

فراوان مقاومت زیادی در مقابل مسموم شدن حاصل از محصولات جانبی الکترواکسیداسیون دارند [۵]. سنتز نانو کامپوزیت‌های دوتایی یا سه تایی علاوه بر اینکه دانسیته جریان خروجی را به خاطر افزایش سطح و تاثیرات هم افزایی زیاد می کند بلکه مسموم شدن سطحی را نیز تا حد زیادی به خاطر خلل و فرج سطحی کاهش می دهد. بعلاوه مشخص گردیده است که وجود بستر متخلخل برای ترسیب نانوکامپوزیت‌های مختلف نیز میتواند تاثیر بسزایی در کیفیت ترسیب الکتروشیمیایی، افزایش دانسیته جریان برای اکسیداسیون الکلها و کاهش مسمومیت سطحی داشته باشد [۶]. از میان کامپوزیت‌های مختلف، کامپوزیت نقره-نانولوله کربنی به دلیل ویژگی‌های چون ارزان قیمت بودن نسبی، اثر هم افزایی بالا و پایداری شیمیایی مناسب در زمینه کاربرد به عنوان ماده فعال الکتروکاتالیستی مورد توجه قرار گرفته شده اند [۷،۸]. مطالعات محققان نشان می دهد که نانولوله‌های کربنی به عنوان مسیرهای انتقال الکترون می‌توانند مقاومت انتقال بار و در نتیجه پلاریزاسیون اکسیداسیون الکلها را کاهش دهند [۹]. از میان بسترهای مناسب، نانو لوله های دی اکسید تیتانیوم سنتز شده به روش آندایزینگ تیتانیوم (TiO_2 nanotubes/Ti)، به خاطر داشتن نسبت سطح به حجم بالا و همچنین کنترل آسان در اندازه و مورفولوژی به منظور بهبود ویژگی ها، در فرایند تولید کاتالیست ها و الکترو کاتالیست ها به شدت مورد توجه دانشمندان قرار گرفته شده است [۱۰].

در این مطالعه، نانو کامپوزیت نقره-نانولوله کربنی چند لایه (AgNPs-MWCNTs) از طریق الکتروشیمیایی بر روی نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم سنتز شده به روش آندایزنگ ترسیب و سپس رفتار الکتروکاتالیستی الکتروکاتالیست ساخته برای الکترواکسیداسیون گلیسرول برای کاربرد به عنوان آند در پیل سوختی گلیسرولی مورد بررسی قرار گرفت. مورفولوژی و آنالیز سطح الکترودها با استفاده از میکروسکوب الکترونی و مطالعات زاویه تماس مورد بررسی قرار گرفت. بررسی رفتار الکتروکاتالیست‌های الکترودهای سنتز شده با استفاده از تکنیک‌های ولتامتری چرخه ای، امپدانس الکترو شیمیایی و کرومآمپرومتری مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد مورد استفاده

ورقه های تیتانیوم مورد استفاده در این کار دارای ضخامت ۱ mm با خلوص ۹۹٪ محصول شرکت چینی Baoji Zhongyude

بودند. نانولوله کربنی چند لایه (MWCNTs; 20-30nm) با خلوص ۹۹٪ مورد استفاده در این کار از شرکت چینی XINGTAI SHINEWAY خریداری شده بود. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار محصول شرکت Sigma Aldrich بودند.

۲-۲- دستگاه های مورد استفاده

منبع تغذیه برای آندایزینگ یا ترسیب الکتروشیمیایی محصول شرکت تایوانی E-star بود. در مطالعات الکتروشیمیایی، الکترودها $AgCl/Ag$ به عنوان الکتروده مرجع و ورق پلاتین به عنوان الکتروده کمکی مورد استفاده قرار گرفت. مطالعات ولتامتری چرخه

ای و کرونیو پتانسیومتری به کمک دستگاه سما ۵۰۰ ساخت ایران و مطالعات امپدانس به کمک دستگاه اوتولب ساخت هلند انجام گرفت.

