

فیلم پالادیم - نانو لوله‌های کربنی - گرافیت - پلی وینیل کلراید انعطاف پذیر برای کاربرد به عنوان الکتروکاتالیست مناسب در احیای اکسیژن در پیل سوختی میکروبی

مسعود فرجی⁺، یوسف رزمی

دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

چکیده: پیل سوختی میکروبی (MFC) ابزاری است که انرژی شیمیایی را از طریق فرآیندهای کاتالیستی میکروارگانیسم‌ها به انرژی الکتریسیته تبدیل می‌کند. در این مطالعه، فیلم انعطاف پذیر بر پایه گرافیت از طریق افزودن پودر روی (Zn) به مخلوط نانولوله‌های کربنی چند جداره - پودر گرافیت - پلی وینیل کلراید (PVC) و سپس جایگزینی انتخابی ذرات پالادیم (Pd) با Zn در محلول شامل $PdCl_2$ بدست آمد. مطالعات ریخت‌شناسی سطح نشان داد که فیلم انعطاف پذیر دارای ساختار متخلخل می‌باشد به طوری که پالادیم و نانولوله‌های کربنی به عنوان کانال‌های انتقال جریان بطور یکنواخت در کامپوزیت فیلم وجود دارند. بررسی‌های الکتروشیمیایی نشان داد که فیلم متخلخل Pd/MWCNTs-Graphite-PVC به عنوان کاتد در MFC در مقاومت ۲۲ اهمی دارای چگالی جریان و چگالی توان $18500 \mu W/m^2$ و $568 mA/m^2$ می‌باشد (در مقایسه با چگالی جریان و چگالی توان $191 mA/m^2$ و $810 \mu W/m^2$ برای ورقه پلاتین) که مورد این است که فیلم اصلاح شده فعالیت عالی در اکسایش اکسیژن در پیل سوختی میکروبی دارد. بهبود در رفتار الکتروکاتالیستی فیلم اصلاح شده را می‌توان به ساختار متخلخل فیلم و تاثیرات هم افزایی بین نانوله کربنی و پالادیم نسبت داد. روش ارائه شده در این تحقیق می‌تواند به عنوان روشی مطلوب برای تهیه الکتروکاتالیست‌های مناسب بر پایه پودر گرافیت تجاری در پیل سوختی میکروبی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: پیل سوختی میکروبی، کاتد، نانولوله کربنی چند لایه، گرافیت، پالادیم، پلی وینیل کلراید

KEYWORDS: Microbial fuel cell, Cathode, Multi-walled carbon nanotubes, Graphite, palladium, PVC

مقدمه

با اکسایش ترکیبات آلی موجود در فاضلاب منجر به آزادسازی الکترون‌ها می‌شوند که منبع پایدار از جریان الکتریکی است. در واقع، پیل‌های سوختی میکروبی به عنوان یک وسیله تولید کننده انرژی الکتریسیته نه تنها باعث آلودگی محیط زیست نمی‌شوند؛

پیل سوختی میکروبی ابزاری است که از توانایی فعالیت کاتالیستی میکروارگانیسم‌ها برای تولید الکتریسیته از مواد متنوعی مانند ضایعات پیچیده‌ی آلی و توده‌های زیستی تجدیدپذیر موجود در پساب‌های غذایی، شهری و صنعتی استفاده می‌کند. میکروارگانیسم‌ها

+E-mail: ma.faraji@urmia.ac.ir

* عهده‌دار مکاتبات

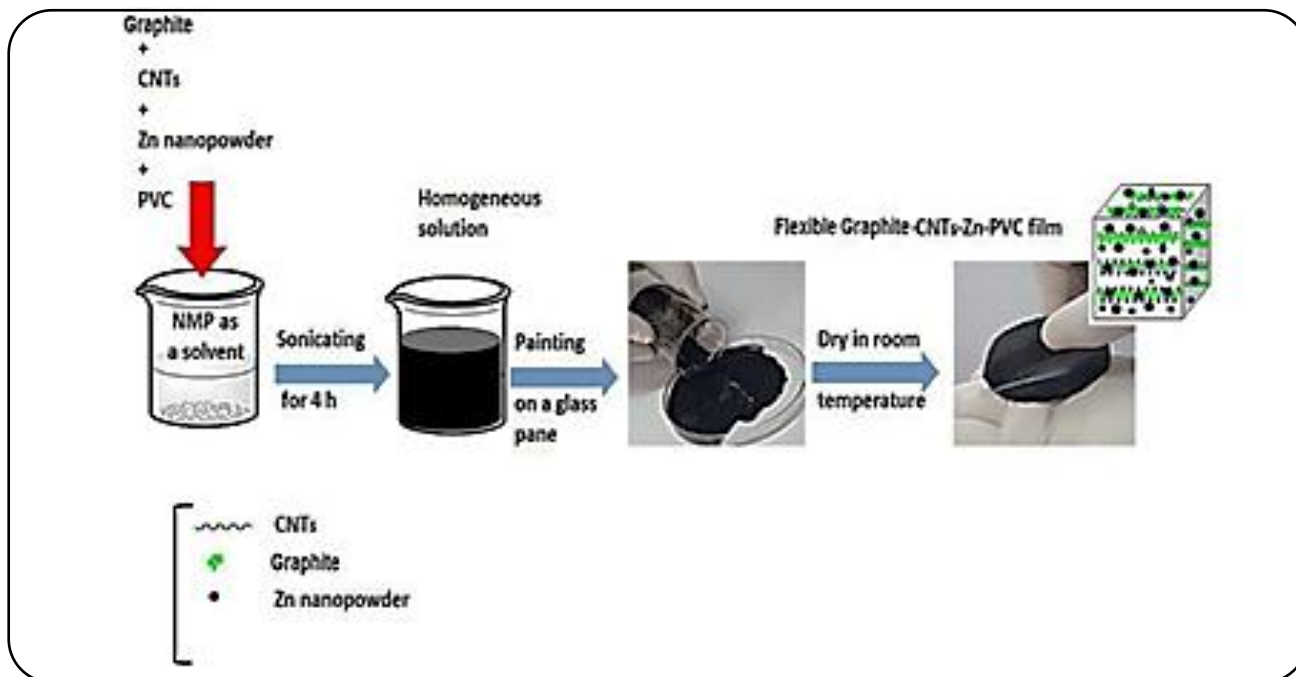
گرافیت یکی از مواد الکتروفعال ارزان قیمت برای احیای اکسیژن می‌باشد و طبق مطالعات انجام گرفته تاکنون مقاله‌ای در مورد استفاده از پودر گرافیت تجاری برای ساخت کاتد در پیل سوختی میکروبی گزارش نشده است. بر این اساس؛ در این کار؛ فیلم‌های گرافیتی انعطاف پذیر و متخلخل ساخته شده از پودر گرافیت تجاری، نانو لوله‌های کربنی و ذرات پالادیوم با مقاومت مکانیکی بالا برای استفاده به عنوان کاتد در پیل سوختی میکروبی معرفی می‌گردد. در این کار، پودر گرافیت تجاری همراه با نانولوله‌های کربنی وارد کالبد پلاستیک پلیمری PVC به عنوان اتصال دهنده شد و از فیلم بدست آمده به عنوان کاتد در پیل سوختی میکروبی استفاده گردید. لازم به ذکر است مخلوط گرافیت و نانوله کربنی توانایی تشکیل فیلم الکترودی را ندارند و ناگزیر از یک اتصال دهنده پلیمری ارزان قیمت چون PVC در فیلم کامپوزیتی استفاده گردید تا پودر گرافیت تجاری، نانو لوله‌های کربنی را در بطن خود جای دهد. مطالعات قبلی ما در حوزه ابرخازن‌های انعطاف پذیر نشان داد که PVC توانایی اتصال دهندگی بالایی برای ترکیبات مختلف آلی و معدنی دارد که می‌توان به کمک آن فیلم‌های انعطاف پذیر سنتز کرد [۱۱-۱۳]. یقیناً بزرگترین مشکل این روش فقدان تخلخل با مساحت سطح پایین فیلم‌های انعطاف پذیر ساخته شده است. این مشکل از طریق وارد کردن پودر روی (Zn) به فیلم کامپوزیتی و سپس حل کردن آن در محیط اسیدی رفع گردید. در فاز بعدی کار، فیلم‌های متخلخل گرافیتی با ذرات پالادیوم از طریق روش جایگزینی الکتروشیمیایی اصلاح و به عنوان الکتروود مناسب در پیل سوختی میکروبی استفاده گردید.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌های استفاده شده

