

# سنتر نانوفیبر کربنی بر پایه‌ی زیست توده با استفاده از نانوکپسول‌های نیکل - کبالت به عنوان الکتروکاتالیست مؤثر برای واکنش احیا و تولید اکسیژن

فرهاد گل محمدی\*، مسعود امیری

گروه شیمی، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران

**چکیده:** توسعه‌ی کاتالیست‌های ارزان با کارایی بالا و استفاده از منابع تجدیدپذیر برای کاربرد در واکنش‌های احیا و تولید اکسیژن مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. در این مطالعه، از نمک‌های نیکل، کبالت و گیاه *southern cattail* یا *karrapo* (KP)، زیست توده قابل دسترس، به عنوان مواد اولیه استفاده شد. با استفاده از روش سل - ژل نمک‌های نیکل، کبالت و KP در اتوکلاو در دمای  $200^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۲ ساعت و سپس در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت پیرولیز شد و سرانجام نانوکامپوزیت NFKP/Ni-Co سنتز شد. ساختار، ترکیب، ریخت‌شناسی و فعالیت کاتالیستی نانوکامپوزیت سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. ریخت‌شناسی سطح توسط TEM به روشنی تشکیل نانوفیبرهای KP که به طور یکنواخت با ذره‌های نیکل اکسید - کبالت با قطر به تقریب ۲۰ نانومتر پوشیده شده را نشان داد. KP، به عنوان قالبی مانند قایق عمل کرده و ترکیب‌های کبالت و نیکل را در خود جای داده است. به دلیل اثر هم‌افزایی بین KP و اکسیدهای Ni-Co نانوکامپوزیت NFKP/Ni-Co فعالیت کاتالیستی چشمگیری برای واکنش احیای اکسیژن با پتانسیل آغازین  $0/15\text{V}$ ، پتانسیل نیمه موج  $0/32\text{V}$ ، دانسیته جریان پیک  $0/25\text{ mA/cm}^2$  و دانسیته جریان حدی  $0/23\text{ mA/cm}^2$  که قابل مقایسه با کاتالیست Pt/C تجاری است را نشان داد.

**واژه‌های کلیدی:** زیست توده، کامپوزیت نانوفیبر، اکسید نیکل - کبالت، واکنش احیاء اکسیژن، واکنش تولید اکسیژن.

**KEYWORDS:** Biomass; Nanofibers composite; Ni-Co oxides; Oxygen reduction reaction; Oxygen evolution reaction

## مقدمه

سینتیک واکنش احیای اکسیژن بدون استفاده از کاتالیست کند بوده و موجب افت قابل توجه پتانسیل می‌شود [۱، ۲]. به طور کلی، واکنش احیای اکسیژن در دو مسیر متفاوت می‌تواند پیش رود:

- ۱- مسیر دو الکترونی با تشکیل  $\text{H}_2\text{O}_2$  به عنوان حدواسط
- ۲- مسیر بسیار مؤثر چهار الکترونی که در آن  $\text{H}_2\text{O}$  به طور مستقیم به عنوان فرآورده پایانی تولید می‌شود. در حال حاضر، فلزهای

پیل‌های سوختی به دلیل دانسیته انرژی بالا، دمای فرایندی به نسبت پایین، آلودگی پایین یا صفر و خوردگی بسیار کم، توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده‌اند. ولی، هنوز کاربرد گسترده پیل‌های سوختی با محدودیت‌هایی همراه است، یکی از این محدودیت‌ها، بهای بالای کاتالیست‌های مورد استفاده است. کاتالیست‌ها بیش‌تر عامل سرعت بخشیدن به واکنش‌ها برای کاربردهای عملی هستند.

\* Email : golmohammadifarhad@gmail.com

\* عهده‌دار مکاتبات

جلوگیری می‌کنند و این عمل منجر به پایداری ساختار و افزایش طول عمر کاتالیست می‌شود. [۱۱، ۱۰].

کربن‌های متخلخل عامل‌دار شده به عنوان کاتالیست واکنش احیای اکسیژن مورد استفاده قرار گرفته‌اند. ولی، این مواد کربنی عامل‌دار شده به طور عمده به وسیله فرایندهای چند مرحله‌ای و با استفاده از مواد شیمیایی آلی به عنوان مواد خام در شرایط سخت و با بازدهی پایین تهیه شده‌اند و همچنین واکنش احیای اکسیژن را از یک مسیر دو الکترونی پیش برده‌اند [۱۲، ۱۱]. از سوی دیگر، زیست توده‌ها در تهیه کاتالیست‌های کارآمد و با پایه کربنی می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند. بنابراین، به دلیل اهمیت، فراوانی، سازگاری با محیط زیست، راه توسعه کاتالیست‌های واکنش احیای اکسیژن استفاده از زیست توده به عنوان ماده‌ی اولیه است [۱۴، ۱۳]. *Typha domingensis* یا *Southern cattail*، در کرمانشاه، ایران، با نام کرپو "*Karrapo (KP)*" شناخته شده است [۱۵] و همچنین در سراسر جهان از منطقه‌های گرمسیر تا آب و هوای معتدل یافت می‌شود و گل آن با فیبرهای خیلی کوچک، بذردهانه‌ها را توسط باد به آسانی انتقال می‌دهد. در این پژوهش، از این گیاه به دلیل فراوانی، فرآوری آسان، قابلیت دسترسی و ساختار کربنی مناسب، برای طراحی کاتالیست‌های کاتدی که بتواند واکنش احیای اکسیژن را از یک مسیر مؤثر چهار الکترونی پیش ببرد و همچنین قیمت پیل سوختی را پایین آورد، استفاده شده است.

برای اولین بار نانوکامپوزیت NFKP/Ni-Co، در آن نانوفیبر کرپو به عنوان پایه کربنی و نانوذره‌ها Ni-Co به عنوان ماده فعال، سنتز شده است. نتیجه‌های الکتروشیمیایی نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت NFKP/Ni-Co یک کاتالیست مناسب برای واکنش احیا و تولید اکسیژن است. این نانوکامپوزیت به دست آمده از زیست توده، برای انواع پیل‌های سوختی، ابرخازن‌ها و ... به دلیل ساختار ویژه، تخلخل بالا، مساحت سطح بزرگ، پایداری، ظرفیت ویژه بالا و ویژگی‌های الکتروشیمیایی گزینه‌ای مناسب و دلخواه به شمار می‌آید. به هر حال، روش سنتز ساده، بهای پایین، تجدیدپذیری بالا که مشخصه‌ی مهمی برای تولید کاتالیست در مقیاس بزرگ است، از ویژگی‌های این نانوکامپوزیت به شمار می‌آید.

