

## سنتز، شناسایی و بررسی رفتار الکتروکاتالیتیکی واکنش احیای اکسیژن نانوکاتالیست های پالادیوم بر روی آلوتروپی های کربن

میرقاسم حسینی<sup>۱،۲\*</sup>، فرخ حسین زاده<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> ایران، استاد تمام دانشگاه تبریز، گروه شیمی فیزیک، آزمایشگاه تحقیقاتی علوم و تکنولوژی الکتروشیمی  
<sup>۲</sup> دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه قهرس شمالی، نیکوزیا ۹۹۱۳۸، قهرس شمالی، مرسین ۱۰، ترکیه

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۲/۲۱ تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۶/۱۱ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۶/۱۵

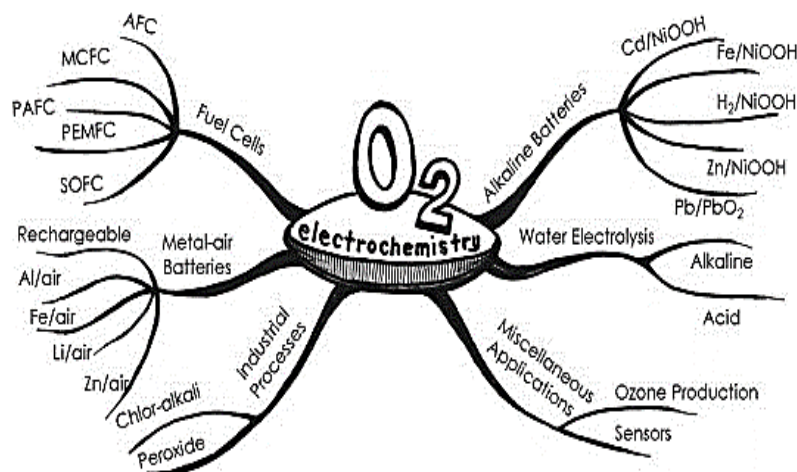
### چکیده

هدف کار پژوهشی حاضر سنتز الکتروکاتالیست های پالادیوم بر روی بستر های کربنی: ولکان سیاه، MWCNTs و نانو گرافن و بررسی اثر الکتروکاتالیستی آن بر روی واکنش احیای اکسیژن در محیط سود ۰/۱ مولار می باشد. خواص فیزیکی و شناسایی الکتروکاتالیست ها با استفاده از روش های میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش انرژی اشعه ایکس (EDX) و طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS) مطالعه شد. نتایج حاکی از تصاویر (TEM)، (SEM) نشان دهنده توزیع یکنواخت نانو ذرات پالادیوم بر روی بستر و ذرات پالادیوم در اشل نانو در الکتروکاتالیست های سنتز شده بوده و نتایج XPS، EDX نشان دهنده سنتز موفقیت آمیز الکتروکاتالیست ها با درصد وزنی (Pd:C) (20:80) MWCNTs) می باشد. مطالعات الکتروشیمیایی با استفاده از تکنیک های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، ولتامتری چرخه ای، کرنوآمپرومتری و تکنیک الکتروکاتالیست چرخان مطالعه شد نتایج نشان می دهد که الکتروکاتالیست بر روی بستر نانو گرافن کمترین مقدار اورولتاژ را برای واکنش احیای اکسیژن و کمترین مقدار مقاومت انتقال جرم را داراست و نسبت به پلاتین کربن به اندازه ۷۰ میلی ولت اورولتاژ را در محیط سود ۰/۱ مولار بهبود بخشیده است که نشان دهنده عملکرد عالی این کاتالیست می باشد.

**کلمات کلیدی:** پالادیوم، الکتروکاتالیست، واکنش احیای اکسیژن، کلروقلیا، امپدانس الکتروشیمیایی، الکتروکاتالیست چرخان.

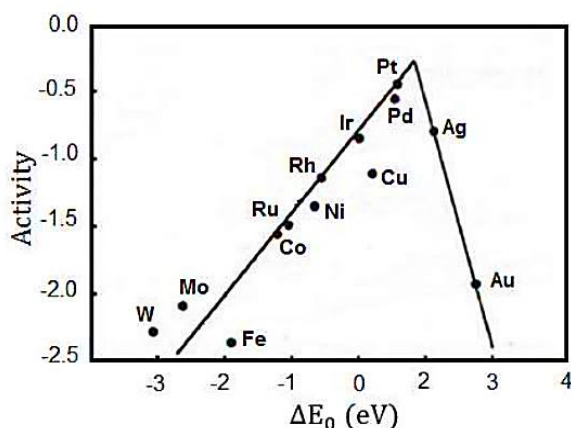
### ۱- مقدمه

انتخاب نانومواد به عنوان کاتالیست یکی از بزرگ ترین چالش های محققان برای واکنش احیای اکسیژن می باشد. علت این امر سرعت بسیار پایین فرایند احیای اکسیژن می باشد [۱]. واکنش احیای اکسیژن همانطور که شکل (۱) نشان می دهد نقش اساسی را در بسیاری از سیستم های مبدل و ذخیره انرژی از قبیل پیل های سوختی، صنعت کلر-قلیا و باتری ها ایفا می کند با این وجود به علت سرعت ناچیز فرایند، واکنش احیای اکسیژن مرحله محدود کننده سرعت در این سیستم ها می باشد [۲].



شکل (۱) تصویر ذهنی از تکنولوژی‌های الکتروشیمیایی اکسیژن و نقش مهم اکسیژن در برخی فرایندها

پلاتین بهترین کاتالیست برای واکنش احیای اکسیژن می باشد ولی قیمت بالای پلاتین مانع استفاده از آن در صنعت می شود لذا در سال های اخیر تلاش های زیادی به منظور پیدایش الکتروکاتالیست های ارزان قیمت و جایگزین برای پلاتین صورت گرفته است [۳]. مطابق شکل (۲) پالادیوم مشابه ترین فلز واسطه به پلاتین در جدول تناوبی بوده و در منحنی ولکانو فعالیت بالایی را برای واکنش احیای اکسیژن نشان می دهد [۴]. به منظور افزایش کارایی الکتروکاتالیست پالادیوم ، عنصر پالادیوم را بر روی بستر های کربنی مختلف همانند کربن ولکان، نانوگرافن دو بعدی و نانولوله های کربنی چند دیواره تک بعدی می نشانند. این مواد به دلیل دارا بودن خواصی از قبیل هدایت الکتریکی بالا، توزیع اندازه ذرات یکنواخت، نسبت سطح به حجم بالا، پیوستگی بالای نانوذرات کاتالیست بر روی بسترها و توزیع یکنواخت آسان ذرات کاتالیست بر روی بستر کارایی الکتروکاتالیستها را بالا می برند [۵].

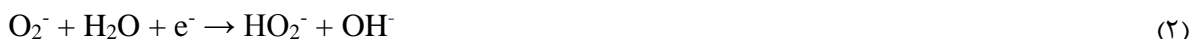


شکل (۲) فعالیت برحسب انرژی پیوندی اکسیژن فلزات نجیب مختلف

## ۲- مکانیسم واکنش احیای اکسیژن در محیط قلیایی

در الکترولیت‌های قلیایی فعالیت ORR کاتالیست‌های آلیاژی برپایه‌ی پالادیوم نسبت به الکترولیت‌های اسیدی بسیار بالا می‌باشد [۶]. بخاطر اینکه در الکترولیت‌های قلیایی جذب آنیون‌های هیدروکسید بر روی سطح و اشغال کردن محل‌های فعال بر روی کاتالیست بوسیله‌ی یونهای هیدروکسید بسیار پایین می‌باشد درحالیکه در محیط اسیدی جذب آنیون‌هایی از قبیل  $Cl^-$ ,  $SO_3^{2-}$ , ... بسیار بالا می‌باشد که باعث مسمویت سطح و کاهش تعداد سایت‌های فعال برای واکنش احیای اکسیژن و در نتیجه پایین آمدن بازده واکنش احیای اکسیژن می‌شود. بعلاوه پایداری آلیاژهای برپایه‌ی پالادیوم در محیط قلیایی بسیار بالا می‌باشد که این امر باعث می‌شود پالادیوم جایگزین خوبی برای پلاتین که فلزی گران قیمت و نایاب است

باشد. مکانیسم کلی واکنش احیای اکسیژن در محیط قلیایی بوسیله‌ی آناستاسیجویک<sup>۱</sup> و همکارانش ارائه شده که شامل چهار مرحله‌ی زیر می‌باشد [۷]:



مرحله‌ی اول شامل جذب مولکول اکسیژن بر روی سطح فلز می‌باشد که با انتقال یک الکترون به مولکول اکسیژن حدواسط  $O_2^-$  را تشکیل می‌دهد. این حدواسط در محیط قلیایی و در طی واکنش احیای اکسیژن بوسیله‌ی طیف سنجی مادون قرمز مشخص شده است. در حالیکه بررسی این حدواسط در محیط اسیدی امکان پذیر نمی‌باشد علت این امر نیز بدین صورت می‌باشد که اولین مرحله واکنش احیای اکسیژن در محیط قلیایی نسبت به محیط اسیدی بسیار طولانی می‌باشد و باعث می‌شود تا طول عمر حدواسط تشکیل شده در این مرحله بالا باشد و امکان تشخیص این حدواسط وجود داشته باشد. بعد از مرحله اول، انتقال الکترون منجر به تشکیل  $HO_2^-$  جذب شده بر روی سطح می‌شود (مرحله دوم) که در مرحله سوم این حدواسط به آنیون هیدروکسید احیا می‌شود و در مرحله‌ی آخر احیای چهار الکترونی به اتمام می‌رسد. مرحله‌ی سوم و چهارم را می‌توان مراحل واجذب الکترونی با احیای دو الکترونی نیز نامید.

