

الکترولیز زوجی کاهش کربن دی اکسید و سنتز آندی پلیمر کوئوردیناسیون مس-نیتروبنزایمیدازول

حسین صادقی^۱، فهیمه ورمقانی^{۱،۲*}

^۱ دانشکده شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، زنجان، ایران

^۲ پژوهشکده علوم پایه و فناوری‌های نوین، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، زنجان، ایران

اطلاعات مقاله

چکیده



واژه‌های کلیدی:

الکترولیز زوجی،
کاهش الکتروشیمیایی کربن دی اکسید،
سنتز الکتروشیمیایی، پلیمر کوئوردیناسیون،
کبالت فتالوسیانین، گاز سنتز

Keywords:

Paired electrolysis,
Electrochemical CO₂
reduction,
Electrosynthesis of
coordination polymer,
Cobalt phthalocyanine,
Syngas.

دریافت: ۱۴۰۵/۰۳/۱۴

پذیرش: ۱۴۰۵/۰۵/۱۹

نوع مقاله: علمی - پژوهشی

در این پژوهش، به منظور غلبه بر چالش‌های اساسی فرآیند کاهش الکتروشیمیایی کربن دی اکسید در سلول‌های الکتروشیمیایی متداول، به‌ویژه بازده انرژی پایین، یک سیستم الکترولیز زوجی طراحی شد. در این کار، واکنش اکسایش آب (OER) که فرآیندی با سرعت کند است، با سنتز پلیمر کوئوردیناسیون آمورف مس-نیتروبنزایمیدازول (Cu-NBim) در شرایط ملایم جایگزین شد. با توجه به پتانسیل استاندارد اکسایش فلز مس (+۰/۳۴ ولت) در مقایسه با آب (+۱/۲۳)، این فلز از لحاظ ترمودینامیکی شرایط استاندارد راحت‌تری برای اکسایش نسبت به آب دارد و بنابراین انرژی مورد نیاز سلول الکترولیز به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. بخش کاتدی سلول، مجهز به کاغذ گرافیتی اصلاح شده با کاتالیزگر کبالت فتالوسیانین/نانولوله کربنی چند دیواره (CoPc@MWCNT) است که برهم‌کنش‌های قوی میان اجزای آن منجر به توزیع CoPc شده است، که نقشی حیاتی در بهبود عملکرد الکتروکاتالیزگری ایفا می‌کند. نتایج الکتروشیمیایی نشان داد که این کاتالیزگر فعالیت مناسبی در کاهش کربن دی اکسید دارد، به‌طوری که فرآیند در پتانسیل شروع -۰/۴۷ ولت (نسبت به RHE) آغاز شده و سیستم به چگالی جریان ۲۰ mA/cm² با اعمال پتانسیل -۰/۹۱ ولت (نسبت به RHE) دست می‌یابد. این سلول موفق به تولید همزمان کربن مونوکسید و هیدروژن معروف به گاز سنتز با نسبت مولی ۱/۳ به ۱ و فرکانس تبدیل (TOF) معادل ۳,۳ بر ثانیه شد. این رویکرد، مسیری نوین و کارآمد برای تبدیل همزمان آلاینده کربن دی اکسید به سوخت و تولید مواد با ارزش اقتصادی بالا ارائه می‌دهد.

مقدمه

گرمایش زمین و تغییرات اقلیمی ناگوار تبدیل شده است [۱]. تجمع این آلاینده نه تنها موجب بالا آمدن سطح آب دریاها

افزایش بی‌رویه غلظت کربن دی اکسید در اتمسفر به عنوان اصلی‌ترین گاز گلخانه‌ای ناشی از فعالیت‌های صنعتی، به بحرانی جهانی

* E-mail: f.varmaghani@iasbs.ac.ir

* عهده‌دار مکاتبات

ارجاع: حسین صادقی، فهیمه ورمقانی، الکترولیز زوجی کاهش کربن دی اکسید و سنتز آندی پلیمر کوئوردیناسیون مس-نیتروبنزایمیدازول، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۴۵(۲): ۱۵ تا ۳۰ (۱۴۰۵).

این ترکیبات است که موجب افزایش مقاومت انتقال بار و در نتیجه کاهش میزان واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌شود. علاوه بر این، فتالوسیانین‌ها به دلیل وجود برهم‌کنش‌های قوی $\pi-\pi$ بین حلقه‌های آروماتیک، تمایل شدیدی به تجمع و انباشتگی روی یکدیگر دارند، که این پدیده منجر به دفن شدن مکان‌های فعال فلزی در لایه‌های درونی و کاهش قابل توجه سطح ویژه در دسترس می‌گردد [۱۶]. از سوی دیگر، در پتانسیل‌های بالا، احتمال تخریب ساختار چند حلقه‌ای و کاهش پایداری وجود دارد که منجر به افت عملکرد کاتالیزگر در درازمدت می‌شود. غلبه بر این محدودیت‌ها از طریق راهبردهایی نظیر استفاده از بسترهای رسانای نانو ساختار، محور اصلی پژوهش‌های نوین در این حوزه است. برای غلبه بر محدودیت‌های ذاتی فتالوسیانین‌های فلزی، راهبرد طراحی ساختارهای هیبریدی و نانوکامپوزیتی بر پایه بسترهای کربنی رسانا به عنوان راهکاری بسیار موثر مطرح شده است [۱۹-۱۷]. نانومواد کربنی به عنوان بستری بسیار مناسب برای تثبیت مواد فعال الکتروشیمیایی برای اصلاح سطح الکترود مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۲-۲۰]. در نتیجه، استفاده از نانومواد کربنی نظیر گرافن، نانولوله‌های کربنی (CNTs) و کربن سیاه، نه تنها به دلیل مساحت سطح بسیار بالا موجب توزیع مولکول‌های فتالوسیانین فلزی به عنوان مواد فعال الکتروشیمیایی و جلوگیری از تجمع آن‌ها می‌شود، بلکه با ایجاد یک شبکه انتقال بار سریع، مشکل هدایت الکتریکی پایین این کاتالیزورها را به طور کامل مرتفع می‌سازد. در این سیستم‌های هیبریدی، برهم‌کنش‌های قوی میان سیستم الکترونی $\pi-\pi$ در بستر کربنی و حلقه فتالوسیانین، منجر به پایداری بیشتر گونه‌های فعال روی سطح الکترود شده و از تخریب یا جدا شدن کاتالیزگر در حین واکنش جلوگیری می‌کند. علاوه بر این، اثرات هم‌افزایی میان بستر کربنی و مرکز فلزی می‌تواند منجر به تغییر در ساختار الکترونی مکان‌های فعال شده و در نهایت، منجر به کاهش چشم‌گیر پتانسیل مازاد و افزایش انتخاب‌گری در فرآیند کاهش کربن دی‌اکسید شود [۲۳]. کاهش الکتروشیمیایی کربن دی‌اکسید در محیط آبی با چالش کاهش آب به عنوان یک واکنش رقابتی همراه است که منجر به تولید هیدروژن می‌شود. یکی از دستاوردهای کلیدی در مدیریت واکنش رقابتی کاهش آب، تولید همزمان کربن مونوکسید و هیدروژن با نسبت کنترل شده است. مخلوط این دو گاز که تحت عنوان گاز سنتز شناخته می‌شود، از حیاتی‌ترین مواد واسطه در صنایع پتروشیمی است. اهمیت گاز سنتز در قابلیت تبدیل آن به طیف وسیعی از محصولات شیمیایی از طریق فرآیند فیشر-تروپس نهفته است [۲۶-۲۴]. به‌طوری که مستقیماً برای سنتز سوخت‌های مایع هیدروکربنی، متانول و سایر پیش‌سازهای پلیمری به کار می‌رود. تولید الکتروشیمیایی گاز سنتز از کربن دی‌اکسید، مسیری پایدار برای جایگزینی روش‌های سنتی را فراهم می‌آورد [۲۷].

و اختلال در اکوسیستم‌های طبیعی شده، بلکه اسیدی شدن اقیانوس‌ها را نیز به دنبال داشته است که تهدیدی جدی برای امنیت غذایی و سلامت بشر محسوب می‌شود. از این رو، کاهش انتشار و ابداع روش‌های کارآمد برای جداسازی و ذخیره‌سازی کربن، امروزه به یکی از اولویت‌های مهم در حوزه مهندسی شیمی و محیط زیست تبدیل شده است [۲]. ضرورت استفاده از انرژی‌های پاک و توسعه فناوری‌های نوین جذب، ایجاب می‌کند که راهکارهایی با بازدهی بالا و صرفه اقتصادی مطلوب برای مدیریت این آلاینده‌ی کربنی توسعه یابد. در راستای مقابله با چالش انتشار کربن دی‌اکسید، فناوری‌های متعددی نظیر جذب فیزیکی و شیمیایی توسعه یافته‌اند [۳،۴]. در میان راهکارهای جدید، فرآیندهای الکتروشیمیایی به دلیل قابلیت اجرا در دما و فشار محیط، کنترل‌پذیری بالا و امکان استفاده از منابع انرژی تجدیدپذیر، به عنوان یکی از کارآمدترین روش‌ها برای حذف و تبدیل این آلاینده شناخته می‌شوند [۵،۶]. این رویکرد نه تنها امکان کاهش مستقیم غلظت کربن دی‌اکسید را فراهم می‌آورد، بلکه پتانسیل تبدیل آن به محصولات با ارزش افزوده و سوخت‌های کربنی را داراست. از این رو، توسعه الکتروکاتالیزورهای بهینه و طراحی سیستم‌های الکتروشیمیایی با بازدهی فارادایی بالا، گامی مهم در جهت تجاری‌سازی فناوری‌های جذب و بهره‌وری کربن محسوب می‌شود [۷،۸]. با وجود مزایای ذکر شده برای روش‌های الکتروشیمیایی، پایداری ترمودینامیکی بالا و بی‌اثری شیمیایی مولکول کربن دی‌اکسید، سد بزرگی در مسیر تبدیل آن ایجاد کرده است که شکستن پیوندهای آن نیازمند اعمال پتانسیل مازاد بسیار زیادی است. در این راستا، الکتروکاتالیزورها نقشی تعیین‌کننده در کاهش سد انرژی فعال‌سازی و تسهیل انتقال الکترون ایفا می‌کنند. در میان طیف گسترده کاتالیزورها، فتالوسیانین‌های فلزی به دلیل ساختار چند حلقه‌ای آروماتیک و پایداری شیمیایی و حرارتی استثنایی، توجه بسیاری را در فرآیند کاهش الکتروشیمیایی کربن دی‌اکسید به خود جلب کرده‌اند [۹-۱۱]. این ترکیبات با داشتن یک اتم فلز مرکزی که توسط چهار اتم نیتروژن در یک حلقه مسطح وارد شده است [۱۲]، شباهت ساختاری زیادی به مکان‌های فعال در آنزیم‌های طبیعی داشته و بستری ایده‌آل برای جذب و فعال‌سازی مولکول کربن دی‌اکسید فراهم می‌کنند. بارگذاری فتالوسیانین‌های فلزی بر روی بسترهای کربنی رسانا می‌تواند با تسهیل انتقال الکترون و افزایش دسترسی به مکان‌های فعال، بازدهی فارادایی فرآیند را به شکل چشم‌گیری بهبود بخشد که این امر آنها را به گزینه بسیار مناسبی برای تبدیل الکتروشیمیایی کربن دی‌اکسید به محصولات ارزشمندی نظیر کربن مونوکسید تبدیل کرده است [۱۵-۱۳]. علیرغم پتانسیل‌های ذکر شده، کاربرد گسترده فتالوسیانین‌های فلزی در فرآیندهای الکتروکاتالیزگری با چالش‌های جدی مواجه است که کارایی آن‌ها را محدود می‌کند. نخستین مانع، هدایت الکتریکی ذاتی پایین

برای پیشبرد واکنش می‌گردد. از این رو، سیستم طراحی شده در این پژوهش در زمره کارآمدترین سیستم‌های الکترولیز زوجی قرار می‌گیرد. علاوه بر مزیت ترمودینامیکی در آند، این سل با دستیابی به چگالی جریان و TOF بالا، عملکرد کاتالیزگری برتری نسبت به بسیاری از کارهای پیشین نشان می‌دهد. همچنین، تولید همزمان CO و H_2 ، منجر به تولید گاز سنتز با خلوص بالا شده است که به طور مستقیم به عنوان ماده اولیه ایده‌آل در واکنش‌های صنعتی سنتز شیمیایی (مانند تبدیل فشر-تروپس) قابل استفاده است. برجسته‌ترین ویژگی این پژوهش، دستیابی به یک سیستم یکپارچه است که در آن مزایای ترمودینامیکی در آند (پتانسیل پایین اکسایش مس)، فعالیت کاتالیزوری بالا در کاتد و تولید محصولات با ارزش صنعتی به طور همزمان محقق شده‌اند. در حالی که در اکثر پژوهش‌ها، بهینه‌سازی تنها بر روی یکی از این پارامترها متمرکز بوده است، این سیستم توانسته است تعادلی بهینه میان بازده انرژی، سرعت واکنش و کیفیت محصول نهایی ایجاد کند که این امر منجر به ارتقای چشمگیر کارایی کل فرآیند تبدیل CO_2 می‌گردد.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی و معرف‌ها

پتاسیم کلرید، پتاسیم بی‌کربنات، N,N-دی‌متیل‌فرمامید (DMF)، نانولوله کربنی چند دیواره (MWCNT)، اتانول و استون با خلوص بالای ۹۸٪ از شرکت مرک خریداری شدند. کبات (II) فتالوسیانین (۹۷٪) و ۵-نیتروبنزامیدازول (5-NBim) از شرکت سیگما-آلدریج تهیه شدند. پودر آلومینا (با اندازه ذرات ۰/۰۵ میکرومتر) و محلول نفیون ۵٪ (در اتانول) نیز به ترتیب از شرکت‌های داخلی ایران آلومینا و الکتروکیمیاسپار تهیه شدند. تمامی مواد شیمیایی بدون خالص‌سازی بیشتر و به همان صورت دریافت شده، مورد استفاده قرار گرفتند. غشای نانو-ولترافیلتراسیون پلی‌سولفون از شرکت سپتا پلیمر شریف خریداری شد.

