیم دایره‌ای شکل نمودار منطبق است و دیگری در فرکانس‌های پایین قرار گرفته و بر شیب خط راست انطباق دارد [۲۸]. در طیف امپدانس قطر قسمت نیم دایره برابر با مقاومت انتقال بار^(۲) می‌باشد. NiO NFs/CPE و NiO/CPE در گستره فرکانسی ۰٫۰۱ Hz تا ۲۰ kHz، در پتانسیل مدار باز و با اعمال موج سینوسی ۱۰ mV، در یک سامانه سه الکترودی مورد مطالعه قرار گرفتند همان‌گونه که در شکل ۷ دیده می‌شود، قطر نیم دایره برای CPE بسیار بزرگ‌تر از NiO NFs/CPE است. در واقع می‌توان گفت نمودار NiO NFs/CPE تقریباً به صورت خط راست بوده و مقاومت انتقال بار آن بسیار ناچیز است. در ادامه، با مقایسه طیف امپدانس NiO/CPE با NiO NFs/CPE دیده شد که مقاومت انتقال بار در الکتروکاتالیست NiO با نانوالیاف، از الکتروکاتالیست دیگر کم‌تر است.

مقایسه فعالیت الکتروکاتالیز NiO NFs/CPE برای اکسایش برخی

از الکل‌های مهم در پیل‌های سوختی الکل مستقیم

فعالیت الکتروکاتالیزی NiO NFs/CPE برای اکسایش متانول، اتانول و EG به‌وسیله ولتامتری چرخه‌ای در محلول

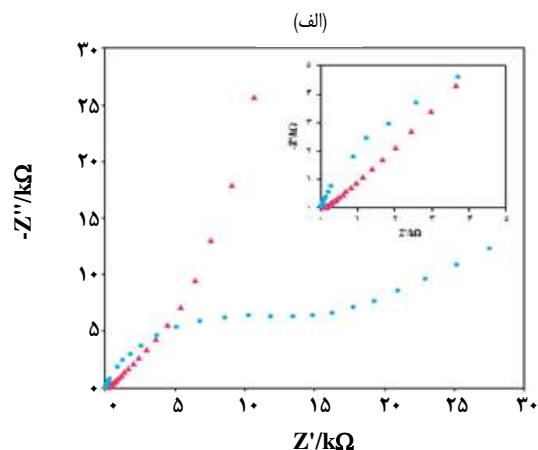
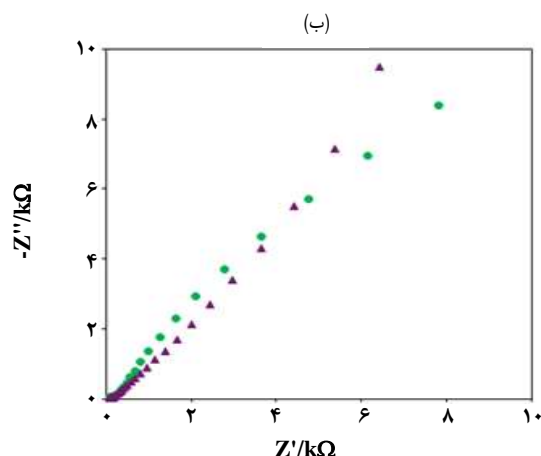
فعال‌سازی سطح مواد بر پایه نیکل، گامی مهم برای تولید گونه NiOOH در سطح و نمایش فعالیت الکتروکاتالیستی است. فعال‌سازی سطح نانوالیاف بوسیله ۴۰۰ روبش متوالی پتانسیلی در محلول سدیم هیدروکسید ۰٫۲ مولار، در سرعت روبش پتانسیل ۵۰ میلی ولت بر ثانیه و در دامنه پتانسیل ۰٫۷-۰٫۱ ولت صورت گرفت. به منظور دیدن تأثیر فرایند الکتروروسی، محلول پلیمری واجد نمک نیکل استات بدون انجام فرایند الکتروروسی در درون کوره قرار گرفت. سپس، پودر به دست آمده وارد پیکره CPE شده و چرخه زنی پیوسته پتانسیلی تا رسیدن به یک حالت پایدار و ثابت صورت پذیرفت. به منظور مقایسه رفتار الکتروشیمیایی NiO/CPE و NiO NFs/CPE، ولتاموگرام‌های چرخه‌ای در محلول سدیم هیدروکسید ۰٫۲ مولار نشان داده شد (شکل ۶). دماغه‌های آندی و کاتدی مربوط به زوج Ni(II)/Ni(III) در ولتاموگرام‌های چرخه‌ای ظاهر می‌شود که به واکنش ردوکس زیر نسبت داده می‌شوند [۲۷]:



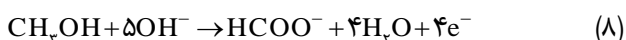
مقدار چگالی جریان دماغه‌های آندی برای NiO/CPE و NiO NFs/CPE به ترتیب ۰٫۵۲ و ۱٫۴۳ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع به‌دست آمده است که نشان می‌دهد تشکیل نانوالیاف باعث افزایش سطح مؤثر الکتروکاتالیست و افزایش چگالی جریان شده است.

(۱) Nyquist plot

(۲) Charge transfer resistance (R_{ct})



شکل ۷ - (الف) نمودارهای نایکوئیست مربوط به CPE (●) و NiO NFs/CPE (▲) و (ب): NiO NFs/CPE (▲) و NiO/CPE (●) در محلول ۰/۱ M KCl دارای ۱/۰ mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (تصویر ضمیمه در الف: بزرگنمایی نمودارهای نایکوئیست مورد نظر).



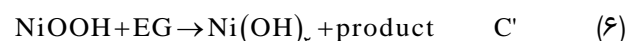
همچنین، تأثیر فن الکتروروسی و تشکیل نانوالیاف بر اکسایش EG در شکل ۸ - ب نشان داده شده است. چگالی جریان دماغه آندی برای اکسایش EG در NiO NFs/CPE برابر $8/2 \text{ mA/cm}^2$ بوده در حالی که این مقدار برای NiO/CPE برابر $5/2 \text{ mA/cm}^2$ به دست آمده است. علت این افزایش در فعالیت الکتروکاتالیستی، افزایش مساحت سطحی است که از تشکیل نانوالیاف ناشی می‌شود. در شکل ۸ - ج، اثر الکتروکاتالیستی الکتروکاتالیست اصلاح شده بر روی متانول، اتانول و EG در یک غلظت مساوی از الکل‌ها با هم مقایسه شده است. در بین این سه الکل، الکتروکاتالیست اصلاح شده برای اکسایش EG، چگالی جریان بالاتری را به نمایش می‌گذارد که می‌توان دلیل این امر را به وجود دو گروه OH در EG و تولید اگزالات با یک واکنش ۸ الکترونی نسبت داد. همچنین، چگالی جریان کاتالیزی بالاتر برای متانول نسبت به اتانول می‌تواند به اندازه کوچک‌تر متانول و نبود پیوند C-C و در نتیجه آلوکی کم‌تر سطح الکتروکاتالیست نسبت داده شود.

بررسی پایداری دراز مدت و فعالیت الکتروکاتالیزور NiO NFs/CPE

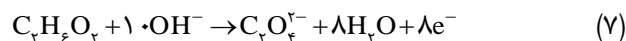
یکی از مهم‌ترین مطالعه‌ها که در واقع به جنبه عملی الکتروکاتالیست ساخته شده توجه می‌کند، بررسی پایداری دراز مدت و فعالیت کاتالیستی آن در اکسایش الکل‌ها است. به منظور بررسی پایداری

۰/۲ مولار سدیم هیدروکسید مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که در شکل ۸-الف-a و b مشخص است، فعالیت الکتروکاتالیستی برای الکترواکسایش EG نشان نمی‌دهد. بنابراین برای رسیدن به نتیجه‌های بهتر به وسیله NiO NFs اصلاح می‌شود. NiO NFs/CPE فعالیت الکتروکاتالیزوری خوبی را برای اکسایش EG به نمایش گذاشت. با مقایسه c و d در شکل ۸-الف، افزایش زیاد در چگالی جریان دماغه آندی و به دنبال آن کاهش در چگالی جریان دماغه کاتدی در روبش برگشت پتانسیل مؤید خاصیت الکتروکاتالیستی است.