۲-۳- آندایزینگ تیتانیوم و سنتز نانو لوله های تیتانیوم دی اکسید (TiO₂ nanotubes/Ti)

به منظور فعال سازی سطح برای فرایند آندایزینگ و زدودن لایه های اکسید احتمالی، نمونه های صیقل داده شده ورقه تیتانیوم (۹۹٪) با ابعاد 1×3cm به مدت ۱۰ ثانیه در محلول تیزاب شامل HF, HNO₃, H₂O به ترتیب با درصد حجمی ۱۰، ۵۰، ۴۰ قرار گرفتند. فرایند آندایزینگ به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق با ولتاژ ثابت ۲۰ ولت در محلول گلیسرول و آب با درصد حجمی به ترتیب ۷۵ به ۲۵ و شامل ۵/۰ درصد وزنی NH₄F صورت گرفت. نمونه تیتانیوم اچ شده، به قطب مثبت تامین کننده ولتاژ مستقیم (DC) به عنوان آند متصل گردید، در حالی که قطب منفی تامین کننده ولتاژ به عنوان کاتد به صفحه پلاتینی با مساحت ۲۰ cm² متصل بود. در حین آندایزینگ به منظور ثابت ماندن لایه انتشار و در نهایت ثابت ماندن گرادیان غلظت F⁻، محلول با سرعت ۳۵۰ rpm به هم زده شد. بعد از فرایند آندایزینگ؛ نمونه های سریعاً از محلول خارج گردیده و با آب مقطر کاملاً شستشو داده شد. مطالعات XRD نشان می دهد که نانولوله های TiO₂ سنتز شده به روش آندایزینگ الکتروشیمیایی ساختار کریستالی مشخصی نداشته و ساختار آمورف با رسانایی الکتریکی ضعیف از خود نشان می دهد [11]. از انجایی که رسانایی الکتریکی نمونه ها پارامتر بسیار مهم در رفتار الکتروکاتالیستی است؛ نمونه ها به مدت ۳ ساعت در دمای ۴۵۰ °C قرار گرفتند تا فرم کریستالی آناز که رسانایی الکتریکی مناسبی دارد، ایجاد گردد.