شناسایی و دستگاه‌وری

تجزیه و تحلیل ویژگی‌های مواد به شرح زیر انجام شد: آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA) با استفاده از دستگاه NETZSCH STA-404 در محدوده دمایی ۲۵ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس تحت اتمسفر نیتروژن انجام گرفت. سرعت افزایش دما برابر ۱۰ درجه بر دقیقه بود. مساحت سطح ویژه با استفاده از روش برونور-امت-تالر (BET) اندازه‌گیری شد. پیوندهای ارتعاشی مواد توسط طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) (مدل Bruker-Vector 22) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. ریخت‌شناسی سطح مواد با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل TESCAN MIRA 2 مجهز به آنالیزور EDX جهت نقشه‌برداری عنصری مشاهده شد.

در سلول‌های الکترولیز متداول برای کاهش کربن دی اکسید، واکنش نیم‌سلول آندی معمولاً بر پایه اکسایش آب (OER) استوار است، واکنشی که به دلیل سرعت کند و نیاز به پتانسیل مازاد بالا، سهم عمده‌ای در اتلاف انرژی کل سیستم دارد و محصول نهایی آن (گاز اکسیژن) در مقایسه با چارچوب‌های فلز-آلی و پلیمرهای کوئوردیناسیون ارزش اقتصادی کمتری دارد. برای ارتقای بهره‌وری اقتصادی و انرژی، رویکرد جدید الکترولیز زوجی به عنوان یک راهبرد هوشمندانه مطرح شده است که در آن، واکنش نیم‌سلول آندی با یک واکنش اکسایش سودمند که منجر به تولید محصولات با ارزش افزوده بالا می‌شود، جایگزین می‌گردد [۲۸-۲۹]. در این سیستم، نه تنها در سمت کاتد عملیات حذف و تبدیل کربن دی اکسید صورت می‌گیرد، بلکه در سمت آند نیز همزمان با مصرف انرژی کمتر، مواد شیمیایی ارزشمند یا پیش‌سازهای صنعتی تولید می‌شوند [۳۰-۳۲]. یکی از راهکارهای هوشمندانه و نوین در حوزه الکترولیز زوجی، جایگزینی واکنش اکسایش آب با سنتز الکتروشیمیایی چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs) و پلیمرهای کوئوردیناسیون (PCs) در نیم‌سلول آندی است. در این رویکرد، به جای استفاده از آندهای خنثی و هدررفت انرژی برای تولید اکسیژن، از یک تیغه فلزی (مانند مس، روی یا کبالت) به عنوان آند فداشونده استفاده می‌شود که تحت پتانسیل اعمالی، دچار انحلال آندی شده و یون‌های فلزی را به درون الکترولیت آزاد می‌کند [۳۳]. این یون‌ها در حضور لیگاندهای آلی موجود در محلول، بلافاصله واکنش داده و منجر به تشکیل نانوساختارهای PC و یا MOF با ارزش افزوده بالا می‌شوند. این راهکار نه تنها پتانسیل کل سلول را به دلیل سهولت انحلال فلز در مقایسه با اکسایش آب به شدت کاهش می‌دهد، بلکه به طور همزمان، دو هدف مهم یعنی تبدیل آلاینده کربن دی اکسید در کاتد و تولید مواد متخلخل در آند را محقق می‌سازد. به کارگیری این روش در سیستم‌های الکترولیز زوجی، پنجره جدیدی را به سوی تولید همزمان سوخت‌های کربنی و کاتالیزگرهای نوین با صرفه اقتصادی بهینه باز می‌کند. در این پژوهش، یک سیستم الکترولیز زوجی نوآورانه طراحی شده است که در نیم‌سلول کاتدی آن، هیبرید CoPc@MWCNT با موفقیت کربن دی اکسید را در محیط آبی به گاز سنتز با نسبت بهینه ۱:۰.۳ (هیدروژن: کربن مونوکسید) تبدیل می‌کند. همزمان در نیم‌سلول آندی، از طریق انحلال آندی تیغه مس در حضور لیگاند ۵-نیتروبنزامیدازول (5-NBim) یک نانوساختار سنتز شد. این پیکربندی دو منظوره نه تنها با حذف واکنش اکسایش آب، ولتاژ کل سلول را کاهش داده و بهره‌وری انرژی را بهبود بخشیده است، بلکه مسیری سبز و اقتصادی برای تولید همزمان یک سوخت صنعتی ارزشمند و یک ماده متخلخل نانوساختار فراهم آورده است. پتانسیل استاندارد اکسایش مس در مقایسه با سایر سیستم‌های الکترولیز زوجی گزارش شده تاکنون، یکی از پایین‌ترین مقادیر است که منجر به کاهش چشمگیر ولتاژ و در نتیجه کاهش انرژی مورد نیاز

جریان (بر حسب A) و زمان الکترولیز (بر حسب s) هستند. فرکانس تبدیل (TOF) با استفاده از معادله ۳ محاسبه شد.

$$\text{TOF (s}^{-1}\text{)} = \frac{i_{\text{FE}}}{2 \times 96485 \times n_{\text{cat}}} \quad (3)$$

که در آن n_{cat} نشان‌دهنده مقدار مول کاتالیزگر (CoPc) بارگذاری شده روی سطح الکترو است. مقدار TOF در پتانسیل $V = -0.91$ بر حسب RHE بر اساس جریان کل $14/7$ mA و کارایی فارادایی ۹۰ درصد برای تولید گاز سنتز محاسبه شد. مقدار کبالت فتالوسیانین بارگذاری شده روی سطح کاتالیزگر برابر $2/1 \times 10^{-8}$ مول بود. به منظور دستیابی به مقدار دقیق TOF مقدار CoPc بر روی سطح الکترو از طریق جذب اتمی تعیین شد. مقدار کاتالیزگر روی سطح کاغذ گرافیتی (۲۰ در ۲۰ cm) بارگذاری و سپس هضم شیمیایی شد. نتایج به دست آمده نشان داد که مقدار کبالت فعال روی سطح، تقریباً ۸۶ درصد مقدار تئوری است که در محاسبات نهایی لحاظ شد. مصرف انرژی برای سیستم الکترولیز زوجی و الکترولیز غیر زوجی که در آن اکسایش آب در خانه آندی انجام می‌شود از طریق معادله ۴ محاسبه شد.

$$\text{مصرف انرژی} = \frac{nFV_{\text{Cell}}}{FE \times 3.6 \times 10^6} \quad (4)$$

که در آن n برابر تعداد الکترون مورد نیاز برای تولید H_2 و CO است که برابر ۲ می‌باشد. عدد فاراد (F) برابر 96385 کولن و FE برابر کارایی فارادایی تولید گاز سنتز است. کارایی انرژی با استفاده از رابطه ۵ به دست آمد.

$$\text{کارایی انرژی کاتدی} = \frac{FE_{\text{CO}} \times E_{\text{th CO}} + FE_{\text{H}_2} \times E_{\text{th H}_2}}{V_{\text{Cell}}} \times 100 \quad (5)$$

که در این رابطه V_{cell} برابر پتانسیل سل در سیستم دو الکترو است که برابر اختلاف پتانسیل کاتدی و آندی است. عبارت FE_{CO} برابر کارایی فارادایی CO، FE_{H_2} برابر کارایی فارادایی H_2 ، E_{th} برای CO برابر اختلاف پتانسیل کاتدی و آندی است. پتانسیل استاندارد کاهش CO_2 به CO برابر -0.11 نسبت به SHE است. پتانسیل استاندارد Cu^{2+}/Cu برابر 0.34 ولت و پتانسیل استاندارد تولید H_2 برابر ۰ ولت نسبت به SHE است. با در نظر گرفتن اثر pH طبق رابطه ۶ مقدار EE محاسبه شد.

$$E = E^0 - 0.059\text{pH} \quad (6)$$

مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی (ESCA) با استفاده از رابطه ۷ محاسبه شد.

$$\text{ESCA} = \frac{C_{\text{dl}}}{C_s} \quad (7)$$

در این رابطه C_{dl} ظرفیت لایه دوگانه و C_s ظرفیت لایه دوگانه در حالتی است که از الکترو کربن شیشه ای عریان استفاده شده است. این مقدار محاسبه و برابر ۲۰ میکروفاراد به دست آمد.

ساختار کریستالی PC و هیبرید CoPc@MWCNT با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) (مدل Bruker D8 Advance) مورد بررسی قرار گرفت. برای آنالیز محصولات گازی در حین الکترولیز، دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) مدل Agilent 7890A مجهز به ستون Plot Q/molecular sieve، گاز حامل هلیوم و آشکارسازهای FID و TCD به کار گرفته شد. محصولات مایع با طیف سنج رزونانس مغناطیسی Bruker-400 MHz تعیین شد. دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی Varian مدل SpectraAA110) برای جذب اتمی مورد استفاده قرار گرفت. طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه Zahner ثبت شد.

آزمایش‌های ولتامتری چرخه‌ای و کروماتوگرافی با استفاده از یک دستگاه پتانسیواستات/گالوانوستات (Autolab PGSTAT 30) در یک سیستم سه‌الکترویی انجام شد. اندازه‌گیری‌های پتانسیل-زمان (E-t) نیز با همان دستگاه در آرایش دو الکترویی صورت گرفت. آزمایش‌های الکترولیز زوجی جهت سنتز PC با استفاده از دستگاه Atomlab مجهز به کولن سنج دیجیتال، تحت شرایط پتانسیل کنترل شده (سیستم سه‌الکترویی) انجام گرفت. سلول الکتروشیمیایی مورد استفاده برای فرآیند کاهش الکتروشیمیایی کربن دی‌اکسید شامل یک سلول H-شکل دو بخشی مجهز به غشای نانو-اولترافیلتراسیون پلی‌سولفون به عنوان جداکننده بود. الکترو کربن شامل قطعه‌ای از کاغذ گرافیت اصلاح شده (با مساحت سطح 0.7 cm^2) با استفاده از CoPc@MWCNT، و الکترو مقابل (کمکی) یک تیغه مسی (با مساحت 3.0 cm^2) بود. کاغذ گرافیت از شرکت ردوکس کالا تهیه شد. در این سیستم، الکترو نقره/نقره کلرید به عنوان مرجع به کار رفت. سلول مورد استفاده برای آزمایش‌های ولتامتری چرخه‌ای مجهز به الکترو کربن شیشه‌ای (GCE) اصلاح شده با مساحت سطح 0.34 cm^2 سانتی‌متر مربع به عنوان الکترو کار، یک سیم پلاتین به عنوان الکترو مقابل و نقره/نقره کلرید به عنوان الکترو مرجع بود. تمامی پتانسیل‌ها طبق معادله ۱ نسبت به الکترو برگشت‌پذیر هیدروژن (RHE) گزارش شدند و تصحیح مقاومت اهمی نیز در تحلیل داده‌های الکتروشیمیایی لحاظ شد.