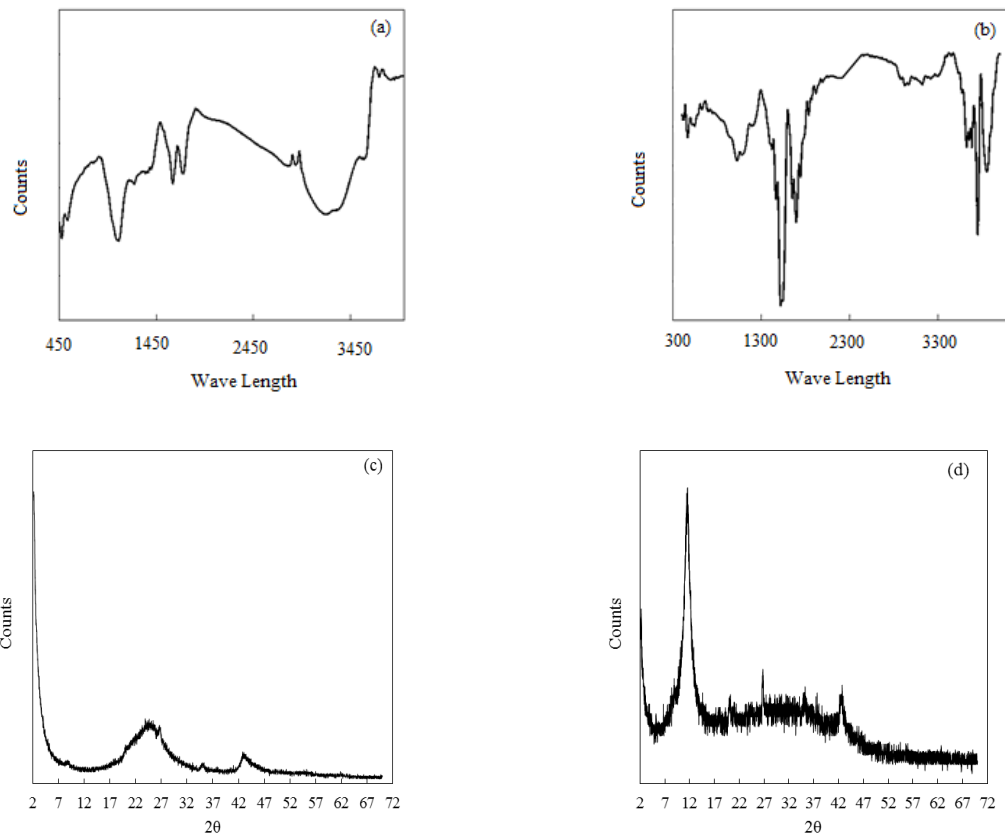
<sup>۱</sup>Anastasijevic

**۳- بخش تجربی****۳-۱- مواد**

سدیم هیدروکسید (NaOH 99%) ، پالادیوم کلرید (PdCl<sub>2</sub> 99%) ، سدیم بورهیدرید (NaBH<sub>4</sub> 96%) ، کربن ولکان (XC-72R)، نانولوله های کربنی چند دیواره (MWCNTs, 99%) ، ۲- پروپانول ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH, 99.99%) ، اتیلن دی آمین از کارخانه مرک خریداری شدند. پلی تترا فلورو اتیلن (PTFE, 99%) ، محلول نفیون (۵٪ درصد وزنی) ، از سیگما – آلد ریچ دریافت شد. گرافن با استفاده از روش هامر در آزمایشگاه الکتروشیمی سنتز شد.

**۳-۲- نتایج حاصل مربوط به گرافن اکسید تهیه شده به روش هامر**

طیف مربوط به گرافن اکسید شکل ۳- (a)، یک پیک پهن بین ۳۷۰۰-۳۰۰۰ cm<sup>-1</sup>، به همراه یک پیک تیز در دستگاههای اندازه گیری ۱۶۳۵ cm<sup>-1</sup>، مطابق با ارتعاشات کششی و خمشی گروههای مولکول های آب جذب شده بر روی گرافن اکسید را نشان می دهد. بنابراین نتیجه می شود که نمونه، قدرت آب دوستی بالایی دارد. پیک های جذب در ۲۹۳۰ و ۲۸۵۰ cm<sup>-1</sup>، ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن را نشان می دهند، حال آنکه حضور دو پیک جذب مشاهده شده در فرکانس های میانی، در ۱۶۳۰ و ۷۴۰ cm<sup>-1</sup> می تواند به ارتعاشات کششی و گروههای کربوکسیلیک اسید و کربونیل گرافن اشاره داشته باشد.



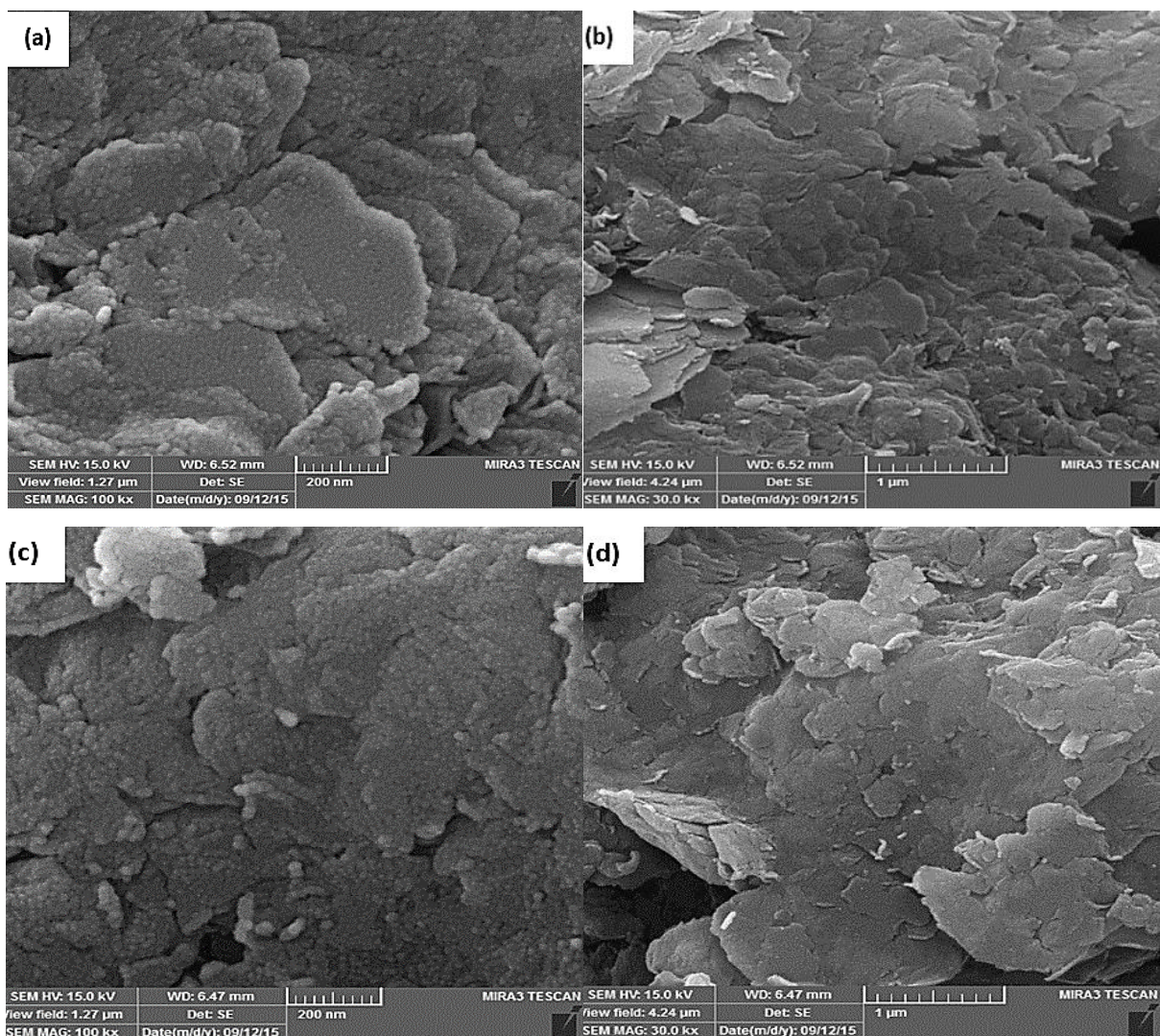
شکل ۳ (a) طیف FTIR مربوط به گرافن اکسید (b) طیف FTIR مربوط به گرافن (c) طیف XRD بدست آمده از گرافن (d) طیف XRD مربوط به گرافن اکسید

در نهایت پیک های جذبی در  $1385$  و  $1110$   $\text{cm}^{-1}$  با ارتعاش کششی مربوط به کربوکسیلیک اسید و مربوط به الکل مطابقت دارند. حضور این گروههای شامل اکسیژن، اکسید شدن گرافیت را مشخص می کند. گروههای قطبی، به ویژه گروههای هیدروکسیل سطحی، منجر به تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین گرافیت و مولکول های آب می شوند. که این مشخصه طبیعت آب دوست گرافن اکسید است. اما در حالتی که گرافن اکسید به گرافن احیا شده است، سهم اغلب گروههای شامل اکسیژن بعد از احیا توسط هیدرازین و سدیم بورهیدرید، کاهش می یابد (شکل ۳-b). شکل ۳-d) الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) مربوط به گرافن اکسید سنتز شده به روش هامر<sup>۲</sup> را نشان می دهد. پیک پراش تیز در  $2\theta = 12.02^\circ$  با فاصله بین لایه ای  $0.77$  که با گرافن اکسید مطابقت دارد، مشاهده می شود. ارتفاع پیک و تعداد لایه ها به ترتیب  $9/1$  و  $12$  می باشد، که توسط معادله شرر<sup>۳</sup> و فاصله  $d$  برای گرافن اکسید سنتز شده، محاسبه گردیده است. فاصله افزایش یافته نسبت به گرافیت، به دلیل حضور گروههای عاملی شامل اکسیژن روی هر دو طرف صفحه گرافانی می باشد که باعث ناهمواری در مقیاس اتمی روی صفحه

<sup>۲</sup>Hummer

<sup>۳</sup>Scherrer

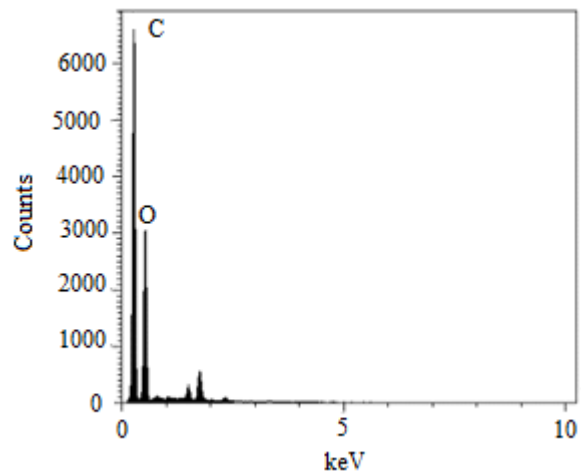
می گردد. الگوی XRD گرافن، یک پیک پهن در  $2\theta=24/4^{\circ}$  و متناظر با فاصله بین لایه ای  $0/36 \text{ nm}$  که بسیار کمتر از گرافن اکسید ( $0/81 \text{ nm}$ ) است نشان می دهد (شکل ۳-۳(c)).