۲-۴- تهیه الکتروکاتالیزور AgNPs-MWCNTs/TiO₂ nanotubes /Ti

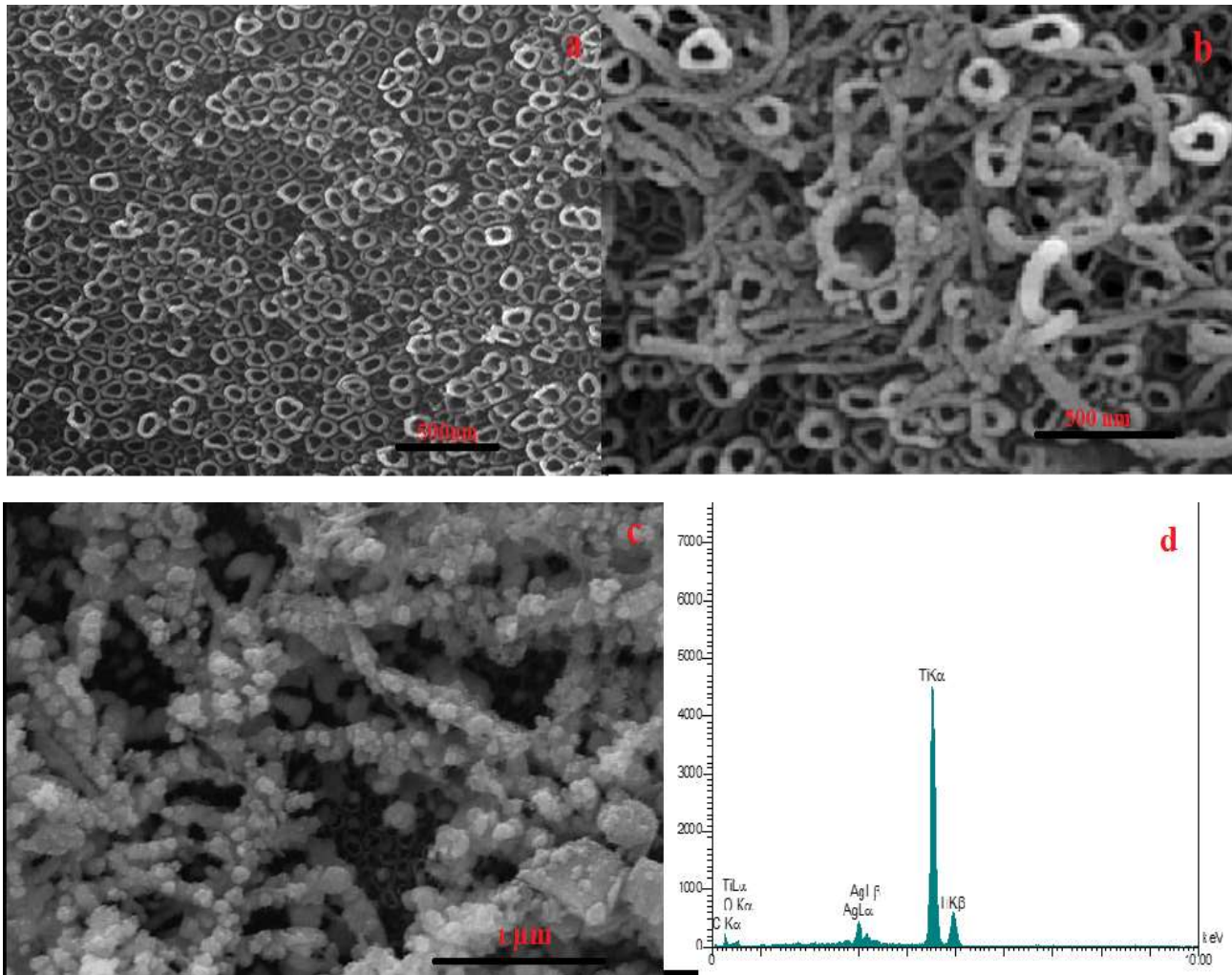
یکی از معایب نانولوله های کربنی خنثی بودن جداره های آن است که موجب می شود ترسیب الکتروشیمیایی آن بر روی بسترها انجام نگیرد. طی عامل دار کردن نانولوله های کربنی، گروه های عاملی اپوکسیدی، اکسیدی و کربوکسیلیکی بر روی جداره ها تشکیل می شود که موجب پایداری سوسپانسیون و نیز ترسیب الکتروشیمیایی راحت تر از طریق احیای کاتدی گروه های عاملی همراه با پیوندهای شیمیایی با سطح بستر می شود که موجب میشود مقاومت مکانیکی پوشش ایجاد شده نیز افزایش یابد. برای عامل دار کردن نانولوله های کربنی، ۰.۵ گرم نانولوله کربنی چند لایه (MWCNTs; 20-30nm) را در محلولی شامل 20ml اسید سولفوریک و 20ml اسید نیتریک تحت شرایط اولتراسونیک به مدت یک ساعت مخلوط کرده و سپس به مدت سه ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سیلسیوس تحت شرایط رفلکس قرار داده شد تا گروه های عاملی مختلف بر روی نانولوله های کربنی تشکیل شود و در نهایت نانولوله های عامل دار شده (fMWCNTs) خالص سازی گردید. fMWCNTs های بدست آمده همراه با ۸/۴ گرم NaNO₃ برای تامین هدایت الکتریکی محلول در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر به کمک امواج اولتراسونیک حل گردید. ترسیب الکتروشیمیایی نانولوله کربنی بر روی الکترودهای کلسینه شده TiO₂ nanotubes/Ti به مدت

۳۰ دقیقه در دمای اتاق با جریان ثابت A ۰/۱ در محلول تهیه شده قبلی شامل fMWCNTs صورت گرفت. الکتروکود TiO₂ /nanotubes/Ti به قطب منفی تامین کننده ولتاژ مستقیم به عنوان کاتد متصل گردید، در حالی که قطب مثبت تامین کننده ولتاژ به عنوان آند به صفحه پلاتینی با مساحت ۲۰ cm² متصل بود. در نهایت، ترسیب نانوذرات نقره بر روی MWCNTs/TiO₂ /nanotubes/Ti تحت شرایط سه الکترودی با روش کروئوآمپرومتری در ولتاژ ۰/۴ v- نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl در محلول شامل ۰/۱ M نیترات نقره (AgNO₃) به مدت ۱ دقیقه انجام گرفت تا الکتروکود نهایی AgNPs-MWCNTs/TiO₂ /nanotubes /Ti بدست آید.