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059\text{pH} + 0.2 \quad (1)$$

محصولات گازی با نمونه‌برداری از فضای فوقانی سلول الکترولیز (۶۰ میلی لیتر) و تزریق توسط یک سرنگ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. بازده فارادایی (FE) نیز مطابق با معادله ۲ محاسبه شد.

$$\text{FE} = \frac{nmF}{it} \times 100 \quad (2)$$

در این معادله، m برابر با مول‌های تولید شده CO (یا H_2) برای محاسبه بازده فارادایی (FE) در محفظه کاتد است. i و t FE و n به ترتیب نشان‌دهنده تعداد الکترون‌های مبادله شده، ثابت فارادی،

آماده سازی هیبرید

الکتروود مرجع نقره/نقره کلرید، در نزدیکی الکتروود کار قرار داده شد. الکترولیز در دمای ۲۵ درجه سلسیوس تحت شرایط پتانسیل کنترل شده با اعمال پتانسیل های مختلف انجام شد. علاوه بر این، الکترولیز در جریان ثابت نیز در همان سلول و با حذف الکتروود مرجع انجام شد. پس از ۲ ساعت الکترولیز، رسوب PC تشکیل شده در خانه آندی با استفاده از سانتیفریوژ جمع آوری شد. رسوب حاصل، سه مرتبه به طور متوالی با آب، اتانول و استون شستشو داده شد. پس از مراحل شستشو، Cu-NBim تحت فرآیند فعال سازی در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت قرار گرفت.

بازده محصول آندی

از آنجایی که محصول به روش الکتروشیمیایی و با استفاده از الکتروود مس سنتز شد، مقدار یون های مس تولید شده به عنوان واکنش گر محدودکننده برای محاسبه بازده در نظر گرفته شد. وزن مس اکسید شده بر اساس بار مبادله شده طی فرآیند الکترولیز و مطابق با قانون فاراد تعیین شد. در ادامه، محصول سنتز شده جمع آوری شد و مقدار واقعی مس موجود در محصول با استفاده از تکنیک طیفسنجی جذب اتمی اندازه گیری شد. بازده بر اساس نسبت وزن مس موجود در محصول نهایی به کل وزن مس آزاد شده از الکتروود به روش الکتروشیمیایی محاسبه شد. بر این اساس، بازده محصول سنتز شده ۷۸٪ تعیین شد.

نتایج و بحث

برای تهیه هیبرید CoPc@MWCNT، مقدار بهینه (۰/۹ میلی لیتر) از محلول CoPc در حلال DMF به سوسپانسیون نانولوله های کربنی چندجداره (MWCNT) اضافه و به کمک امواج مافوق صوت مخلوط شد. در میان حلال های بررسی شده، DMF به دلیل توانایی بالا در پخش کردن نانولوله ها و جلوگیری از تجمع دوباره آنها، بهترین عملکرد را نشان داد. انتظار می رود هیبرید CoPc با MWCNT، به واسطه برهم کنش های قوی $\pi-\pi$ بین ساختار فتالوسیانین و دیواره های گرافیتی نانولوله، فعالیت کاتالیزگری در واکنش کاهش الکتروشیمیایی را به طور چشمگیری افزایش دهد. نانولوله های چندجداره به دلیل ساختار لوله ای و سطح ویژه بالا، بستری ایده آل برای تثبیت مولکول های CoPc فراهم می کنند. همچنین، رسانندگی الکتریکی بالای این نانولوله ها باعث تسهیل انتقال الکترون و کاهش مقاومت سیستم می شود. از آنجا که اتم کبالت مرکز فعال اصلی در واکنش کاهش محسوب می شود، نمونه های تهیه شده بر پایه درصد وزنی تئوری Co نام گذاری شدند. به منظور بررسی چگونگی توزیع عناصر در ساختار هیبرید و تأیید بارگذاری موفق CoPc بر روی نانولوله ها، آنالیز نقشه عنصری انجام شد.

جهت دستیابی به هیبرید CoPc@MWCNT مقدار ۳ میلی گرم از MWCNT در ۲ میلی لیتر حلال DMF تحت شرایط حمام مافوق صوت در دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه پخش شد. سپس، ۲ میلی گرم کبالت فتالوسیانین (CoPc) در ۲ میلی لیتر DMF حل شد و مقدار بهینه ۰/۹ میلی لیتر از این محلول به سوسپانسیون MWCNT اضافه شد و فرآیند التراسونیک با فرکانس ۴۰ کیلوهرتز و توان ۱۰۰ وات به مدت ۳۰ دقیقه دیگر در دمای اتاق ادامه یافت. در مرحله بعد، ۲۰ میکرولیتر از محلول نفیون ۵ درصد حجمی (v/v) در اتانول به مخلوط اضافه شد و مجدداً به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق تحت امواج مافوق صوت قرار گرفت. از نفیون به عنوان عامل اتصال دهنده جهت تثبیت هیبرید بر روی سطح الکتروود استفاده شد. در نهایت، این مخلوط با استفاده از همزن مغناطیسی با سرعت متوسط به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. تمامی محلول ها در شرایط محیطی تهیه و نگهداری شدند. نمونه های CoPc@MWCNT با درصدهای ۰/۹، ۱/۷ و ۳/۴ نیز با روشی مشابه با محلول ۲/۶٪ کبالت تهیه شدند، با این تفاوت که به جای ۰/۹ میلی لیتر CoPc، به ترتیب مقادیر ۰/۳، ۰/۶ و ۱/۵ میلی لیتر از محلول CoPc به سوسپانسیون CNT اضافه شد.

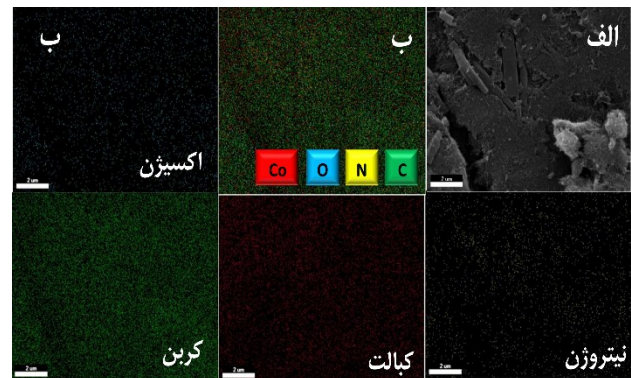
اصلاح الکتروود کار با هیبرید

مقدار $60 \mu\text{l}/\text{cm}^2$ از سوسپانسیون CoPc@MWCNT به طور یکنواخت بر روی سطح الکتروود کاغذ گرافیتی قرار گرفت. سپس الکتروود در یک آون بدون جریان هوا (بدون فن) در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت خشک شد. پس از اتمام فرآیند خشک شدن، الکتروود در دمای اتاق خنک شد و جهت انجام اندازه گیری های الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفت. برای ثبت ولتاموگرام ها مقدار یک μl از سوسپانسیون CoPc@MWCNT بر روی سطح الکتروود GC قرار گرفت.

سلول الکترولیز زوجی برای کاهش الکتروشیمیایی کربن دی اکسید همزمان با سنتز الکتروشیمیایی پلیمر کوئوردیناسیون مس-نیتروبنزایمیدازول

برای انجام الکترولیز از یک سلول استاندارد H-شکل دو خانه ای استفاده شد. یک تیغه مسی (با مساحت 30 cm^2) به عنوان الکتروود مقابل در خانه آندی قرار گرفت. این خانه حاوی لیگاند 5-NBim (مقدار ۲/۳۸ میلی مول، معادل ۰/۵ گرم) و پتاسیم کلرید (۰/۱ مولار) به عنوان الکترولیت پشتیبان در ۶۰ میلی لیتر مخلوط حلال آب/استونیتریل (با نسبت حجمی ۱:۱) بود. خانه کاتدی شامل الکتروود کاغذ گرافیتی اصلاح شده با CoPc@MWCNT به عنوان الکتروود کار در ۶۰ میلی لیتر محلول پتاسیم هیدروژن کربنات (۰/۵ مولار) اشباع شده با گازهای کربن دی اکسید و آرگون بود. دو محفظه توسط یک غشای نانو-ولترافیلتراسیون پلی سولفون از هم جدا شدند.

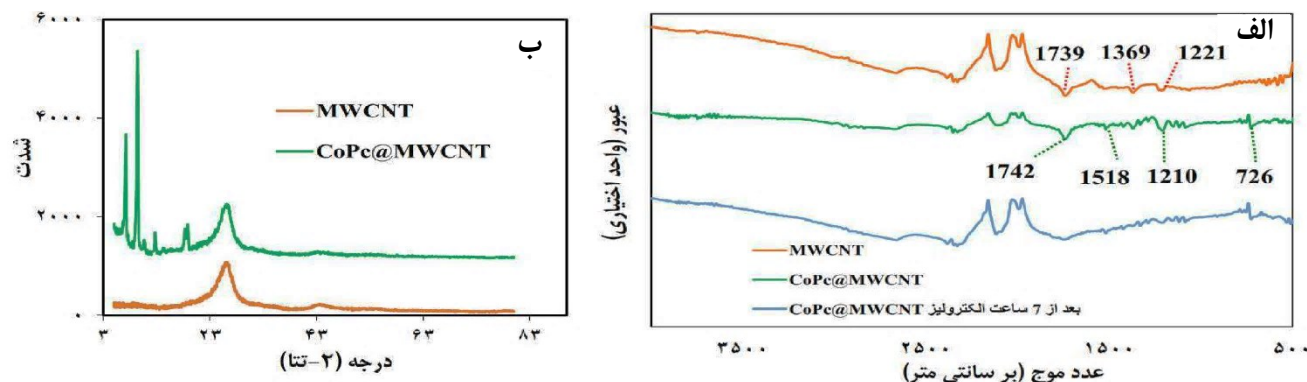
قادر به ایجاد برهم‌کنش‌های π - π هستند که می‌تواند به تثبیت مولکول‌های فتالوسیانین بر سطح بستر کربنی، بهبود پراکندگی مراکز فعال و تسهیل انتقال الکترون در فصل مشترک منجر شود [۳۶-۳۴]. ساختار کریستالی و فازهای موجود در نانولوله‌های کربنی و هیبرید CoPc@MWCNT توسط آنالیز XRD مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۲ ب). در الگوی پراش مربوط به MWCNT خالص، دو پیک شاخص در زوایای 2θ برابر با ۲۶ و ۴۳ درجه مشاهده می‌شود، که به ترتیب مربوط به صفحات کریستالی (۰۰۲) و (۱۰۰) در ساختار گرافیت هگزاگونال نانولوله‌ها است. حضور پیک عریض و پرشدت در ناحیه ۲۶ درجه، نشان‌دهنده ماهیت چندجداره و نظم ساختاری در فواصل بین‌صفحه‌ای نانولوله‌هاست. در الگوی پراش هیبرید CoPc@MWCNT، علاوه بر حفظ پیک‌های شاخص بستر کربنی، چندین پیک تیز و مشخص در زوایای کمتر از ۲۰ درجه ظاهر شده است. این پیک‌های پرشدت، به طور مستقیم به ساختار کریستالی مولکول‌های کبالت‌فتالوسیانین نسبت داده می‌شوند (صفحه بلوری (۲۰۰) و فاصله بین‌صفحه‌ای ($d = 12.8 \text{ \AA}$) [۱۴]. و نشان‌دهنده حفظ ماهیت کریستالی کاتالیزگر پس از فرآیند تثبیت بر روی نانولوله‌ها هستند. جابجا نشدن موقعیت پیک‌های مربوط به MWCNT در ساختار هیبرید، تایید می‌کند که برهم‌کنش‌های بین کاتالیزگر و بستر از نوع غیرتخریبی بوده و ساختار لایه‌ای نانولوله‌ها در حین فرآیند آماده‌سازی حفظ شده است. همچنین، حضور هم‌زمان پیک‌های هر دو جزء در منحنی مربوط به هیبرید، بدون ظهور هیچ‌گونه فاز ناخالصی جدید، گواهی بر تشکیل موفقیت‌آمیز کامپوزیت هیبریدی و توزیع مناسب ذرات کریستالی CoPc بر روی شبکه رسانای کربنی است. این هم‌پوشانی فازی، بستر مناسبی را برای انتقال بار موثر در فرآیندهای الکتروکاتالیزگری فراهم می‌آورد. به منظور بررسی پایداری حرارتی کبالت فتالوسیانین بر روی نانولوله‌های کربنی، آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA) و مشتق آن (DTG) در اتمسفر نیتروژن انجام شد که نتایج آن در شکل ۳ ارائه شده است. منحنی TGA مربوط به MWCNT (منحنی سبز ممتد)، نشان‌دهنده پایداری حرارتی بالای این نانوساختار است. مشاهده می‌شود که تا دمای حدود ۵۰۰ درجه سلسیوس، کاهش وزن ناچیزی (کمتر از ۳ درصد) رخ داده که مربوط به خروج آب جذب سطحی است. مرحله اصلی تخریب نانولوله‌ها از دمای ۵۵۰ درجه آغاز شده و در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس، مقدار جرم باقی‌مانده حدود ۷۲/۴ درصد است که نشان‌دهنده تخریب نسبی دیواره‌های کربنی در اثر ناخالصی‌های احتمالی یا نقص‌های ساختاری است. در مقابل، منحنی مربوط به CoPc@MWCNT (منحنی قرمز ممتد)، رفتار تخریب متفاوتی را نشان می‌دهد. در این نمونه، کاهش وزن با شیب تندتری آغاز شده است. مرحله اول کاهش وزن در محدوده ۳۰۰ تا ۴۵۰ درجه سلسیوس مشاهده می‌شود که به تخریب حرارتی مولکول‌های CoPc موجود در ساختار هیبرید نسبت داده می‌شود.