شکل ۴) تصاویر SEM گرافن اکسید با بزرگنمایی (a)  $200 \text{ nm}$ ، (b)  $1 \mu\text{m}$  و تصاویر SEM گرافن با بزرگنمایی (c)  $200 \text{ nm}$ ، (d)  $1 \mu\text{m}$  تصاویر SEM گرافن اکسید سنتز شده با مقیاس های مختلف در شکل ۴ نشان داده شده است. قابل مشاهده است که گرافن اکسید ساختار لایه ای دارد که حاصل فیلم های گرافن مشابه و بسیار نازک است. این فیلم ها گاهی پیوسته و گاهی تا خورده هستند و تمایز لبه های صفحات، شامل مناطق پیچ و تاب خورده و چروکیده امکان پذیر است شکل ۴ - (c) و ۴ - (d) تصاویر SEM گرافن را در دو مقیاس نشان می دهد. درصد عناصر در جدول ۱ و جدول ۲ ارائه شده است. طیف EDX زیر، شدت پیک های مربوط به اکسیژن و کربن موجود در گرافن اکسید را نشان می دهد و همچنین گویای این مطلب است که هیچ گونه یون فلزی در گرافن اکسید وجود ندارد.

جدول (۱) درصد عناصر بدست آمده از تکنیک EDX برای گرافن

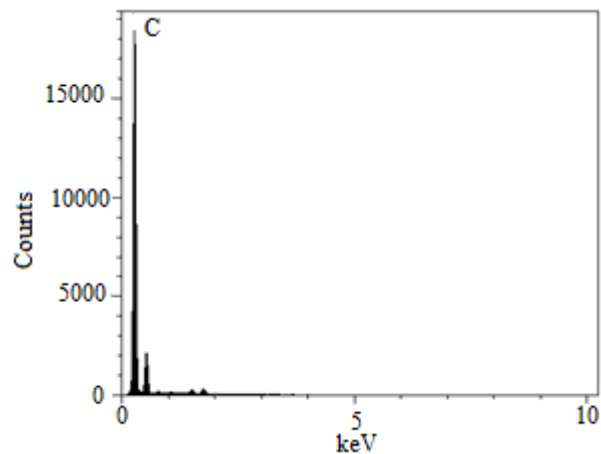
اکسید	
Element	Wt. %
C	52.39
O	47.61



شکل (۵) فراوانی عناصر مربوط به گرافن اکسید از تکنیک EDX

جدول (۲) درصد عناصر بدست آمده از تکنیک EDX برای گرافن

Element	Wt. %
C	100



شکل (۶) فراوانی عناصر مربوط به گرافن از تکنیک EDX

مورفولوژی و اندازه ذرات بوسیله میکروسکوپ روبشی الکترونی (SEM, MIRA3 TESCAN) و میکروسکوپ عبوری الکترونی (LEO 906E) مطالعه شد. آنالیز پراش انرژی اشعه ایکس بوسیله دستگاه Dandong TD-3500 X-ray و diffractometer و  $K\alpha$  مس انجام گرفت. الگوی طیف سنجی فوتو الکترون اشعه ایکس با دستگاه Thermo ESCALAB 250Xi spectrometer ، با  $K\alpha$  آلومینیوم بررسی شد.

### ۳-۳- سنتز الکتروکاتالیست پالادیوم بر روی بسترهای کربنی مختلف

گرافن اکسید بوسیله روش هامر اصلاح شده و با استفاده از پودر گرافیت در آزمایشگاه الکتروشیمی سنتز شد. ۴۰ میلی گرم پودر گرافن اکسید داخل ۱۴ میلی لیتر ایزوپروپیل الکل و ۶ میلی لیتر آب دیونیزه به مدت ۲ ساعت در حمام التراسونیک دیسپرس شد. در مرحله بعد پالادیوم کلرید خریداری شده از شرکت مرک به مقدار ۲۰ درصد وزنی بستر کربنی به داخل

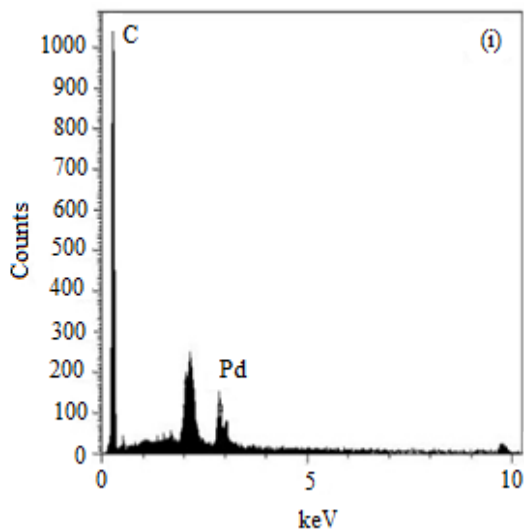
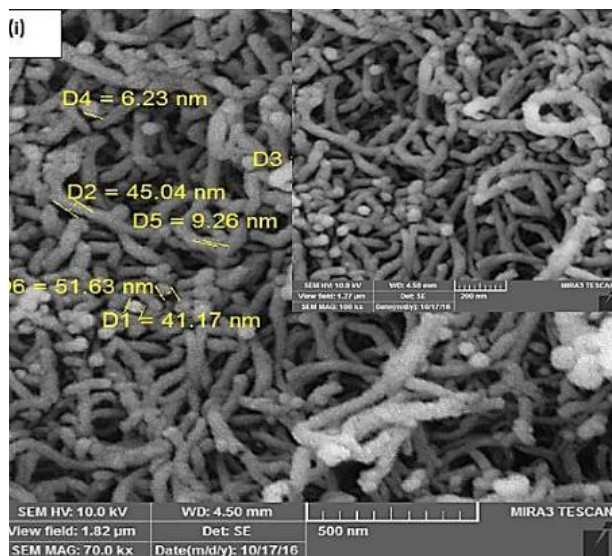
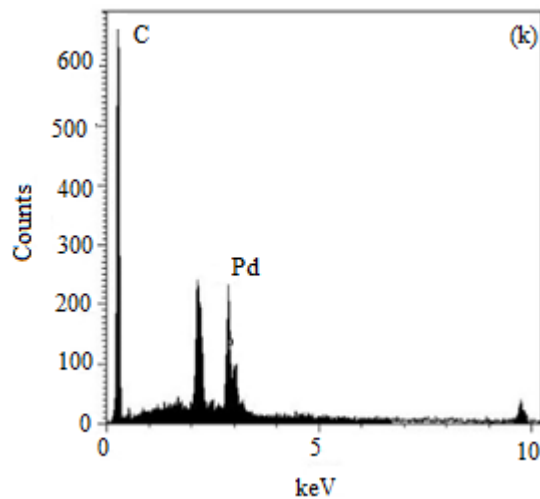
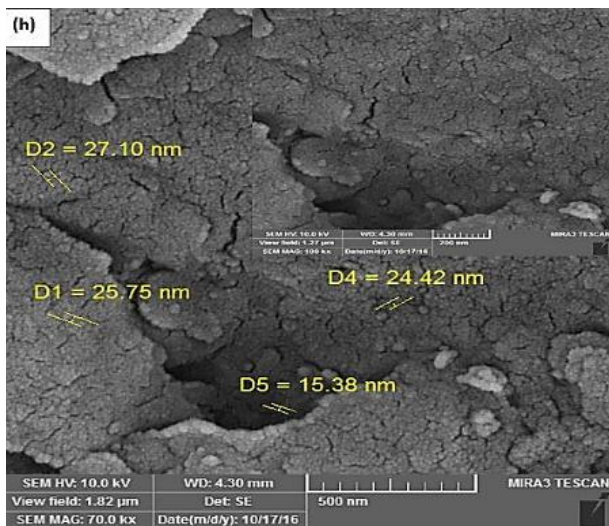
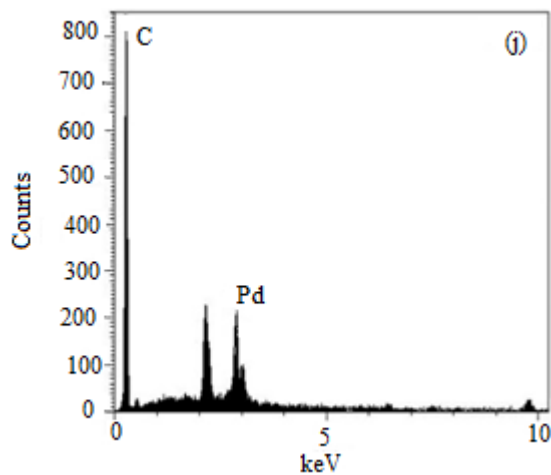
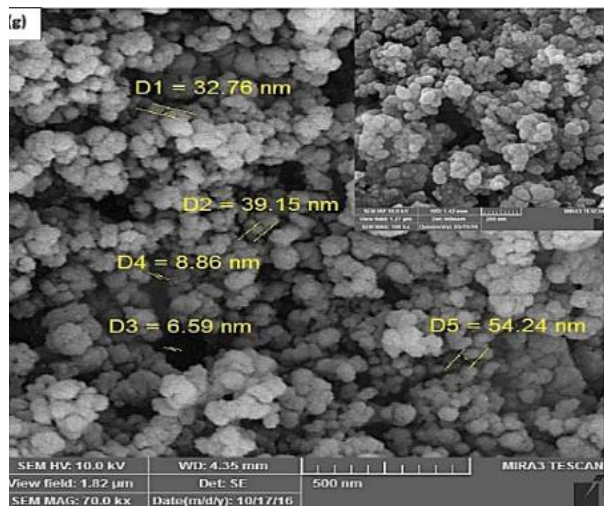
سوسپانسیون در حمام التراسونیک اضافه گردید و محلول سوسپانسیون به مدت یک ساعت دیگر در حمام دیسپرس گردید. در مرحله بعد محلول التراسونیک بر روی هیتر مجهز به همزن و در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. مقداری محلول اتیلن دی آمین و ۲ میلی لیتر هیدارزین به محلول به منظور احیای شیمیایی گرافن اکسید بصورت قطره قطره اضافه شده و محلول سدیم بورهیدرید ۲۰ برابر مول فلزی بصورت قطره قطره و در مدت دو ساعت به منظور احیای نمک فلزی و دیسپرس شدن خوب اضافه گردید. در پایان محلول سرد شده و بعد صاف کردن با کاغذ صافی واتمن چندین بار با آب دیونیزه شست و شو داده شد و در دمای اتاق خشک گردید. الکتروکاتالیست های برپایه ولکان سیاه و نانوله های کربنی چند دیواره نیز با همین روش سنتز گردید.