۳- بحث و نتیجه گیری

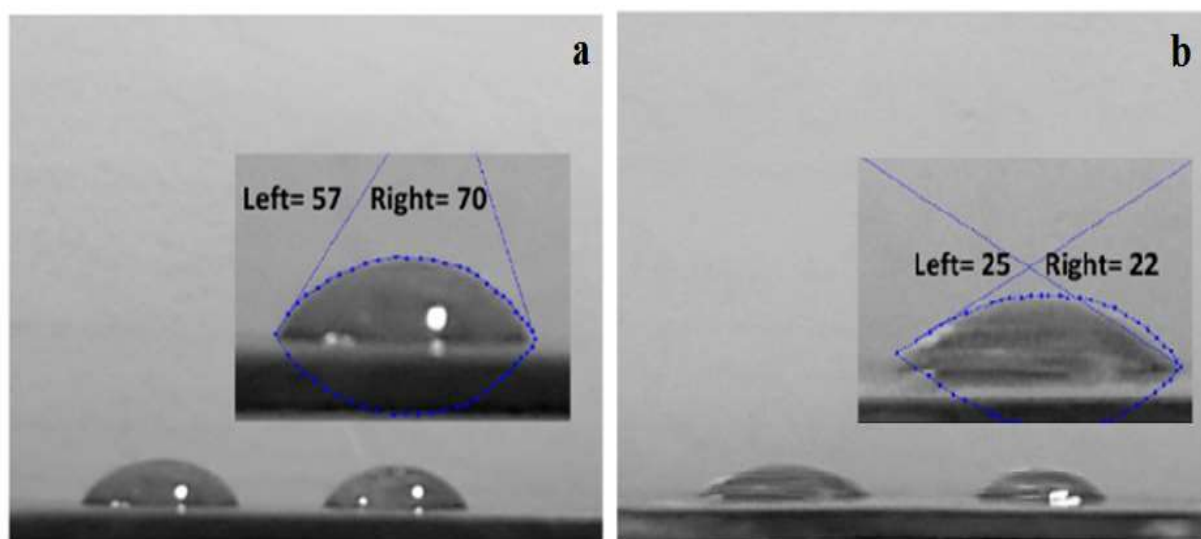
۳-۱- مطالعه مورفولوژی الکترودهای سنتز شده

در شکل ۱a، تصویر SEM مربوط به نانولوله های تیتانیم دی اکسید (TiO₂ nanotubes) سنتز شده از آندایزینگ تیتانیم در محلول گلیسرول آورده شده است. متوسط قطر نانولوله های بدست آمده در محدوده ۵۰-۸۰ nm، متوسط ضخامت دیواره ها در محدوده ۵-۱۰ nm و طول نانوله ها بیشتر از ۳ μm می باشد. نانولوله های سنتز شده به دلیل تخلخل ذاتی، مکان مناسبی را برای پوشش نانوکامپوزیت فراهم می کنند و موجب می شوند که سطح فعال الکتروود اصلاح شده به مراتب زیادتر از سطح ظاهری الکتروود باشد و همین امر موجب متفاوت بودن رفتار الکتروکاتالیستی الکتروود اصلاح شده در مقایسه با الکترودهایی می شوند که در آن پوشش مستقیماً بر روی تیتانیم ایجاد شده است. شکل ۱b تصویر MWCNTs ترسیب شده بر روی سطوح TiO₂ nanotubes را نشان می دهد که در آن نانولوله های کربنی به شکل در هم پیچیده بر روی نانوله های تیتانیم اکسید ترسیب شده است. شکل ۱c تصویر SEM نانوکامپوزیت Ag-MWCNTs ترسیب شده بر روی سطوح TiO₂ nanotubes را نشان می دهد. همان طور که در تصویر مشخص است، نانوذرات نقره با ابعاد کمتر از ۱۰۰ نانومتر با ساختار دندردریتی بر روی نانولوله های کربنی ترسیب شده است. نانولوله های کربنی می تواند مانند کانال های انتقال الکترون عمل کرده و با کاهش مقاومت انتقال بار و اثرات هم افزایی موجب افزایش رفتار الکتروکاتالیستی نقره شوند. شکل 1d، طیف EDS مربوط به الکتروود AgNPs-MWCNTs/ TiO₂ nanotubes /Ti را نشان می دهد. همان طور که از طیف مشاهده می شود؛ تیتانیم عنصر اصلی در الکتروود اصلاح شده نهایی را تشکیل داده که ناشی از نانولوله های تیتانیم دی اکسید و بستر تیتانیم می باشد. همچنین، میزان کمی از فلز نقره (۰/۱٪ اتمی) و بسیار کم کربن (۰/۵٪ اتمی) ناشی از نانولوله های کربنی در طیف قابل مشاهده است.