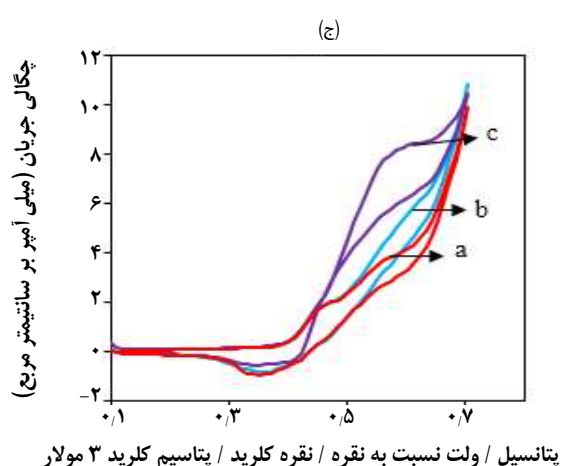
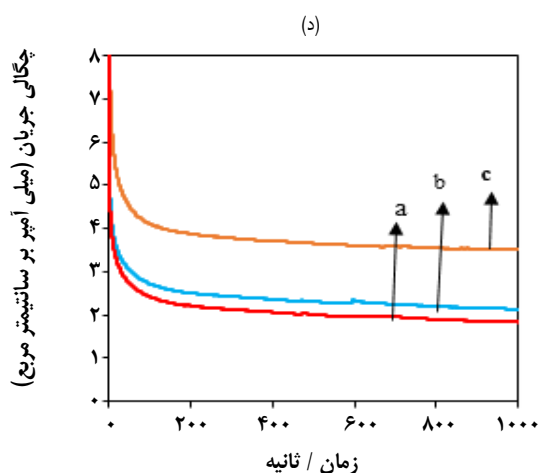
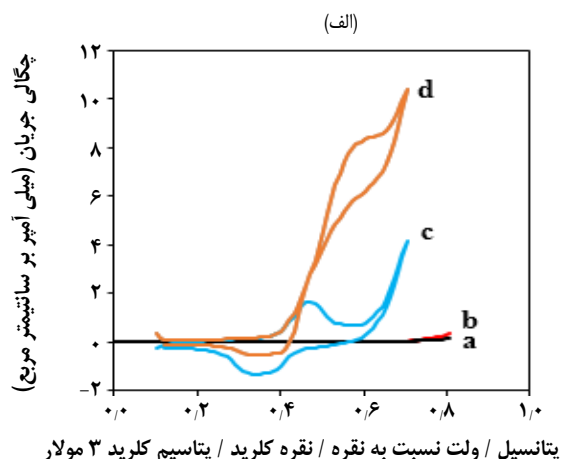
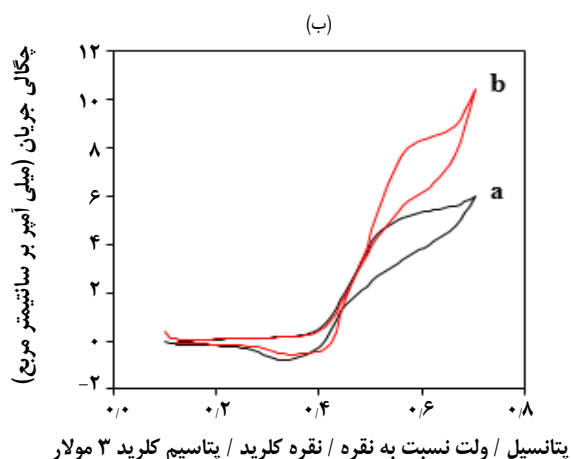
مکانیسم اکسایش الکل‌ها در سطح الکتروکاتالیست اصلاح شده نیکلی به صورت زیر است [۲۹]:



اکسی نیکل هیدروکسید در محیط قلیایی اکسایش EG را با یک واکنش ۸ الکترونی (۷) کاتالیز می‌کند و یون اکسالات ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) را به عنوان فرآورده نهایی تولید می‌کند:



همچنین، کاتالیست‌های بر پایه نیکل مانند اکسیدها و هیدروکسیدهای نیکل در محیط بازی می‌توانند اکسایش متانول و اتانول را از طریق یک فرایند ۴ الکترونی کاتالیز کرده و به ترتیب یون‌های فرمات (واکنش ۸) و استات (واکنش ۹) را تولید کنند [۳۰]:



شکل ۸ - (الف) پاسخ های الکتروشیمیایی CPE در غیاب (a) و در حضور 31.0 mM EG (b)، ولتاموگرام های چرخه ای NiO NFs/CPE در غیاب (c) و در حضور 31.0 mM EG (d). (ب) ولتاموگرام های چرخه ای NiO/CPE (a) و NiO NFs/CPE (b) در حضور 31.0 mM EG. (ج) ولتاموگرام های چرخه ای NiO NFs/CPE در 0.2 M NaOH با $v=20 \text{ mV/s}$ در حضور 31.0 mM از (a) اتانول، (b) متانول و (c) EG. (د) کروئوامپروگرام های NiO NFs/CPE در محلول 0.2 M NaOH حاوی 31.0 mM از (a) اتانول، (b) متانول و (c) EG در پتانسیل اعمالی 0.6 V نسبت به الکتروود شاهد.

نتیجه گیری

در این کار، نانوالیاف PVA/Ni(OAc)_2 به روش الکترورسی تهیه شدند. تصویرهای SEM، تشکیل نانوالیاف یکنواخت و منظم با قطرهایی در ابعاد نانومتری را تأیید کرد. نانوالیاف در کوره الکتریکی تکلیس شدند تا گروه های استات و گروه های عاملی پلیمری به عنوان قالب برای ساخت نانوالیاف، از بین روند. با استفاده از تصویرهای SEM مشخص شد که ساختار رشته ای لیاف پس از تکلیس حفظ شده و قطر نانوالیاف به علت حذف آب و گروه های پلیمری و استات به $60-100 \text{ nm}$ کاهش می یابد.

NiO NFs/CPE، کروئوامپروگرام های در محلول 0.2 M مولار سود در حضور غلظت های یکسان از EG، متانول و اتانول (شکل ۸-د). کاهش سریع در چگالی جریان اولیه را می توان به تولید گونه های حدواسط تولید شده در طی فرایند اکسایش الکل نسبت داد. نتیجه ها نشان داد که این الکتروود اصلاح شده در حضور EG چگالی جریان بیشتری نسبت به دو الکل دیگر به نمایش می گذارد که نتیجه های ولتامتری چرخه ای نیز این امر را تأیید می کند.

از خود به نمایش گذاشته و چگالی جریان بیش‌تری برای EG نسبت به دو الکل دیگر به‌دست آمد. سرانجام، پایداری و فعالیت الکتروکاتالیستی NiO NFs/CPE برای اکسایش EG، متانول و اتانول به روش کروئومپرومتری مورد بررسی قرار گرفت به طوری که الکتروکاتالیست مورد نظر پایداری بسیار خوبی را در اکسایش الکل‌ها در مدت زمان به نسبت طولانی ارائه داد.

با مقایسه طیف‌های IR از نانوالیاف پیش و پس از تکلیس، مشخص شد که پیک‌های شاخص مربوط به پلیمر در اثر گرما از بین رفته و پیک شاخص در ناحیه 426 cm^{-1} بر تشکیل اکسید فلزی دلالت می‌کند. الگوی XRD نشان داد که ساختار بلوری الیاف به صورت مکعبی است. عملکرد الکتروکاتالیزی NiO NFs/CPE با افزودن غلظت برابر از EG، متانول و اتانول به محلول الکترولیت بررسی شد. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که الکتروکاتالیست NFs/CPE توانایی خوبی برای الکتروکاتالیز اکسایش هر سه الکل

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۸/۲۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۱/۱۸