در این پژوهش؛ پودر گرافیت صنعتی ۹۸٪، پودر Zn تجاری ۹۸٪، نانولوله کربنی چند لایه با قطر ۲۰-۳۰ نانومتر، PVC صنعتی ۹۹٪، $PdCl_2$ خالص شرکت سیگما آلدریج و حلال NMP خالص شرکت سیگما آلدریج استفاده گردید. در این مطالعه، غشای نفیونی شرکت DuPont با تامین کننده گرافینیکس استفاده گردید. مطالعات ریخت‌شناسی و آنالیز عنصری سطحی توسط دستگاه SEM-EDAX مدل Philips XL30 انجام گرفت. آنالیز XRD توسط دستگاه Philips PW1730 انجام گرفت. آنالیز طیف سنجی مادون قرمز توسط اسپکتروفتومتر FTIR مدل Frontier IR-FIR انجام گرفت. مطالعات الکتروشیمیایی فیلم‌های ساخته شده توسط دستگاه autolab مدل PGSTAT302N انجام گرفت.

بلکه به طور مستقیم در جهت کاهش آلودگی نیز عمل می‌کنند. به همین دلیل، پیل‌های سوختی میکروبی به گزینه مناسبی برای اهداف تحقیقاتی و ارتقای آنها به یک محصول صنعتی تبدیل شده‌اند [۱-۲]. انتخاب مواد و طراحی مناسب الکتروودها در دو بخش کاتد و آند از جمله چالش‌های اساسی برای کاربردهای عملی پیل سوختی میکروبی می‌باشد. کاتد عامل محدود کننده‌ای برای ساخت پیل سوختی میکروبی است. داشتن فعالیت الکتروکاتالیستی ذاتی بالا با اورلتاژ پایین در احیای اکسیژن و پایداری طولانی مدت الکتروکاتالیست از مهم‌ترین معیارها برای الکتروکاتالیست کاتدی مناسب برای کاربرد در پیل سوختی میکروبی است [۳-۴]. علاوه بر این الکتروکاتالیست باید ارزان و فراوان باشد و به راحتی در مقیاس وسیع سنتز شود. ترکیبات بر پایه کربن شامل گرافیت، کاغذ کربنی، پارچه کربنی، فوم کربنی و کربن شیشه‌ای مشبک از جمله مواد پرکاربردی هستند که به صورت گسترده در ساختار الکتروودها در کاتد مورد استفاده قرار می‌گیرند [۵-۷]. نتایج مطالعات مختلف نشان می‌دهد که اصلاح ترکیبات کربنی با فلزات نجیب چون پالادیوم؛ طلا و پلاتین باعث کاهش اورلتاژ در احیای اکسیژن می‌شود [۶، ۷-۱۰]. حسینی و همکاران نانوکاتالیست‌های تک فلزی بر پایه پالادیوم را بر روی نانولوله‌های کربنی چند دیواره، گرافن و کربن ولکان را به روش الکتروشیمیایی ترسیب کردند [۸]. نتیجه کار آنها نشان داد که پتانسیل شروع احیاء و پتانسیل احیای اکسیژن بر روی نانوکاتالیست Pd/G نسبت به سایر نانوکاتالیست‌های سنتز شده در پتانسیل‌های مثبت‌تری قرار گرفتند. در واقع نانوکاتالیست Pd/G نسبت به الکتروکاتالیست Pt/C اورولتاژ لازم برای کاتالیست واکنش ORR را به اندازه تقریباً ۷۹ میلی ولت در محیط سود ۱/۹ مولار بهبود بخشیده و نتایج کلی بیانگر عملکرد عالی این الکتروکاتالیست می‌باشد. باجومیک و همکاران نشان دادند که منگنز با پشتیبانی نانو لوله‌های کربنی چند دیواره و فتالوسیانین‌های مس فعالیت الکتروکاتالیستی بالایی را برای ORR در محیط‌های قلیایی نشان داده است [۹]. همچنین مشکور و همکاران، عملکرد پیل‌های سوختی میکروبی با استفاده از بیوکاتالیست فعال را مورد بررسی قرار دادند [۱۰]. آنها نشان دادند که الکتروود کاغذ کربن اصلاح شده توسط Pt/CNT بهترین عملکرد را در احیای اکسیژن در پیل سوختی میکروبی نشان می‌دهد. این الکتروود جدید منجر به توان قابل توجه‌ای ($16/26 \text{ mW/m}^2$) و جریان بالایی ($82/38 \text{ mA/m}^2$) در مقایسه با سایر الکتروودهای کاتدی کربن‌دار، یعنی گرافیت، پارچه کربن و کاغذ کربنی شد. این امر به دلیل هدایت الکتریکی کامل Pt و سطح بالای CNT صورت می‌گیرد [۱۰].