شکل ۱- تصاویر sem الکردهای (a) TiO_2 nanotubes/Ti، (b) MWCNTs/TiO_2 nanotubes/Ti، (c) $\text{AgNPs-MWCNTs/TiO}_2$ nanotubes/Ti و آنالیز عنصری الکردهای نهایی (d)

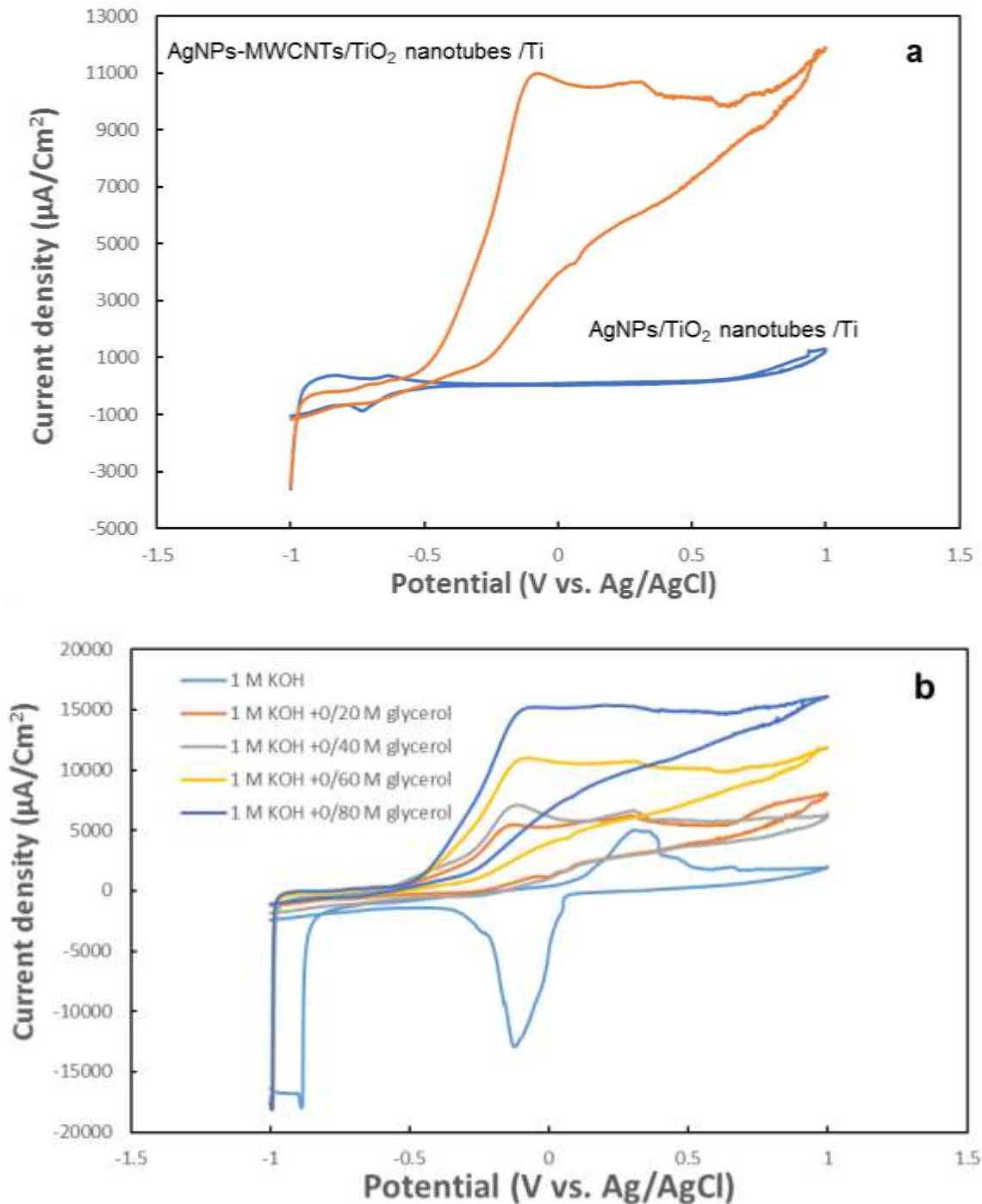
شکل‌های 2a و 2b به ترتیب آزمایش زاویه تماس آب به ترتیب بر روی سطوح الکتروکاتالیستها AgNPs/TiO_2 nanotubes /Ti با زاویه تماس متوسط $63/5^\circ$ و $\text{AgNPs-MWCNTs/TiO}_2$ nanotubes /Ti با زاویه تماس متوسط $23/5^\circ$ را نشان می‌دهد. مطابق آنچه که در تصاویر مشخص است با ترسیب نانولوله‌های کربنی، زاویه تماس به شدت کاهش می‌یابد که حاکی از آبدوستی مطلوب الکرده اصلاح شده نهایی دارد. این موضوع نشان می‌دهد که نانولوله‌های کربنی علاوه بر افزایش مساحت سطح و ایجاد مسیری برای انتقال الکترون، آبدوستی سطح را نیز بیشتر می‌کند که این ویژگی موجب جذب بهتر گونه‌های الکتروفعال حل شده در آب در فرایندهای الکتروکاتالیستی و در نتیجه بهبود فعالیت الکتروکاتالیستی الکرده می‌شود [12,13].



