

# تهیه نانوالیاف کبالت اکسید به روش الکتروریسی و به کارگیری آن‌ها برای الکتروکاتالیز اکسایش اتیلن گلیکول

سید رضا حسینی زوار محله<sup>+</sup>، شهرام قاسمی میر، شیوا پورصادق لیمویی

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

**چکیده:** در این کار، نانوالیاف کبالت استات/پلی وینیل الکل ( $(Co(OAc)_2/PVA)$ ) به روش الکتروریسی تهیه شدند. در ادامه، با تیمار دمایی مناسب، نانوالیاف کبالت اکسید ( $Co_xO_y NFs$ ) به دست آمدند. ریخت‌شناسی سطح و قطر نانوالیاف تهیه شده به وسیله میکروسکوپ الکترون رومیزی ( $SEM$ ) مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های  $SEM$  نشان داد که الیاف طولی با قطر متوسط در حدود  $50\text{ nm}$  برای  $Co_xO_y NFs$  به دست آمدند. با استفاده از تجزیه وزن‌سنجی گرمایی ( $TGA$ )، دمای مناسب برای تکلیس در حدود  $600^\circ\text{C}$  به دست آمد. طیف‌بینی زیرقرمز تبدیل فوریه ( $FT-IR$ ) نشان داد که همه اجزای آلی نانوالیاف الکتروریسی شده پس از تکلیس، خارج شدند. برای بررسی ساختار بلوری نانوالیاف اکسید فلزی از پراش پرتو ایکس ( $XRD$ ) استفاده شد. فاز بلوری  $Co_xO_y NFs$ ، مکعبی تعیین شد. با استفاده از هم‌دماهای جذب - واجذب نیتروژن، مساحت سطح نانوالیاف  $4.4\text{ m}^2/\text{g}$  به دست آمد. رفتار الکتروشیمیایی الکتروکاتالیز اکسایش اتیلن گلیکول (EG) در محیط قلیایی مورد مطالعه قرار گرفت. فعالیت الکتروکاتالستی الکتروکاتالیز شده نسبت به اکسایش اتیلن گلیکول (EG) در محیط قلیایی مورد مطالعه قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که  $Co_xO_y NFs/CPE$  قابلیت الکتروکاتالیز اکسایش EG را دارد.

**واژگان کلیدی:** الکتروریسی؛ نانوالیاف؛ اکسایش الکتروکاتالیزی؛ کبالت اکسید؛ اتیلن گلیکول.

**Keywords:** Electrospinning; Nanofibers; Electrocatalytic oxidation; Cobalt oxide; Ethylene glycol.

## مقدمه

این انرژی هستند، ولی این منابع محدود بوده و تولید دوباره آن‌ها میلیون‌ها سال طول می‌کشد. از سوی دیگر، آلودگی محیط زیست، نگرانی جهانی دیگری است که در پی رشد سریع صنعتی شدن، شهرنشینی و پیشرفت کشاورزی مدرن با آن رو به رو هستیم. با توجه به نگرانی‌های گفته شده، توجه جهانیان باید هر چه سریع‌تر به سوی ایجاد فناوری‌ها و دستگاه‌های ذخیره کننده، تولیدکننده و مبدل انرژی تمیز متمرکز شود [۱].

انرژی و محیط زیست در رأس مشکل‌های جهانی قرار دارند که جامعه‌ها در قرن ۲۱ میلادی با آن مواجه هستند. بر اساس چشم‌انداز انرژی جهان در سال ۲۰۱۱ میلادی که به وسیله‌ی آژانس بین‌المللی انرژی منتشر شد، نیاز به انرژی در جهان بین سال‌های ۲۰۰۹ و ۲۰۳۵ میلادی رشد چشمگیر ۴۰ درصدی را خواهد داشت. سوخت‌های فسیلی یعنی ذغال سنگ، گاز طبیعی و نفت خام اصلی‌ترین منابع‌های تأمین‌کننده‌ی

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

\* عهده دار مکاتبات

انجام می‌شود. هنگامی که شدت میدان الکتریکی افزایش می‌یابد، سطح نیم‌کره‌ای سیال در نوک لوله‌ی موین کشیده شده تا شکلی به نام مخروط تیلور<sup>۴</sup> شکل گیرد. هنگامی که میدان الکتریکی اعمالی به یک مقدار بحرانی برسد، نیروهای الکتریکی دافعه‌ای بر کشش سطحی قطره غلبه می‌کند. یک جت باردار از انتهای مخروط تیلور رها شده و الیاف ریسیده می‌شوند و در اثر حرکات مارپیچی تا رسیدن به سطح جمع‌کننده، حلال تبخیر می‌شود و الیاف بر روی جمع‌کننده جمع‌آوری می‌شوند [۹].

فلزهای بر پایه‌ی پلاتین و آلیاژهای آن‌ها به عنوان بهترین کاتالیست‌ها برای اکسایش الکل‌ها شناخته شده اند، ولی این کاتالیست‌ها توسط کربن مونوکسید مسموم می‌شوند. از سوی دیگر، بسیار گران بوده و فراوانی آن‌ها در سطح زمین کم است [۱۰]. اکسیدهای فلزهای واسطه مانند کبالت اکسید و یا نیکل اکسید به عنوان کاندیدهای ارزان قیمت و نویدبخش برای کاربرد در DAFC‌ها تلقی می‌شوند [۱۱]. به تازگی، گروه پژوهشی ما، نانوذره‌های مس اکسید و نانوالیاف دوفلزی مس اکسید - نیکل اکسید را به روش الکتروریسی و تکلیس تهیه کرده و از آن‌ها برای الکتروکاتالیز اکسایش هیدرازین استفاده کرده اند [۱۲، ۱۳]. همچنین، نانوالیاف نیکل اکسید نیز به این روش‌ها تهیه شده و برای مطالعه الکتروکاتالیز اکسایش EG مورد استفاده قرار گرفت [۱۴]. براساس مطالعه‌های ما، تاکنون هیچ گزارشی مبنی بر استفاده از نانوالیاف کبالت اکسید برای اکسایش EG در منابع علمی وجود ندارد. در نتیجه در این کار، ابتدا نانوالیاف (کبالت استات/پلی وینیل الکل) به روش الکتروریسی تهیه و پس از تکلیس و از بین رفتن ترکیب‌های آلی، نانوالیاف کبالت اکسید به دست آمدند. سپس، الکتروکاتالیز کربن<sup>۵</sup> (CPE) اصلاح شده با این نانوالیاف تهیه شده و رفتار الکتروشیمیایی آن‌ها در محیط بازی مورد مطالعه قرار گرفت. در ادامه، CPE اصلاح شده با نانوالیاف کبالت اکسید در الکتروکاتالیز اکسایش EG مورد بررسی قرار گرفت.