گران (مانند Pt، Ru و Ir) کاتالیست‌های مورد استفاده برای تسریع واکنش احیای اکسیژن هستند. قیمت بالا، مسمومیت توسط متانول یا کربن مونوکسید و نبود پایداری، کاربرد آن‌ها در مقیاس بزرگ را محدود کرده است [۳]. از این‌رو، کاتالیست‌هایی با فلزهای ارزان، ولی با فعالیت مناسب به عنوان جایگزین مورد توجه قرار گرفته‌اند. پژوهش‌های امروزی نشان می‌دهد، تعدادی از اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزهای انتقالی (مانند Ni، Co، Fe، Mn) کارایی خوبی برای تسریع واکنش احیای اکسیژن در محلول‌های قلیایی دارند. توسعه کاتالیست‌هایی که بتوانند به طور مؤثر هر دو واکنش احیاء و تولید اکسیژن را تسریع کنند، به چالشی بزرگ برای پژوهشگران این حوزه تبدیل شده است [۴، ۵].

اکسیدهای فلزهای واسطه<sup>(۱)</sup> (TMOs)، مانند  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ،  $\text{NiO}$  و  $\text{MnO}_2$  دارای ظرفیت نظری بالا، فراوانی، پایداری گرمایی و مکانیکی هستند. ولی، مقاومت بالای TMOها کاربرد آن‌ها را محدود کرده است. پژوهش‌های اخیر نشان می‌دهد، مقاومت الکتریکی TMOها با مخلوط کردن دو گونه از اکسیدهای فلزی کاهش می‌یابد. در این میان، هیدروکسیدهای نیکل - کبالت به دلیل سطح فعال زیاد و ظرفیت نظری خیلی بالا به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۶، ۷]. اکسیدهای فلزی یک جزئی دارای رسانایی پایینی هستند، ولی اکسیدهای فلزی چند جزئی به دلیل اثرهای هم افزایی، ویژگی‌های الکتروشیمیایی درخشانی از خود نشان داده‌اند. بسیاری از این ترکیب‌های نانوساختار، از جمله نانوساختارهایی از نیکل و کبالت گزارش شده‌اند که دارای روش سنتز پیچیده، زمان سنتز طولانی، دمای بالا، حلال‌های آلی و مواد به نسبت گران هستند [۸، ۹]. برای بهبود بیش تر کارایی و ظرفیت توانی، تعدادی از مواد کربنی با رسانایی الکتریکی بالا مانند نانولوله‌های کربنی<sup>(۲)</sup>، کربن فایبرها<sup>(۳)</sup>، کربن فعال شده<sup>(۴)</sup>، گرافن<sup>(۵)</sup> و ... به عنوان پایه یا بستر کربنی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. ساخت کامپوزیت‌هایی با ساختار نانو و استفاده از مواد کربنی، راهبرد مناسب برای رسیدن به کارایی بالا است. در کامپوزیت‌های نانوساختار، مواد کربنی به عنوان پایه فیزیکی برای توزیع مواد فعال و جلوگیری از انباشتگی آن‌ها عمل می‌کنند. به طور کلی، مواد کربنی با رسانایی بالا، از یک سو انتقال بار را به طور گسترده افزایش داده و از سوی دیگر به گونه‌ای کارآمد از حل شدن مواد فعال در الکترولیت

(۱) Transition Metal Oxides

(۳) Carbon Fibers

(۵) Graphene

(۲) Carbon Nanotubes

(۴) Activated Carbon

**بخش تجربی****مواد اولیه**

مواد شیمیایی استفاده شده عبارتند از:  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{KOH}$  و اتانول از شرکت مرک، محلول نیان (۵ wt%) از شرکت سیگما آلدریج در گرید آزمایشگاهی،  $\text{Pt}/\text{C}$  (۲۰٪) تجاری و زیست توده  $\text{KP}^1$ . همه‌ی محلول‌های آبی با استفاده از آب دو بار تقطیر تهیه شده‌اند.

**سنتز نانو کامپوزیت NFKP/Ni-Co**

به روش سل - ژل، ابتدا ۱/۵ گرم  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و ۳ گرم  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  در ۱۵۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر حل و سپس ۴ گرم  $\text{KP}$  را نیز در محلول بالا حل کرده و در دمای محیط به مدت یک ساعت هم زده شد. محلول به دست آمده به یک اتوکلاو ۲۰۰ میلی لیتری منتقل و در دمای  $200^\circ\text{C}$  به مدت ۱۲ ساعت نگه داشته شد. پس از خنک کردن اتوکلاو در دمای محیط، محلول به دست آمده را سانتیفریوژ نموده و در دمای  $60^\circ\text{C}$  به مدت ۲ ساعت در آن نگهداری و نمونه‌ی به دست آمده،  $\text{KP}/\text{Ni-Co}$  نامگذاری شد. سرانجام، نمونه‌ی  $\text{KP}/\text{Ni-Co}$  به یک کوره لوله‌ای در دمای  $700^\circ\text{C}$  منتقل و به مدت ۳ ساعت در اتمسفر آرگون نگه داشته شده و نمونه‌ی پایانی (حدارای ساختارهای کپسولی شکل)  $\text{NFKP}/\text{Ni-Co}^2$  نامگذاری شد. نمونه‌ی بدون  $\text{KP}$  نیز برای مقایسه در شرایط یکسان تهیه شد.

**مشخصه‌یابی کاتالیست**

ریخت‌شناسی سطوح مربوط به نمونه‌های نانو فیبر کربنی و نانوکپسول‌های نیکل - کبالت با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)<sup>۳</sup> و میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی (FESEM)<sup>۴</sup> مجهز به آنالیزور EDX<sup>۵</sup> انجام گرفت. اطلاعات ساختاری و ترکیبی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)<sup>۶</sup> و طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)<sup>۷</sup> به دست آمد. آنالیز گرماوزن سنجی (TGA)<sup>۸</sup> با استفاده از یک آنالیزور با شیب دمایی  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  از  $30^\circ\text{C}$  تا  $800^\circ\text{C}$  تحت اتمسفر اکسیژن انجام شد و مقدار کربن موجود در نانو کامپوزیت  $\text{NFKP}/\text{Ni-Co}$  تعیین شد. هم‌دمای جذب و

واجذب نیتروژن در دمای  $77^\circ\text{K}$  کلونین انجام و حجم روزه‌ها، مساحت سطح ویژه روزه‌ها و توزیع اندازه روزه‌ها با استفاده از روش‌های  $\text{BJH}^9$  و  $\text{BET}^{10}$  تعیین شد.