شکل ۱- مراحل سنتز فیلم متخلخل MWCNTs-Graphite-PVC با افزودن Zn.

در ابعاد ۳×۱ را درون محلول پالادیم کلراید غوطه‌ور می‌شود که در اثر این فرایند، طبق واکنش ۱ تا ۳ جایگزینی یون‌های Pd و Zn موجود در کالبد فیلم صورت می‌گیرد. همچنین چون محلول $PdCl_2$ اسیدی می‌باشد، مقداری از Zn ها توسط H^+ حل می‌شوند که این عامل خود باعث ایجاد تخلخل در فیلم در حین جایگزینی Pd با Zn می‌شود.



مراحل آماده سازی نیم‌پیل آندی و کاتدی

محیط کشت مورد استفاده در فرایند کشت میکروبی با استفاده از افزودن ۳۰ گرم از پودر آماده soyabean casein digest medium به ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر تحت شرایط دمایی ۱۲۰ درجه سلسیوس و فشار ۱۵ بار به مدت ۱۵ دقیقه درون اتوکلاو تهیه شد. پودر کشت مورد استفاده شامل ترکیباتی نظیر تریپتون، سویا پپتون، سدیم کلرید، دی پتاسیم هیدروژن فسفات و گلوکز جهت رشد و تغذیه میکروارگانیسم‌ها درون محیط کشت می‌باشد. به منظور کشت میکروب بر ورقه گرافیتی با ابعاد ۶ سانتی متر مربع، ابتدا ۲۰۰ میلی لیتر از محلول کشت ذکر شده

تهیه فیلم MWCNTs-Graphite-PVC به منظور استفاده در الکتروکاتد

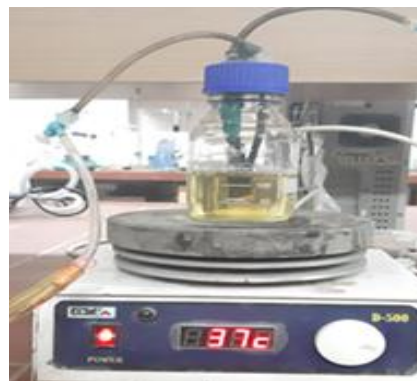
فیلم‌های کاتدی متخلخل با استفاده از نانولوله‌های کربنی، گرافیت و پلاستیک‌های پلیمری PVC مطابق شکل ۱ بدست آمد. بدین منظور، ۸ میلی لیتر حلال ان متیل دی پیرولیدین (NMP) را با ۰٫۰۳ گرم پلی وینیل کلراید (PVC)، ۰٫۰۴ گرم پودر روی (Zn)، ۰٫۱۲ گرم نانولوله‌های کربنی چند لایه (MWCNT) و ۰٫۰۳ گرم گرافیت مخلوط کرده و پس از یکنواخت سازی در دستگاه فراصوت به مدت ۲ ساعت، مخلوط یکنواخت به دست آمده را در داخل پترویدیش ریخته تا درون آن در دمای ۶۵ درجه سلسیوس به مدت یک روز قرار گیرد و فیلم انعطاف پذیر به دست آید.

ترسیب جایگزینی Pd بر روی فیلم MWCNTs-Graphite-PVC

به منظور بررسی اثر پالادیوم بر روی افزایش پتانسیل کاتد در احیای اکسیژن و در نتیجه افزایش ولتاژ سل که ناشی از اختلاف پتانسیل کاتد و آند می‌باشد، از محلول پالادیوم کلراید برای ترسیب جایگزینی شیمیایی استفاده شد. در این مرحله به منظور ترسیب شیمیایی پالادیوم بر روی فیلم سنتز شده، برای تهیه محلول ۰٫۱ مولار از پالادیوم کلراید، مقدار ۰٫۱۷۷ گرم از نمک پالادیوم کلراید را درون ۵ میلی لیتر آب مقطر ریخته و حدود ۵۰۰ میکرولیتر هیدروکلریک اسید خالص به محلول اضافه کرده و بعد از حرارت دادن و انحلال کامل، حجم محلول به ۱۰ میلی لیتر رسانده شد. سپس فیلم برش داده شده



شکل ۳- نیم پیل آندی بعد از کشت باکتری به مدت ۲۴ ساعت.



شکل ۲- آماده سازی نیم پیل آندی قبل از کشت باکتری



شکل ۴- نمای کلی از پیل سوختی میکروبی در این کار پژوهشی

به مدت ۵ دقیقه به وسیله پمپ هوا صورت گرفت. لازم به ذکر است که از غشای نفیونی به منظور جلوگیری از عدم اختلاط الکترولیت نیم پیل‌های آندی-کاتدی، افزایش هدایت یون H^+ به محفظه کاتدی ناشی از بار منفی گروه سولفونات آبدوست متصل به بستر آبگریز فلوروکربن و جلوگیری از نشت گاز اکسیژن از محفظه کاتدی به محفظه آندی مورد استفاده قرار گرفت. استفاده از غشای نفیونی باعث افزایش مقاومت سیستم شده که یکی از عوامل تاثیرگذار در عملکرد و توان خروجی پیل سوختی می‌باشد. لازم به ذکر است که در این کار از غشای نفیونی ۱۱۷ استفاده شد و قبل از به کار بردن در محلول آبی شامل ۰٫۵ مولار اسید سولفوریک و ۳٪ پراکسید هیدروژن در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت فعال سازی گردید.

اندازه‌گیری ولتاژ؛ جریان و توان خروجی

به منظور اندازه‌گیری مقدار ولتاژ خروجی و محاسبه جریان از پیل سوختی میکروبی کاتدی، از دستگاه مولتی‌متر (شکل ۵ الف) و مقاومت‌های رنگی مختلف (شکل ۵ ب) استفاده شد. در این راستا، الکتروود کاند و آند با استفاده از سیم رابط به دوسر مقاومت رنگی متصل شد.