### بخش تجربی

#### مواد و واکنش‌دهنده‌ها

مواد اولیه برای تهیه نانوالیاف پلیمری، کبالت استات ۴ آبه  $(\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ،  $>99\%$  ریدل - دیهان، آلمان، پلی وینیل الکل

یک پیل سوختی، سامانه‌ای الکتروشیمیایی است که انرژی شیمیایی یک سوخت را به طور مستقیم به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. فرآورده‌های جانبی در صورتی که سوخت هیدروژن باشد، گرما و بخار آب بوده و هوا به عنوان واکنش دهنده محسوب می‌شود. در برخی از پیل‌های سوختی بسته به نوع سوختی که استفاده می‌شود، فرآورده‌های جانبی کربن دی‌اکسید و سایر مواد هیدروکربنی خواهند بود. در صورت استفاده از الکل‌ها به عنوان سوخت، پیل‌های مورد نظر را پیل سوختی الکل مستقیم<sup>۱</sup> (DAFC) گویند. استفاده از الکل‌هایی مانند متانول، اتانول و اتیلن گلیکول (EG) در DAFC‌ها برتری‌های زیادی در مقایسه با هیدروژن دارد. این سوخت‌ها مایع بوده، چگالی انرژی نظری بالایی دارند و ذخیره‌سازی آن‌ها نسبت به هیدروژن ساده‌تر است [۲]. EG به دلیل داشتن نرخ انتقال الکترون بالاتر و فراریت کم‌تر نسبت به اتانول و متانول و همچنین قابلیت تهیه شدن از منابع انرژی تجدیدپذیر، بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۳].

الکتروکاتالیست‌ها، پیکره‌ی اصلی پیل‌های سوختی را تشکیل می‌دهند. ثابت شده است عملکرد کاتالیزورها به طور مستقیم به اندازه، ریخت شناسی و چگونگی توزیع آن‌ها وابسته است [۴]. استفاده از نانوساختارهای یک‌بعدی مانند نانوسیم‌ها [۵]، نانولوله‌ها [۶] و نانوالیاف<sup>۲</sup> [۷] در سامانه‌های تولید و ذخیره‌ی انرژی به دلیل بهبود بخشیدن به سینتیک انتقال الکترون، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. نانوالیاف، گروهی از نانومواد یک‌بعدی هستند که دارای قطرهای زیر ۵۰۰ نانومتر می‌باشند. هنگامی که قطر مواد فیبری پلیمری از میکرومتر به زیرمیکرون یا نانومتر کاهش پیدا می‌کند، ویژگی‌های جالبی نسبت به سایر مواد شناخته شده مانند نسبت مساحت سطح به حجم بالا (این نسبت برای یک نانولیف می‌تواند  $10^3$  بار بزرگ‌تر از یک میکرولیف باشد)، انعطاف در عاملیت سطحی و عملکرد مکانیکی درخشان (برای نمونه سختی و شدت کشسانی) ظاهر می‌شود. این ویژگی‌های برجسته باعث می‌شود نانوالیاف پلیمری گزینه‌ی خوبی برای کاربردهای گوناگون باشند [۸]. روش‌های گوناگونی برای تهیه‌ی نانوالیاف وجود دارد که به نظر می‌آید تهیه‌ی نانوالیاف پلیمری توسط فراند الکتروریسی تنها روشی است که می‌تواند برای تولید انبوه نانوالیاف پیوسته با قطر کم و طول زیاد از پلیمرهای گوناگون توسعه‌ی بیش‌تری یابد. فرآیند الکتروریسی بر اثر اعمال یک میدان الکتریکی به یک قطره از سیال پلیمری در نوک ریسنده<sup>۳</sup>،

(۱) Direct Alcohol Fuel Cell

(۲) Nanofibers

(۳) Spinneret

(۴) Taylor cone

(۵) Carbon Paste Electrode

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 نانوالیاف کبالت اکسید

به منظور تهیه محلول پلیمری مناسب، نخست ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر گرما داده شد تا دمای آن به  $80^{\circ}\text{C}$  برسد. سپس، ۲ گرم PVA به مدت ۳ ساعت در آن حل شد. هنگامی که محلول به دمای محیط رسید، ۹۰ میلی‌گرم TX-۱۰۰ به  $23.72$  گرم از محلول بالا افزوده شد. سپس،  $1/3$  گرم  $\text{Co(OAc)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  به مدت ۲ ساعت در دمای محیط به آهستگی به آن افزوده شد. محلول به دست آمده، ۱۲ ساعت در دمای محیط هم زده شد تا یک محلول پلیمری و ژل مانند به دست آید. سپس، محلول در داخل یک سرنگ G21 بارگذاری شد و در داخل دستگاه الکتروسیسی قرار گرفت. غلظت محلول پلیمری  $7.5\%$  wt، فاصله ریسنده تا جمع‌کننده  $13\text{ cm}$ ، ولتاژ اعمالی بر روی  $19\text{ kV}$  و نرخ تغذیه  $1\text{ mL/h}$  تنظیم شد. الیاف الکتروسیسی شده سرانجام از روی سطح فویل آلومینیوم جداسازی شده و در درون کوره الکتریکی قرار داده شدند. نرخ گرمایی بر روی  $5\text{ C/min}$  تنظیم شد. بعد از رسیدن دما به  $600^{\circ}\text{C}$  مواد به مدت ۳ ساعت در این دما تکلیس شدند. مقدارهای گزارش شده برای تهیه نانوالیاف کبالت اکسید، مقدارهای بهینه است.

### تهیه الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانوالیاف کبالت اکسید

برای تهیه CPE های اصلاح شده با نانوالیاف،  $0.25$  گرم پودر گرافیت با  $0.089$  گرم از نانوالیاف کبالت اکسید مخلوط شد و به تدریج با  $0.107$  گرم روغن پارافین مخلوط گردید. ماده‌ی به دست آمده به انتهای یک لوله‌ی شیشه‌ای که در درون آن یک سیم مسی قرار داشت، منتقل شد و الکتروود به دست آمده به عنوان الکتروود کار مورد استفاده قرار گرفت. برای رسیدن به یک حالت پایدار، الکترودهای صیقل داده شده در محلول  $0.2\text{ M}$  سدیم هیدروکسید قرار داده شده و در محدوده‌ی پتانسیلی  $1.7\text{ V}$  -  $0.1\text{ V}$  با سرعت روبش  $50\text{ mV s}^{-1}$  روبش شدند تا ولتاموگرام‌های چرخه‌ای تکرارپذیر به دست آیند. سپس، این الکترودها برای بررسی‌های الکتروشیمیایی در مرحله‌های بعدی به کار گرفته شدند. در همه شکل‌های ارائه شده، چگالی جریان به دست آمده بر اساس مساحت سطح هندسی الکتروود ( $0.0907\text{ cm}^2$ ) می‌باشد.