**بررسی الکتروشیمیایی****ولتامتری چرخه‌ای (CV)<sup>۱۱</sup>**

فعالیت کاتالیست‌های تهیه شده به وسیله‌ی روش ولتامتری چرخه‌ای با استفاده از دستگاه VSP ۳۰۰ مورد بررسی قرار گرفت. همه‌ی آزمایش‌ها در دمای محیط و در یک پیل سه الکترودی انجام شده، که در آن الکترود کربن شیشه‌ای<sup>۱۲</sup> ( $0.314\text{ cm}^2$ ) به عنوان الکترود کار، الکترود  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  به عنوان الکترود مرجع و الکترود میله‌ای پلاتین به عنوان الکترود شاهد مورد استفاده قرار گرفته است [۱۶]. آزمایش‌های ولتامتری چرخه‌ای در محلول  $1/10\text{ M KOH}$  با سرعت روبش  $50\text{ mV/s}$  در بازه‌ی پتانسیلی  $0.8$  تا  $0.3$  ولت نسبت به  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  انجام شد.

**تهیه‌ی الکترود کار**

۱- ۵ میلی گرم کامپوزیت سنتز شده در محلولی شامل (۵۰ میکرولیتر محلول نیان، ۴۱۰ میکرولیتر اتانول و ۱۵۴۰ میکرولیتر آب دو بار الکترود کربن شیشه‌ای پیش از هر آزمایش به طور کامل صیقل داده شده است. ۲- ۵ میکرولیتر از محلول کامپوزیت تهیه شده بر روی کربن شیشه‌ای قرار داده شد و میزان بارگذاری در  $800\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$  ثابت نگه داشته شد.

۳- الکترود تهیه شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $120^\circ\text{C}$  در آن قرار داده شد و به عنوان الکترود کار مورد استفاده قرار گرفت. ۴- محلول  $1/10\text{ M KOH}$  به عنوان الکترولیت مورد استفاده قرار گرفت.

**ولتامتری با روبش خطی (LSV)<sup>۱۳</sup>**

برای بررسی واکنش احیای اکسیژن، فناوری ولتامتری با روبش خطی در محیط اشباع از اکسیژن مورد استفاده قرار گرفت [۱۶]. آزمایش‌های ولتامتری با روبش خطی در محلول  $1/10\text{ M KOH}$  با سرعت روبش  $5\text{ mV/s}$  در بازه پتانسیلی  $0.3$  تا  $0.8$  - ولت نسبت

(۱) Kermanshah, Iran, Karrapo

(۳) Transmission Electron Microscope

(۵) Energy-Dispersive X-ray Spectrometer

(۷) Fourier Transform Infrared Spectroscopy

(۹) Barrett-Joyner-Halenda

(۱۱) Cyclic Voltammetry

(۱۳) Linear Sweep Voltammetry

(۲) Nanofiber Frameworks

(۴) Field Emission Scanning Electron Microscopy

(۶) X-ray Diffraction

(۸) Thermo Gravimetric Analysis

(۱۰) Brunauer-Emmett-Teller

(۱۲) Glassy Carbon

پارامتری بسیار مهم مورد بررسی قرار گرفته است. ریخت‌شناسی TEM (شکل 1-G و 1-H) به روشنی تشکیل نانوفیبرهای KP که به تقریب به طور یکنواخت با ذره‌ها اکسید Ni-Co با قطر به تقریب ۲۰ نانومتر پوشیده شده است را نشان می‌دهد. همان‌گونه که از این تصویرها پیداست، ذره‌ها Ni-Co که به صورت رسوبی نازک بر روی روزنه‌ها و شکاف‌های پایه کربنی (زیست توده) تشکیل شده بودند، پس از قرار دادن نمونه‌ها در کوره، در اثر گرما به ترکیب اکسیدی با ساختار نانو ویژه‌ای تبدیل شده‌اند. این تغییر ساختار (شکل 1-A) به ساختار نانوکامپوزیت NFKP/Ni-Co (شکل‌های 1-E تا 1-H) چند دست‌آورد ویژه داشته است:

- ۱- مساحت سطح ویژه الکتروود ساخته شده از این نانوکامپوزیت به صورت چشم‌گیری افزایش پیدا کرده است.
  - ۲- نفوذ الکتروولت به سطح الکتروود و سرعت خروج مواد به دست‌آمده از واکنش‌های سطحی افزایش پیدا کرده است (به بیان دیگر، سطح فعال بیش‌تری در تماس با الکتروولت قرار گرفته و فعالیت کاتالیستی این الکتروود افزایش پیدا کرده است).
- EDX نشان داده که نانوکامپوزیت NFKP/Ni-Co دارای Ni، C و Co است. نسبت Ni:Co:O در این نانوکامپوزیت با استفاده از فناوری EDX (شکل 2-B) حدود 1:1:2 ارزیابی شده است. به منظور بررسی و شناسایی ترکیب تشکیل شده بر روی KP، نسبت‌های مولی، ترکیب شیمیایی، میزان تخلخل و مقدار کربن، از روش‌های XRD، EDX، FT-IR، BET و TGA استفاده شد. کامپوزیت KP/Ni-Co و نانوکامپوزیت NFKP/Ni-Co با استفاده از فناوری XRD مورد بررسی قرار گرفتند تا ساختار مولکولی بلور اکسید نیکل - کبالت بررسی شود. الگوی XRD مربوط به کامپوزیت KP/Ni-Co، هیچ‌گونه پیک تیز و درخشانی را نشان نداد (شکل 2-A). این رفتار نشان می‌دهد که تا پیش از پیرولیز، ترکیب نیکل و کبالت ویژگی کریستالی چندانی نداشته و تنها نمک‌های این مواد (شاید به صورت بی‌شکل<sup>(۴)</sup>) بر روی KP قرار گرفته‌اند. ولی، الگوی XRD مربوط به نانوکامپوزیت NFKP/Ni-Co، برخی از پیک‌های تیز را در ناحیه‌های  $(2\theta): 36/82^\circ, 42/84^\circ, 61/99^\circ, 74/07^\circ, 78/11^\circ$  نشان داده که با ساختار بلوری  $\text{CoNiO}_2$  (بامطالعه‌ی FT-IR کامپوزیت KP/Ni-Co (پس از فرایند اتوکلاو) و نانوکامپوزیت NFKP/Ni-Co (پس از فرایند پیرولیز) انجام شده است. (نتیجه‌ها در شکل 2-C نمایش داده شده است)

به Ag/AgCl انجام شد. سپس، کارایی الکتروودها برای واکنش احیای اکسیژن و تولید اکسیژن از روی منحنی‌های LSV تعیین شد.