شکل ۱ - الف) تصویر SEM و ب) نقشه عنصری عناصر کربن، کبالت، اکسیژن و نیتروژن در ساختار هیبرید CoPc@MWCNT

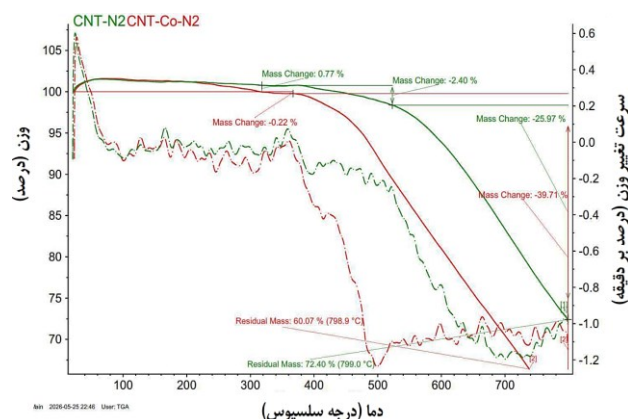
شکل ۱ الف تصویر SEM هیبرید CoPc@MWCNT را نمایش می‌دهد. از همین قسمت آنالیز نقشه عنصری انجام شد. برای اطمینان از بخش مراکز کبالت در هیبرید نقشه عنصری در سطح وسیعی از هیبرید (در مقیاس میکرومتری) انجام شد. تصاویر حاصل (شکل ۱ ب)، توزیع عناصر کربن، کبالت، نیتروژن و اکسیژن را در بستر کربنی نشان می‌دهند. تصویر SEM شکل ۱ الف نواحی کریستالی را نمایش می‌دهد. اما با توجه به اینکه نقشه عنصری نشان‌دهنده پخش عنصر کبالت است، بنابراین این نواحی کریستالی را نمی‌توان به CoPc تجمع یافته نسبت داد. پخش همگن عناصر کبالت و نیتروژن (که منشأ آن‌ها مولکول‌های CoPc است)، تأییدی بر تشکیل موفقیت‌آمیز هیبرید CoPc@MWCNT از طریق برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی است. عدم مشاهده تجمع‌های توده‌ای در نقشه‌های عنصری نشان می‌دهد که در حلال DMF به طور مؤثری منجر به پخش شدن مولکول‌های کاتالیزگر بر روی سطح خارجی MWCNT ها شده است. این توزیع برای افزایش دسترسی به مراکز فعال کاتالیزگری و در نتیجه بهبود عملکرد الکتروشیمیایی سیستم در واکنش بسیار حیاتی است.

به منظور شناسایی گروه‌های عاملی و تایید برهم‌کنش‌های بین‌سطحی در ساختار هیبرید، آنالیز ATR-FTIR انجام شد که نتایج آن در شکل ۲ الف ارائه شده است. طیف مربوط به نانولوله‌های کربنی خالص، پیک‌های ارتعاشی مشخصی را در اعداد موج 1739 و 1369 ، 1221 cm^{-1} نشان می‌دهد که به ارتعاشات کششی پیوندهای کربنی نسبت داده می‌شوند. در طیف مربوط به هیبرید CoPc@MWCNT، ظهور پیک‌های جدید در 1518 و 762 cm^{-1} ، که به ترتیب نشان‌دهنده ارتعاشات Co-N و ارتعاشات کششی ساختار چندحلقه‌ای فتالوسیانین ($\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$) هستند، نشان‌دهنده بارگذاری موفقیت‌آمیز مولکول‌های CoPc بر روی بستر نانولوله است. نتایج حاصل از این آنالیز تایید می‌کند که ساختار مولکولی کاتالیزگر در حین فرآیند تثبیت حفظ شده است. در مطالعات متعددی گزارش شده است که ساختار آروماتیک موجود در فتالوسیانین‌های فلزی و صفحات گرافیتی نانوساختارهای کربنی



شکل ۲ - الف) طیف ATR-FTIR ساختارهای MWCNT و CoPc@MWCNT و همچنین هیبرید بعد از ۷ ساعت الکترولیز در پتانسیل ۰/۸۵- ولت و ب) الگوی XRD ساختارهای MWCNT و CoPc@MWCNT

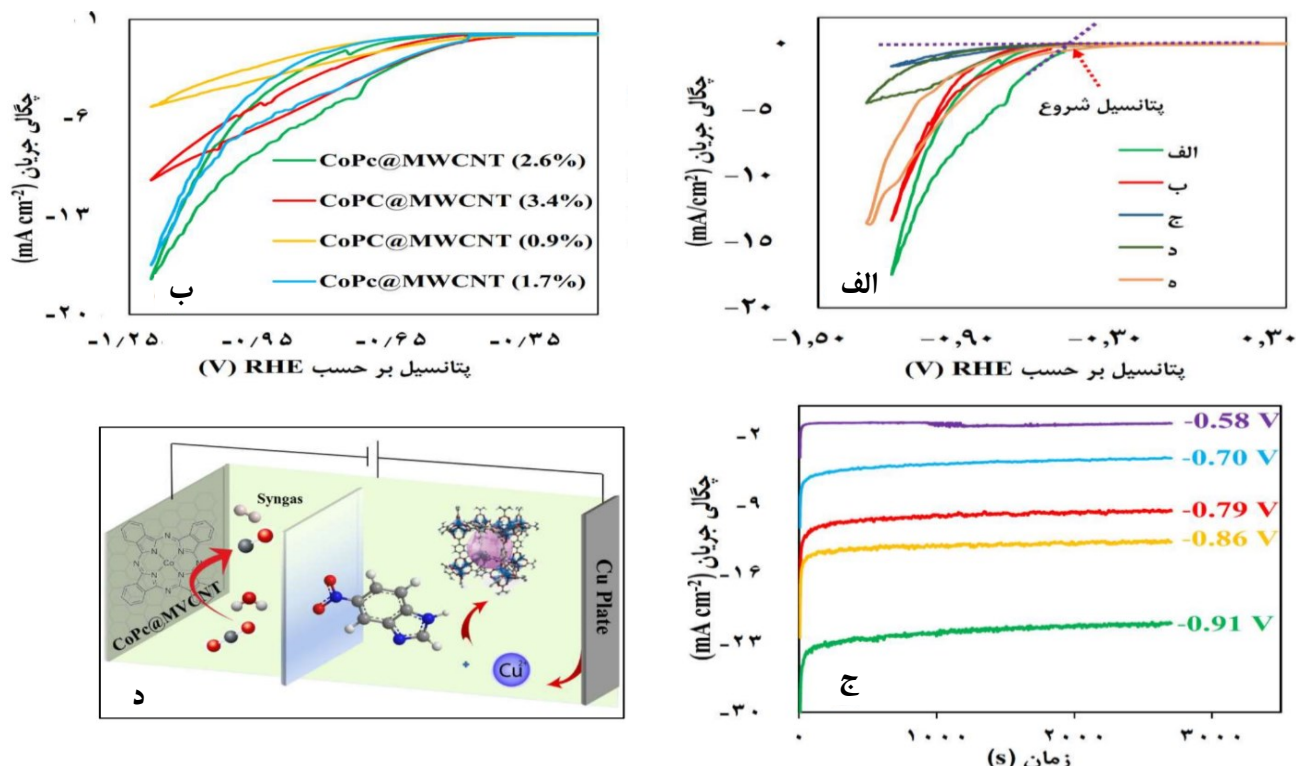
جریان کاتدی ناچیزی مشاهده شد. جریان مشاهده شده به کاهش آب و تولید هیدروژن نسبت داده می‌شود. با این حال، با اشباع کردن محیط از گاز کربن دی اکسید چگالی جریان به طور چشمگیری افزایش یافت که این پدیده به وضوح نشان‌دهنده فعالیت بالای هیبرید CoPc@MWCNT در فرآیند کاهش الکتروشیمیایی کربن دی اکسید است. پتانسیل شروع در این سیستم حدود ۰/۴۷- ولت نسبت به RHE ثبت شد. همچنین همانطور که در شکل ۴ الف مشاهده می‌شود، ولتاموگرام با استفاده از GCE عریان، CoPc/GCE و MWCNT/GCE در محلول اشباع از کربن دی اکسید نیز ثبت شد که جریان‌های مشاهده شده از مقدار جریان ثبت شده در هنگام استفاده از الکتروده اصلاح شده با هیبرید در حضور کربن دی اکسید کمتر است. همچنین ولتاموگرام‌های الکتروده اصلاح شده با هیبرید در محیط اشباع از کربن دی اکسید در سرعت‌های روبش پتانسیل مختلف ثبت شد (شکل ۱ داده‌های پشتیبان). به منظور دستیابی با بالاترین کارایی، ولتاموگرام‌های چرخه‌ای برای الکترودهای اصلاح شده با CoPc@MWCNT با درصدهای مختلف از CoPc ثبت شد (شکل ۴ ب). در سوسپانسیون تهیه شده درصد کبالت نسبت به کل کاتالیزگر محاسبه شده است. بر اساس نتایج حاصل از بررسی‌های الکتروشیمیایی، عملکرد کاتالیزگری هیبرید CoPc@MWCNT به طور قابل توجهی تحت تأثیر میزان بارگذاری کبالت فتالوسیانین قرار دارد. چگالی جریان کاتدی با افزایش مقدار CoPc تا غلظت ۲/۶ درصد وزنی کبالت روند صعودی داشته، اما با عبور از این نقطه، فعالیت الکتروکاتالیزگری سیستم دچار افت می‌شود. در نسبت CoPc به MWCNT کمتر از حد بهینه، فرآیند کاهش با محدودیت در چگالی مکان‌های فعال مواجه است. در این شرایط، علی‌رغم توزیع مناسب مولکول‌های کاتالیزگر بر روی بستر رسانا، تعداد مراکز فلزی در دسترس برای کاتالیز واکنش کافی نبوده و در نتیجه جریان پایینی ثبت می‌شود. از سوی دیگر، کاهش کارایی در نسبت‌های بالاتر، به پدیده تجمع بین‌مولکولی مولکول‌های CoPc نسبت داده می‌شود. به دلیل برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ بین حلقه‌های فتالوسیانین، حضور بیش از حد کاتالیزگر



شکل ۳ - نمودارهای آنالیز وزن‌سنجی حرارتی و مشتق آن برای نمونه‌های MWCNT (منحنی سبز) و CoPc@MWCNT (منحنی قرمز)

طبق نتایج، جرم باقی‌مانده برای این نمونه در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس برابر با ۶۰/۱ درصد است. اختلاف جرم باقی‌مانده بین نانولوله خالص و هیبرید (حدود ۱۲/۳ درصد)، نشان‌دهنده بارگذاری موفقیت‌آمیز اجزای آلی بر روی بستر نانولوله است. منحنی‌های DTG (خطوط نقطه‌چین) نیز به خوبی دمای بیشترین سرعت تخریب را نشان می‌دهند. پیک‌های مشاهده شده در منحنی DTG قرمز رنگ در دماهای پایین‌تر نسبت به نمونه سبز، تاییدکننده حضور CoPc و تأثیر آن بر کاهش پایداری حرارتی کل سیستم به دلیل ماهیت آلی فتالوسیانین است.