شکل ۲- آزمایش زاویه تماس آب بر روی سطوح الکترودهای (a) AgNPs/TiO₂ nanotubes/Ti و (b) AgNPs-MWCNTs/TiO₂ nanotubes/Ti

۳-۲- مطالعات الکتروشیمیایی الکتروکاتالیستهای سنتز شده

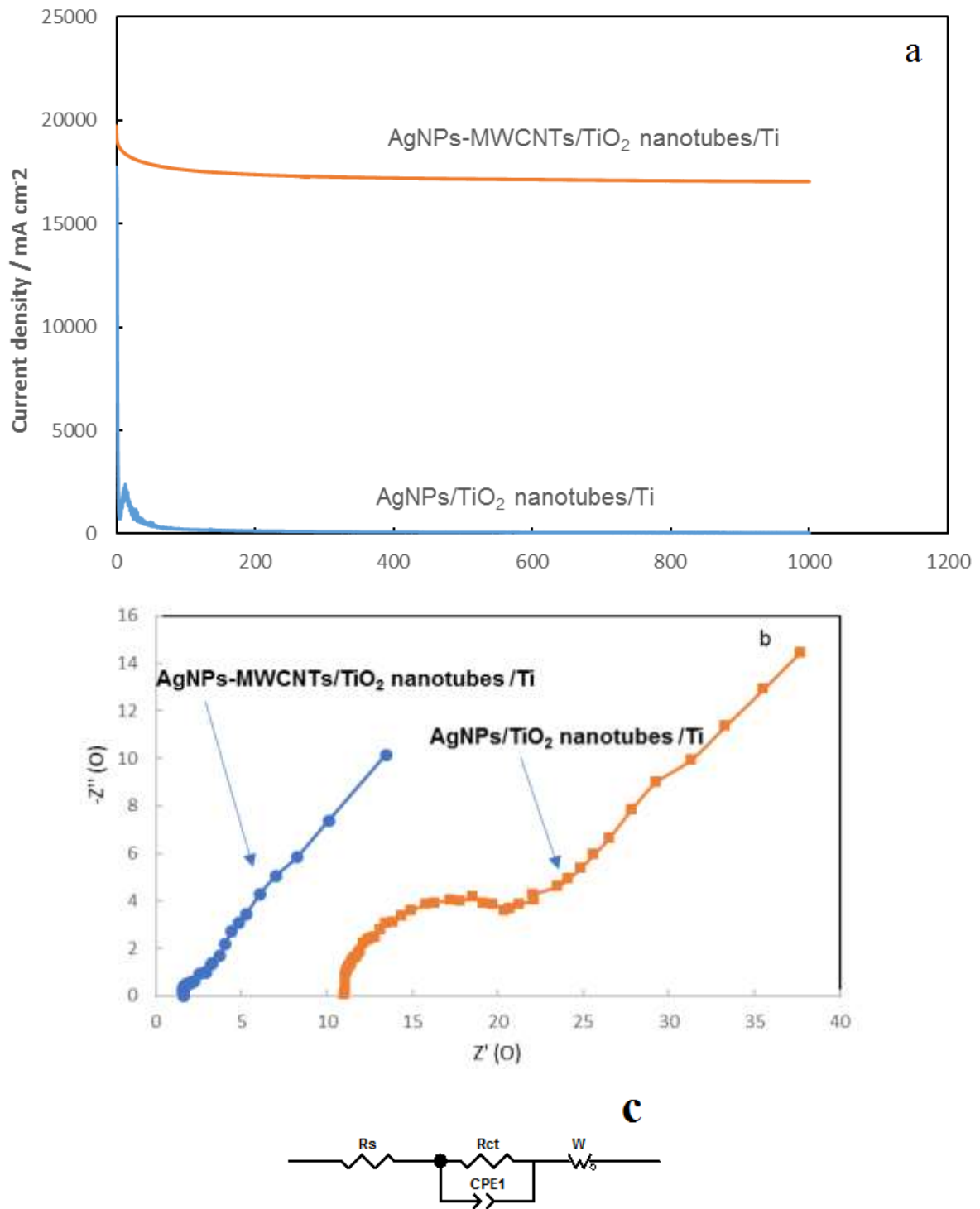
به منظور مقایسه خاصیت الکتروکاتالیتیکی الکترودهای AgNPs-MWCNTs/TiO₂ nanotubes/Ti و AgNPs/TiO₂ nanotubes/Ti، الکترواکسیداسیون گلیسرول به وسیله ولتامتری چرخه ای و کرومآمپرومتری مورد مطالعه قرار گرفت. شکل 3a مقایسه ولتامتری چرخه ای الکترودها در محلولی شامل ۰٫۶ M گلیسرول و ۱٫۰ M NaOH با سرعت اسکن $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ در دمای اتاق را نشان می دهد. همان طور که ملاحظه می شود، الکترودهای AgNPs/TiO₂ nanotubes/Ti هیچ نوع پیک جریانی را برای الکترواکسیداسیون گلیسرول نشان نمی دهد، در حالی که برای الکترودهای اصلاح شده AgNPs-MWCNTs/TiO₂ nanotubes/Ti ولتاموگرام های برگشت ناپذیر با دانسیته جریان پیک اکسیدی محسوس $11000 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ مشاهده می شود. این نتیجه گویای این واقعیت است که الکترودهای اصلاح شده نهایی، خاصیت الکتروکاتالیستی