(PVA،  $\text{MW}=100,000$ ، فلوکا) و تریتون X-۱۰۰ ( $>99\%$ ، مرک) بودند. تریتون X-۱۰۰ نوعی فعال کننده سطحی غیریونی است که در این کار برای کاهش کشش سطحی و در نتیجه از بین بردن دانه<sup>۱</sup> و کاهش قطر الیاف استفاده شده است. از سدیم هیدروکسید (NaOH،  $>99\%$ ، مرک) برای تهیه الکتروولیت حامل استفاده شد. اتیلن گلیکول (EG،  $>99\%$ ، مرک) به عنوان الکل در آزمون‌های الکتروشیمیایی استفاده شد. پتاسیم فری سیانید  $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$  ( $<99\%$ ، مرک)، پتاسیم فروسیانید  $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$  ( $<99\%$ ، مرک) و پتاسیم کلرید (KCl،  $<99\%$ ، مرک) برای مطالعه طیف‌بینی امپدانس الکتروشیمیایی<sup>۲</sup> (EIS) مورد استفاده قرار گرفتند. از روغن پارافین (چگالی  $0.86\text{ g cm}^{-3}$ ، مرک) و پودر گرافیت (قطر ذره‌ها:  $0.10$  میلی‌متر، مرک) در تهیه CPE استفاده شد.

### دستگاهوری

برای انجام فرآیند الکتروسیسی از یک دستگاه الکتروسیس نازل دار، مدل ES1000، مجهز به صفحه جمع‌کننده رسانا و مدور، دارای دو نازل و فاقد میدان مغناطیسی (شرکت فناوران نانومقیاس، ساخت ایران) استفاده شد. فرآیند تکلیس با استفاده از کوره الکتریکی مدل AF-1200-18 (شرکت آترا، ساخت ایران) انجام شد. ریخت‌شناسی و قطر متوسط الیاف با استفاده از میکروسکوپ الکترون روبشی (مدل KYKY-EM ۳۲۰۰، ساخت چین) بررسی شد. دمای مناسب برای فرآیند تکلیس با استفاده از دستگاه وزن سنجی گرمایی مدل STA504 (شرکت Bahr، ساخت آلمان) تعیین 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 PW1730 (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 ۳۰۲N و دارای بسته‌ی نرم‌افزاری Nova (شرکت متروهم، ساخت هلند) انجام شد. برای انجام آزمایش‌های طیف‌بینی امپدانس الکتروشیمیایی از دستگاه پتانسیواستات - گالوانواستات PalmSense (دارای بسته نرم‌افزاری PStace ۴.۲.۲، ساخت هلند) استفاده شد.

(۱) Bead

(۳) Collector

(۲) Electrochemical Impedance Spectroscopy

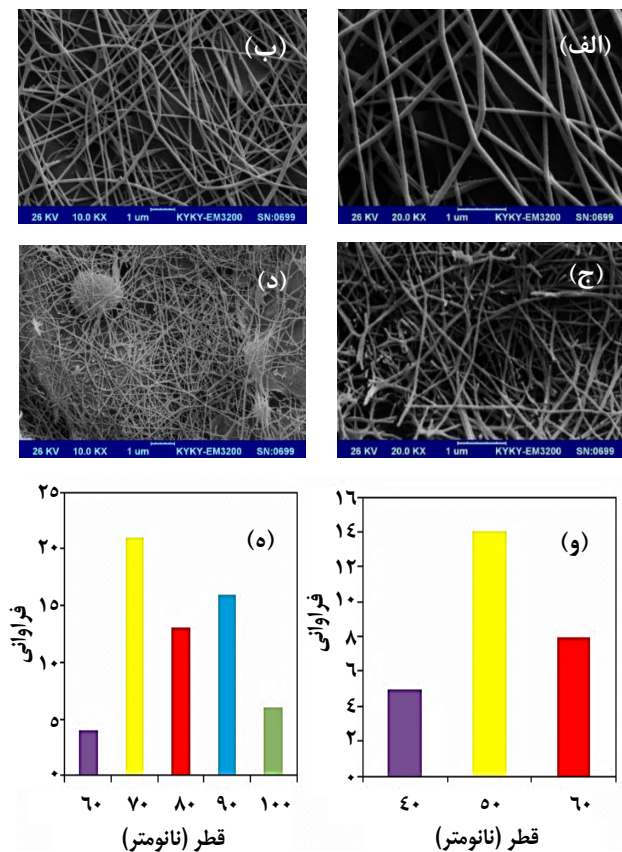
## نتیجه‌ها و بحث

## بررسی ریخت‌شناسی سطح نانوالیاف

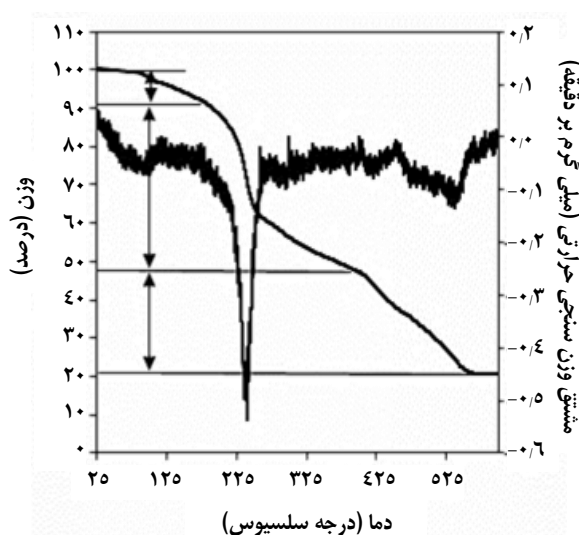
برای اطمینان یافتن از تشکیل نانوالیاف و بررسی ریخت‌شناسی آن‌ها از SEM استفاده شد. در اثر فرآیند الکتروریسی و در اثر اعمال ولتاژ به محلول پلیمری حاوی نمک کبالت استات، جت الکتروریسی کشیده شده و الیاف پیوسته بر روی جمع‌کننده تشکیل می‌شوند. در شکل ۱- (الف) و (ب)، نانوالیاف  $\text{Co(OAc)}_2/\text{PVA}$  در دو بزرگنمایی گوناگون نشان داده شده‌اند. با توجه به شکل، الیاف به دست آمده به صورت کاملاً جدا از هم و بدون هرگونه دانه هستند. نانوالیاف صاف بوده و دارای تغییرپذیری زیادی در قطر نیستند. همچنین، طول الیاف به چندین میکرومتر می‌رسد و الیاف در اثر قرارگرفتن بر روی فویل آلومینیوم تجمع نیافتند. در ادامه، نانوالیاف صورتی رنگ  $\text{Co(OAc)}_2/\text{PVA}$  از روی فویل آلومینیوم جداسازی شده و در کوره الکتریکی در دمای  $600^\circ\text{C}$  تکلیس شدند. تکلیس نانوالیاف، ریخت‌شناسی کلی نانوالیاف را به مقدار کمی تغییر می‌دهد. در واقع در اثر گرما، پلیمر و سایر گروه‌های آلی حذف شده و این امر قطر نانوالیاف را کاهش می‌دهد، همچنین سطح صاف نانوالیاف در اثر خروج حلال زبر و ناصاف می‌شود. بخش‌های (ج) و (د)، تصویرهای SEM از  $\text{Co}_x\text{O}_y$  NFs به دست آمده پس از تیمار گرمایی را در دو بزرگنمایی گوناگون نشان می‌دهند. همچنین، قسمت‌های (ه) و (و) نمودار توزیع فراوانی قطر نانوالیاف را پیش و پس از تکلیس نشان می‌دهد. نانوالیاف قبل از تکلیس (ه) دارای گستردگی بیش‌تری در قطر بوده و قطر آن‌ها بین  $60-100\text{ nm}$  متغیر است، ولی پس از تکلیس (و) قطر الیاف یکپارچه‌تر و کم‌تر شده و بین  $40-60\text{ nm}$  متغیر است.