### طیف سنجی امیدانسی الکتروشیمیایی (EIS)<sup>(۱)</sup>

به منظور ارزیابی کمی مقاومت انتقال بار در واکنش احیاء اکسیژن، روش امیدانسی الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفته است. اندازه‌گیری‌های امیدانسی در پتانسیل مدار باز<sup>(۲)</sup> برای به دست آوردن مقاومت انتقال بار انجام شده است. دامنه‌ی ولتاژ<sup>(۳)</sup> در ۵ mV و محدوده‌ی فرکانس در ۱۰۰ kHz - ۱۰۰ mHz تنظیم شده است [۱۶].

### نتیجه‌ها و بحث

#### ویژگی‌های ساختاری

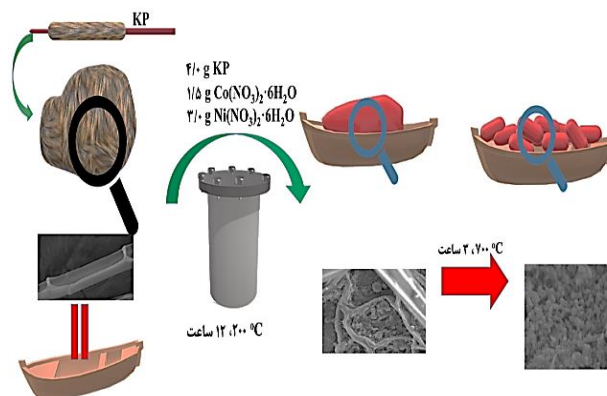
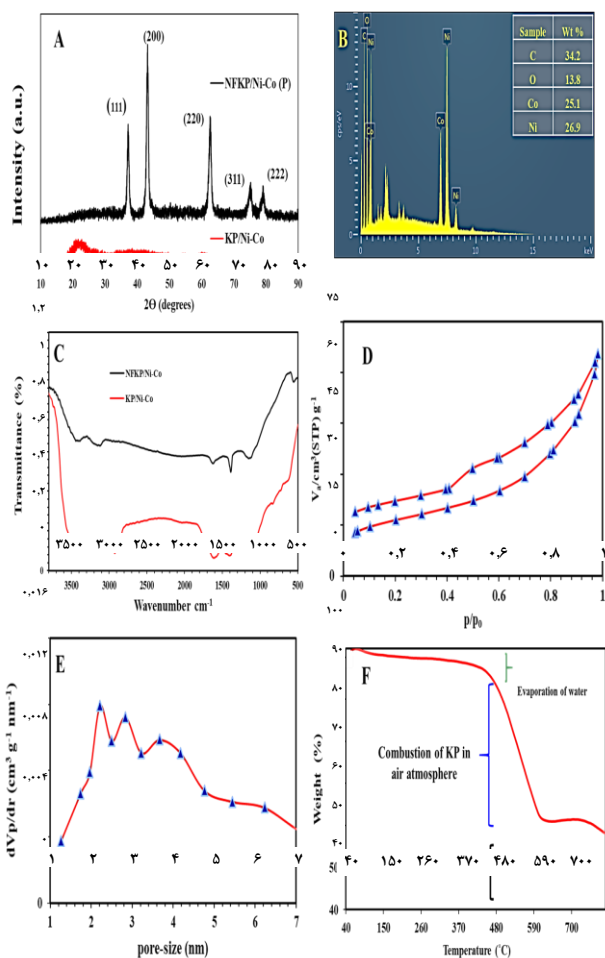
مرحله‌های گوناگون سنتز نانوکامپوزیت NFKP/Ni-Co در طرح ۱ نمایش داده شده است. همان‌گونه که در این طرح نشان داده شده است، KP نقش اساسی در فرایند سنتز دارد. در گام نخست که در اتوکلاو انجام گرفته، تلاش شده تا با روش سل - ژل مخلوط فلزهای نیکل و کبالت بر روی KP، قالبی شبیه قایق دارد، قرار داده شود. در این مرحله، KP با ساختار ویژه‌ای که دارد مساحت سطح را افزایش داده است. همان‌گونه که در شکل 1-A نشان داده شده است، در غیاب KP، اکسید Ni-Co (فرایند سنتز آن با سنتز نانوکامپوزیت NFKP/Ni-Co در طرح ۱ یکسان است، ولی KP حذف شده است) به تقریب دارای ساختار یکنواختی است، ولی بدون آن‌که ذره‌ها یا ساختار نانوی خاصی در آن دیده شود. ریخت‌شناسی KP در شکل 1-B ارایه شده است. KP شامل فیبرهای نیمه استوانه‌ای و تا اندازه‌ای قایقی شکل است که قالبی را برای اکسید Ni-Co فراهم آورده است. پس از فرایند اتوکلاو (شکل 1-C و 1-D) قالب شبه قایقی با اکسید Ni-Co پوشیده شده است (KP/Ni-Co نامگذاری شده است). همان‌گونه که از این شکل پیداست، شکاف‌های KP از ترکیب Ni-Co پوشیده شده است. سرانجام، پس از فرایند پیرولیز ساختارهای نانوکپسول با عرضی حدود 40-50nm و طولی برابر 70-100nm دیده شده است (شکل 1-E و 1-F). مقایسه بین شکل 1-A (در غیاب KP) و شکل 1-E و 1-F (در حضور KP) نشان می‌دهد که چگونه ساختار اکسید Ni-Co به ذره‌ها نانوساختار تغییر پیدا کرده است. این اختلاف ساختاری ویژه می‌تواند به طور مؤثری مساحت سطح را افزایش دهد که در تمامی کاتالیست‌ها به عنوان

(۱) Electrochemical Impedance Spectroscopy

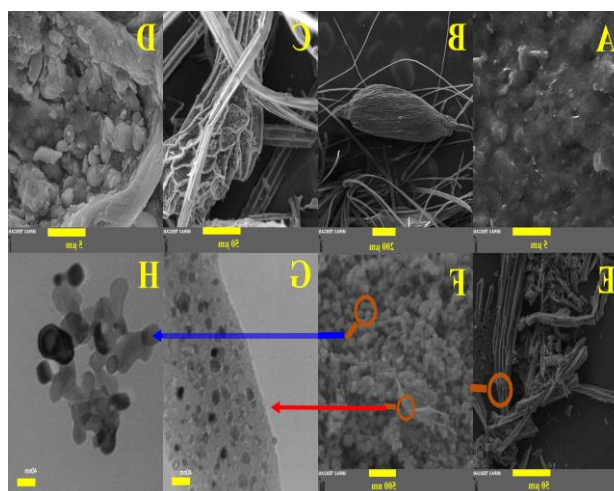
(۳) Amplitude Potential

(۲) Open Circuit Voltage

(۴) Amorphous



طرح ۱: مرحله‌های گوناگون سنتز نانوکامپوزیت NFKP/Ni-Co



شکل ۱: (A) تصویر SEM از اکسید Ni-Co با بزرگنمایی ۱۰k. (B) تصویر SEM از KP با بزرگنمایی ۱۵۰k. (C) و (D) تصویرهای SEM از KP/Ni-Co با بزرگنمایی‌های ۱k و ۱۰k. (E) و (F) تصویرهای SEM از NFKP/Ni-Co با بزرگنمایی‌های ۱k و ۱۰k. (G) و (H) تصویرهای TEM از NFKP/Ni-Co