#### ۴- نتایج و بحث ها

##### ۴-۱- مطالعات مورفولوژی و ساختاری الکتروکاتالیست ها

مورفولوژی سطحی الکترودهای حاوی نانوکاتالیست ها به روش میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت هم چنان که در شکل-۷ ملاحظه می شود نانو ذرات فلزی به صورت یکنواخت بر روی بسترهای کربنی پخش گردیده اند. اندازه ذرات پالادیوم در اشل نانو و زیر ۱۰۰ نانومتر می باشد. نتایج حاصل از مطالعات EDX جدول ۳ الکتروکاتالیست های فلزی موید سنتز موفقیت آمیز نانوذرات با درصد فلزی مورد نظر می باشند به طوریکه مقادیر فلز احیا شده نسبت به پایه کربن ولکان تقریباً برابر ۲۰ درصد وزنی می باشد.





شکل ۷ تصاویر SEM, EDX مربوط به الکتروکاتالیست های (g),(j): Pd-Vulcane, (h),(k): Pd-Graphene and (i),(l): Pd-MWCNTs

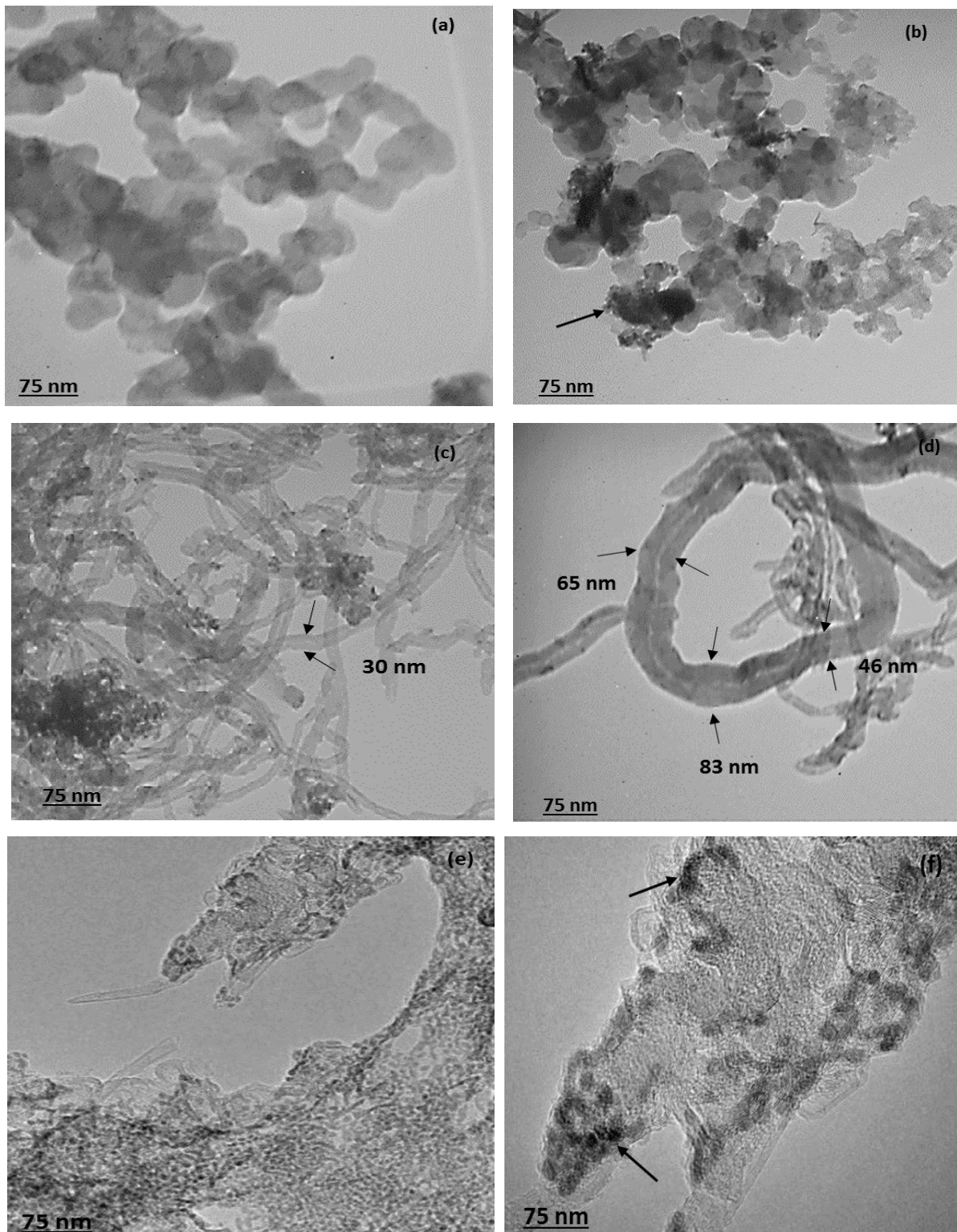
جدول ۳) درصد فراوانی عناصر مربوط به الکتروکاتالیست های سنتز شده بر روی بستر های کربنی مختلف

(Wt. %) درصد وزنی

نانوکاتالیست	C	Pd
Pd-Vulcane	79.4	21.59
Pd-Graphene	75.55	24.45
Pd-MWCNTs	80.61	19.49

با توجه به تصاویر میکروسکوپ عبوری الکترونی (TEM) برای ولکان و گرافن تنها و نیز الکتروکاتالیست های پالادیوم بر روی بستر های گرافنی ولکان حضور نقاط تیره تر در تصاویر TEM به وضوح قابل شناسایی است که به علت نانوذرات فلزی ترسیب شده بر روی کربن و گرافن به صورت موفقیت آمیزی می باشد شکل (a,b,e,f-۸).

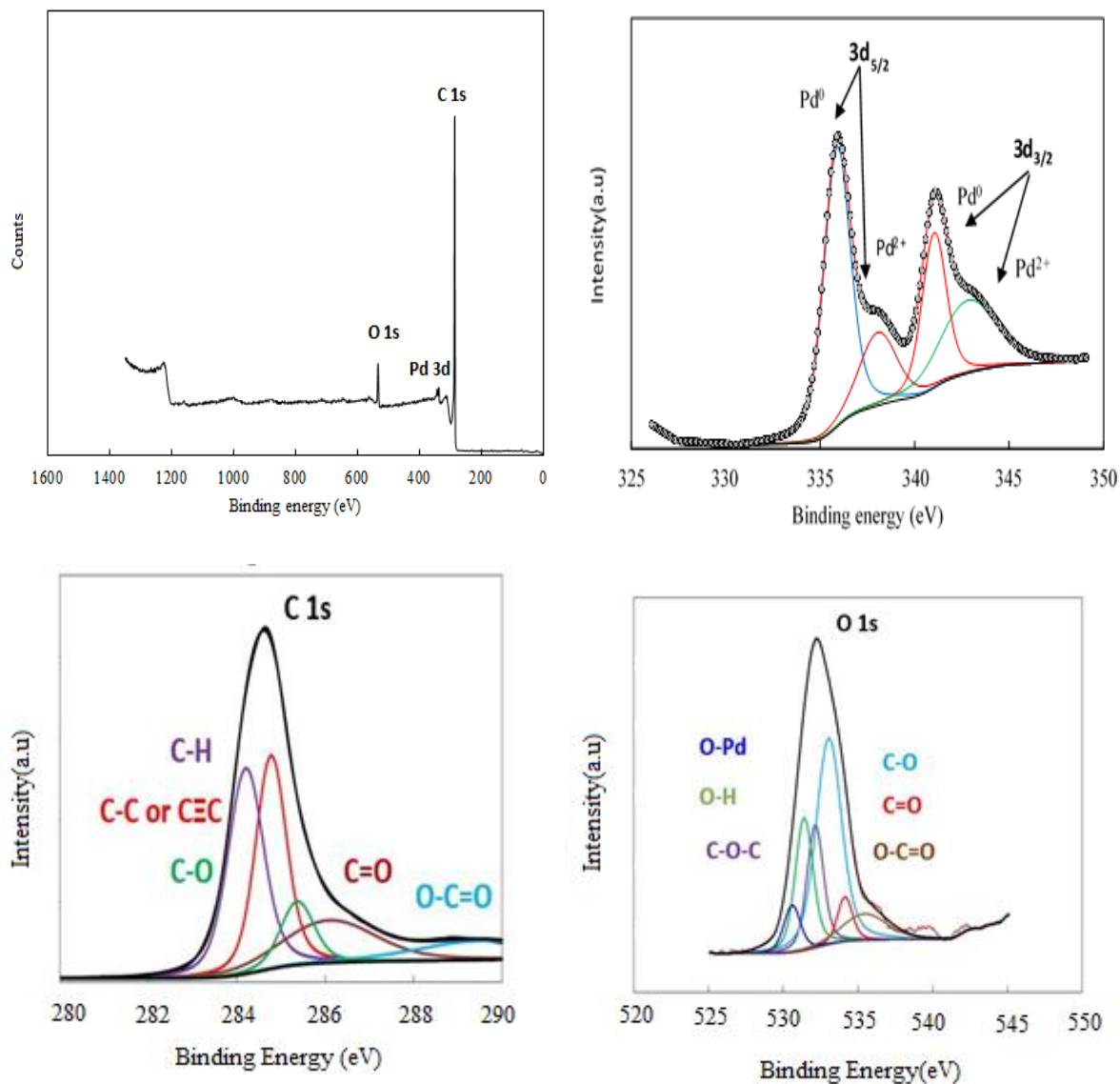
تصاویر میکروسکوپ عبوری الکترون برای MWCNTs تنها و نانوکاتالیست Pd/MWCNTs در شکل (c,d-۸) نشان داده شده است. با توجه به این تصاویر قطر نانوتیوپ های کربنی قبل از ترسیب ۳۰ نانومتر می باشد که پس از ترسیب یکنواخت نانوذرات بر روی نانولوله ها، قطر آنها به مقدار ۴۶ تا ۸۳ نانومتر افزایش یافته است بنابراین می توان بیان نمود که نانوذرات Pd/MWCNTs به صورت یکنواخت بر روی نانولوله های کربنی چند دیواره لایه نشانی شده است [8].