بررسی تجزیه وزن‌سنجی گرمایی<sup>۲</sup> (TGA)

TGA روشی برای بررسی و مطالعه چگونگی رفتار یک ماده در برابر گرما می‌باشد. برای دیدن دمای مورد نظر برای تکلیس نانوالیاف  $\text{Co(OAc)}_2/\text{PVA}$ ، یعنی دمایی که در آن همه‌ی گروه‌های عاملی دیگر نانوالیاف پلیمری از بین رفته و تنها اکسید فلزی به جای مانده، از TGA استفاده شد. همان‌گونه که در شکل ۲ نشان داده شده است، سه مرحله اتلاف وزنی قابل دیدن است. مرحله نخست، کاهش وزن ۸ درصدی در دمای زیر  $200^\circ\text{C}$  بوده که به از دست دادن و تبخیر آب نسبت داده می‌شود و دومین مرحله در دمای بین  $200^\circ\text{C}$  تا  $430^\circ\text{C}$  بوده و نمونه متحمل کاهش وزن ۴۸ درصدی شده و گروه‌های استات و زنجیره جانبی پلیمر تخریب می‌شود. سرانجام در مرحله سوم، نمونه



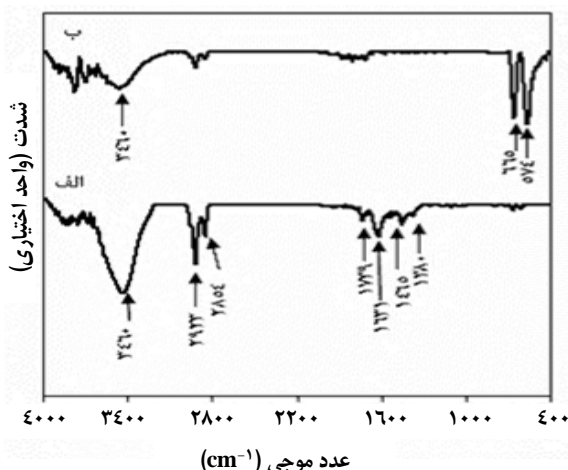
شکل ۱- تصویرهای SEM نانوالیاف در دو بزرگنمایی گوناگون: (الف) و (ب)  $\text{Co(OAc)}_2/\text{PVA}$  و (ج) و (د)  $\text{Co}_x\text{O}_y$ . نمودار توزیع فراوانی قطر نانوالیاف: (ه)  $\text{Co(OAc)}_2/\text{PVA}$  و (و)  $\text{Co}_x\text{O}_y$ .



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

(۱) Agglomerate

(۲) Thermal Gravimetric Analysis



شکل ۳- طیف های FT-IR از نانوالیاف: (الف)  $\text{Co(OAc)}_7/\text{PVA}$  و (ب)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

۷۳/۶۹ و ۷۷/۵۳ به ترتیب به صفحه های بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) نسبت داده می شود که نشان می دهد کبالت مونوکسید مکعبی نیز در نمونه وجود دارد [۱۶]. همچنین، اندازه بلور و پارامترهای شبکه را نیز می توان از داده های XRD استخراج کرد. پارامترهای شبکه برای  $\text{Co}_x\text{O}_y$  با استفاده از فاصله  $d$  - برای صفحه های (۲۰۰) در آن که توسط نرم افزار xpert به دست آمد و با استفاده از معادله (۱) که مربوط به سامانه مکعبی می باشد، محاسبه می شود:

$$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2) / a^2 \quad (1)$$

که در آن  $h$ ،  $k$  و  $l$  نشان دهنده اندیس های میلر و  $a$  پارامتر شبکه سامانه مکعبی هستند [۱۹]. مقدارهای پارامتر شبکه  $a$  محاسبه شده برای کبالت اکسید ۸/۰۴ بدست آمد که به مقدارهای گزارش شده در مقاله ها نزدیک است [۲۰]. برای محاسبه ی قطر متوسط بلورها نیز می توان از رابطه ی دبای - شِرر<sup>۳</sup> استفاده کرد:

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

که در آن  $d$  نشان دهنده اندازه بلور،  $k$  ضریب شکل بلور (۰/۹)،  $\beta$  پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM) و  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس تابش  $K\alpha$  مس است [۲۱]. با استفاده از بلندترین پیک موجود در طیف و با استفاده از معادله ی دبای - شِرر، اندازه بلور ۲۰ nm به دست آمد.

۲۴ درصد از وزن خود را در نتیجه تخریب زنجیره اصلی پلیمر از دست می دهد [۱۵]. برای نانوالیاف کبالت اکسید از دمای  $580^\circ\text{C}$  به بعد کاهش وزن دیده نشد و در نتیجه دمای  $600^\circ\text{C}$  برای تهیه این اکسید فلزی انتخاب شد.

### بررسی طیف بینی فرورسرخ تبدیل فوریه<sup>۱</sup> (FT-IR)

برای بررسی گروه های عاملی موجود در نمونه تکلیس شده از طیف FT-IR استفاده شد. شکل ۳، طیف FT-IR از نانوالیاف به دست آمده را نشان می دهد. برای مقایسه از نانوالیاف الکتروریسی شده پیش از تکلیس نیز طیف IR گرفته شد. شکل ۳-الف، طیف  $\text{Co(OAc)}_7/\text{PVA}$  را نشان می دهد. پیک های جذبی مشخصه  $\text{COO}^-$  موجود در گروه استات در  $1631$  و  $1465$   $\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده اند. همچنین، پیک جذبی مربوط به پیوند C-C در  $1380$   $\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده است. پیک پهن در  $3460$   $\text{cm}^{-1}$  و پیک موجود در  $1739$   $\text{cm}^{-1}$  نیز مربوط به آب جذب شده و آب هیدراته موجود در نمونه هستند [۱۶]. پیک موجود در  $2923$   $\text{cm}^{-1}$  نشان دهنده حالت کششی نامتقارن گروه  $\text{CH}_2$  است [۱۷]. پیک موجود در  $2854$   $\text{cm}^{-1}$  ارتعاش کششی C-H موجود در PVA می باشد [۱۸]. طیف الیاف الکتروریسی شده پس از تکلیس در شکل ۳-ب نشان داده شده است. کاهش و حذف پیک های مربوط به آب و PVA دیده می شود. پیک های موجود در  $574$  و  $665$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش های کششی اکسیژن - فلز در کبالت اکسید می باشد. پیک دیده شده در  $3460$   $\text{cm}^{-1}$  نیز به رطوبت وارد شده به نمونه بعد از فرایند تکلیس مرتبط است [۱۶].