به داخل ظرف درب‌دار اضافه شد. سپس درون محلول قبلی، ۱ تا ۲ میلی لیتر از پساب فاضلاب شهری اداره آب و فاضلاب شهرستان ارومیه افزوده شد و ورقه گرافیتی به ابعاد 2×2 درون محلول توسط گیره فلزی قرار گرفت. در نهایت عمل اکسیژن‌زدایی به مدت ۲۰ دقیقه با گاز آرگون انجام گرفته و سپس دمای محلول روی ۳۷ درجه تنظیم شد و به مدت ۲۴ ساعت به آرامی هم زده شد تا کشت میکروب بر روی ورقه گرافیتی متخلخل انجام گیرد. شکل ۲ فرایند کشت میکروب را نشان می‌دهد که در آن طبق فرایند های ذکر شده، عمل کشت صورت گرفته و پس از فرایند اکسیژن زدایی، منافذ درب ظرف شیشه‌ای، برای جلوگیری از ورود اکسیژن توسط خمیر بازی مسدود شد.

بعد از گذشت ۲۴ ساعت از انجام کشت میکروبی، محلول کشت به دلیل فعالیت میکروارگانیسم‌های موجود در محیط کدر شد که نشانگر انجام فعل و انفعالات زیستی و شیمیایی درون محلول می‌باشد (شکل ۳). سپس ورقه گرافیتی از داخل محیط کشت خارج شده و در نیم پیل آند مجموعه پیل سوختی مطابق شکل ۴ قرار گرفت. محلول مورد استفاده در نیم پیل آندی شامل ۲۰۰ میلی لیتر از محیط کشت تهیه شده در مرحله قبل می‌باشد.

در ادامه برای آماده سازی نیم پیل کاتدی، ۲۰۰ میلی لیتر از بافر ۰٫۱ مولار فسفات به منظور ثابت نگه داشتن pH استفاده شد. لازم به ذکر است که در اثر انتقال یون H^+ از نیم پیل آندی به کاتدی، pH نیم پیل کاتدی تغییر می‌کند که نیاز است محلول بافری گردد. الکتروود کاتدی که از جنس فیلم متخلخل Pd/MWCNTs-Graphite-PVC می‌باشد، درون نیم پیل کاتدی قرار گرفت. سپس بعد از اتصال نیم‌پیل کاتدی به آندی یک پیل سوختی میکروبی ساخته شد (شکل ۴). باتوجه به اینکه در پیل‌های سوختی به طور عمده از اکسیژن به عنوان پذیرنده نهایی الکترون در بخش کاتد استفاده می‌شود، برای افزایش غلظت گاز اکسیژن در محفظه کاتدی، عمل هوادهی در محفظه کاتدی

$$P = I \times V \quad (۶)$$

که P نشان دهنده چگالی توان برحسب (mW / m^2) ، V ولتاژ خروجی برحسب (mV) و I چگالی جریان برحسب (A / m^2) می‌باشد که با استفاده از مقادیر به دست آمده نمودار چگالی توان - چگالی جریان ترسیم می‌شود.

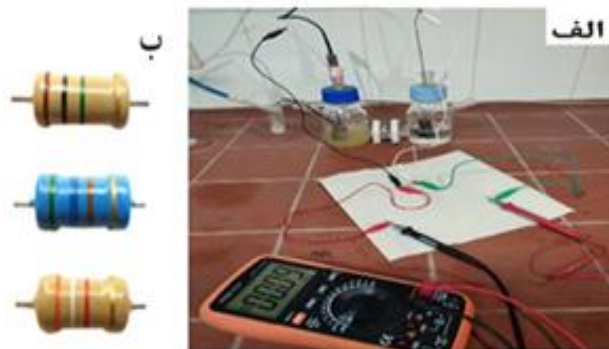
بحث و نتیجه‌گیری

مطالعات ریخت‌شناسی فیلم‌های انعطاف‌پذیر

شکل ۶ تصاویر SEM مربوط به فیلم MWCNT-Graphite-PVC متخلخل در بزرگنمایی‌های مختلف را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود فیلم MWCNT-Graphite-PVC دارای تخلخل زیادی بوده و نانولوله‌های کربنی به طور یکنواخت بر روی سطح توزیع شده‌اند. این نانولوله‌های کربنی به عنوان کانال‌های هادی جریان الکتریسیته می‌تواند رفتار الکتروکاتالیستی فیلم را برای احیای اکسیژن بهبود ببخشد. تصویر SEM مربوط به فیلم کامپوزیت با Pd در محلول $PdCl_2$ جایگزین شده است، در شکل ۷ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود ریخت‌شناسی سطح نسبت به حالت قبل تغییر کرده و Pd به وضوح بر روی سطح ترسیب شده است. همچنین سطح اصلاح شده دارای تخلخل‌های فراوانی است که باعث می‌شود مساحت سطح الکتروود بالا رفته و احیای اکسیژن در پیل سوختی میکروبی تسهیل گردد [۱۴-۱۵].

برای شناسایی عناصر موجود در فیلم MWCNTs-Graphite-PVC اصلاح شده با Pd از پراش انرژی پرتو X (EDX) استفاده گردید. همان طور که از شکل ۸ و جدول ۱ مشاهده می‌شود که پالادیم با درصد وزنی ۴۷ بر روی سطح ترسیب گردیده است.

طیف XRD فیلم MWCNTs-Graphite-PVC اصلاح شده با Pd در شکل ۹ آورده شده است. در طیف XRD پیک‌های موجود در مقادیر 2θ برابر با $26/54$ ، $54/67$ و $87/06$ به ترتیب مربوط به صفحات کریستالی گرافیت (۰۰۲) و (۰۰۴) و صفحه کریستالی Pd (۲۲۲) می‌باشد که مطابقت خوبی با منابع از خود نشان می‌دهد [۱۶-۱۸]. محاسبات براساس معادله شرر نشان می‌دهد که متوسط سایز ذرات پالادیم ترسیب شده ۳۰۰ نانومتر می‌باشد. شرر با به بدست آوردن رابطه ۷ که در آن L اندازه ذره (نانومتر)، K ثابت، λ طول موج اشعه ایکس (نانومتر)، β عرض در نصف ارتفاع پیک (قله فاز) و θ زاویه پراش می‌باشد، توانست با استفاده از داده‌های به دست آمده از پراش پرتو ایکس اندازه کریستال‌های موجود در مواد را محاسبه کند [۱۹].



شکل ۵- دستگاه مولتی‌متر (الف) و مقاومت‌های رنگی مختلف (ب) به کار برده شده در این کار پژوهشی.

همچنین مقاومت مذکور با دو سیم رابط دیگری مطابق شکل به مولتی‌متر جهت اندازه‌گیری ولتاژ متصل شد.