شکل ۸) تصاویر میکروسکوپ عبوری الکترون مربوط به کاتالیست های (a) ولکان تنها، (b) پالادیوم/ولکان، (c) MWCNTs تنها، (d) Pd/MWCNTs، (e) گرافن و (f) پالادیوم/گرافن

طیف های XPS مربوط به کاتالیست ها پیک هایی را در  $336/53$  الکترون ولت نشان می دهند که مربوط به زیر لایه Pd 3d می باشد برای کربن نیز در  $285/2$  الکترون ولت پیک داده که مربوط به زیر لایه C 1s می باشد. هم چنانکه در طیف

مشاهده می شود در الکتروکاتالیست های سنتز شده علاوه بر پالادیوم فلزی مقداری اکسید پالادیوم نیز وجود دارد هم چنین کربن دارای گروههای عاملی از قبیل کاربید،  $C=C$ ،  $C-C$ ،  $C-O-C$ ،  $O-C=O$  می باشد(شکل ۹).



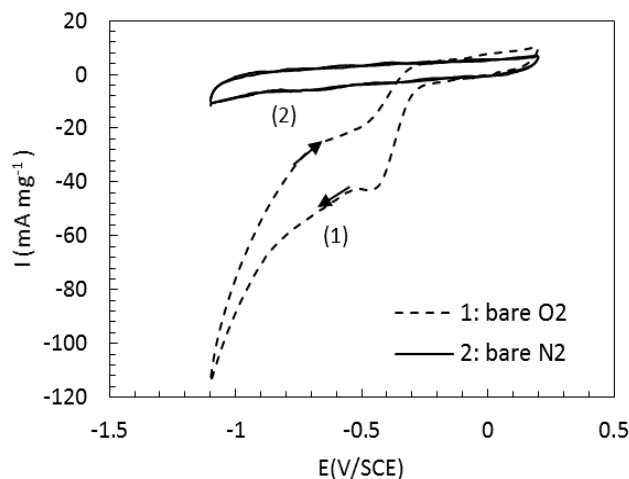
شکل ۹) آنالیز روشی XPS نانو کاتالیست حاوی تک فلز پالادیوم بر روی بسترهای کربنی مختلف

#### ۲-۴- مطالعات الکتروشیمیایی واکنش احیای اکسیژن

##### ۱-۲-۴- ولتامتری چرخه ای

به منظور مطالعه رفتار الکتروکاتالیستی احیای اکسیژن توسط نانو کاتالیست های سنتز شده، از روش های مختلف الکتروشیمیایی سه الکترودی استفاده گردید. مقایسه رفتار الکتروشیمیایی کاتالیست های سنتز شده در دو محیط اشباع از گاز اکسیژن و

نیتروژن و در محلول سود ۰/۱ مولار انجام گرفت. شکل- ۱۰ منحنی های ولتامتری چرخه ای الکتروود بدون کاتالیست (bare) را در دو محیط اشباع از گاز اکسیژن و نیتروژن در محلول سود ۰/۱ مولار نشان می دهد. با توجه به شکل پیک کوچکی در مسیر برگشت و درحالی  $0.4 \text{ V/SCE}$  و در محلول اشباع از اکسیژن ظاهر گردیده است، بیانگر واکنش احیای آب بر روی الکتروود بدون کاتالیست است. پس از احیای اکسیژن، پیک کاهشی مربوط به احیای آب در پتانسیل های منفی تر دیده می شود. مقایسه ولتاموگرام های چرخه ای در محلول اشباع از اکسیژن و نیتروژن نشان می دهد که پیک احیای آب در محلول اشباع از اکسیژن در پتانسیل های مثبت تری نسبت به محلول اشباع از نیتروژن ظاهر گردیده است. دلیل این امر، مثبت تر بودن پتانسیل احیای آب اشباع از گاز اکسیژن در مقایسه با احیای آب در محلول عاری از اکسیژن است.



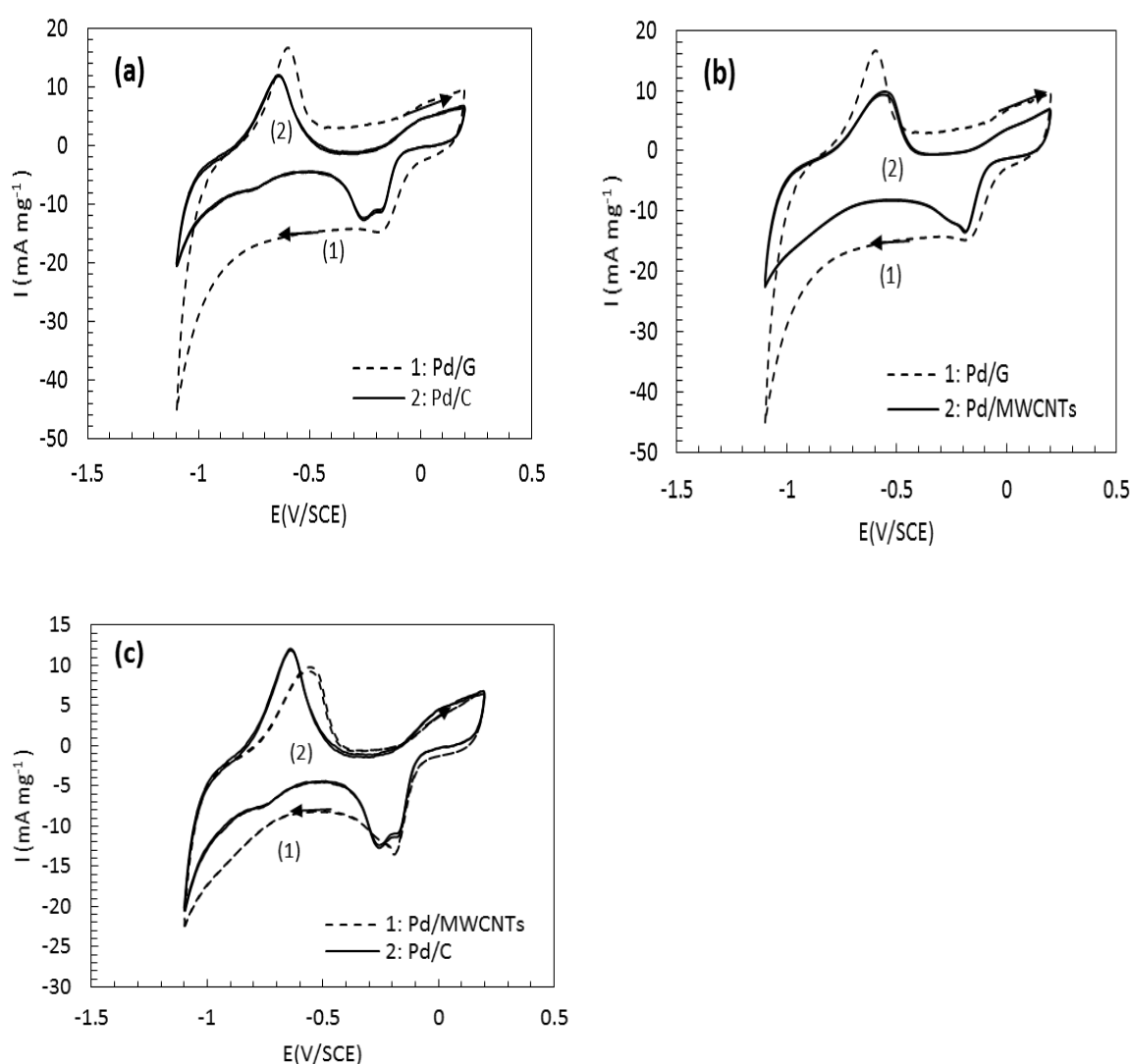
شکل ۱۰) مقایسه منحنی ولتامتری چرخه ای الکتروود بدون کاتالیست (bare) در دو محیط اشباع از گاز اکسیژن و نیتروژن در محیط سود ۰/۱ مولار و در سرعت اسکن  $200 \text{ mV s}^{-1}$

براساس منحنی های ولتامتری چرخه ای (شکل- ۱۱) در جهت رفت پیک مشاهده شده در محدوده ( $< -0.5 \text{ V}$ ) مربوط به فرایند جذب هیدروژن و پیک دوم در محدوده ( $> 0.00 \text{ V}$ ) مربوط تشکیل هیدروکسید پالادیوم می باشد. در شاخه کاتدی در محدوده ( $-0.5 < V < 0.0$ ) واکنش احیای هیدروکسید پالادیوم و احیای اکسیژن اتفاق می افتد که در الکتروکاتالیست بر روی بستر گرافن باهم همپوشانی می کنند یا می توان گفت که مقدار اکسید پالادیوم در نمونه گرافنی پایین تر می باشد که پیک احیای آن چندان مشخص نیست [۹]. ظرفیت خازنی نمونه گرافنی بالا بوده و نیز اور ولتاژ لازم برای همه واکنش ها را به سمت صفر جابجا کرده و کاهش داده است و نیز دانسیته جریان الکتروکاتالیست بر روی بستر گرافنی بالاتر از بقیه

الکتروکاتالیست ها می باشد که این به علت خاصیت هدایت الکتریکی بالای گرافن می باشد [۱۰]. پیک مشاهده شده در محدوده  $(-0.7 \text{ V})$  مربوط به واکنش احیای آب می باشد این پیک در الکتروکاتالیست بر روی بستر گرافنی به علت هیبرادسیون  $sp^2$  گرافن شدت کمتری دارد و دلیلی بر خصلت آب گریزی گرافن است.