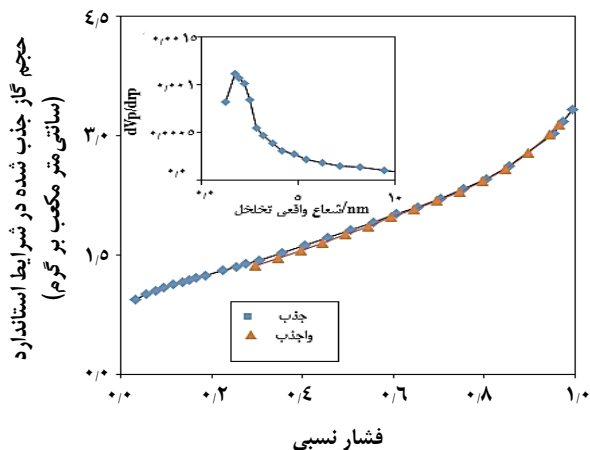
### بررسی XRD

برای اطمینان از تشکیل اکسید فلزی و تخمین اندازه بلور از داده های XRD استفاده شد. نکته جالب در این طیف تشکیل همزمان کبالت (II) و (III) اکسید در نمونه است. چنانچه در شکل ۴ دیده می شود، وجود پیک ها در  $2\theta$  برابر با  $18/9$ ،  $31/38$ ،  $37/24$ ،  $38/41$ ،  $44/95$ ،  $59/38$  و  $65/25^\circ$  به ترتیب به صفحه های بلوری (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) نسبت داده می شود که بیانگر حضور کبالت (III) اکسید با ساختار مکعبی است [۱۹]. همچنین، وجود پیک ها در  $38/41$  (که شاید با پیک (۳۱۱) در  $\text{Co}_3\text{O}_4$  همپوشانی کرده)،  $43/27$ ،  $62/84$

(۱) Fourier Transform-Infrared Spectroscopy

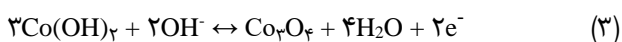
(۳) Debye-Scherer

(۲) d-spacing

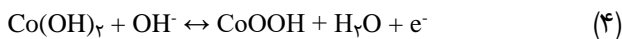


شکل ۵- نمودار همدمای جذب و واجذب نیتروژن برای نانوالیاف  $\text{Co}_x\text{O}_y$  (پیوست: نمودار BJH برای نانوالیاف مربوطه).

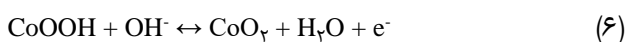
تحت روبش پتانسیل قرار گرفت و ولتاموگرام‌های چرخه‌ای آن ثبت شدند. برای رسیدن به حالتی پایدار به الکتروود اجازه داده شد تا تحت ۱۵۰ روبش متوالی قرار گیرد. در شرایط تجربی متفاوت،  $\text{Co(II)}$  به  $\text{Co(III)}$  که گونه‌های گوناگونی مانند  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ،  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ،  $\text{CoOOH}$  و  $\text{CoO}$  را در بر می‌گیرد، تبدیل می‌شود [۲۲]. همان‌گونه که در شکل ۶-الف-a نشان داده شده است، دماغه‌های ردوکس گوناگونی ( $\text{I}_a/\text{I}_c$ ،  $\text{II}_a/\text{II}_c$ ،  $\text{III}_a/\text{III}_c$  و  $\text{IV}_a/\text{IV}_c$ ) در ولتاموگرام مربوط به  $\text{Co}_x\text{O}_y\text{NFs/CPE}$  ظاهر شده است [۲۳]. دماغه مربوط به زوج ردوکس  $\text{I}_a/\text{I}_c$  را می‌توان به تبدیل الکتروشیمیایی بین  $\text{Co}^{\text{II}}$  و  $\text{Co}_3\text{O}_4$  بر اساس رابطه (۳) نسبت داد:



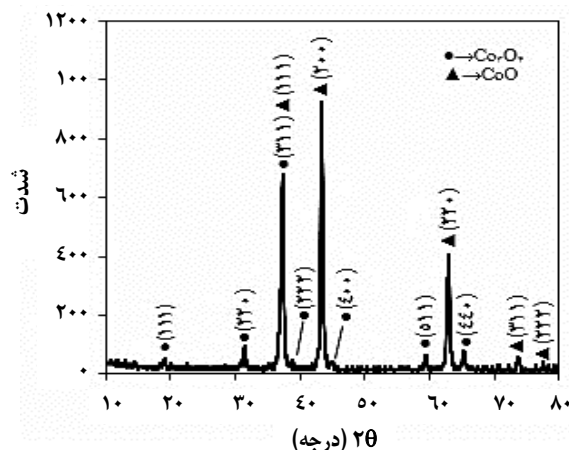
همچنین، زوج ردوکس موجود در ۰٫۲۲ V (II) و ۰٫۲۸ V (III) به تشکیل  $\text{CoOOH}$  بر اساس معادله‌های (۴) و (۵) نسبت داده می‌شوند:



فرآیند ردوکس ( $\text{IV}_a/\text{IV}_c$ )، شاید مربوط به اکسایش بیش‌تر  $\text{CoOOH}$  به  $\text{CoO}_2$  بر اساس معادله‌ی (۶) است [۲۳، ۲۴]:



(۱) Barret-Joyner-Halenda (BJH)



شکل ۴- الگوی XRD از نانوالیاف کبات اکسید به‌دست آمده در دمای  $600^\circ\text{C}$ . صفحه‌های بلوری مربوط به  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (●) و  $\text{CoO}$  (▲) در شکل مشخص شده‌اند.

همان‌گونه که می‌دانیم اندازه ذره‌های به دست آمده از این روش همیشه کم‌تر از مقدار به‌دست آمده از تصویرهای SEM است، زیرا رابطه‌ی دی‌بی - شِرر 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.