پس از بررسی ویژگی‌های ساختاری هیبرید CoPc@MWCNT، فعالیت الکتروکاتالیزگری الکتروده اصلاح‌شده برای واکنش کاهش کربن دی اکسید توسط روش ولتامتری چرخه‌ای مورد ارزیابی قرار گرفت. به این منظور، مقدار یک میکرولیتر از جوهر کاتالیزگر بر روی سطح الکتروده کار قرار داده شد. رفتار ولتامتری الکتروده اصلاح‌شده در محلول نیم مولار پتاسیم هیدروژن کربنات در محدوده پتانسیلی ۰/۶+ تا ۱/۲- V (نسبت به RHE) و با سرعت روبش پتانسیل ۱۰ میلی ولت بر ثانیه مورد مطالعه قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۴ الف مشاهده می‌شود، در حضور محلول اشباع شده از گاز آرگون،

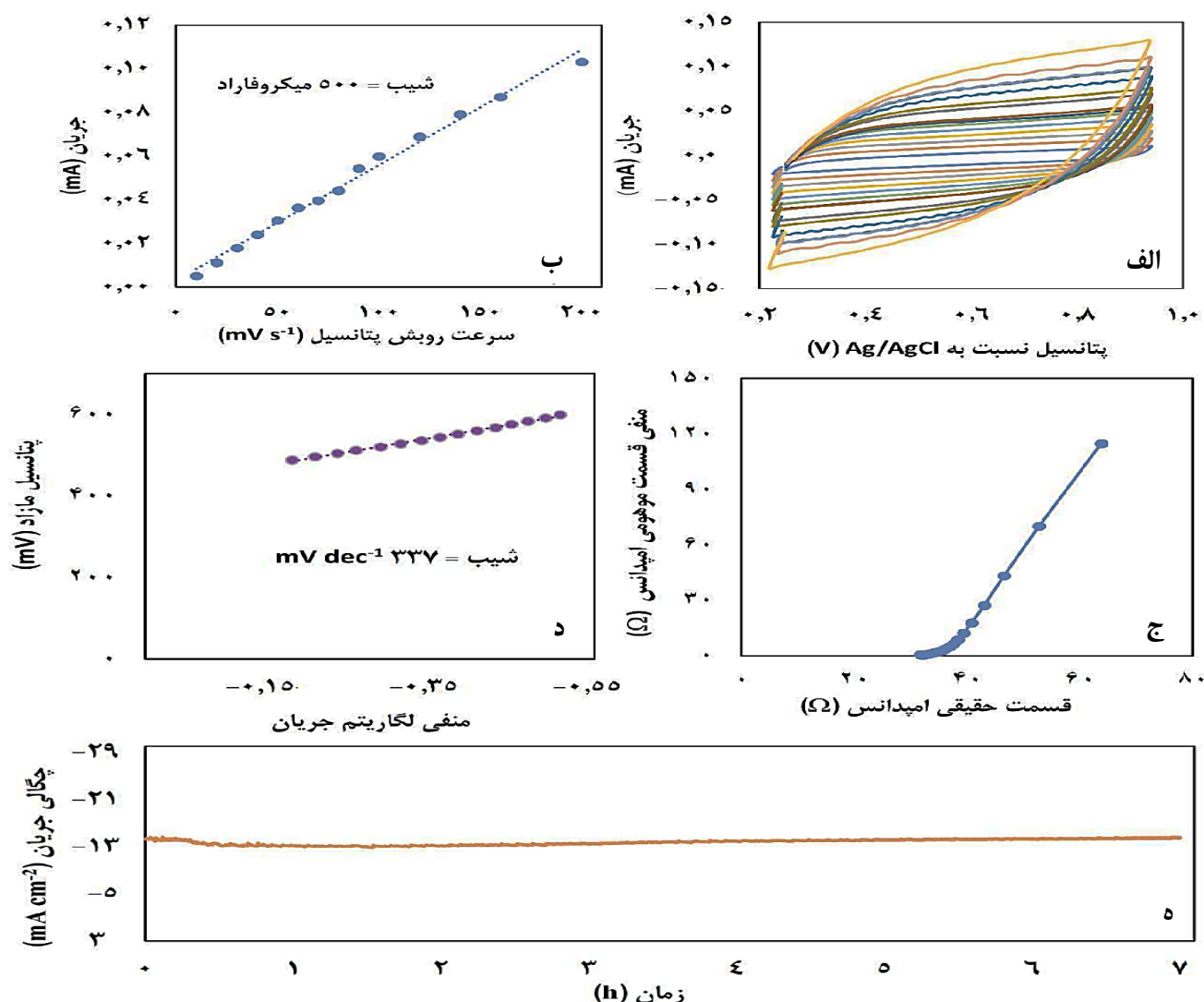


شکل ۴- الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده با الف) (۲/۶٪) CoPc@MWCNT در محلول آبی ۰/۵ مولار پتاسیم هیدروژن کربنات اشباع از آرگون، ب) (آرگون+کربن دی‌اکسید، ج) کربن شیشه‌ای عریان در محلول اشباع از کربن دی‌اکسید، د) الکتروود اصلاح شده با CoPc در حضور کربن دی‌اکسید و ه) الکتروود اصلاح شده با MWCNT در محلول اشباع از کربن دی‌اکسید در سرعت روبش پتانسیل ۱۰ میلی ولت بر ثانیه، پتانسیل شروع واکنش از محل تقاطع خط پایه و مماس بر بخش ابتدایی افزایش جریان کاتدی در منحنی ولتامتری چرخه‌ای استخراج شده است. ب) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده با CoPc@MWCNT با درصدهای متفاوت کبالت در محلول آبی ۰/۵ مولار پتاسیم هیدروژن کربنات اشباع از آرگون+کربن دی‌اکسید در سرعت روبش پتانسیل ۱۰ میلی ولت بر ثانیه، (اعداد داخل پراوتر درصد وزنی تئوری کبالت را در سطح الکتروود نشان می‌دهد). ج) کروآمپروگرام‌های کاهش الکتروشیمیایی کربن دی‌اکسید در محلول اشباع از کربن دی‌اکسید با اعمال پتانسیل‌های متفاوت و د) طرح شماتیکی سلول الکتروشیمیایی کاهش همزمان کربن دی‌اکسید به همراه اکسایش آندی فلز مس در حضور لیگاند ۵-نیتروبنزاایمیدازول.

به میزان 20 mA/cm^2 می‌رسد. این روند صعودی، نشان‌دهنده تقویت سینتیک واکنش کاهش کربن دی‌اکسید در حضور پتانسیل‌های مازاد بالاتر و فعالیت قابل توجه مراکز کبالت در این گستره پتانسیلی است. به طوری که شکل نمایش می‌دهد، پس از سپری شدن زمان اولیه مربوط به جریان شارژ لایه دوگانه الکتریکی، چگالی جریان برای هر پتانسیل در طول کل فرآیند (۲۷۰۰ ثانیه) تقریباً ثابت باقی مانده و هیچ افت محسوس یا غیرعادی در عملکرد کاتالیزگر مشاهده نمی‌شود. این ثبات را می‌توان به تثبیت محکم مولکول‌های کبالت فتالوسیانین بر روی دیواره‌های نانولوله‌های کربنی، تحت تأثیر برهم‌کنش‌های قوی $\pi-\pi$ نسبت داد. این پیوندهای غیرکووالانسی مؤثر، مانع از جدا شدن یا انباشتگی مجدد گونه‌های کاتالیزگری در حین واکنش می‌شوند. در مجموع، نتایج کروآمپرومتری تایید می‌کنند که کاتالیزگر CoPc@MWCNT علاوه بر فعالیت بالا، دارای طول عمر و پایداری ساختاری بسیار مطلوبی برای کاربردهای طولانی‌مدت در فرآیند کاهش کربن دی‌اکسید است.

منجر به تشکیل توده‌های غیرفعال می‌گردد که موجب می‌شود بخش عمده‌ای از مراکز فعال کبالت در لایه‌های داخلی محصور شده و دسترسی الکتروولیت و گاز کربن دی‌اکسید به آن‌ها مسدود می‌گردد. همچنین، به دلیل ماهیت نیمه‌رسانای ترکیبات فتالوسیانین در مقایسه با نانولوله‌های کربنی، تشکیل لایه‌های ضخیم و متراکم از CoPc منجر به افزایش مقاومت انتقال بار در فصل مشترک الکتروود/الکتروولیت شده و از انتقال موثر الکترون به مراکز فعال جلوگیری می‌کند. بنابراین، نمونه حاوی ۲/۶ درصد مقدار کبالت به عنوان نسبت بهینه انتخاب شد.

به منظور ارزیابی پایداری شرایط سلول الکتروولیز و بررسی رفتار الکتروکاتالیزگری هیبرید CoPc@MWCNT در شرایط پتانسیل ثابت، آنالیز کروآمپرومتری در محدوده‌ای از پتانسیل‌های مختلف، از -۰/۵۸ تا -۰/۹۱ V (نسبت به RHE)، به مدت ۲۷۰۰ ثانیه انجام شد (شکل ۴ ج). مطابق با منحنی‌های جریان-زمان ($j-t$)، مشاهده می‌شود که با افزایش پتانسیل اعمالی به سمت مقادیر منفی‌تر، چگالی جریان حالت پایدار به صورت پله‌ای افزایش می‌یابد، و در پتانسیل -۰/۹۱ ولت



شکل ۵ - (الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترود اصلاح شده با (۲/۶)٪ CoPc@MWCNT در محلول آبی ۰/۵ مولار پتاسیم هیدروژن کربنات در سرعت‌های روبش پتانسیل مختلف، (ب) نمودار جریان آندی در پتانسیل ۰/۶ ولت نسبت به سرعت روبش پتانسیل، (ج) نمودار نایکوئیست الکترود اصلاح شده با (۲/۶)٪ CoPc@MWCNT در محلول آبی ۰/۵ مولار پتاسیم هیدروژن کربنات (د) منحنی تافل و (ه) کروآمپروگرام الکترود اصلاح شده با (۲/۶)٪ CoPc@MWCNT در محلول آبی ۰/۵ مولار پتاسیم هیدروژن کربنات اشباع از آرگون + کربن دی اکسید با اعمال پتانسیل ۰/۸۵ - ولت در طی ۷ ساعت الکترولیز پیوسته

فرکانس‌های بالا دارای نیم‌دایره بسیار ناچیزی است که بیانگر مقاومت انتقال بار پایین است. همچنین محل تقاطع منحنی با محور حقیقی امپدانس، مقاومت محلول (R_s) را در حدود ۳۱ اهم نشان می‌دهد. ناچیز بودن قطر نیم‌دایره نشان‌دهنده تسهیل انتقال الکترون در سطح الکترود است. به منظور بررسی رفتار سینتیکی کاتالیزگر در واکنش کاهش الکتروشیمیایی CO_2 ، نمودار تافل رسم شد (شکل ۵ د). برای رسم نمودار تافل از ولتاموگرام ثبت شده در سرعت روبش ۱۰ میلی ولت بر ثانیه استفاده شد و نمودار از بخش شروع افزایش جریان ثبت شد. بر اساس نتایج به دست آمده، رابطه خطی بین پتانسیل مازاد و لگاریتم چگالی جریان مشاهده شد و مقدار شیب تافل برابر با ۳۳۷ mV/dec محاسبه شد. همچنین، خطی بودن این نمودار در محدوده پتانسیل بررسی شده، بیانگر پایداری مکانیسم واکنش و یکنواختی فرآیند انتقال بار در سطح الکترود است.

برای محاسبه ظرفیت خازنی لایه دوگانه (C_{dl})، ولتاموگرام‌های الکترود اصلاح شده با هیبرید در ناحیه‌ای که جریان فارادایی مشاهده نمی‌شود، ثبت شد (شکل ۵ الف). جریان خازنی در پتانسیل مشخصی در وسط پنجره پتانسیل (۰/۶ ولت) استخراج و برحسب سرعت روبش پتانسیل رسم شد (شکل ۵ ب). شیب این نمودار خطی مستقیماً نشان‌دهنده مقدار C_{dl} است که برای نمونه مورد نظر برابر با ۵۰۰ μF به دست آمد. در نهایت، مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی (ECSA) با استفاده از رابطه ۷ محاسبه و برابر ۲۵ cm^2 به دست آمد. به منظور بررسی سینتیک انتقال الکترون و ارزیابی مقاومت بین‌سطحی الکترود اصلاح شده، آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) انجام شد. نمودار نایکوئیست الکترود اصلاح شده (شکل ۵ ج) نشان می‌دهد که منحنی در ناحیه