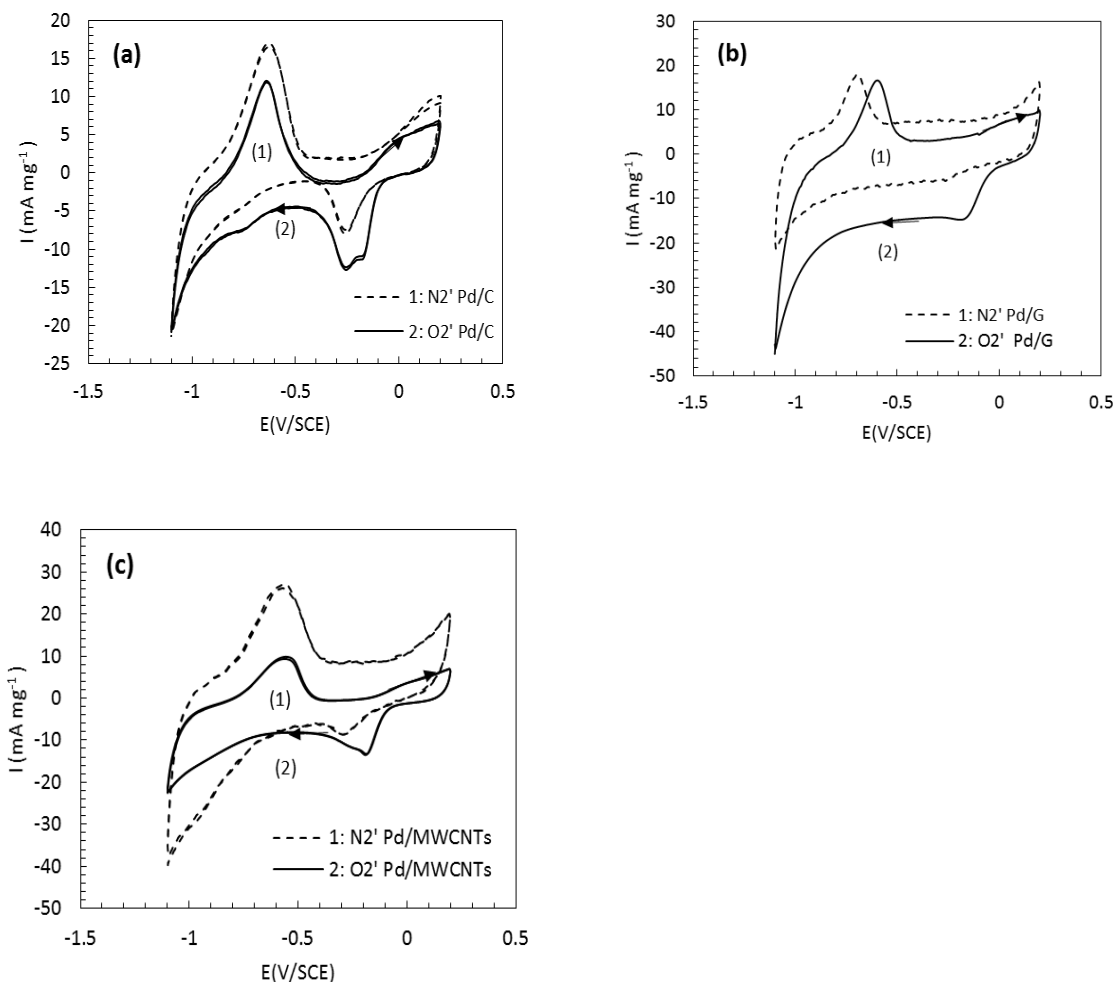
جدول ۴) نتایج حاصل از ولتامتری چرخه ای نانوکاتالیست های سنتز شده در محلول سود ۰/۱ مولار اشباع از اکسیژن و با سرعت اسکن  $20 \text{ mV s}^{-1}$

شدت جریان کاهشی	پتانسیل احیا	پتانسیل شروع احیا	نانوکاتالیست
-۱۵/۴	-۰/۱۷۵	-۰/۰۷۸	Pd/C
-۱۷/۷۸	-۰/۱۶۷	-۰/۰۷	Pd/MWCNTs
-۲۰/۷	-۰/۱۵	-۰/۰۶۲	Pd/Graphene



شکل ۱۱) مقایسه منحنی های ولتامتری چرخه ای الکتروکاتالیست های سنتز شده پالادیومی بر روی بسترهای کربنی مختلف در محلول سود ۰/۱ مولار و در محیط اشباع از گاز اکسیژن و در سرعت اسکن  $20 \text{ mV s}^{-1}$

شکل ۱۲ منحنی های ولتاموگرام الکتروکاتالیست های سنتز شده را در محلول سود ۰/۱ مولار و در دو محیط اشباع از گاز اکسیژن و نیتروژن (عاری از اکسیژن) نشان می دهد. همانطوریکه از شکل پیداست در مسیر برگشت و در محدوده (-0.5 <math>V</math>) در محیط اشباع از اکسیژن دو پیک ولی در محیط اشباع از نیتروژن (عاری از اکسیژن) یک پیک مشاهده می شود. پیک مشاهده شده در محیط عاری از اکسیژن مربوط به احیای پالادیوم هیدروکسید تشکیل شده است و در محیط اشباع از اکسیژن پیک اولی مربوط به واکنش احیای اکسیژن و پیک دومی مربوط به واکنش احیای هیدروکسید پالادیوم تشکیل شده است. در الکتروکاتالیست پالادیوم گرافن این دو پیک در محیط اشباع از اکسیژن باهم هم پوشانی داشته و به صورت پیک واحدی درآمده اند. به عبارت دیگر می توان گفت مقدار اکسید الکتروکاتالیست بر روی بستر گرافنی بسیار جزئی می باشد و پیک احیای مربوط به هیدروکسید پالادیوم در آن مشاهده نشده است [۹].

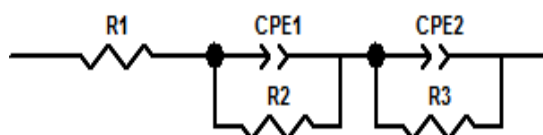


شکل ۱۲) مقایسه منحنی های ولتامتری چرخه ای (a) Pd/C, (b) Pd/G, (c) Pd/MWCNTs در دو محیط اشباع از اکسیژن و نیتروژن در محلول سود ۰/۱ مولار و در سرعت اسکن  $20 \text{ mV s}^{-1}$

## ۴-۲-۲- تکنیک طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

فعالیت الکتروکاتالیستی نمونه های سنتز شده بر روی پایه های کربنی مختلف به روش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول سود ۰/۱ مولار و در محیط اشباع از گاز اکسیژن مورد مطالعه قرار گرفت. برای مطالعه و بررسی مکانسیم واکنش احیای اکسیژن بر روی نانوکاتالیست ها، الکتروکاتالیستی مورد نظر در پتانسیل ثابت حوالی اجرای واکنش احیای اکسیژن و در پتانسیل مدارباز پلاریزه گشته و مطالعات EIS اجرا گردید. با توجه به منحنی های نایکویست بدست آمده در شکل- ۱۳ دو نیم دایره در فرکانس های بالاتر و پایین تر ظاهر شده است. نیم دایره کوچکتر در فرکانس های بالاتر را می توان به انتقال بار متناسب با واکنش ORR نسبت داد و نیم دایره بزرگتر در فرکانس های کوچکتر نیز مربوط به انتقال جرم می باشد. وقتی از پتانسیل ۰/۱- به سمت پتانسیل ۰/۳- می روییم محدودیت انتقال جرم برای گاز اکسیژن آشکارتر شده و در نتیجه قطر نیم دایره بزرگتر (مقاومت انتقال جرم) افزایش یافته است.