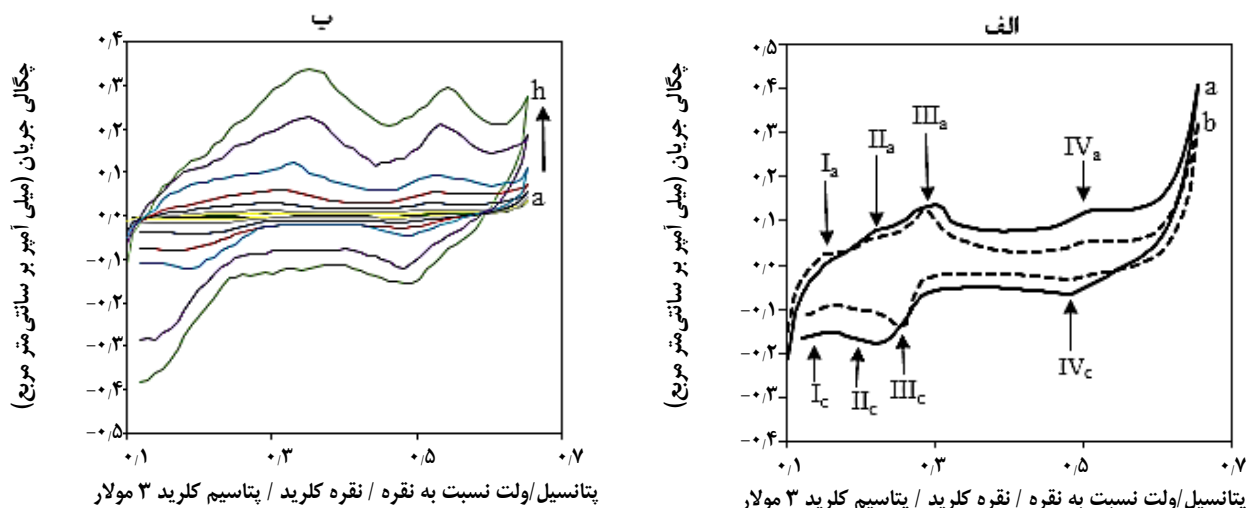
### بررسی تخلخل سنجی

همدمای جذب و واجذب نیتروژن و نمودار توزیع اندازه حفره بارت - جوینر - هالندا<sup>۱</sup> برای نانوالیاف سنتز شده در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به شکل می‌توان گفت که همدمای به‌دست آمده برای کبات اکسید از نوع III است. مساحت سطح برورن - امت - تِلر<sup>۲</sup>،  $4/4 \text{ m}^2/\text{g}$  و قطر حفره متوسط  $4/6 \text{ nm}$  به‌دست آمد. با توجه به نمودار BJH، یعنی شعاع بیشترین حفرات برابر  $1/7 \text{ nm}$  بدست آمد.

### بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانوالیاف کبات اکسید ( $\text{Co}_x\text{O}_y\text{NFs/CPE}$ )

تغییرهایی که در اثر روبش پتانسیل در سطح  $\text{Co}_x\text{O}_y\text{NFs/CPE}$  در محیط قلیایی رخ می‌دهد، به‌نسبت پیچیده است زیرا حالت‌های اکسایش گوناگونی از کبات و تعداد زیادی از اکسیدها و هیدروکسیدها مانند  $\text{CoO}$ ،  $\text{Co(OH)}_2$ ،  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ،  $\text{CoOOH}$  و  $\text{CoO}_2$  در ناحیه‌های گوناگون پتانسیلی درگیر هستند. برای دیدن رفتار الکتروشیمیایی، الکتروود مورد نظر در الکتروولیت  $0/2 \text{ M NaOH}$  مولار

(۲) Brunauer-Emmet-Teller (BET)



شکل ۶- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای از (الف)  $\text{Co}_x\text{O}_y$  NFs /CPE (خط پر) و  $\text{Co}_x\text{O}_y$ /CPE (خط چین) در محلول ۰٫۲ M سدیم هیدروکسید در  $v=20$  mV/s. (ب)  $\text{Co}_x\text{O}_y$  NFs/CPE در محلول سدیم هیدروکسید ۰٫۲ M در سرعت روبش‌های گوناگون: (a) ۵، (b) ۱۰، (c) ۲۰، (d) ۵۰، (e) ۷۰، (f) ۱۰۰، (g) ۲۰۰ و (h) ۳۰۰ mV/s.

می‌توان سرعت انتقال بار و یون در سطح مشترک الکتروُد - الکترولیت را بررسی کرد. دامنه فرکانس در نمودار نایکوئیست<sup>۱</sup> 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 دارد و بر شیب خط راست انطباق دارد. در طیف امپدانس قطر نیم دایره برابر با مقاومت انتقال بار می‌باشد [۲۶]. در محدوده  $2 \times 10^4$  تا  $1 \times 10^{-10}$  Hz در محلول ۰٫۱ M KCl دارای  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  ۱٫۰ mM بررسی شد. نمودارهای نایکوئیست در شکل ۷ برای CPE و  $\text{Co}_x\text{O}_y$  NFs/CPE نشان داده شده است. در مورد  $\text{Co}_x\text{O}_y$  NFs /CPE، مقاومت انتقال بار در مقایسه با CPE بسیار کمتر بوده و با توجه به تصویر پیوست به تقریب نیم دایره‌ای برای این الکتروُد دیده نمی‌شود.

#### الکتروکاتالیز اکسایش EG در سطح $\text{Co}_x\text{O}_y$ NFs/CPE

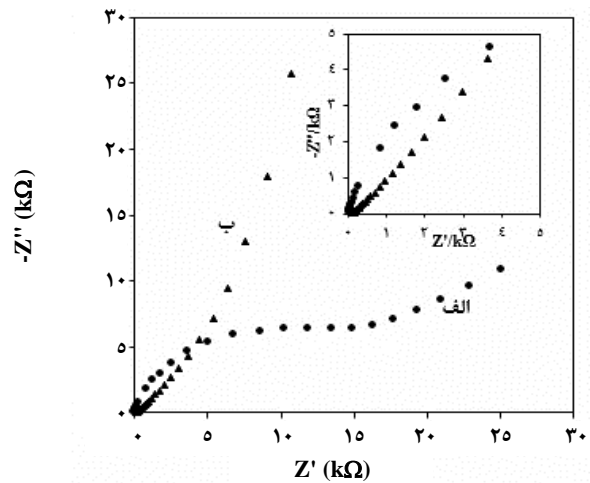
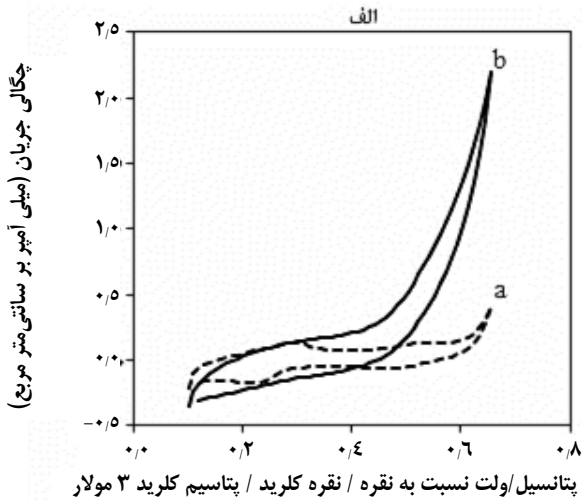
برای بررسی توانایی الکتروُد اصلاح شده برای الکتروکاتالیز اکسایش اتیلن گلیکول، از این الکل به محلول الکترولیت افزوده شد (شکل ۸ - الف). با توجه به شکل، الکتروُد اصلاح شده قابلیت به نسبت خوبی برای الکتروکاتالیز اکسایش EG ارایه داد. رفتار اکسایشی الکل بر سطح کبالت اکسید و مکانیسم اکسایش آن به صورت معادله (۷) و (۸) است:

همچنین، برای مقایسه تأثیر نانو شدن مواد بر روی رفتار الکتروشیمیایی آن‌ها، الکتروسیسی نشده نیز با استفاده از تکلیس مستقیم محلول پلیمری واجد نمک کبالت تهیه شد و ولتاموگرام آن ثبت شد (شکل ۶-الف-ب). دیده می‌شود که در نتیجه تشکیل نانوالیاف، چگالی جریان در مقایسه با کبالت اکسید الکتروسیسی نشده، افزایش یافته است. همچنین، تأثیر سرعت‌های روبش پتانسیل افزایش یافته است. بر رفتار الکتروشیمیایی  $\text{Co}_x\text{O}_y$  NFs/CPE در محلول ۰٫۲ M سدیم هیدروکسید مورد بررسی قرار گرفت و ولتاموگرام‌های چرخه‌ای به دست آمده در شکل ۶-ب نشان داده شده‌اند. با توجه به شکل، با افزایش سرعت روبش پتانسیل، دو جفت دماغه‌ی ردوکس شبه متقارن مربوط به زوج‌های  $\text{CoO}_2/\text{CoOOH}$  و  $\text{CoOOH}/\text{Co}(\text{OH})_2$  با شدت بیش‌تری ظاهر می‌شوند. پتانسیل دماغه‌ها مستقل از سرعت روبش پتانسیل بوده و چگالی جریان دماغه مربوطه آن‌ها به طور خطی با سرعت روبش پتانسیل تا ۳۰۰ mV/s تغییر می‌کنند. این یافته‌ها ویژگی‌های فرایندهای الکتروشیمیایی شبه برگشت پذیر تحت کنترل سینتیک سطح می‌باشد [۲۵].

#### مطالعه EIS

به منظور مطالعه ویژگی‌های سطح و فهم ماهیت انتقال بار در سطح  $\text{Co}_x\text{O}_y$  NFs/CPE از EIS استفاده شد. به کمک این فن

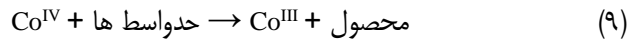
(۱) Nyquist plot



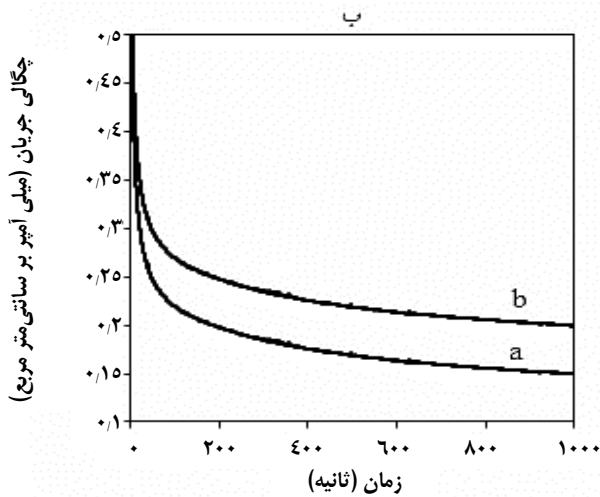
شکل ۷- نمودارهای نایکوئیست مربوط به (الف) CPE (●) و (ب)  $\text{Co}_x\text{O}_y$  NFs/CPE (▲) (تصویر پیوست: بزرگنمایی نمودارهای نایکوئیست).



که حدواسط ها از طریق واکنش (۹) به فرآورده‌ها اکسید می‌شوند [۲۷]:



یکی از مطالعه‌های مهم دیگری که در واقع به جنبه عملی و کاربردی بودن ساخت الکتروود می‌پردازد، بررسی پایداری الکتروود است. به منظور بررسی پایداری الکتروودهای تهیه شده، کروم‌آمپروگرام در محلول ۰٫۲ M سود در حضور ۰٫۰۷ M از EG در پتانسیل ثابت ۰٫۶ V، در مدت زمان ۱۰۰۰ s به دست آمد (شکل ۸-ب). با توجه به شکل، پس از کاهش سریع چگالی جریان مربوط به اکسایش EG پاسخ الکتروودها به صورت پایدار در آمد. دلیل این کاهش سریع در چگالی جریان را می‌توان به تولید گونه‌های حدواسط مسموم کننده در طول فرآیند اکسایش الکل نسبت داد [۲۸]. همچنین، نتیجه‌های به دست آمده نشان دهنده‌ی جریان بالای  $\text{Co}_x\text{O}_y$  NFs/CPE نسبت به  $\text{Co}_x\text{O}_y$ /CPE می‌باشد که این امر با نتیجه‌های به دست آمده از داده‌های ولتاموگرام‌های چرخه‌ای مطابقت دارد. همچنین، میزان اُفت جریان برای  $\text{Co}_x\text{O}_y$  NFs/CPE برابر با ۵۰ درصد و برای  $\text{Co}_x\text{O}_y$ /CPE برابر با ۶۲٫۵ درصد می‌باشد.



شکل ۸- (الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای  $\text{Co}_x\text{O}_y$  NFs/CPE در (a) غیاب و (b) حضور غلظت ۰٫۰۷ M از EG در الکترولیت ۰٫۲ M سدیم هیدروکسید در  $u=20 \text{ mV s}^{-1}$ . (ب) کروم‌آمپروگرام‌های مربوط به  $\text{Co}_x\text{O}_y$ /CPE (a) و  $\text{Co}_x\text{O}_y$  NFs/CPE (b) در محلول ۰٫۲ M سدیم هیدروکسید در حضور ۰٫۰۲ M از EG در پتانسیل ثابت ۰٫۶ V نسبت به الکتروود شاهد.

### نتیجه‌گیری

در این کار، نانوالیاف  $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{PVA}$  به روش الکتروروسی تهیه و برای بررسی ریخت‌شناسی سطح نانوالیاف از تصویرهای SEM استفاده شد. نتیجه‌ها نشان داد که لیاف به دست آمده دارای قطرهایی در اندازه نانومتری و سطوحی صاف و بدون از گره می‌باشند. همچنین، لیاف پس از تکلیس به دلیل حذف حلال، تخریب پلیمر و گروه‌های آلی دیگر دچار کاهش قطر شده و متوسط قطر لیاف بین ۴۰-۶۰ nm



ولتامتری چرخه‌ای برای اولین دفعه مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده نشان دادند که الکترو اصلاح شده به دست آمده توانایی به نسبت خوبی برای الکترواکسایش EG در محیط بازی دارد.