مورد محاسبه قرار گرفت. نتایج نشان داد که هیبرید طراحی شده به مقدار $3/3 \text{ s}^{-1}$ TOF (در پتانسیل بهینه) دست یافته است. پس از اثبات کارایی کاتالیزگر CoPc@MWCNT در خانه کاتدی، در مرحله بعد، خانه آندی مورد بررسی قرار گرفت. در این روش، واکنش کاهش کربن دی اکسید در کاتد با سنتز الکتروشیمیایی پلیمر کوئوردیناسیون آمورف Cu-NBim در آند جفت شد. در این کار، برخلاف سیستم‌های رایج که در آند واکنش اکسایش آب رخ می‌دهد، از انحلال آندی تیغه مس در حضور لیگاند 5-NBim استفاده شد. مطالعات نشان داد که ترکیبات حاصل از کوئوردیناسیون یون‌های مس با لیگاندهای مشتق از ایمیدازول، در بسیاری از منابع منتشر شده تحت عنوان پلیمرهای کوئوردیناسیونی معرفی شده‌اند [۳۷-۳۸]. خانه کاتدی، الکترواد اصلاح شده با CoPc@MWCNT تحت پتانسیل کنترل شده، کاهش الکتروکاتالیزگری کربن دی اکسید صورت گرفت. همزمان در محفظه آندی، یون‌های مس حاصل از اکسایش تیغه مس با لیگاندهای موجود در محیط واکنش داده و منجر به تشکیل رسوب Cu-NBim شد. جفت کردن این دو فرآیند باعث افزایش بهره‌وری کلی سیستم و اقتصاد اتمی می‌شود. پس از ۲ ساعت الکترولیز، محصول آندی جمع‌آوری و پس از مراحل شستشو با حلال‌های آب، اتانول و استون و فعال‌سازی حرارتی در دمای ۸۰ درجه سلسیوس، با راندمان بالا (۷۸٪) حاصل شد. در اکثر پژوهش‌های مربوط به کاهش کربن دی اکسید، از غشاهای تعویض پروتونی (عموماً نفیون) به عنوان جداکننده استفاده می‌شود. با این حال، در این کار استفاده از نفیون در سیستم الکترولیز جفت شده با دو مشکل اساسی همراه بود. نخست آنکه پس از اتمام الکترولیز، تغییر رنگ در غشای نفیون مشاهده شد که نشان دهنده نفوذ گونه‌های حاوی مس و ذرات PC به درون ساختار متخلخل نفیون است. این آلودگی بدون آسیب رساندن جدی به ساختار غشا، از طریق شستشو قابل رفع نبود. همچنین، در پتانسیل‌های اعمالی بالاتر، پدیده ترسیب الکتروشیمیایی مس بر روی سطح الکترواد کار (CoPc@MWCNT) در خانه کاتدی مشاهده شد. این پدیده نشان‌دهنده عبور یون‌های مس از خانه آندی به کاتدی از طریق غشای نفیون است. نفوذ این یون‌ها در جریان‌های بالا منجر به کاهش شدید کارایی سلول و افت گزینش‌پذیری کاتالیزگر در کاهش کربن دی اکسید می‌شود. در مقابل، بهره‌گیری از غشای نانوفیلتراسیون پلی سولفون با ممانعت فیزیکی و گزینش‌پذیری مؤثر، مانع از انتقال یون‌های مس و ذرات PC شد و بدین ترتیب، پایداری عملکرد کاتالیزگر و را در طول فرآیند تضمین نمود. برای بررسی کمی انتقال یون‌های مس، الکترولیز با استفاده از غشای نفیون در پتانسیل $-0/91$ ولت به مدت ۲ ساعت انجام گرفت. پس از پایان الکترولیز، الکترواد کاتد به یک سل الکتروشیمیایی دو خانه کوچک انتقال یافت، و در سیستم سه الکتروادی و با اعمال پتانسیل مثبت یون‌های مس از سطح الکترواد جدا شد.

به منظور ارزیابی پایداری کاتالیزگر، آزمون پایداری به مدت ۷ ساعت در پتانسیل $-0/85$ ولت نسبت به RHE تحت شرایط بهینه الکترولیز انجام شد. نتایج این آزمون (شکل ۵ه)، نشان می‌دهد که چگالی جریان در طول فرآیند ثابت است. این رفتار بیانگر پایداری مطلوب عملکرد الکتروشیمیایی کاتالیزگر و حفظ فعالیت آن در طول فرآیند الکترولیز است. به منظور بررسی تغییرات احتمالی در ساختار شیمیایی کاتالیزگر پس از آزمون پایداری، نمونه پس از پایان فرآیند الکترولیز مجدداً توسط ATR-FTIR مورد آنالیز قرار گرفت. طیف کاتالیزگر پس از الکترولیز در شکل ۲ الف ارائه شده است. مقایسه طیف‌های ATR-FTIR قبل و بعد از الکترولیز نشان می‌دهد که باندهای جذبی شاخص تقریباً بدون تغییر باقی مانده‌اند. عدم مشاهده تغییرات قابل توجه باندهای اصلی، نشان‌دهنده پایداری مناسب ساختار شیمیایی کاتالیزگر در طول فرآیند الکترولیز و مقاومت آن در برابر تخریب ساختاری است. پس از تایید پایداری مطلوب و فعالیت کاتالیزگری قابل توجه الکترواد اصلاح شده با CoPc@MWCNT (۲/۶٪) در شرایط الکتروشیمیایی مذکور، ارزیابی گزینش‌پذیری کاتالیزگر در فرآیند کاهش الکتروشیمیایی کربن دی اکسید به عنوان گام بعدی مورد توجه قرار گرفت. بدین منظور، محصولات حاصل از الکترولیز در پتانسیل اعمالی $-0/91$ جهت شناسایی و تعیین مقدار در دو فاز گازی و مایع، به ترتیب توسط دستگاه‌های کروماتوگرافی گازی (GC) و طیف سنج رزنانس مغناطیسی (NMR) مورد بررسی قرار گرفتند (شکل‌های ۲ و ۳ داده‌های پشتیبان). آنالیزهای انجام شده توسط $^1\text{HNMR}$ عدم تشکیل هرگونه محصول در فاز مایع (نظیر فرمات، استات یا الکل‌ها) را تأیید نمود، که این امر بیانگر گزینش‌پذیری سیستم کاتالیزگری به سمت محصولات گازی است. بررسی‌های کمی توسط GC نشان داد که جریان فارادایی منحصراً صرف تولید کربن مونوکسید (CO) و هیدروژن (H_2) شده است. نکته حائز اهمیت در این نتایج، دستیابی به نسبت مولی ۱:۳:۱ کربن مونوکسید به هیدروژن است. تولید مخلوط گازی حاوی مقادیر تقریباً برابر از CO و H_2 تحت عنوان گاز سنتز، دارای ارزش قابل توجه در مقیاس صنعتی است. این مخلوط، خوراک ایده‌آلی برای فرآیندهای پتروشیمی، به ویژه سنتز فیشر-تراپس به منظور تولید سوخت‌های هیدروکربنی مایع محسوب می‌شود. از این رو، کاتالیزگر طراحی شده نه تنها پایداری بالایی از خود نشان می‌دهد، بلکه مسیری کارآمد برای تبدیل مستقیم کربن دی اکسید به مواد اولیه باارزش صنعتی فراهم می‌آورد. همچنین میزان کارایی فارادایی مخلوط این دو گاز برابر با ۹۰ درصد حاصل آمد. همانطور که در داده‌های گروماتوگرافی گازی نمایش داده شده است، مقدار ناچیزی متان نیز تولید شده است. با توجه به اینکه فرآیند کاهش کربن دی اکسید به متان یک فرایند ۸ الکترونی است، بنابراین بخشی از بار مصرفی صرف تولید این مقدار متان شده است. علاوه بر گزینش‌پذیری مطلوب، شاخص فعالیت ذاتی کاتالیزگر تحت عنوان فرکانس تبدیل نیز

تأیید می‌کند که آند فداشونده مسی طی فرآیند الکترولیز به طور مؤثر اکسید شده و به یک فاز جدید تبدیل شده است. همچنین، پهن بودن نسبی پیک‌ها و پس‌زمینه نمودار می‌تواند ناشی از طبیعت نانو ساختار محصول و یا وجود بخش‌های آمورف در کنار نواحی کریستالی باشد که در سنتزهای سریع الکتروشیمیایی پدیده‌ای متداول است.

ویژگی‌های بافتی و تخلخل Cu-NBim سنتز شده با استفاده از آنالیز جذب و واجذب نیتروژن در دمای ۷۷ درجه کلوین بررسی شد (شکل ۶ و) بر اساس طبقه‌بندی IUPAC، نمودار حاصل یک ایزوترم نوع IV را نشان می‌دهد که دارای یک حلقه هیستریسیس در محدوده فشارهای نسبی p/p_0 برابر ۰/۸ است. این رفتار مشخصه مواد مزوحفره است. جزئیات BET و BJH در شکل ۴ و ۵ داده‌های پشتیبان ارائه شده است. میانگین قطر حفرات برابر ۳۶ نانومتر و حجم حفرات برابر ۰/۶۸ متر مکعب بر گرم گزارش شد. بر اساس نمودار توزیع BJH، پیک اصلی قطر منافذ در مقدار ۴۴ نانومتر مشاهده شد.

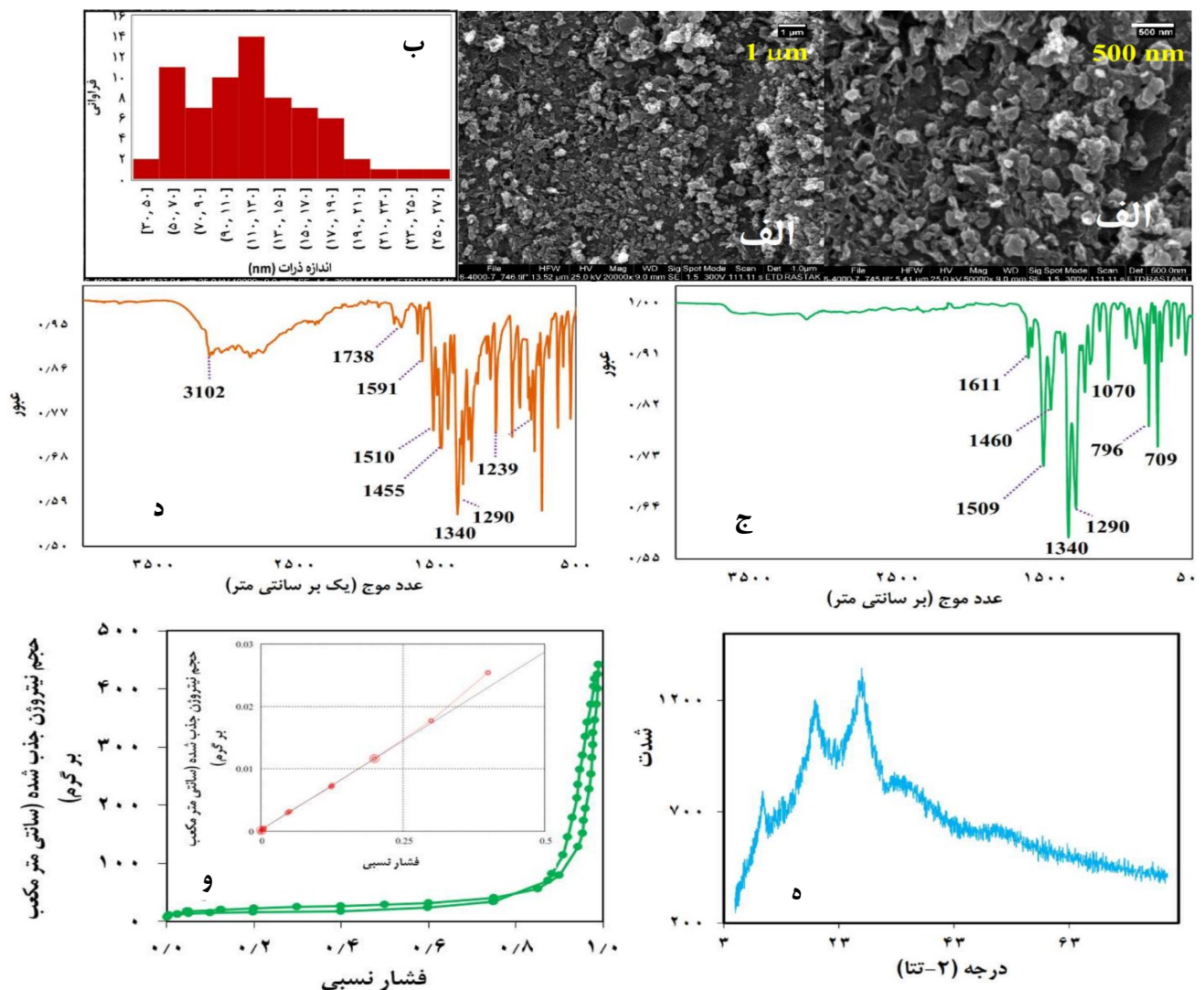
برای بررسی بیشتر، الکترولیز زوجی در سیستم دو الکترودی انجام شد. شکل ۷ الف روند تغییرات پتانسیل سلول الکتروشیمیایی را بر حسب زمان الکترولیز با اعمال چگالی جریان‌های متفاوت نشان می‌دهد. به طوری که مشخص است، در چگالی جریان 2 mA/cm^2 ، پتانسیل بین الکترودهای آندی و کاتدی برابر ۱/۵ ولت است که با افزایش چگالی جریان اعمال شده افزایش یافته و به مقدار ۳/۵ ولت در چگالی جریان 6 mA/cm^2 می‌رسد. برای بررسی میزان کاهش انرژی در سیستم الکترولیز زوجی، نمودار ولتاژ سل بر حسب زمان در سیستم غیر زوجی که در آن الکتروکاتد گرافیت جایگزین الکتروکاتد مس شد و لیگاند از سیستم حذف شد، در چگالی جریان 2 mA/cm^2 رسم شد. شکل ۷ ب پتانسیل برابر با ۲/۹ ولت را نشان می‌دهد. این نتیجه سل نشان داد که با جایگزینی واکنش اکسایش آب، ولتاژ سل از ۲/۹ ولت در سیستم غیر زوجی به ۱/۵ ولت در الکترولیز زوجی کاهش یافته است که بیانگر کاهش چشمگیر انرژی مورد نیاز فرآیند است. مصرف انرژی برای هر دو سیستم الکترولیز زوجی و سیستم بر پایه اکسایش آب محاسبه شد. نتایج نشان داد که مصرف انرژی در سیستم الکترولیز زوجی برابر $0.09 \text{ kWh mol}^{-1}$ است، در حالی که این مقدار برای سیستم غیرزوجی ($\text{CO}_2\text{RR/OER}$) برابر $0.17 \text{ kWh mol}^{-1}$ به دست آمد. این نتایج به خوبی نشان می‌دهد که جایگزینی واکنش اکسایش آب با انحلال آندی مس، موجب کاهش قابل توجه مصرف انرژی فرآیند شده است. کارایی انرژی برای بخش کاتدی نیز محاسبه شد که مقدار آن برابر ۵۰ درصد به دست آمد.