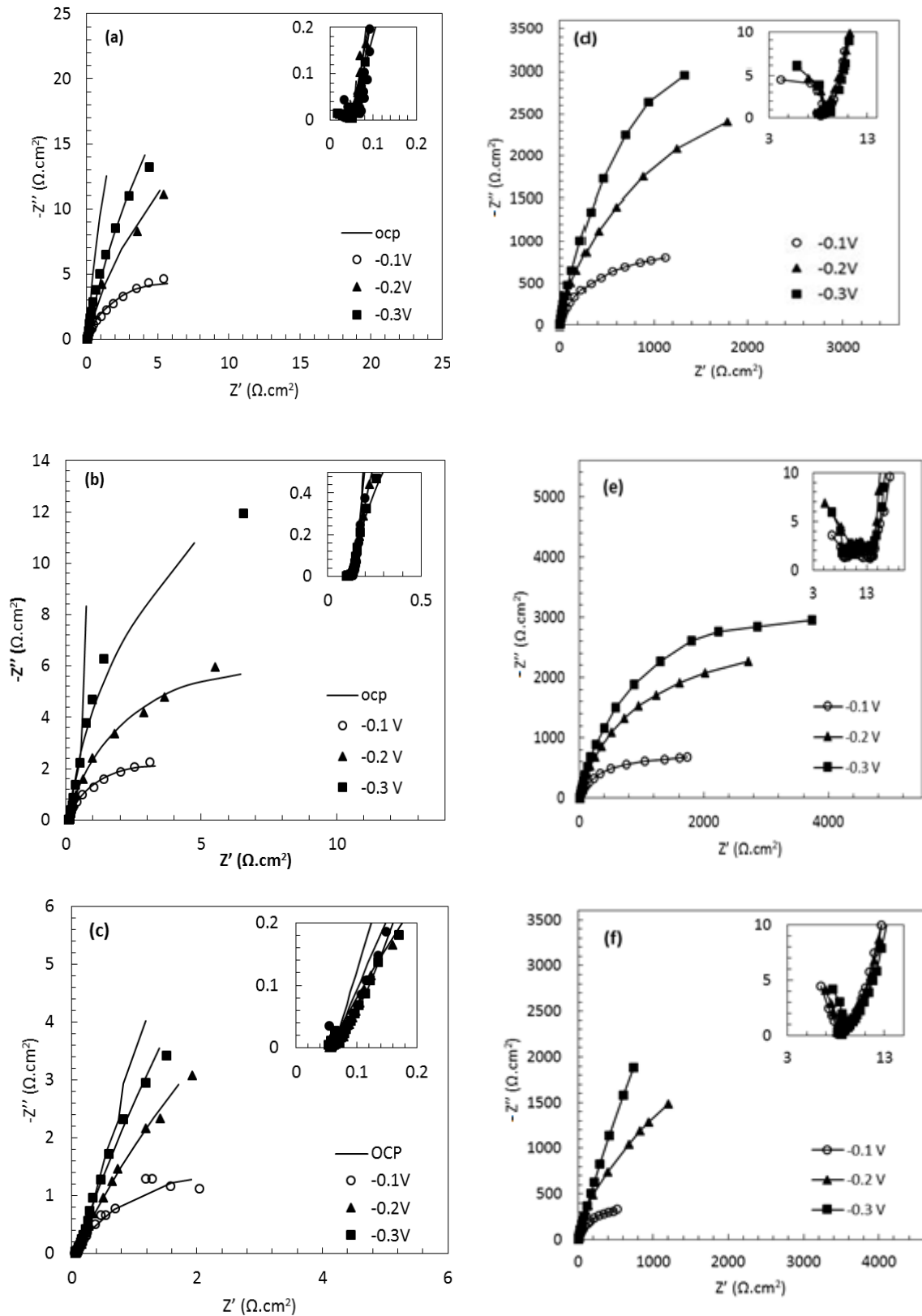
برای برازش داده های امپدانس از مدار دو ثابت زمانی که در شکل- ۱۳ نشان داده شده است استفاده گردید با توجه به مدار معادل الکتریکی  $R_s$  مقاومت مربوط به الکترولیت و اتصالات می باشد. در ناحیه فرکانس های بالا، ثابت زمانی  $R_1$  II  $CPE_1$  مربوط به انتقال بار در واکنش ORR بوده و در نتیجه  $R_1$  مقاومت انتقال بار ( $R_{ct}$ ) و  $CPE_1$  عنصر فاز ثابت مربوط به لایه دو گانه الکتریکی در نظر گرفته می شود. در محدوده ی فرکانس های پایین تر،  $R_2$  بیانگر مقاومت انتقال جرم ( $R_d$ ) و عنصر  $CPE_2$  از پدیده نفوذ واکنشگرها (اکسیژن حل شده در آب و یا نفوذ مواد حدواسطی همچون هیدروژن پراکسید) از سطح الکتروکاتالیست به بالک الکترولیت نشأت می گیرد.



شکل ۱۳) مدار معادل الکتریکی پیشنهادی برای برازش داده های EIS

نتایج حاصل از برازش داده های EIS در جدول ۵ نشان داده شده است با توجه به نتایج مشخص می گردد که مقدار  $R_{CT}$  به مقدار پتانسیل اعمالی وابسته است بطوریکه با منفی تر شدن پتانسیل اعمالی مقدار مقاومت انتقال بار کاهش می یابد [10].





شکل ۱۴) منحنی های نایکویست الکتروکاتالیست های (a)Pd/C, (b) Pd/G, (C) Pd/MWCNT, (d) Vulcan, (e) MWCNTs, (f) Graphene در محلول سود ۰/۱ مولار و اشباع از اکسیژن و تحت پلاریزاسیون با پتانسیل ثابت مختلف. منحنی های خطوط صاف مربوط به داده های امپدانس برازش شده با مدار معادل الکتریکی شکل ۱۵ می باشد.

از نتایج جدول ۵ مشاهده می شود که نانوکاتالیست پالادیوم/ گرافن کمترین مقدار مقاومت انتقال بار را در تمام پتانسیل های اعمالی نشان داده و بنابراین مناسب ترین الکتروکاتالیست برای کاتالیز نمودن واکنش احیای اکسیژن در محیط قلیایی است.

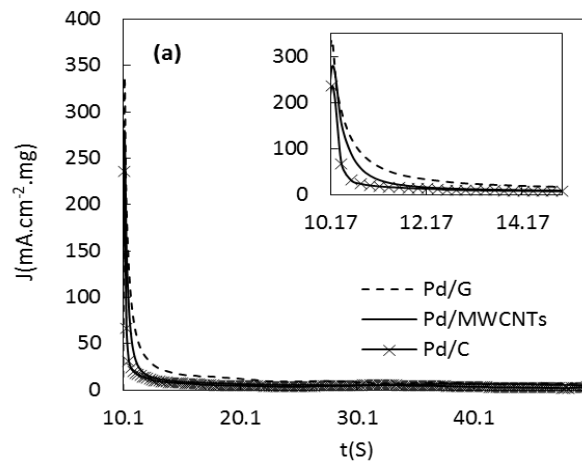
جدول ۵) پارامترهای بدست آمده از برازش داده های EIS برای نانوکاتالیست های مختلف در محلول سود ۰/۱ مولار اشباع از اکسیژن

نانوکاتالیست	پتانسیل اعمالی (V/SCE)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$C_1$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$R_1$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$C_2$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$R_2$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )
Vulcan	-۰/۱	۰/۰۱۹	۵/۱	۰/۰۸۲۳	۲۷۰/۴۷	۳۵۰۰
	-۰/۲	۰/۰۱۸۹	۵/۵۴	۰/۰۸۱۴	۴۴۳/۷۹	۶۴۵۷/۵۴۸
	-۰/۳	۰/۰۱۸۵	۶/۴۷	۰/۰۸	۵۱۸/۲۰	۹۸۷۹/۱۴۵
	-۰/۱	۰/۰۱۷۴	۱۲/۰	۰/۰۷۸۴	۲۰۲/۸۱	۲۴۷۵
MWCNTs	-۰/۲	۰/۰۱۷۸	۱۴/۹	۰/۰۷۵۴	۲۳۱/۴۲	۶۱۰۰
	-۰/۳	۰/۰۱۷	۱۵/۱	۰/۰۷۳۴	۲۹۹/۱۹۵	۸۲۳۶/۴۵۸
	-۰/۱	۰/۰۱۶۹	۱۱/۱۲	۰/۰۷	۹۹/۹	۱۱۴۵/۱۲۴
Graphene	-۰/۲	۰/۰۱۶۸	۱۸/۴	۰/۰۶۸۷	۱۴۰/۱۶	۴۲۱۳/۷۵۸
	-۰/۳	۰/۰۱۶۸	۲۹/۶	۰/۰۶۶۹	۱۷۹/۰۲۱	۵۸۴۷/۴۲۱
	-۰/۱	۰/۰۱۶۸	۴۰	۰/۰۶۶۳	۰/۵۹	۱۱/۲۶
Pd/C	-۰/۲	۰/۰۱۵۶	۴۷	۰/۰۶۶۳	۰/۷۵	۶۵/۱۲
	-۰/۳	۰/۰۱۶	۵۳	۰/۰۶	۱/۱۶	۱۲۵
	-۰/۱	۰/۰۱۵	۸۷/۸۴	۰/۰۵	۰/۲۸	۷/۷۴۲
Pd/MWCNTs	-۰/۲	۰/۰۱۴۷	۱۰۴/۶۱	۰/۰۴۸۷	۰/۶۵	۴۳/۵
	-۰/۳	۰/۰۱۴۸	۱۲۴/۵۶	۰/۰۴۷۵	۰/۷۲	۸۵/۳۷
	-۰/۱	۰/۰۱۴	۲۷۳/۲۰۵	۰/۰۴۵	۰/۱۱۷	۴/۳۰۷
Pd/G	-۰/۲	۰/۰۱۴۵	۳۲۸/۹	۰/۰۲۳	۰/۱۳۵	۲۷/۸۱
	-۰/۳	۰/۰۱۳۴	۳۸۱/۷	۰/۰۲۳	۰/۱۹۵	۶۰

#### ۴-۲-۳- تکنیک کرومئومتری

پایداری الکترودهای مختلف سنتز شده به روش کرومئومتری مطالعه گردید. سیستم سه الکترودی محلول سود ۰/۱ مولار و اشباع از اکسیژن پتانسیل ثابت ۰/۲- اعمال گردیده و جریان عبوری از الکتروود در مدت زمان ۵۰۰ ثانیه ثبت گردیده است. دانسیته جریان های گزارش شده نسبت به سطح و میلی گرم کاتالیست نرمالیزه شده است. با توجه به نتایج بدست آمده

الکتروکاتالیست پالادیوم بر روی بستر گرافن بالاترین دانسیته جریان و بیشترین پایداری را در محیط سود ۰/۱ مولار نشان می دهد. دانسیته جریان های بدست آمده، ۳۴۵ میلی آمپر برای الکتروکاتالیست پالادیوم/گرافن و ۲۹۴ میلی آمپر برای الکتروکاتالیست پالادیوم/نانولوله های کربنی چند دیواره و ۲۳۰ میلی آمپر برای الکتروکاتالیست پالادیوم/ کربن نشان دهنده عملکرد بهتر الکتروکاتالیست پالادیوم/ گرافن می باشد.