تا اثر پیرولیز بر ساختار کامپوزیت بررسی شود. باند پهن با جذب بالا در  $3420\text{ cm}^{-1}$  می‌تواند مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوندهای O-H و بانندی در حدود  $1615\text{ cm}^{-1}$  نتیجه‌ای از ارتعاش‌های خمشی گروه‌های O-H است، در حالی که دیگر باند در  $1710\text{ cm}^{-1}$  مربوط به کشش C=O است. کاهش ویژه در شدت این باندها (بعد از فرایند پیرولیز) نشان می‌دهد که مقدار اکسیژن در نانوکامپوزیت NFKP/Ni-Co به طور ویژه‌ای کاهش پیدا کرده است شماره ICDD = 00-010-0188 و فاز مکعبی  $a=b=c=4/2400\text{ \AA}$  مطابقت دارد [۱۷، ۱۸].

همان‌گونه که تصویرهای TEM و SEM نشان می‌دهد، نانوکامپوزیت NFKP/Ni-Co دارای تخلخل بالا است، به‌منظور مطالعه‌ی این تخلخل،

شکل ۲: (A) الگوی XRD نانوکامپوزیت NFKP/Ni-Co و کامپوزیت KP/Ni-Co. (B) الگوی EDX نانوکامپوزیت NFKP/Ni-Co. (C) طیف FT-IR نانوکامپوزیت NFKP/Ni-Co و کامپوزیت KP/Ni-Co. (D) و (E) توزیع تخلخل نانوکامپوزیت NFKP/Ni-Co. (F) منحنی TGA نانوکامپوزیت NFKP/Ni-Co. فناوری BET مورد استفاده قرار گرفته است (شکل 2-D و 2-E). مساحت سطح ویژه ارزیابی شده و قطر تخلخل‌ها به ترتیب  $60\text{ m}^2/\text{g}$  و  $5\text{--}2\text{ nm}$  است. نانوکامپوزیت NFKP/Ni-Co می‌تواند نانوکanal‌هایی با سایت‌های فعال زیاد فراهم کند. در حقیقت، این افزایش در مساحت سطح فعال، واکنش‌های الکتروشیمیایی و انتقال یون بین الکترولیت و سطوح مشترک را افزایش می‌دهد [۱۹]. به منظور تخمین مقدار کربن در نانوکامپوزیت NFKP/Ni-Co، آزمون TGA انجام شد. همان‌گونه که در شکل 2-F پیداست، نمونه تا دمای  $800^\circ\text{C}$  گرما داده شد. افت اولیه در دمای حدود  $70^\circ\text{C}$  تا  $370^\circ\text{C}$  می‌تواند مربوط به مقدار آب باشد. افت پس از دمای  $590^\circ\text{C}$  می‌تواند مربوط به تشکیل فرم‌های متفاوت از حالت‌های اکسایش نیکل و کبالت باشد [۲۱، ۲۰].

## بررسی کارایی الکتروشیمیایی کامپوزیت‌ها برای واکنش احیای اکسیژن<sup>۱</sup> و تولید اکسیژن<sup>۲</sup>

کارایی کاتالیستی کامپوزیت‌های تهیه شده در یک پیل سه الکترودی با فناوری‌های ولتامتری چرخه‌ای (CV)، ولتامتری با روبش خطی (LSV) و امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محلول 1/0 M KOH در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت. نخست، فعالیت کاتالیستی کامپوزیت‌های تهیه شده به وسیله فناوری ولتامتری چرخه‌ای در الکترولیت اشباع از Ar یا O<sub>2</sub> مورد ارزیابی قرار گرفته و همه ی منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای با سرعت روبش 50 mV/s و در پنج‌مین سیکل ثبت شد. با توجه به شکل ۳ این کامپوزیت‌ها در محلول اشباع از Ar در طول محدوده‌ی این نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت NFKP/Ni-Co می‌تواند دارای فعالیت مناسبی برای واکنش احیای اکسیژن در محلول قلیایی باشد. برای مقایسه‌ی بهتر، منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای در الکترولیت اشباع از O<sub>2</sub> در شکل 4-A جمع‌آوری شده است. به طور ویژه، پیک احیای و جریان کاتدی برای نانوکامپوزیت NFKP/Ni-Co به تقریب قابل مقایسه با Pt/C تجاری است، ولی در مقایسه با کامپوزیت KP/Ni-Co بالاتر است، که نشان می‌دهد مقدار بیش‌تری اکسیژن جذب و احیاء شده و تا حدودی این امر به دلیل انجام فرایند پیرولیز در دمای بالا است که منجر به هدایت الکتریکی بالا شده است (مقاومت انتقال بار کم‌تر و هدایت کاتالیستی بالاتر، شکل 4-C) [۲۴، ۲۵].

به منظور ارزیابی بیش‌تر کامپوزیت‌ها برای واکنش احیای اکسیژن، ولتامتری با روبش خطی انجام گرفت. شکل 4-B منحنی‌های ولتامتری با روبش خطی کامپوزیت‌های تهیه شده در محیط اشباع از O<sub>2</sub> را نشان می‌دهد. فعالیت کاتالیستی Pt/C تجاری نیز در شرایط یکسان جهت مقایسه مورد بررسی قرار گرفت. نکته‌های مهمی که از نتیجه‌های مربوط به منحنی‌های پلاریزاسیون می‌توان به دست آورد، عبارتند از:

۱- نانوکامپوزیت NFKP/Ni-Co فعالیت مناسبی برای واکنش احیای اکسیژن نشان داده است. این افزایش فعالیت شاید به دلیل تشکیل نانوفیبرهای KP که با نانوذره‌ها Ni-Co پوشیده شده و در نتیجه ایجاد سطحی با مساحت زیاد و رسانایی بالا کرده که توانایی مناسبی برای تسریع واکنش احیای اکسیژن دارد.