این آزمایش با چندین الکتروکاتد مستقل تکرار شد و محلول‌های حاصل پس از تجمع، با تبخیر حلال تغلیظ شدند. سپس مقدار مس موجود در نمونه‌ها با استفاده از طیف‌سنجی جذب اتمی اندازه‌گیری شد که حضور مس را بر روی سطح الکتروکاتد تأیید کرد. همین آزمایش تحت شرایط یکسان با استفاده از غشای پلی‌سولفون نیز انجام شد. این نتایج نشان می‌دهد که برخلاف غشای نفیون، غشای پلی‌سولفون از انتقال یون‌های مس به محفظه کاتد و در نتیجه رسوب مس بر روی سطح الکتروکاتد جلوگیری می‌کند.

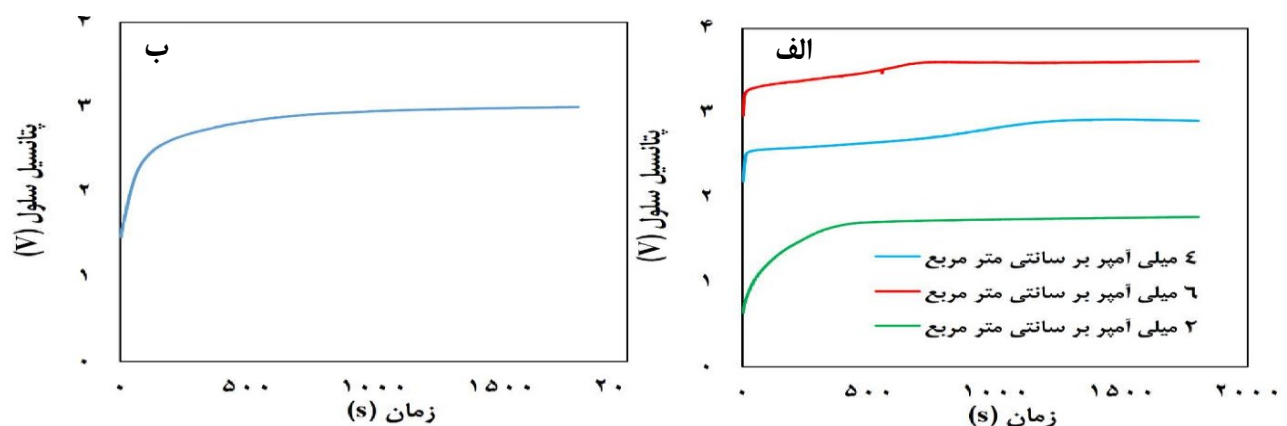
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در بزرگنمایی‌های مختلف (شکل ۶ الف)، نشان‌دهنده تشکیل ذرات نانومتری با توزیع اندازه‌ی نسبتاً یکنواخت است. ریخت‌شناسی ذرات به صورت ساختارهای کروی و شبه‌کلوخه‌ای مشاهده می‌شود که در مقیاس ۵۰۰ نانومتر، تخلخل‌های ظاهری ناشی از تجمع نانوذرات کاملاً مشهود است. نمودار هیستوگرام توزیع اندازه ذرات در شکل ۶ ب ارائه شده است.

برای درک دقیق‌تر نحوه اتصال شیمیایی و تأیید حضور گروه‌های عاملی، طیف FT-IR محصول (شکل ۶ ج) با لیگاند آزاد (شکل ۶ د) مقایسه شد. در طیف لیگاند 5-NBim، نوار کششی پهن در ناحیه 3102 cm^{-1} مربوط به ارتعاش پیوند N-H حلقه ایمیدازول است. ناپدید شدن تقریباً کامل این نوار در طیف Cu-NBim، گواه محکمی بر دپروتونه شدن نیتروژن پیرولی و تشکیل پیوند کوئوردیناسیونی Cu-N است. علاوه بر این، ارتعاشات کششی $\text{C}=\text{N}$ و $\text{C}=\text{C}$ حلقه از 1591 cm^{-1} به 1611 cm^{-1} جابه‌جا شده‌اند که نشان‌دهنده تغییر در توزیع الکترونی حلقه بنزایمیدازول پس از اتصال به مرکز فلزی است. از سوی دیگر، پیک‌های بسیار قوی در 1510 cm^{-1} (کششی نامتقارن) و 1340 cm^{-1} (کششی متقارن) مربوط به گروه نیترو در هر دو طیف بدون تغییر موقعیت باقی مانده‌اند، که تأیید می‌کند این گروه در فرآیند کوئوردیناسیون شرکت نکرده و پایداری شیمیایی خود را حفظ کرده است. مجموع این مشاهدات، تشکیل موفقیت‌آمیز چارچوب مسی با حفظ ویژگی‌های ساختاری لیگاند را اثبات می‌کند.

الگوی XRD محصول جمع‌آوری شده از محفظه آندی در شکل ۶ ه نمایش داده شده است. بررسی این الگو نشان می‌دهد که پیک‌های مشخصی در زوایای پائین ظاهر شده‌اند که بیانگر تشکیل یک ساختار با درجه‌ای از نظم بلوری در نتیجه واکنش بین یون‌های مس و لیگاند 5-NBim است. نکته حائز اهمیت در این آنالیز، عدم مشاهده پیک‌های شاخص مربوط به مس فلزی یا اکسیدهای مس (مانند Cu، CuO و Cu_2O) است. این موضوع



شکل ۶ - الف) تصاویر SEM در بزرگنمایی‌های متفاوت، ب) نمودار هیستوگرام توزیع ذرات نانوذرات تولید شده (ج) طیف Cu-NBim FTIR، د) طیف 5-NBim FTIR، ه) الگوی Cu-NBim XRD و نمودار جذب-وا جذب نیترژن Cu-NBim (داخل شکل: نمودار BET)



شکل ۷ - الف) منحنی پتانسیل سلول الکتروشیمیایی زوجی بر حسب زمان با اعمال چگالی جریان‌های متفاوت در حین الکترولیز، ب) منحنی پتانسیل سلول الکتروشیمیایی غیر زوجی بر حسب زمان با اعمال چگالی جریان 2 mA/cm^2 که در آن تیغه گرافیتی به عنوان الکترود آند مورد استفاده قرار گرفت.

به طوری که ملاحظه می‌شود در اکثر مقالات در خانه آندی اکسایش آب صورت گرفته است.

جدول ۱ کارایی الکترولیز در کار حاضر را با چند مقاله مشابه که از CoPC به عنوان الکتروکاتالیزگر استفاده کرده‌اند مقایسه می‌کند.

جدول ۱ - مقایسه کارایی الکترولیز کار حاضر با تعدادی از مقالات منتشر شده مشابه که از CoPC به عنوان الکترود کاتالیزگر استفاده شده است.

مرجع	TOF (h^{-1})	چگالی جریان (mA/cm^2)	پتانسیل (V vs. RHE)	فرایند آندی	الکترولیت	کاتالیزگر
۳۹	۱۱۵۹۴	-	-۱/۱	اکسایش آب	پتاسیم هیدروژن کربنات (۰/۵ مولار)	PANI@CoPC
۴۰	۵۹۷	۶	-۰/۸	اکسایش آب	پتاسیم هیدروژن کربنات (۰/۵ مولار)	CoPc-py
۳۳	۱۵۰۱۲	۱۳/۸	-۰/۷۴	سنتز MOF	پتاسیم هیدروژن کربنات (۰/۵ مولار)	CoPc@IFMC
۳۳	۲۵۷۸۰	۲۱/۱	-۰/۷۴	سنتز MOF	پتاسیم هیدروژن کربنات (۰/۵ مولار)	CoPc@GIOMC
۴۱	۳۵۸۰۰	۴۶/۱	-۱/۰۸	اکسایش آب	پتاسیم هیدروژن کربنات (۰/۵ مولار)	CoPc-NVG/CC
۴۲	-	۲۰/۱	-۱/۶Ag/AgCl در مقابل	اکسایش آب	پتاسیم هیدروژن کربنات (۰/۵ مولار)	CoPc-CNT
۴۳	۱۴۷۶۰	۱۵	-۰/۶۳	اکسایش آب	پتاسیم هیدروژن کربنات (۰/۱ مولار)	CoPc-CN/CNT
۴۳	۹۷۲۰	۹	-۰/۶۳	اکسایش آب	پتاسیم هیدروژن کربنات (۰/۱ مولار)	CoPc/CNT
۴۴	۴۷۵	۳۵	-۰/۷۸	اکسایش آب	پتاسیم هیدروژن کربنات (۰/۱ مولار)	DrGo-CoPc
۴۵	~۷۲۰	۱۶	-۰/۸۷	اکسایش آب	پتاسیم هیدروژن کربنات (۰/۵ مولار)	CoPc/FePc@ Ketjen black carbon
این کار	۱۱۸۸۰	۲۰	-۰/۹۱	سنتز MOF	پتاسیم هیدروژن کربنات (۰/۵ مولار)	CoPc@MWCNT

نتیجه گیری

به مدت ۷ ساعت، پایداری پیوندهای غیر کووالانسی را در شرایط الکترولیز اثبات نمود. همزمان در محفظه آندی، نانوساختارهای مزوحفره Cu-NBim با مساحت سطح ۷۶ مترمربع بر گرم از طریق اکسایش آند فداشونده مسی سنتز شدند. در مجموع، این روش نه تنها با افزایش اقتصاد اتمی و کاهش ولتاژ کلی سلول، بهره‌وری انرژی را بهبود بخشید، بلکه بستری پایدار و اقتصادی برای تولید همزمان سوخت‌های باارزش و محصولات نانوساختار در مقیاس صنعتی معرفی کرد.

قدردانی

نویسندگان از بخش پژوهش دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان برای حمایت از این کار تشکر می‌کنند.

در این پژوهش، یک سیستم الکترولیز زوجی جدید با هدف استفاده حداکثری از جریان الکتریکی برای تبدیل همزمان کربن دی اکسید و سنتز پلیمر کوئوردیناسیون مس-نیتروبنزایمیدازول طراحی و اجرا شد. تثبیت مولکول‌های کبالت فتالوسیانین بر روی نانولوله‌های کربنی چندجداره از طریق برهم‌کنش‌های قوی π - π انجام شده و بارگذاری بهینه ۲/۶ درصد وزنی کبالت، تعادلی ایده‌آل میان تراکم مکان‌های فعال و رسانایی الکتریکی بستر ایجاد می‌کند. این پیکربندی هیبریدی با دستیابی به فرکانس تبدیل ۳/۳ بر ثانیه عملکرد کاتالیزگری را در تولید مخلوط گازی کربن مونوکسید و هیدروژن با نسبت مولی برابر ۱/۳:۱ (گاز سنتز) از خود نشان داد، در حالی که ثبات جریان در آزمایش‌های کروئوآمپرومتری

مراجع

- [۱] اسرافیلی دیزجی م، نژاد ابراهیمی ب، بررسی محاسباتی کاهش کربن دی اکسید به وسیله مولکول هیدروژن بر روی صفحه گرافن دوپه شده با اتم‌های نیکل و نیتروژن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۹ (۴): ۱۰۹ تا ۱۱۸ (۱۳۹۹).
- [۲] رستگار ز، قائمی ا، شیروانی م، مطالعه تجربی جذب کربن دی اکسید با استفاده از محلول آبی پتاسیم هیدروکسید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۴۰ (۱): ۱۱۵ تا ۱۲۶ (۱۴۰۰).
- [3] Awogbemi O., Desai D. A., Novel Technologies for CO₂ Conversion to Renewable Fuels, Chemicals, and Value-Added Products, *Discov. Nano*, **20(1)**: 29 (2025).
- [۴] رشیدی ح، ممیوند س، بررسی اثر پارامترهای عملیاتی بر میزان جذب کربن دی اکسید با استفاده از نانوسیال آب-آلومینا در برج دیواره مرطوب با استفاده از روش سطح-پاسخ، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۴۰ (۱): ۱۱۵ تا ۱۲۶ (۱۴۰۰).
- [5] Xu C., Hong P., Dong Y., Robert M., Shao G., Lei Y., Toward Complete CO₂ Electroconversion: Status, Challenges, and Perspectives, *Adv. Energy Mater*, **16(8)**: 2406146 (2026).