معمولاً در پیل‌های سوختی میکروبی در مقاومتی که بالاترین ولتاژ خروجی مشاهده می‌شود ولتاژ ثابت می‌گردد و در این کار، تمام ولتاژهای خروجی در سیستم‌های مورد مطالعه ثبت و محاسبات ذکر شده برای همه اندازه‌گیری‌ها اعمال شد که طبق رابطه ۴ ارتباط بین جریان، ولتاژ و مقاومت نمایان شده و از آن میزان جریان حاصله به دست می‌آید.

$$i = \frac{V}{R} \quad (۴)$$

در مطالعات مربوط به عملکرد پیل‌های سوختی، می‌توان چگالی جریان راندمان سیستم را مورد بررسی قرار داد که نشان دهنده جریان تولید شده که برحسب حجم محفظه‌ی کاتدی (A / m^3) یا برحسب مساحت سطح کاتد (A / m^2) مطرح می‌گردد که می‌توان این مقادیر را با توجه به رابطه ۵ محاسبه کرد:

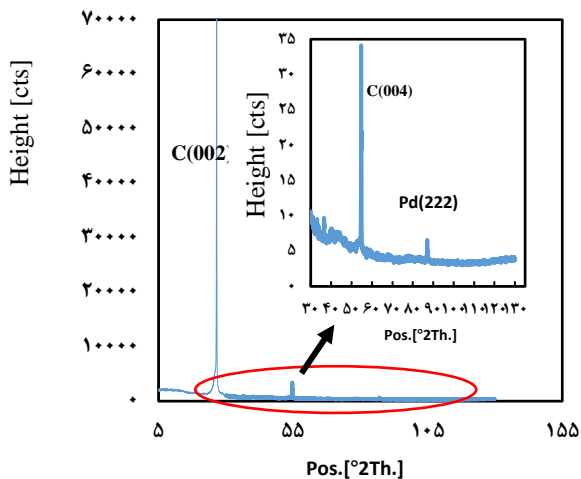
$$I = \frac{i}{A} \quad (۵)$$

که i نشان دهنده جریان اندازه‌گیری شده در مقاومت‌های متفاوت بوده و A مساحت سطح کاتد می‌باشد. همچنین لازم به ذکر است که این اندازه‌گیری‌ها در بازه متفاوتی از مقاومت‌های تعیین شده بین ۲۲ تا ۱۰۰۰۰۰ اهم اندازه‌گیری شده است.

چگالی توان حاصله به عوامل مختلفی همچون اجزای تشکیل دهنده سیستم پیل سوختی میکروبی، شکل و هندسه خاص سیستم وابسته است. با استفاده از چگالی جریان‌های بدست آمده در مقاومت‌های مختلف و ولتاژهای خروجی با استفاده از رابطه ۶، توان حاصله از فیلم‌های سنتز شده که تحت شرایط مختلف میزان جریان آن‌ها اندازه‌گیری شده است، به دست می‌آید.

جدول ۱- نتایج جدول آنالیز عنصری فیلم Pd/MWCNTs-Graphite-PVC

عناصر	درصد وزنی
Pd	% ۴۷/۲
C	% ۴۳/۳
Cl	% ۴/۸
O	% ۴/۶



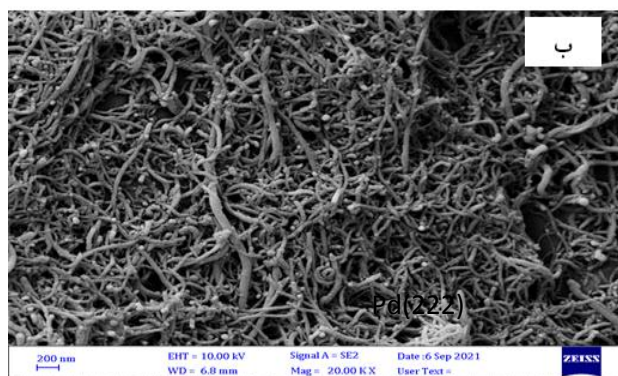
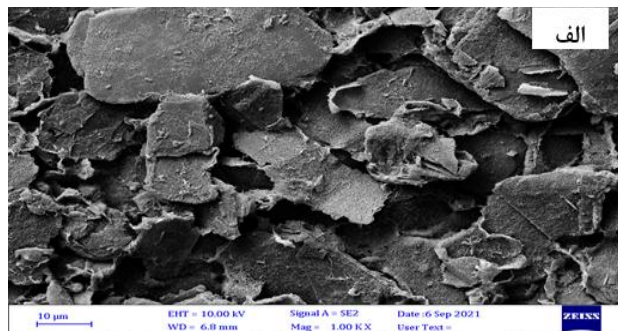
شکل ۹- طیف XRD فیلم انعطاف پذیر متخلخل Pd/MWCNTs-Graphite-PVC

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (7)$$

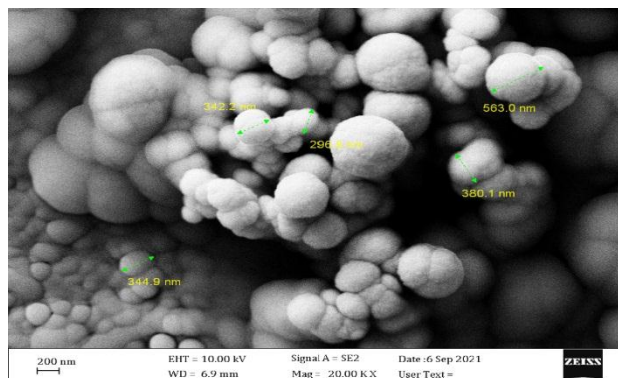
برای تایید وجود PVC, CNTS, Graphite در ساختار کامپوزیت از طیف FTIR بهره گرفته شد. شکل ۱۰ طیف FTIR مواد به کار برده شده در ساخت فیلم را نشان می‌دهد. از طیف مربوط به MWCNTs، باند جذبی ارتعاش کششی OH در محدوده 3337 cm^{-1} ، باند جذبی ارتعاشی کششی CH در محدوده 2860 cm^{-1} و باند جذبی کششی C=C در محدوده 1510 cm^{-1} مشاهده می‌شود. در طیف PVC باندهای ترانس خارج از صفحه در 960 cm^{-1} و پیک مربوط C-Cl در 830 cm^{-1} ظاهر شده است. همچنین پیک‌های مربوط به گروه‌های CH_2 و CH ارتعاشی در 1330 cm^{-1} و 1250 cm^{-1} در طیف FTIR مربوط به PVC قابل مشاهده است.