۲- پتانسیل آغازین ۰/۱۵V-، پتانسیل نیمه موج ۰/۳۲۷V-، دانسیته جریان پیک ۰/۲۵ mA/cm<sup>2</sup> و دانسیته جریان حدی ۰/۲۳ mA/cm<sup>2</sup>

در نانوکامپوزیت NFKP/Ni-Co دیده شده است. پتانسیل آغازین مثبت‌تر و دانسیته جریان پیک بالاتر نشان دهنده‌ی فعالیت کاتالیستی بهتر نانوکامپوزیت NFKP/Ni-Co نسبت به سایر نمونه‌ها است [۲۶، ۲۷] و این با نتیجه‌های به‌دست‌آمده از ولتامتری چرخه‌ای در توافق خوبی است. اختلاف پتانسیل انتخاب شده، هیچ‌گونه پیکی مربوط به احیای اکسیژن ندارد، ولی در محلول اشباع از O<sub>2</sub> پیک کاتدی در ۰/۳۸۷V- با دانسیته جریان ۰/۶۱ mA/cm<sup>2</sup> دیده شده است [۲۳، ۲۲].

مقایسه کارایی کاتالیست NFKP/Ni-Co با سایر کاتالیست‌ها که در سال‌های اخیر توسط سایر پژوهشگران سنتز شده، انجام گرفت. در پتانسیل آغازین برای واکنش احیای اکسیژن ممکن است به دلیل تفاوت در فعالیت سطحی باشد، که این عامل با اندازه و توزیع نانوذره‌ها در ارتباط است [۲۹، ۲۸]. طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی یک فناوری قدرتمند برای بررسی اطلاعات سینتیکی مانند انتقال بار و انتقال یون است. نقش مهم KP، افزون بر افزایش مساحت سطح، افزایش هدایت الکتریکی نانوکامپوزیت NFKP/Ni-Co است که می‌تواند توسط فناوری امپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گیرد [۳۰].

نمودارهای نایکوئیست کاتالیست‌ها در پتانسیل مدار باز<sup>۳</sup> و در شکل 4-C نشان داده شده است. شکل 4-C نشان می‌دهد که هدایت الکتریکی نانوکامپوزیت NFKP/Ni-Co بهبود یافته و این امر موجب بهبود فعالیت احیای اکسیژن شده است. بنابراین، فعالیت کاتالیست برای واکنش احیای اکسیژن نه تنها به مساحت سطح کاتالیست، بلکه به هدایت الکتریکی نیز بستگی دارد. در جدول ۱ سرانجام، کارایی کاتالیستی کامپوزیت‌ها برای واکنش تولید اکسیژن در یک پیل سه الکترودی و در حضور الکترولیت 1 M KOH با سرعت روبش 5 mV/s انجام گرفته است. منحنی پلاریزاسیون نانوکامپوزیت NFKP/Ni-Co در پتانسیل ۰/۵۵ V شروع به بالا رفتن و در پتانسیل ۱V به دانسیته جریان ۱۰ mA/cm<sup>2</sup> رسیده است (شکل 4-D). چنین کارایی با Pt/C تجاری قابل مقایسه است [۴].

### نتیجه‌گیری

برای اولین بار KP به‌عنوان یک زیست توده ارزان نانوفیبرها و همچنین به‌عنوان یک قالب برای سنتز نانوکپسول‌های Ni-Co با مساحت سطح زیاد، مورد استفاده قرار گرفت.

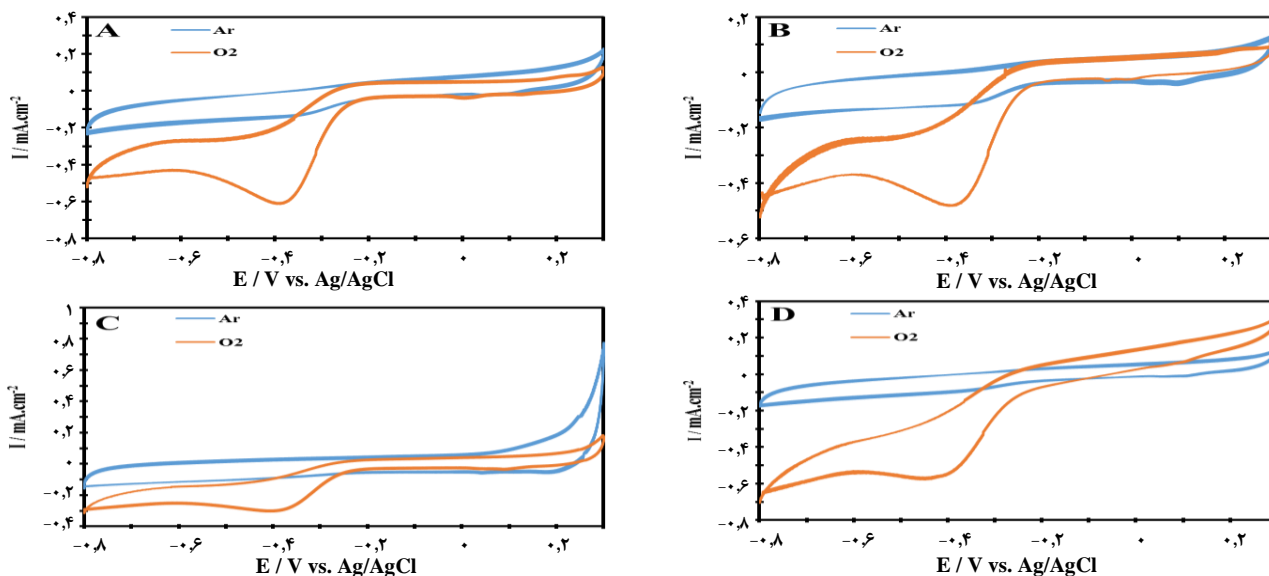
(۱) Oxygen Reduction Reaction (ORR)

(۳) Open Circuit Potential

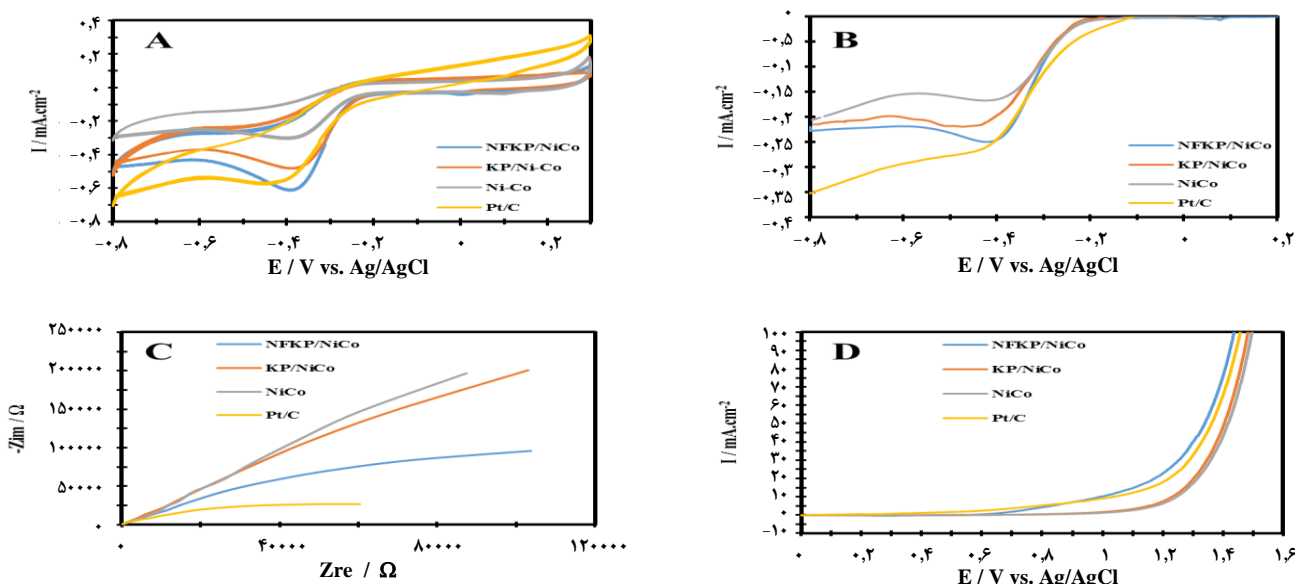
(۲) Oxygen Evolution Reaction (OER)