مراجع

- [1] Qiang X., Li H., Zhang Y., Wang Z., Ba Z., *Synthesis and Toughening Effect of SiC Nanowires Wrapped by Carbon Nanosheet on C/C Composites*, *J. Alloys Comp.*, **676**: 245-250 (2016).
- [2] Saber O., *New Trend for Synthesizing of Magnetic Nanorods with Titanomaghemite Structure*, *J. Mag. Mag. Mater.*, **410**: 10-17 (2016).
- [۳] مرادی پور، پوران؛ دبیریان، فرزاد؛ رجبی، لاله، "ساخت نانوالیاف مرکب و پیوسته‌سرامیکی با روش الکتروریسی"، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی*، (۲): ۳۶: ۳۵ تا ۴۴، ۱۳۹۶.
- [4] Golikand A.N., Shahrokhian S., Asgari M., Maragheh M.G., Irannejad L., Khanchi A., *Electrocatalytic Oxidation of Methanol on a Nickel Electrode Modified by Nickel Dimethylglyoxime Complex in Alkaline Medium*, *J. Power Sour.*, **144**(1): 21-27 (2005).
- [5] Ojani R., Raouf J.B., Hosseini S.R., *Electrocatalytic Oxidation of Methanol on Carbon Paste Electrode Modified by Nickel Ions Dispersed into Poly (1,5-diaminonaphthalene) Film*, *Electrochim. Acta*, **53**(5): 2402-2407 (2008).
- [6] Qi Z., Geng H., Wang X., Zhao C., Ji H., Zhang C., Zhang Z., *Novel Nanocrystalline PdNi Alloy Catalyst for Methanol and Ethanol Electro-oxidation in Alkaline Media*, *J. Power Sour.*, **196**(14): 5823-5828 (2011).
- [7] Basu S.(Ed.), *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*, Springer, New York (2007).
- [8] Sieben J.M., Duarte M.M.E., *Methanol, Ethanol and Ethylene Glycol Electro-Oxidation at Pt and Pt-Ru Catalysts Electrodeposited over Oxidized Carbon Nanotubes*, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**(13): 9941-9947 (2012).
- [9] Mondal A.K., Liu H., Li Z.F., Wang, G., *Multiwall Carbon Nanotube-Nickel Cobalt Oxide Hybrid Structure as High Performance Electrodes for Supercapacitors and Lithium Ion Batteries*, *Electrochim. Acta*, **190**: 346-353 (2016).
- [10] Golikand A.N., Asgari M., Maragheh M.G., Shahrokhian S., *Methanol Electrooxidation on a Nickel Electrode Modified by Nickel-Dimethylglyoxime Complex Formed by Electrochemical Synthesis*, *J. Electroanal. Chem.*, **588**(1): 155-160 (2006).