مطالعات الکتروشیمی فیلمهای انعطاف پذیر در احیای اکسیژن

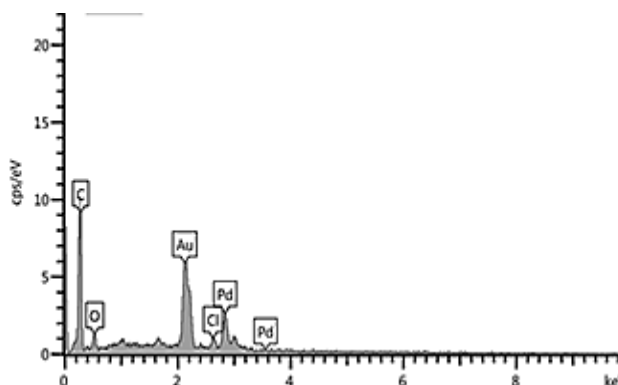
شکل ۱۱ ولتاموگرام چرخه‌ای مربوط به متخلخل Pd/MWCNTs-Graphite-PVC و MWCNTs-Graphite-PVC (۱×۱ سانتیمتر) در محلول الکترولیت ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید در سرعت اسکن 0.02 V/s را نشان می‌دهد. همان طور که در شکل مشخص است، حضور پالادیوم باعث تسهیل در فرایند احیای



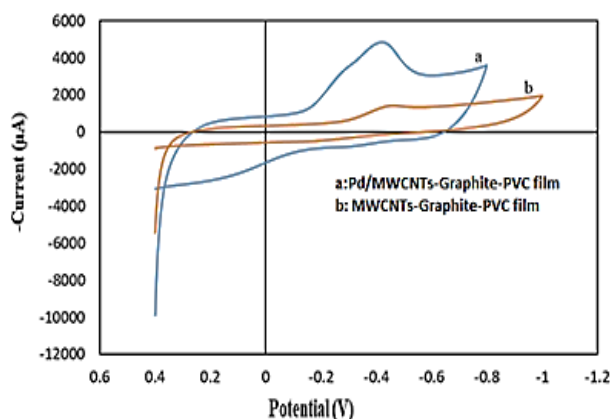
شکل ۶- تصاویر SEM مربوط به فیلم MWCNT-Graphite-PVC متخلخل در بزرگنمایی‌های مختلف (الف و ب)



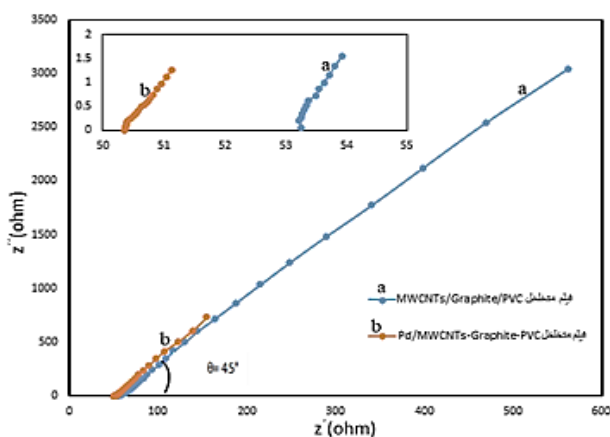
شکل ۷- تصاویر SEM مربوط به فیلم MWCNT-Graphite-PVC اصلاح شده با Pd.



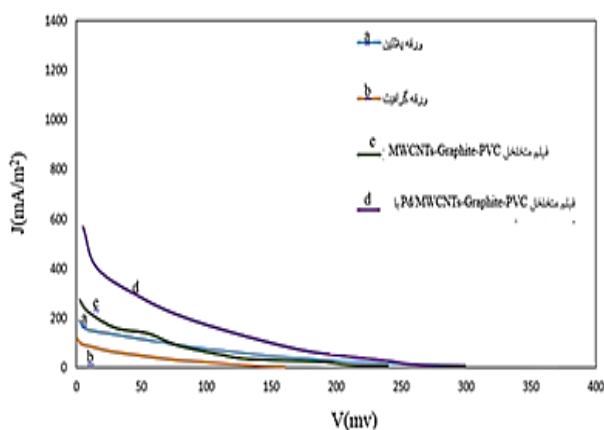
شکل ۸- آنالیز عنصری سطحی فیلم Pd/MWCNTs-Graphite-PVC



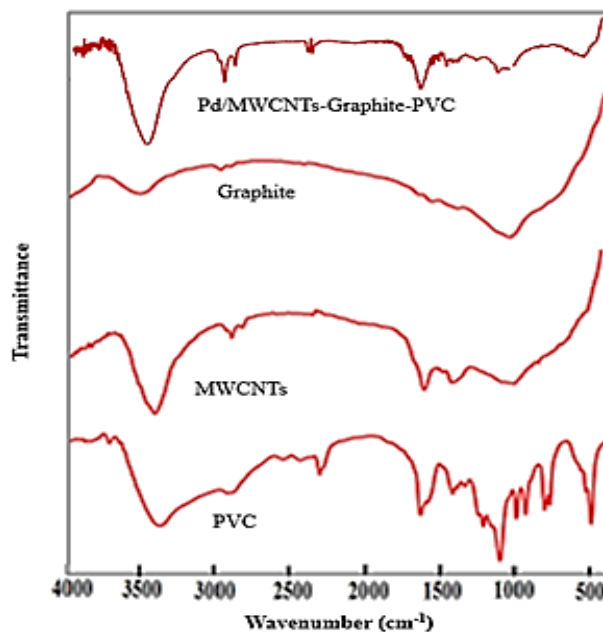
شکل ۱۱- ولتاموگرام چرخه‌ای مربوط به ترسیب شیمیایی پالادیم بر روی فیلم متخلخل MWCNTs-Graphite-PVC (1×1 سانتیمتر) در محلول الکترولیت ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید در سرعت اسکن ۰/۲ v/s.



شکل ۱۲- نمودار امپدانس الکتروشیمیایی فیلم متخلخل MWCNTs-Graphite-PVC و فیلم متخلخل Pd/MWCNTs-Graphite-PVC در محلول ۰/۱ مولار بافر فسفات در ولتاژ ۰/۵-.