جدول ۱: مقایسه کارایی کاتالیست NFKP/Ni-Co با سایر کاتالیست‌ها

پتانسیل آغازین	پتانسیل نیمه موج	پتانسیل پیک کاتدی	دانسیته جریان پیک کاتدی	رفرنس
V vs. Ag/AgCl-0/1	V vs. Ag/AgCl-0/2	V vs. Ag/AgCl-0/3	-	[۱۲]
V vs. Ag/AgCl-0/28	-	-	-	[۲۳]
V vs. Ag/AgCl-0/14	V vs. Ag/AgCl-0/115	-	-	[۱۳]
V vs. Ag/AgCl-0/2	V vs. Ag/AgCl-0/3	V vs. Ag/AgCl-0/21	-	[۳۰]
V vs. Ag/AgCl-0/155	-	-	-	[۱۱]
V vs. Ag/AgCl-0/15	V vs. Ag/AgCl-0/32	V vs. Ag/AgCl-0/38	mA cm <sup>-2</sup> -0/61	کار حاضر



شکل ۳: منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای (A) NFKP/Ni-Co (B) KP/Ni-Co (C) Ni-Co (D) Pt/C در محلول 0.1 M KOH از اشباع از O<sub>2</sub> یا Ar با سرعت روبش 50 mV/s.



شکل ۴: (A) منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای در الکترولیت اشباع از O<sub>2</sub> با سرعت روبش 50 mV/s (B) منحنی‌های پلاریزاسیون ORR در محلول اشباع از O<sub>2</sub> با سرعت روبش 5 mV/s (C) نمودارهای نایکوئیست در پتانسیل مدار باز (D) منحنی‌های پلاریزاسیون OER.

قابل مقایسه است. کارایی الکتروشیمیایی نانو کامپوزیت NFKP/Ni-Co ناشی از ویژگی‌های ساختاری آن است، این ساختار مناسب به دلیل ویژگی‌های KP است که می‌تواند در بسیاری دیگر از زمینه‌های پژوهشی از جمله ابرخازن‌ها، باتری‌های لیتیومی، کاتالیست‌ها، زیست‌حسگرهای الکتروشیمیایی و ... مورد استفاده قرار گیرد.

تهیه‌ی نانو کامپوزیت KP و Ni-Co ساده بوده و دارای مرحله‌های گوناگون با مواد گران و سمی نیست. نانو کامپوزیت NFKP/Ni-Co در محلول اشباع از آرگون در طول بازه پتانسیل انتخاب شده، هیچ‌گونه پیکی مربوط به واکنش احیای اکسیژن نشان نداده، ولی در محلول اشباع از اکسیژن پیک کاتدی در  $-0.38V$  با دانسیته جریان  $0.61 \text{ mA/cm}^2$  را نشان داده است. منحنی پلاریزاسیون تولید اکسیژن مربوط به نانو کامپوزیت NFKP/Ni-Co در پتانسیل  $0.55V$  شروع به بالا رفتن و در پتانسیل  $1V$  به دانسیته جریان  $10 \text{ mA/cm}^2$  رسیده است، که چنین کارایی با Pt/C تجاری

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸، ۰۴، ۳۱ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸، ۰۹، ۱۱

## مراجع

- [1] Gharibi H., Golmohammadi F., Kheirmand M., [Fabrication of MEA Based on Optimum Amount of Co in Pd<sub>x</sub>Co/C Alloy Nanoparticles as a New Cathode for Oxygen Reduction Reaction in Passive Direct Methanol Fuel Cells](#), *Electrochimica Acta*, **89**: 212-221 (2013).
- [2] Gharibi H., Sadeghi S., Golmohammadi F., [Electrooxidation of Ethanol on Highly Active and Stable Carbon Supported PtSnO<sub>2</sub> and Its Application in Passive Direct Ethanol Fuel Cell: Effect of Tin Oxide Synthesis Method](#), *Electrochimica Acta*, **190**: 1100-1112 (2016).
- [3] Zhang J., Lv M., Liu D., Du L., Liang Z., [Nitrogen-Doped Carbon Nanoflower with Superior ORR Performance in Both Alkaline and Acidic Electrolyte and Enhanced Durability](#), *International Journal Of Hydrogen Energy*, **43** (9): 4311-4320 (2018).
- [4] Zhan T., Liu X., Lu S., Hou W., [Nitrogen Doped NiFe Layered Double Hydroxide/Reduced Graphene Oxide Mesoporous Nanosphere as an Effective Bifunctional Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Evolution Reactions](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **205**: 551-558 (2017).
- [5] Jia X., Gao S., Liu T., Li D., Tang P., Feng Y., [Fabrication and Bifunctional Electrocatalytic Performance of Ternary Conimn Layered Double Hydroxides/Polypyrrole/Reduced Graphene Oxide Composite for Oxygen Reduction and Evolution Reactions](#), *Electrochimica Acta*, **245**: 59-68 (2017).
- [6] Gao M., Liu X., Irfan M., Shi J., Wang X., Zhang P., [Nickle-Cobalt Composite Catalyst-Modified Activated Carbon Anode for Direct Glucose Alkaline Fuel Cell](#), *International Journal Of Hydrogen Energy*, **43**: 1805-1815 (2018).
- [7] Lin S., Shi X., Yang H., Fan D., Wang Y., Bi K., [Reduced Graphene Oxide-NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoflowers as Efficient Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction](#), *Journal of Alloys and Compounds*, **720**: 147-155 (2017).