بالایی را در الکترواکسیداسیون گلیسرول برای کاربرد در پیل سوختی گلیسرولی نسبت به الکترودهای AgNPs/TiO₂ nanotubes/Ti دارد که قطعاً این نتیجه ناشی از افزایش سطح واقعی الکترودها و تاثیر هم افزایی نانولوله های کربنی در فرایند الکتروکاتالیتیکی دارد. شکل 3b وابستگی فعالیت الکتروکاتالیستی الکترودهای اصلاح شده AgNPs/TiO₂ nanotubes/Ti در غلظتهای مختلف گلیسرول را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود الکترودهای ساخته شده رفتار الکتروکاتالیستی قابل قبولی در طیف وسیعی از غلظتهای گلیسرول برای الکترواکسیداسیون دارد.



شکل ۳- مقایسه ولتامتری چرخه ای الکترودهای ساخته شده (a) ، رفتار ولتامتری چرخه ای الکترودهای اصلاح شده AgNPs/TiO₂ nanotubes/Ti در غلظت‌های مختلف (b)

تکنیک کروئوامپرومتری در تایید نتایج بالا در محلول شامل ۰.۶ M گلیسرول و ۱.۰ M NaOH و ولتاژ ۰/۴ ولت نسبت به الکترودهای اصلاح شده در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که از شکل 4a مشاهده می شود، الکترودهای اصلاح شده نهایی دانسیته جریان انتشاری بالایی را نسبت به الکترودهای اصلاح نشده نشان می دهد. همچنین، همان طور که