- [11] Cataldi T.R., Guerrieri A., Casella I.G., Desimoni E., [Study of a Cobalt-Based Surface Modified Glassy Carbon Electrode: Electrocatalytic Oxidation of Sugars and Alditols](#), *Electroanal.*, **7**(4): 305-311 (1995).
- [12] El-Shafei A.A., [Electrocatalytic Oxidation of Methanol at a Nickel Hydroxide/glassy Carbon Modified Electrode in Alkaline Medium](#), *J. Electroanal. Chem.*, **471**(2): 89-95 (1999).
- [13] Huang Z., Zhang Y., Kotaki M., Ramakrishna S., [A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites](#), *Comp. Sci. Technol.*, **63**(15): 2223-2253 (2003).
- [14] Liao Y.Y., Chou T.C., [An Amperometric Alcohol Sensor by Using Electroless Nickel as Working Electrode](#), *Electroanal.*, **12**(1): 55-59 (2000).
- [15] Basri S., Kamarudin S.K., Daud W.R.W., Yaakub Z., [Nanocatalyst for Direct Methanol Fuel Cell \(DMFC\)](#), *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**(15): 7957-7970 (2010).
- [16] Hosseini S.R., Kamali-Rousta M., [Preparation of Electro-Spun CuO Nanoparticle and Its Application for Hydrazine Hydrate Electro-Oxidation](#), *Electrochim. Acta*, **189**: 45-53 (2016).
- [17] Hosseini S.R., Ghasemi S., Kamali-Rousta M., [Preparation of CuO/NiO Composite Nanofibers by Electrospinning and Their Application for Electro-Catalytic Oxidation of Hydrazine](#), *J. Power Sour.*, **343**: 467-476 (2017).
- [18] Hosseini S.R., Ghasemi S., Kamali-Rousta M., Nabavi S.R., [Preparation of NiO Nanofibers by Electrospinning and Their Application for Electro-Catalytic Oxidation of Ethylene Glycol](#), *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**(2): 906-913 (2017).
- [19] Wee G., Soh H.Z., Cheah Y.L., Mhaisalkar S.G., Srinivasan M., [Synthesis and Electrochemical Properties of Electrospun V₂O₅ Nanofibers as Supercapacitor Electrodes](#), *J. Mater. Chem.*, **20**(32): 6720-6725 (2010).
- [20] Newkirk A.E., [Thermogravimetric Measurements](#), *Anal. Chem.*, **32**(12): 1558-1563 (1960).
- [21] Shao C., Yang X., Guan H., Liu Y., Gong J., [Electrospun Nanofibers of NiO/ZnO Composite](#), *Inorg. Chem. Commun.*, **7**(5): 625-627 (2004).
- [22] Barakat N.A., Khil M.S., Sheikh F.A., Kim H.Y., [Synthesis and Optical Properties of Two Cobalt Oxides \(CoO and Co₃O₄\) Nanofibers Produced by Electrospinning Process](#), *The J. Phys. Chem. C*, **112**(32): 12225-12233 (2008).
- [23] Vijayakumar S., Nagamuthu S., Muralidharan G., [Supercapacitor Studies on NiO Nanoflakes Synthesized Through a Microwave Route](#), *ACS Appl. Mater. Inter.*, **5**(6): 2188-2196 (2013).
- [24] Smart L.E., Moore E.A., "Solid State Chemistry: An Introduction, Fourth Edition", CRC Press, UK (2012).
- [25] Aravindan V., Kumar P.S., Sundaramurthy J., Ling W.C., Ramakrishna S., Madhavi S., [Electrospun NiO Nanofibers as High Performance Anode Material for Li-ion Batteries](#), *J. Power Sour.*, **227**: 284-290 (2013).

- [26] Ferreira C.S., Passos R.R., Pocrifka L.A., [Synthesis and Properties of Ternary Mixture of Nickel/Cobalt/Tin Oxides for Supercapacitors](#), *J. Power Sour.*, **271**: 104-107 (2014).
- [27] Fleischmann M., Korinek K., Pletcher D., [The Oxidation of Organic Compounds at a Nickel Anode in Alkaline Solution](#), *J. Electroanal. Chem. Inter. Electrochem.*, **31**(1): 39-49 (1971).
- [28] Duraisamy N., Numan A., Fatin S.O., Ramesh K., Ramesh S., [Facile Sonochemical Synthesis of Nanostructured NiO with Different Particle Sizes and Its Electrochemical Properties for Supercapacitor Application](#), *J. Coll. Inter. Sci.*, **471**: 136-144 (2016).
- [29] Ojani R., Raoof J.B., Fathi S., [Poly \(o-aminophenol\) Film Prepared in the Presence of Sodium Dodecyl Sulfate: Application for Nickel Ion Dispersion and the Electrocatalytic Oxidation of Methanol and Ethylene Glycol](#), *Electrochim. Acta*, **54**(8): 2190-2196 (2009).
- [30] Cardoso W.S., Dias V.L., Costa W.M., de Araujo Rodrigues I., Marques E.P., Sousa A.G., Zhang J., [Nickel-Dimethylglyoxime Complex Modified Graphite and Carbon Paste Electrodes: Preparation and Catalytic Activity Towards Methanol/Ethanol Oxidation](#), *J. Appl. Electrochem.*, **39**(1): 55-64 (2009).