- [8] Carenco S., Wu C.-H., Shavorskiy A., Alayoglu S., Somorjai G.-A., Bluhm H., Salmeron M., [Synthesis and Structural Evolution of Nickel–Cobalt Nanoparticles under H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>](#), *Small*, **11** (25): 3045-3053 (2015).
- [9] Fan D., Lv X., Feng J., Zhang S., Bai J., Lu R., Liu J., [Cobalt Nickel Nanoparticles Encapsulated Within Hexagonal Boron Nitride as Stable, Catalytic Dehydrogenation Nanoreactor](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **42** (16): 11312-11320 (2017).
- [10] Tian X., Zhou M., Li M., Tan C., Liang L., Su P., [Nitrogen-Doped Activated Carbon as Metal-Free Oxygen Reduction Catalyst for Cost-Effective Rolling-Pressed Air-Cathode in Microbial Fuel Cells](#), *Fuel*, **223**: 422-430(2018).
- [11] Farzaneh A., Saghatoleslami N., Goharshadi E.-K., Gharibi H., Ahmadzadeh H., [3-D Mesoporous Nitrogen-Doped Reduced Graphene Oxide as an Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Fuel Cells: Role of  \$\pi\$  and Lone Pair Electrons](#), *Electrochimica Acta*, **222**: 608-618 (2016).
- [12] Tian X., Zhou M., Tan C., Li M., Liang L., Li K., Su P., [KOH Activated N-Doped Novel Carbon Aerogel As Efficient Metal-Free Oxygen Reduction Catalyst For Microbial Fuel Cells](#), *Chemical Engineering Journal*, **348**: 775-785 (2018).
- [13] Tong J., Ma W., Wang W., Ma J., Li W., Bo L., Fan H., [Nitrogen/Phosphorus Dual-Doped Hierarchically Porous Graphitic Biocarbon with Greatly Improved Performance on Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media](#), *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **809**: 163-170 (2018).
- [14] Deng L., Yuan Y., Zhang Y., Wang Y., Chen Y., Yuan H., Chen Y., [Alfalfa Leaf-Derived Porous Heteroatom-Doped Carbon Materials as Efficient Cathodic Catalysts in Microbial Fuel Cells](#), *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **5**: 9766-9773 (2017).
- [15] Amiri M., Golmohammadi F., [Biomass Derived Hierarchical 3D Graphene Framework for High Performance Energy Storage Devices](#), *Journal Of Electroanalytical Chemistry*, **849**: 113388 (2019)
- [16] Golmohammadi F., Gharibi H., Sadeghi S., [Synthesis And Electrochemical Characterization of Binary Carbon Supported Pd<sub>3</sub>Co Nanocatalyst for Oxygen Reduction Reaction in Direct Methanol Fuel Cells](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **41** (18): 7373-7387 (2016).
- [17] Sachin Kumar B., Kalpathy S.K., Anandhan S., [Synergism of Fictitious Forces on Nickel Cobaltite Nanofibers: Electrospinning Forces Revisited](#), *Physical Chemistry Chemical Physics*, **20** (7): 5295-5304 (2018).
- [18] Jiang Y., Tang C., Zhang H., Shen T., Zhang C., Liu S., [Hierarchical Walnut-Like Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O Hollow Nanospheres Comprising Ultra-Thin Nanosheets for Advanced Energy Storage Devices](#), *Journal Of Materials Chemistry A*, **5** (12): 5781-5790 (2017).
- [19] Zhao Y., Ma H., Huang S., Zhang X., Xia M., Tang Y., Ma Z.F., [Monolayer Nickel Cobalt Hydroxyl Carbonate for High Performance All-Solid-State Asymmetric Supercapacitors](#), *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8** (35): 22997-23005 (2016).

- [20] Xu X., Chen S., Xiao C., Xi K., Guo C., Guo S., Ding S., Yu D., Kumar R.V., [Rational Design of NiCoO<sub>2</sub>@SnO<sub>2</sub> Heterostructure Attached on Amorphous Carbon Nanotubes with Improved Lithium Storage Properties](#), *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8** (9): 6004-6010 (2016).
- [21] Ensafi A.A., Moosavifard S.E., Rezaei B., Kaverlavani S.K., [Engineering Onion-Like Nanoporous CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Hollow Spheres Derived From Bimetal–Organic Frameworks for High-Performance Asymmetric Supercapacitors](#), *Journal of Materials Chemistry A*, **6** (22): 10497-10506 (2018).
- [22] Molina-García M.A., Rees N.V., [“Metal-Free” Electrocatalysis: Quaternary-Doped Graphene and the Alkaline Oxygen Reduction Reaction](#), *Applied Catalysis A: General*, **553**: 107-116 (2018).
- [23] Kakaei K., Balavandi A., [Hierarchically Porous Fluorine-Doped Graphene Nanosheets as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Gas Diffusion Electrode](#), *Journal of Colloid And Interface Science*, **490**: 819-824 (2017).
- [24] Zhu L., Wu J., Zhang Q., Li X., Li Y., Cao X., [Chemical-Free Fabrication of N, P Dual-Doped Honeycomb-Like Carbon as an Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **510**: 32-38 (2018).
- [25] Khalafallah D., Alothman O.Y., Fouad H., Khalil K.A., [Nitrogen and Carbon Functionalized Cobalt Phosphide as Efficient Non-Precious Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysis in Alkaline Environment](#), *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **809**: 96-104 (2018).
- [26] Li F., Li L., Wang W., Gao J., [A New Facile Approach to Prepare Reduced Graphene Oxide and MoO<sub>2</sub>/Reduced Graphene Oxide as Electrode Materials for Oxygen Reduction Reactions](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **519**: 194-202 (2018).
- [27] Zhan T., Zhang Y., Liu X., Lu S., Hou W., [NiFe Layered Double Hydroxide/Reduced Graphene Oxide Nanohybrid as an Efficient Bifunctional Electrocatalyst for Oxygen Evolution and Reduction Reactions](#), *Journal of Power Sources*, **333**: 53-60 (2016).
- [28] Takako Toda H.I., Uchida H., Watanabe M., [Enhancement of the Electroreduction of Oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni, and Co](#), *Journal of the Electrochemical Society*, **146** (10): 3750-3756 (1999).
- [29] Pyun S.I., Lee S.B., [Effect of Surface Groups on the Electrocatalytic Behaviour of Pt–Fe–Co Alloy-Dispersed Carbon Electrodes in the Phosphoric Acid Fuel Cell](#), *Journal of Power Sources*, **77** (2): 170-177 (1999).
- [30] Wang Y., Wang Z., Wu X., Liu X., Li M., [Synergistic Effect Between Strongly Coupled Coal Layered Double Hydroxides and Graphene for the Electrocatalytic Reduction of Oxygen](#), *Electrochimica Acta*, **192**: 196-204 (2016).