شکل ۱۳- نمودار ولتاژ-چگالی جریان ورقه پلاتینی، ورقه گرافیتی، فیلم متخلخل MWCNTs-Graphite-PVC، فیلم متخلخل Pd/MWCNTs-Graphite-PVC



شکل ۱۰- طیف FT-IR نمونه‌های PVC, CNTS, Graphite و Pd/MWCNTs-Graphite-PVC

اکسیژن شده که به صورت افزایش پیک جریان محسوس در ولتاموگرام چرخه‌ای مربوطه مشاهده می‌شود که حاکی از رفتار الکتروکاتالیستی عالی Pd دارد. همچنین از شکل ۱۱ مشخص است که پتانسیل پیک احیای اکسیژن به سمت پتانسیلهای مثبت جابجا شده است که نشاندهنده کاهش مقاومت انتقال بار و کاهش پلاریزاسیون احیای اکسیژن در سطح الکتروود می‌باشد [۲۰-۲۲].

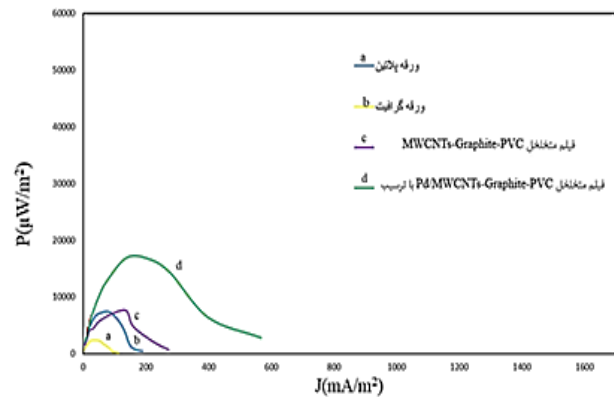
به منظور بررسی بهتر عملکرد الکتروشیمیایی فیلم متخلخل اصلاح شده با پالادیم، تست امپدانس الکتروشیمیایی فیلم متخلخل Pd/MWCNTs-Graphite-PVC و فیلم متخلخل MWCNTs/Graphite/PVC در محلول ۰/۱ مولار بافر فسفات در ۰/۵- v در محدوده فرکانس ۱۰۰ kHz-10mHz بررسی شد. نمودار امپدانس شیمیایی نشان‌دهنده پایین بودن مقاومت انتقال بار (بالا بودن سرعت انتقال الکترون) می‌باشد. شیب ۴۵ درجه مربوط به نمودار فیلم‌ها نشان می‌دهد که احیای اکسیژن بر روی این الکتروود، تحت کنترل انتقال جرم است (اثر واربرگر). با توجه به رابطه بین جریان، مقاومت و ولتاژ ارائه شده در رابطه ۴، میزان دانسیته جریان حاصله در بازه مقاومتی ۲۲ تا ۱۰۰ هزار اهم برای الکتروکاتالیست‌های احیا کننده اکسیژن همچون ورقه پلاتین، ورقه گرافیتی، فیلم متخلخل MWCNTs-Graphite-PVC و پلاتین-Pd/MWCNTs-Graphite-PVC پس از اتصال محفظه کاتدی و آندی پیل سوختی میکروبی بعد از ۲۴ ساعت کشت، مورد بررسی قرار گرفت. مطابق شکل ۱۳؛ برای ورقه پلاتین و صفحه گرافیتی،

برای الکترودهای مختلف بکار برده شده در پیل سوختی میکروبی آورده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود فیلم متخلخل Pd/MWCNTs-Graphite-PVC دارای دانسیته توان بیشتری در جریان‌های مختلف نسبت به الکترودهای دیگر هست.

نتیجه‌گیری

در این کار؛ فیلم انعطاف‌پذیر Pd/MWCNTs-Graphite-PVC با یک روش آسان از طریق روش جایگزینی الکتروشیمیایی فلز Pd با Zn موجود در کالبد کامپوزیت MWCNTs-Graphite-PVC بدست آمد. مطالعات ولتامتری چرخه‌ای نشان داد که الکتروکاتالیست Pd/MWCNTs-Graphite-PVC بهترین عملکرد را نسبت به سایر الکترودهای کاتدی همچون ورقه گرافیت، ورقه پلاتین و MWCNTs-Graphite-PVC، برای احیای اکسیژن دارد. مطالعات پیل سوختی میکروبی که در آن از Pd/MWCNTs-Graphite-PVC به عنوان کاتد استفاده شده بود، نشان داد که پیل سوختی میکروبی حاصله در مقاومت ۲۲ اهمی دارای دانسیته جریان 568 mA/m^2 و توان $18500 \mu\text{W/m}^2$ می‌باشد. نتایج بدست آمده در این کار پژوهشی می‌تواند برای ساخت سایر الکتروکاتالیست‌ها در پیل‌های سوختی با استفاده از پودر گرافیت تجاری بکار رود.

تاریخ دریافت: ۱۳/۰۸/۱۴۰۱؛ تاریخ پذیرش: ۲۲/۰۳/۱۴۰۲



شکل ۱۴- نمودار چگالی توان بر حسب چگالی جریان ورقه پلاتینی، ورقه گرافیتی، فیلم متخلخل MWCNTs-Graphite-PVC، فیلم متخلخل Pd/MWCNTs-Graphite-PVC

بیشترین میزان دانسیته جریان به ترتیب برابر $190/9091 \text{ mA/m}^2$ و $113/6364 \text{ mA/m}^2$ در مقاومت ۲۲ اهم می‌باشد. با توجه به نتایج حاصله از فیلم متخلخل Pd/MWCNTs-Graphite-PVC مشاهده می‌شود که به طر کلی میزان افزایش جریان و بهبود عملکرد پیل سوختی را می‌توان به اثر همزمان تخلخل، وجود نانولوله‌های کربنی در بطن کامپوزیت و وجود الکتروکاتالیست پالادیم نسبت داد. به طوری که میزان دانسیته جریان در مقاومت ۲۲ اهم با این الکترود، برابر $568/1818 \text{ mA/m}^2$ است. در واقع؛ هر چقدر میزان تخلخل در سطح الکترود افزایش پیدا کند، مساحت سطح فعال الکترود افزایش پیدا کرده و در نتیجه دانسیته جریان برای احیای اکسیژن افزایش می‌یابد. در شکل ۱۴؛ نمودار تغییرات دانسیته توان بر حسب دانسیته جریان

مراجع

- [1] Min B., Kim J., Oh S., Regan J.M., Logan B.E., [Electricity Generation from Swine Wastewater Using Microbial Fuel Cells](#), *Water res.*, **39**: 4961-4968 (2005).
- [2] Shukla A., Suresh P., Sheela B., Rajendran A., [Biological Fuel Cells and Their Applications](#), *Current sci.*, **87**: 455-468 (2004).
- [3] Kumar A., Suransh T., Mungray J.A., Mungray A.K., [SnO₂:PANI Modified Cathode for Performance Enhancement of Air-Cathode Microbial Fuel Cell](#), *J. Environ. Chem. Eng.*, **8**: 103590-103594 (2020).
- [4] Fan M., Li H., Mo J., Cheningwen Y., Liu J., Zhu J., Shen S., [Performance Comparison of Activated Carbon and Pt/C Cathode Microbial Fuel Cells on Sulfamethoxazole Degradation: Effect of Salinity and Mechanism Study](#), *J. Cleaner Prod.*, **375**: 134018-134023 (2022).