- [6] Dutta N., Peter S.C., [Electrochemical CO₂ Reduction in Acidic Media: A Perspective](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **147(11)**: 9019-9036 (2025).
- [7] Wang H., Wang X., Jiang Y., Li M., Peng H., Ma G., Xu Y., [Application of COF Materials in Carbon Dioxide Electrocatalytic Reduction](#), *Chem. Rec.*, **25(5)**: e202400244 (2025).
- [8] Omid S., Khaledian S., Varmaghani F., Karimi B., Veisi H. H., Sadeghi H., Sepehri Z., [Cu-and Zn-PC/Mesoporous Carbon hybrids Boost CO₂ Electroreduction Toward C₁ Products](#), *J. CO₂ Util.*, **108**: 103437 (2026).
- [9] Wang C., Zhang Y., Zhao F., Zhao D., Zhang J., [Design Principles of Metal Phthalocyanine for Electrochemical CO₂ reduction: from Targeted Molecular Structures to Atomic-Level Active Sites](#), *Small*, **21(25)**: 2502897 (2025).
- [10] Song Y., Musgrave III C.B., Su J., Huang L., Guo W., Liu Y., Ye R., [Efficient CO₂-to-Methanol Electrocatalysis in Acidic Media via Microenvironment-tuned Cobalt Phthalocyanine](#), *Nat. Nanotechnol.*, **21(1)**: 78-86 (2026).
- [11] He J., Han Y., Xu X., Sun M., Kang L., Lin W., Liu J., [Controllable Dispersion of Nickel Phthalocyanine Molecules on Graphene Oxide for Efficient Electrocatalytic CO₂ Reduction](#), *J. Mater. Chem. A*, **13(21)**: 15762-15772 (2025).
- [۱۲] کریمی ع.، کریمی م.، سنتز رنگ‌های فلز-فتالوسیانین جدید حاوی چهار گروه (۴،۲،۱-تری آزین) استخلاف شده در موقعیت‌های پیرامونی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۶(۳): ۴۱ تا ۴۸ (۱۴۰۰)**.
- [13] Yan X. C., Tong H., Zhang N. N., Gan Z. K., Wang Y., Dong H., Zhang F. M., [Electronic tuning of Defect-rich Ultrathin Nitrogen-doped Porous Carbon Nanosheets Supported Metal Phthalocyanine Catalysts for CO₂ Electroreduction](#), *J. Colloid Interface Sci.*, **696**: 137881 (2025).
- [14] Barat-Abtahi S., Jafari-Hafshejani F., Varmaghani F., Karimi B., Veisi H., [Robust Interaction of Cobalt Phthalocyanine and Nitrogen-doped Ordered Mesoporous Carbon for CO₂ Reduction Paired with the Electro-Oxidative Synthesis of Sulfonamide Derivatives](#), *Green Chem.*, **26**: 362-374 (2024).
- [15] Li Z., Zhou Z., Sun M., Wu T., Lu Q., Lu L., Chen B., Chan C. H., Wong H.H., Huang B., [A Mechanism Review of Metal Phthalocyanines as Single-atomic Catalysts in Electrochemical Energy Conversion](#), *Chem. Sci.*, **16(31)**: 14019-14037 (2025).
- [16] Penlik Y., Avciata O., Gorduk S., [Photophysicochemical and Aggregation Studies of Highly Soluble Zn \(II\) and Mg \(II\) Phthalocyanine Compounds Based on Tinuvin-326](#), *J. Mol. Struct.*, 144285 (2025).
- [17] Li M. L., Yang Q., Luo M., Hui K. S., Chen F., [Cobalt Phthalocyanine Axially Coordinated with Carbon Nanotubes for Electrochemical Carbon Dioxide Reduction into Methanol](#), *Langmuir*, **42(1)**: 1537-1545 (2026).
- [18] Zhu L., Wang Y. X., Chen L. J., Li J., Zhou S., Yang Q.Q., Wu L.Z., [Single Molecular Dispersion of Crown Ether-Decorated Cobalt Phthalocyanine on Carbon Nanotubes for Robust CO₂ Reduction Through Host-Guest Interactions](#), *Angew. Chem.*, **137(6)**: e202418156 (2025).
- [19] Wang T.H., Sari F.N.I., Cheng Y.P., De Guzman E.E., Matamoros-Veloza A., Camargo-Valero M.A., Lin C.Y., [High-Rate and Selective Conversion of Low-Concentration Carbon Dioxide to Carbon Monoxide Using a Carbon Nanotube-Supported Molecular Electrocatalyst](#), *Small*, e12257 (2026).

- [20] Shamsvand N., Varmaghani F., Karimi B., Hassanaki H., [Insight into the Role of Nitrogen in N-doped Ordered Mesoporous Carbons for the Spontaneous Non-Covalent Attachment and Electrografting of Redox-Active Materials](#), *Analyst*, **148(6)**: 1309-1321 (2023).
- [21] Ghafari M.T., Varmaghani F., Karimi B., Khakyzadeh V., [Robust Non-Covalent and Covalent Anchored N, N, N', N'-Tetramethyl-p-phenylenediamine Derivative on Electrode Surface via Spontaneous Physical Immobilization and in situ Generated Aryldiazonium ion Electro-grafting: Implication for On-surface Chemistry and Electro-Catalytic Determinations](#), *Analyst*, **145(2)**: 596-606 (2020).
- [22] Varmaghani F., Karimi B., Mallakpour S., [Stabilization of 4-Phenylurazole by Electrografting on a Nano-Fibrillated Mesoporous Carbon Modified Electrode. Reactivity of Anchored Triazolinedione Groups against Michael-type Addition at Electrode/electrolyte Interface](#), *Electrochim. Acta*, **269**: 312-320 (2018).
- [23] Huang W., Li J., Xu X., Cao A., He Y., Sun M., Kang L., [Controllable Dispersion of Cobalt Phthalocyanine Molecules on Graphene oxide for Enhanced Electrocatalytic Reduction of CO₂ to CO](#), *New J. Chem*, **46(15)**: 7153-7160 (2022).
- [24] Göransson K., Söderlind U., He J., Zhang W., [Review of Syngas Production via Biomass DFBGs](#), *Renew. Sustain. Energy Rev*, **15(1)**: 482-492 (2011).
- [25] Daiyan R., Chen R., Kumar P., Bedford N.M., Qu J., Cairney J.M., Lu X., Amal R., [Tunable Syngas Production through CO₂ Electroreduction on Cobalt–Carbon Composite Electrocatalyst](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12(8)**: 9307-9315 (2020).
- [26] Leverett J., Khan M.H.A., Tran-Phu T., Tricoli A., Hocking R.K., Yun S.L.J., Dai L., Daiyan R., Amal R., [Renewable Power for Electrocatalytic Generation of Syngas: Tuning the Syngas Ratio by Manipulating the Active Sites and System Design](#), *ChemCatChem*, **14(24)**: e202200981 (2022).
- [27] He Q., Liu D., Lee J. H., Liu Y., Xie Z., Hwang S., Kattel S., Song L., Chen J.G., [Electrochemical Conversion of CO₂ to Syngas with Controllable CO/H₂ Ratios Over Co and Ni Single-Atom Catalysts](#), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59(8)**: 3033-3037 (2020).
- [28] Wu X., Zhang Y., Zhou Y., Sun D., Yan Q., Zhang H., Yang S., Wu J., Zou Y., [Integrated Systems for Paired Electrolysis: Synergistic CO₂ Reduction and High-Value Anode Oxidation](#), *Adv. Mater.*, **38(24)**: e22368 (2026).
- [29] Li D., Yang J., Lian J., Yan J., Liu S. F., [Recent Advances in Paired Electrolysis Coupling CO₂ Reduction with Alternative Oxidation Reactions](#), *J. Energy Chem.*, **77**: 406-419 (2023).
- [30] Wang X., Li P., Tam J., Howe J. Y., O'Brien C.P., Rasouli A.S., Mia R.K., [Efficient CO and Acrolein Co-production via Paired Electrolysis](#), *Nat. Sustain.*, **7(7)**: 931-937 (2024).
- [31] Jiang X., Zhao K., Feng H., Ke L., Wang X., Liu Y., Li L., [Unraveling Side Reactions in Paired CO₂ Electrolysis at Operando Conditions: A Case Study of Ethylene Glycol Oxidation](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **147(16)**: 13471-13482 (2025).
- [32] Yang K., Zhang N., Yang J., Xu Z., Yan J., Li D., Liu S. F., [Synergistic Marriage of CO₂ Reduction and Sulfide Oxidation Towards a Sustainable Co-electrolysis Process](#), *Appl. Catal. B: Environ*, **332**: 122718 (2023).

- [33] Khaledian S., Omidi S., Varmaghani F., Karimi B., Sepehri Z., Veisi H. H., Vali H., [Two Targets with One Shot: Cost-Efficient Electrochemical CO₂ Reduction Coupled with the Synthesis of Cu-and Zn-Based Metal–Organic Frameworks](#), *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **13**(41): 17309-17323 (2025).
- [34] i T.T., Mei Y., Li H., Qian J., Wu M., Zheng Y.Q., [Highly Selective and Active Electrochemical Reduction of CO₂ to CO on a Polymeric Co\(II\) Phthalocyanine@Graphitic Carbon Nitride Nanosheet–Carbon Nanotube Composite](#), *Inorg. Chem.*, **59**(19): 14184-14192 (2020).
- [35] Yang J.H., Gao Y., Zhang W., Tang P., Tan J., Lu A.H., Ma D., [Cobalt Phthalocyanine–Graphene Oxide Nanocomposite: Complicated Mutual Electronic Interaction](#), *J. Phys. Chem. C*, **117**(8): 3785-3788 (2013).
- [36] Su Q., Pang S., Alijani V., Li C., Feng X., Müllen K., [Composites of Graphene with Large Aromatic Molecules](#), *Adv. Mater.*, **21**(31): 3191-3195 (2009).
- [37] Deng H., Liu T., Zhao W., Wang J., Zhang Y., Zhang S., ... Wang Y., [Substituent Tuning of Cu Coordination Polymers Enables Carbon-efficient CO₂ Electroreduction to Multi-Carbon Products](#), *Nat. Commun.*, **15**(1): 9706 (2024).
- [38] Lee K., Vikneshvaran S., Lee H., Lee S.Y., [Ligand-Mediated Electrocatalytic Activity of Cu-Imidazolate Coordination Polymers for OER in Water Electrolysis](#), *Int. J. Hydrogen Energy*, **51**: 1184-1196 (2024).
- [39] Xia S., Chen Y., Li T.T., [Identification of Synergies in Polyaniline Supported Cobalt Polyphthalocyanine for Efficient and Selective CO₂ Electroreduction to CO](#), *J. Colloid Interface Sci.*, 139071 (2025).
- [40] Kang H., Staples-West A., Washington A., Turchiano C., Cooksy A., Huang J., Gu J., [Enhancing CO₂ Reduction Efficiency on Cobalt Phthalocyanine via Axial Ligation](#), *ChemCatChem*, **15**(14): e202300576 (2023).
- [41] Kong X., Liu G., Tian S., Bu S., Gao Q., Liu B., Wang P., Zhang W., [Coupling Cobalt Phthalocyanine Molecules on 3D Nitrogen-Doped Vertical Graphene Arrays for Highly Efficient and Robust CO₂ Electroreduction](#), *Small*, **18**: 2204615 (2022).
- [42] Xu Y., Cheng J., Lv H., Ding L., Zhang K., Hou C., Yang X., [Modulating Co–N Bond Length of CoPc In Situ Grown on Carbon Nanotubes for Efficient CO₂ Electroreduction](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **63**: 18348-18358 (2024).
- [43] Zhang X., Wu Z., Zhang X., Li L., Li Y., Xu H., Li X., Yu X., Zhang Z., Liang Y., Wang H., [Highly Selective and Active CO₂ Reduction Electrocatalysts Based on Cobalt Phthalocyanine/Carbon Nanotube Hybrid Structures](#), *Nat. Commun.*, **8**: 14675 (2017).
- [44] Liang F., Zhang J., Hu Z., Ma C., Ni W., Zhang Y., Zhang S., [Intrinsic Defect-Rich Graphene Coupled Cobalt Phthalocyanine for Robust Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**: 25523-25532 (2021).
- [45] Yang C., Gao Z., Wang D., Li S., Li J., Zhu Y., Hu W., [Bimetallic Phthalocyanine Heterostructure Used for Highly Selective Electrocatalytic CO₂ Reduction](#), *Sci. China Mater.*, **65**: 155-162 (2022).