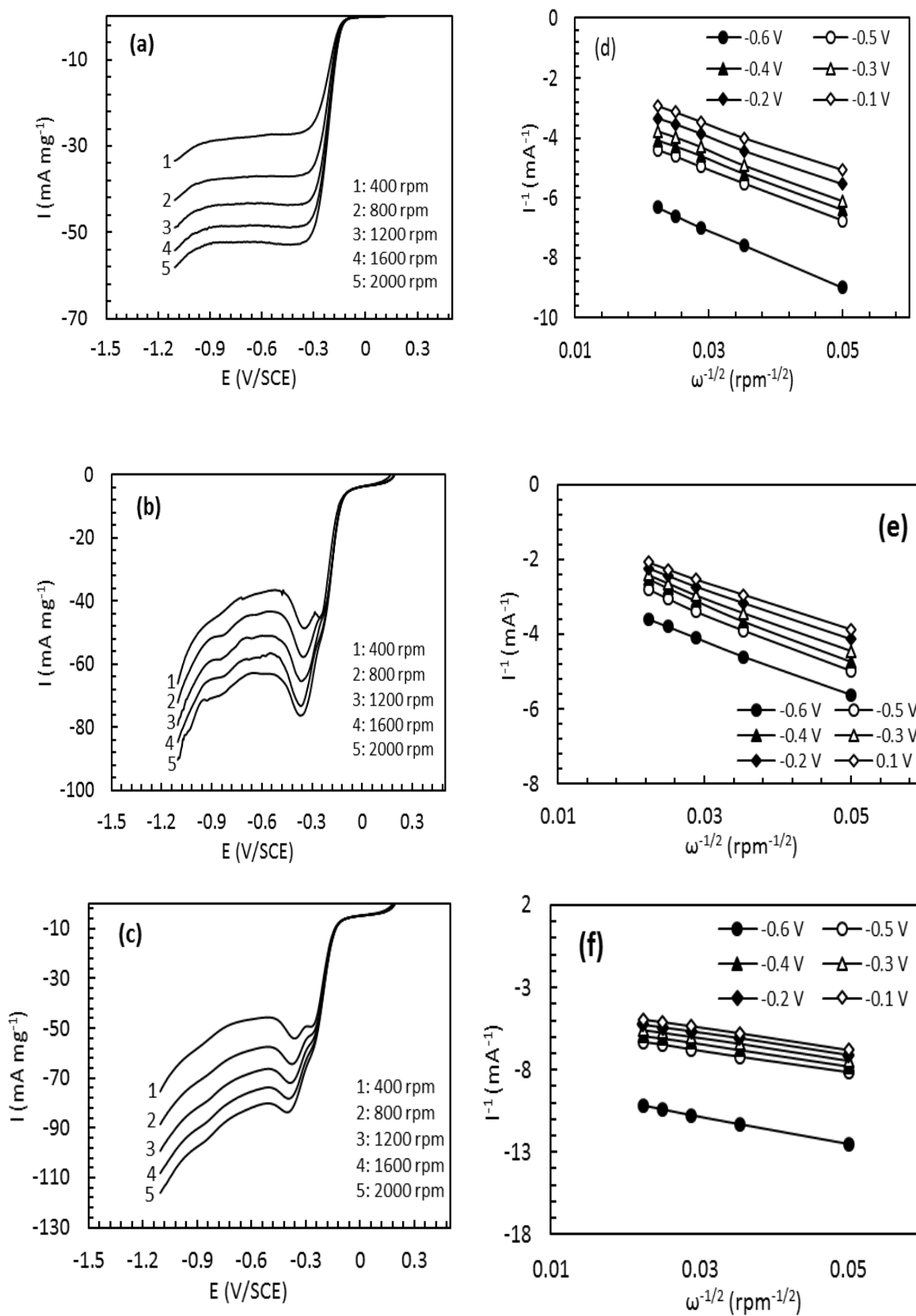
شکل ۱۵) منحنی های کروئوآمپرومتری الکتروکاتالیست های سنتز شده بر روی بستر های کربنی مختلف در محلول سود ۰/۱ مولار اشباع از اکسیژن و در پتانسیل ۰/۲ V/SCE در مدت زمان ۵۰۰ S

#### ۴-۲-۴- تکنیک الکتروکاتالیست دیسک چرخان

نتایج حاصل از ولتامتری روبشی خطی نشان دهنده مقدار اورولتاژ کم تر از ۲ میلی ولت را برای واکنش احیای اکسیژن نشان می دهد. هم چنین نانوکاتالیست Pd/G از Pd/MWCNTs و این الکتروکاتالیست نیز دانسیته جریان بیشتری را نسبت به نانوکاتالیست Pd/C از خود نشان می دهد. هم چنین منحنی های K-L نشان دهنده رابطه خطی بین عکس جریان و عکس

مجذور سرعت چرخش الکتروکاتالیست می باشد. مقدار الکترون انتقالی برای نانوکاتالیست ها (a)Pd/C, (b) Pd/G, (C)

Pd/MWCNT از روی شیب منحنی های K-L به ترتیب برابر با ۱/۸۳، ۲/۴۳ و ۲/۵۴ محاسبه گردید [۱۱ و ۱۲].



شکل ۱۶ منحنی های تکنیک الکتروکاتالیست های چرخان نانوکاتالیست های (a)Pd/C, (b) Pd/G, (c) Pd/MWCNT و نمودارهای K-L (d)Pd/C, (e) Pd/G, (f) Pd/MWCNT

## ۵- نتیجه گیری

در بخش اول کار، نانوکاتالیست های تک فلزی Pd بر روی بستر کربن ولکان، نانولوله های کربنی چند دیواره و گرافن به روش ترسیب شیمیایی با بورهیدرید سنتز گردید. نتایج حاصل از مطالعات SEM و TEM نشان دهنده سنتز موفقیت آمیز این کاتالیست ها در اشل نانو می باشد و سایز ذرات زیر ۱۰۰ نانومتر است. نتایج طیف EDX نانوکاتالیست ها موید سنتز موفقیت آمیز نانوذرات با درصد فلزی مورد نظر می باشند. به طوریکه مقادیر فلز احیا شده نسبت به پایه کربنی تقریباً برابر با ۲۰ درصد وزنی می باشد. در بخش بعدی، کاتالیست نمودن واکنش ORR توسط نانوکاتالیست های سنتز شده با تکنیک ولتامتری چرخه ای مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به نتایج حاصل مشخص شد که پتانسیل شروع احیا و پتانسیل احیای اکسیژن بر روی نانوکاتالیست Pd/G نسبت به سایر نانوکاتالیست های سنتز شده، در پتانسیل های مثبت تری قرار می گیرد. به منظور به دست آوردن اطلاعات کمی در مورد مکانیسم واکنش ORR توسط نانوکاتالیست های مربوطه، تکنیک RDE استفاده گردید. با توجه به نتایج این روش، مقدار الکترون انتقالی برای نانوکاتالیست های تک فلزی تقریباً برابر ۲ بوده و می توان نتیجه گرفت احیای اکسیژن بر روی این نانوکاتالیست ها از مسیر ۲ مرحله ای رخ می دهد. مقدار دانسیته جریان سنتیکی بر روی نانوکاتالیست Pd/G بیش ترین مقدار بوده و کمترین مقدار اورولتاژ مورد نیاز برای شروع واکنش ORR را داشت. نتایج مطالعات EIS برای نانوکاتالیست ها مختلف مشخص نمود که مقدار  $R_{ct}$  به مقدار پتانسیل اعمالی وابسته است و با منفی تر شدن پتانسیل اعمالی (افزایش پلاریزاسیون کاتدی) مقدار مقاومت انتقال بار کاهش می یابد. در بین نانوکاتالیست های سنتز شده Pd/G کمترین مقدار مقاومت انتقال بار را در کل دامنه پتانسیل اعمالی داشت. براساس نتایج بدست آمده می توان نتیجه گرفت که نانوکاتالیست Pd/G نسبت به الکتروکاتالیست Pt/C اورولتاژ لازم برای کاتالیز واکنش ORR را به اندازه تقریباً ۷۰ میلی ولت در محیط سود ۰/۱ مولار بهبود بخشیده و نتایج کلی بیانگر عملکرد عالی این الکتروکاتالیست است.

## منابع

- [1] K. Qu, Y. Zheng, S. Dai, and S. Z. Qiao, "Graphene oxide-polydopamine derived N, S-codoped carbon nanosheets as superior bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution," *Nano Energy*, **19** (2016) 373.
- [2] M. G. Hosseini and P. Zardari, "Electrocatalysis of oxygen reduction on multi-walled carbon nanotube supported Ru-based catalysts in alkaline media," *International Journal of Hydrogen Energy*, **41** (2016) 8803.
- [3] M. Hosseini and P. Zardari, "Electrocatalytical study of carbon supported Pt, Ru and bimetallic Pt-Ru nanoparticles for oxygen reduction reaction in alkaline media," *Applied Surface Science*, **345** (2015) 223.

- [4] X. Liu, C. Meng, and Y. Han, "Defective graphene supported MPd<sub>12</sub> (M= Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd) nanoparticles as potential oxygen reduction electrocatalysts: A first-principles study," *The Journal of Physical Chemistry C*, **117** (2013) 1350.
- [5] X. Zhou, J. Qiao, L. Yang, and J. Zhang, "A Review of Graphene-Based Nanostructural Materials for Both Catalyst Supports and Metal-Free Catalysts in PEM Fuel Cell Oxygen Reduction Reactions," *Advanced Energy Materials*, **4**, 2014.
- [6] I. Srejac, Z. Rakocevic, M. Nenadovic, and S. Strbac, "Oxygen reduction on polycrystalline palladium in acid and alkaline solutions: topographical and chemical Pd surface changes," *Electrochimica Acta*, **169** (2015) 22.
- [7] N. Anastasijević, V. Vesović, and R. Adžić, "Determination of the kinetic parameters of the oxygen reduction reaction using the rotating ring-disk electrode: Part II. Applications," *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, **229** (1987) 317.
- [8] M. S. Ahmed and S. Jeon, "Highly Active Graphene-Supported Ni<sub>x</sub> Pd<sub>100-x</sub> Binary Alloyed Catalysts for Electro-Oxidation of Ethanol in an Alkaline Media," *ACS Catalysis*, **4** (2014) 1830.
- [9] T. Yang, Y. Ma, Q. Huang, and G. Cao, "Palladium-iridium nanocrystals for enhancement of electrocatalytic activity toward oxygen reduction reaction," *Nano Energy*, **19** (2016) 257.
- [10] D. Park, M. S. Ahmed, and S. Jeon, "Covalent functionalization of graphene with 1, 5-diaminonaphthalene and ultrasmall palladium nanoparticles for electrocatalytic oxygen reduction," *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016.
- [11] I. U. r. V. Pleskov and V. I. U. l. e. Filinovskij, *The rotating disc electrode*: Consultants Bureau, 1976.
- [12] A. Arab, F. Gopal, *Electrochim. Acta* **7** (2013) 25.