- [5] Bhowmick G., Kibena-Pöldsepp E., Matisen L., Merisalu M., Kook M., Käärik M., Leis J., Sammelseg V., Ghangrekar M., Tammeveski K., [Multi-Walled Carbon Nanotube and Carbide-Derived Carbon Supported Metal Phthalocyanines as Cathode Catalysts for Microbial Fuel Cell Applications](#), *Sustain. Energy Fuels*, **3**: 3525-3537 (2019).
- [6] You S.J., Ren Q., Zhao Q.L., Wang J.Y., Yang F.L., [Power Generation and Electrochemical Analysis of Biocathode Microbial Fuel Cell Using Graphite Fibre Brush as Cathode Material](#), *Fuel cells*, **9**: 588-596 (2009).
- [۷] رحیم نژاد مصطفی، علی پناهی رسول، بررسی عملکرد پیل سوختی میکروبی رسوبی در حضور کاتدهای بررسی از جنس فلزهای گوناگون، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۸**: ۲۷۱ تا ۲۷۸ (۱۳۹۸).
- [۸] حسینی میرفاسم؛ حسیزاده فرخ؛ سنتز، شناسایی و بررسی رفتار الکتروکاتالیتیکی واکنش احیای اکسیژن نانوکاتالیست های پالادیوم بر روی انواع آلوتروپی کربنی، مجله شیمی کاربردی، **۱۳**: ۹۰ تا ۱۱۰ (۱۳۹۷).
- [9] Bhowmick G., Kibena-Pöldsepp E., Matisen L., Merisalu M., Kook M., Käärik M., Leis J., Sammelseg V., Ghangrekar M., Tammeveski K., [Multi-Walled Carbon Nanotube and Carbide-Derived Carbon Supported Metal Phthalocyanines as Cathode Catalysts for Microbial Fuel Cell Applications](#), *Sustain. Energy Fuels*, **3**: 3525-3537 (2019).
- [10] Mashkour M., Rahimnejad M., [Effect of Various Carbon-Based Cathode Electrodes on the Performance of Microbial Fuel Cell](#), *Biofuel Res. J.*, **2**: 296-300 (2015).
- [11] Faraji M., Khalilzadeh Soltanahmadi R., Mohammadzadeh Aydisheh H., Mostafavi Bavani B., [2.0-V Flexible All-Solid-State Symmetric Supercapacitor Device with High Electrochemical Performance Composed of MWCNTs-WO₃-Graphite Sheet](#), *Ionics*, **26**: 3003-3013 (2020).
- [12] Faraji M., Mohammadzadeh Aydisheh H., [Facile and Scalable Preparation of Highly Porous Polyvinyl Chloride-Multi Walled Carbon Nanotubes-Polyaniline Composite Film for Solid-State Flexible Supercapacitor](#), *Compos. Part B-Eng.*, **168**: 432-441 (2019).
- [13] Faraji M., Mohammadzadeh Aydisheh H., [Rational Synthesis of a Highly Porous PANI-CNTs-PVC Film for High Performance Flexible Supercapacitor](#), *Chem Electro Chem*, **5**: 2882-2892 (2018).
- [14] Yang L.P., Mi J.L., Liang.H., Zu Z.Y., Zhang P., [Copper-Carbon: An Efficient Catalyst for Oxygen Reduction](#), *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**: 6295-6301 (2019).
- [15] You S.J., Ren N.Q., Zhao Q.L., Wang J.Y., Yang F.L., [Power Generation and Electrochemical Analysis of Biocathode Microbial Fuel Cell Using Graphite Fibre Brush as Cathode Material](#), *Fuel cells*, **9**: 588-596 (2009).
- [16] Kharisov B.I., Kharissova O.V., Ortiz Mendez U., De La Fuente I.G., [Decoration of Carbon Nanotubes with Metal Nanoparticles: Recent Trends](#), *Syn. React. Inorg. Met.*, **46**: 55-76 (2016).
- [17] Al-Ghamdi A.A., El-Tantawy F., Aal N.A., El-Mossalamy E., Mahmoud W.E., [Stability of New Electrostatic Discharge Protection and Electromagnetic Wave Shielding Effectiveness from Poly \(Vinyl Chloride\)/Graphite/Nickel Nanoconducting Composites](#), *Polym. Degrad. Stabil.*, **94**: 980-986 (2009).

- [18] Arsiya F., Sayadi M.H., Sobhani S., [Green Synthesis of Palladium Nanoparticles Using *Chlorella Vulgaris*](#), *Mater. Lett.*, **186**: 113-115 (2017).
- [19] Srinivasan N., Revathi M., Pachamuthu P., [Surface and Optical Properties of Undoped and Cu Doped ZnO Nanostructures](#), *Optik*, **130**: 422-426 (2017).
- [20] Wang H., Wei L., Yang C., Liu J., Shen J., [A PYRIDINE-FE GEL with an Ultralow-Loading Pt Derivative as ORR Catalyst in Microbial Fuel Cells with Long-Term Stability and High Output Voltage](#), *Bioelectrochemistry*, **131**: 107370-107375 (2020).
- [21] Chen W., Liu Z., Li Y., Jiang K., Hou J., Lou X., Xing X., Liao Q., Zhu X., [A Novel Stainless Steel Fiber felt/Pd Nanocatalysts Electrode for Efficient ORR in Air-Cathode Microbial Fuel Cells](#), *Electrochim. Acta*, **324**: 134862-134868 (2019).
- [22] Wei M., Li H., Wu S., Wang Y., Guo G., Liu Y., [First-Principles Study of Oxygen Reduction Reaction on Pd-Doped \$LaxSr1-xCoyFe1-yO3-\delta\$ Cathodes of Solid Oxide Fuel Cells](#), *Int. J. Hydrogen Ener.* **44**: 8720-28730 (2019).