تخمین زده شد. با استفاده از روش FT-IR مشخص شد پس از تکلیس، حلال، پلیمر و گروه‌های عاملی حذف و اکسید فلزی تشکیل شده است. داده‌های XRD نشان داد که ساختار بلوری نانوالیاف به صورت مکعبی است. مقایسه نمودار نایکوئیست  $\text{Co}_x\text{O}_y$  NFs/CPE با CPE بیانگر کاهش مقاومت در برابر انتقال بار، در اثر استفاده از نانوالیاف حاصله در بطن خمیر کربن است. تأثیر  $\text{Co}_x\text{O}_y$  NFs/CPE بر روی الکتروکاتالیز اکسایش EG توسط

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۱/۲۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۴/۱۳

## مراجع

- [1] Ding B., Yu J. (Eds.), "Electrospun Nanofibers for Energy and Environmental Applications", Springer Berlin Heidelberg, pp. 69-110 (2014).
- [2] Basu S., "Recent Trends In Fuel Cell Science And Technology", Springer, New York, 3, (2007).
- [3] An L., Chen R., Recent Progress in Alkaline Direct Ethylene Glycol Fuel Cells for Sustainable Energy Production, *J. Power Sour.*, **329**: 484-501(2016).
- [4] Chang Y., Han G., Li M., Gao F., Graphene-Modified Carbon Fiber Mats Used to Improve the Activity and Stability of Pt Catalyst for Methanol Electrochemical Oxidation, *Carbon*, **49**(15): 5158-5165 (2011).
- [5] 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).
- [6] Joo J., Lee D., Yoo M., Jeon S., Zno Nanorod-Coated Quartz Crystals as Self-Cleaning Thiol Sensors for Natural Gas Fuel Cells, *Sens. Actu. B: Chem.*, **138**(2): 485-490 (2009).
- [7] Hsin Y.L., Hwang K.C., Yeh C.T., Poly (Vinylpyrrolidone)-Modified Graphite Carbon Nanofibers as Promising Supports for Pt Catalysts in Direct Methanol Fuel Cells, *J. Am. Chem. Soci.*, **129**(32): 9999-10010 (2007).
- [8] Huang Z.M., Zhang Y Z., Kotaki M., Ramakrishna S., A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and Their Applications In Nanocomposites, *Comp. Sci. Technol.*, **63**(15): 2223-2253 (2003).
- [9] Cavaliere S., Subianto S., Savych I., Jones D.J., Rozière J., Electrospinning: Designed Architectures for Energy Conversion and Storage Devices, *Energy Environ. Sci.*, **4**(12): 4761-4785 (2011).
- [۱۰] قنبرلو، حسنا؛ روشن ضمیر، سوسن؛ پرنیان، محمد جواد، مقایسه فعالیت کاتالیست های دوفلزی Fe-Co/NG و Fe-Co/MWCNT برای واکنش احیای اکسیژن در کاتد پیل‌های سوختی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی، **۳۶**(۲): ۱۵۱ تا ۱۶۲ (۱۳۹۶).
- [11] Wang W., Chu Q., Zhang Y., Zhu W., Wang X., Liu X., Nickel Foam Supported Mesoporous  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  Arrays with Excellent Methanol Electro-Oxidation Performance, *New J. Chem.*, **39**(8): 6491-6497 (2015).

- [12] 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).
- [13] 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).
- [14] 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).
- [15] Shao C., Yang X., Guan H., Liu Y., Gong J., Electrospun Nanofibers of NiO/ZnO Composite, *Inorg. Chem. Commun.*, **7**(5): 625-627 (2004).
- [16] Barakat N.A., Khil M.S., Sheikh F.A., Kim H.Y., Synthesis and Optical Properties of Two Cobalt Oxides (CoO and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Nanofibers Produced by Electrospinning Process, *J. Phys. Chem. C*, **112**(32): 12225-12233 (2008).
- [17] Liu Y., Ren W., Zhang L., Yao X., New Method for Making Porous SiO<sub>2</sub> Thin Films, *Thin Solid Films*, **353**(1-2): 124-128 (1999).
- [18] Pejova B., Isahi A., Najdoski M., Grozdanov I., Fabrication and Characterization of Nanocrystalline Cobalt Oxide Thin Films, *Mat. Res. Bull.*, **36**(1-2): 161-170 (2001).
- [19] Smart L.E., Moore E.A., *Solid State Chemistry: An Introduction*, CRC Press, 26 (2012).
- [20] Kumar M., Subramania A., Balakrishnan K., Preparation of Electrospun Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanofibers as Electrode Material for High Performance Asymmetric Supercapacitors, *Electrochim. Acta*, **149**: 152-158 (2014).
- [21] 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).
- [22] Chou N.H., Ross P.N., Bell A.T., Tilley T.D., Comparison of Cobalt-Based Nanoparticles as Electrocatalysts for Water Oxidation, *Chem. Sus. Chem*, **4**(11): 1566-1569 (2011).
- [23] Hallaj R., Akhtari K., Salimi A., Soltanian S., Controlling of Morphology and Electrocatalytic Properties of Cobalt Oxide Nanostructures Prepared by Potentiodynamic Deposition Method, *Appl. Surf. Sci.*, **276**: 512-520 (2013).
- [24] Mendoza-Huizar L.H., Robles J., Palomar-Pardavé M., Nucleation and Growth of Cobalt onto Different Substrates: Part I. Under Potential Deposition onto a Gold Electrode, *J. Electroanal. Chem.*, **521**(1-2): 95-106 (2002).
- [25] Casella I.G., Fonzo D.A.D., Anodic Electrodeposition of Cobalt Oxides from an Alkaline Bath Containing Co-Gluconate Complexes on Glassy Carbon. An Electroanalytical Investigation, *Electrochim. Acta*, **56** (22): 7536-7540 (2011).
- [26] 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).
- [27] Jafarian M., Mahjani M.G., Heli H., Gobal F., Khajehsharifi H., Hamed M. H., A Study of the Electro-Catalytic Oxidation of Methanol on a Cobalt Hydroxide Modified Glassy Carbon Electrode, *Electrochim. Acta*, **48**(23): 3423-3429 (2003).

- [28] Li S.S., Hu Y.Y., Feng J.J., Lv Z.Y., Chen J.R., Wang A.J., [Rapid Room-Temperature Synthesis of Pd Nanodendrites on Reduced Graphene Oxide for Catalytic Oxidation of Ethylene Glycol And Glycerol](#), *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**(8): 3730-3738 (2014).