از شکل 4a مشخص است، روند کاهش جریان با گذشت زمان در نانوکامپوزیت AgNP/TiO₂ nanotubes/Ti بسیار سریع تر از الکتrod اصلاح شده نهایی است که حکایت از مسمومیت شدید الکتروکاتالیست اصلاح نشده با نانولوله های کربنی دارد. با استفاده از منحنی کروئامپرومتری و معادله مشهور کاترل، ضریب انتشار برای الکترواکسیداسیون گلیسرول توسط الکتrod AgNP/TiO₂ nanotubes/Ti به مقدار $5.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ محاسبه گردید. شکل 4b، طیف های امپدانس (منحنی های نایکوئیست) الکتrod های بدست آمده را در پتانسیل اعمالی 0.4 V نسبت به الکتrod Ag/AgCl با محدوده فرکانسی ۱۰۰ kHz تا ۵۰mHz در محلول شامل ۰,۶ M گلیسرول و NaOH 1.0 M را نشان می دهد. طیف های امپدانس در هر دو الکتrod شامل یک نیم دایره ناکامل و فشرده در فرکانس های بالا و یک خط با زاویه تقریبی ۴۵° در فرکانس های پایین است. محل تقاطع طیف نایکوئیست با محور امپدانس حقیقی در فرکانسهای خیلی زیاد نشان دهنده مقاومت ذاتی (R_s) ناشی از الکتrod و محلول، قطر نیم دایره معادل مقاومت انتقال بار (R_{ct}) و خط راست بیان کننده رفتار انتشاری سیستم مورد بررسی است [14,15]. برای بررسی دقیق تر، مدار معادل مربوط به منحنی های امپدانس مطابق شکل 4c با استفاده از نرم افزار Zview پیشنهاد گردید. در مدار معادل مربوطه مطابق شکل؛ R_s، R_{ct}، CPE و W به ترتیب نشان دهنده مقاومت اهمی ناشی از محلول و جنس الکتrod، مقاومت انتقال بار در فصل مشترک الکتrod و محلول، عنصر فاز ثابت حاصل از رفتار خازنی در لایه دوگانه الکتريکی و عنصر واربورگ حاصل از انتشار مواد الکتروفعلال به سطح الکتrod است. با برداشش توسط نرم افزار Zview مقاومت اهمی (R_s) و مقاومت انتقال بار (R_{ct}) الکتrod AgNP/TiO₂ nanotubes/Ti به ترتیب ۱۱,۱ و ۱۳,۷ بدست آمد؛ در حالی که برای الکتrod AgNP-MWCNTs/TiO₂ nanotubes/Ti این مقادیر به ترتیب ۲,۲ و ۰,۹ بودند. در واقع الکتrod اصلاح شده نهایی دارای مقاومت اهمی و مقاومت انتقال بار کمتر نسبت به الکتrod AgNPs /TiO₂ nanotubes/Ti می باشد. نتایج مطالعات امپدانس بیان می کند که وجود نانو لوله های کربنی در بطن نانوکامپوزیت علاوه بر اینکه هدایت الکتريکی الکتrod (متعاقباً توان الکتريکی پیل) را افزایش می دهد بلکه تاثیر بسزایی در کاهش مقاومت انتقال بار و در نتیجه کاهش پلاریزاسیون در فرایند الکترواکسیداسیون دارد [16,17].



شکل ۴- مطالعات کروئوآمپرومتری (a) و امپدانس الکتروشیمیایی (b) همراه با مدار معادل مربوطه منحنی امپدانس (c) برای ارزیابی الکتروکاتالیستهای ساخته شده

۴- نتیجه گیری

الکتروکاتالیست AgNPs-MWCNTs/TiO₂ nanotubes/Ti با روشهای سنتز الکتروشیمیایی برای کاربرد به عنوان یک الکتروکاتالیست مناسب در الکترواکسیداسیون گلیسرول تهیه گردید. مطالعات الکتروشیمیایی نشان داد که وجود نانولوله های کربنی در بطن نانوکامپوزیت AgNPs-MWCNTs علاوه بر اینکه آبدوستی الکتروکاتالیست را افزایش می دهد بلکه تاثیر بسزایی در کاهش مقاومت اهمی و انتقال بار و در نتیجه کاهش پلاریزاسیون در فرایند الکترواکسیداسیون دارد که در عمل همه اینها موجب افزایش توان الکتروکاتالیستی می شود. با توجه به روش ساخت آسان و قابل کنترل الکتروکاتالیست، ارزان قیمت بودن نسبی الکتروکاتالیست و همچنین رفتار الکتروکاتالیستی بالای الکتروکاتالیست در الکترواکسیداسیون گلیسرول، الکتروکاتالیست AgNPs-MWCNTs/TiO₂ nanotubes/Ti پتانسیل بالایی برای کاربرد به عنوان آند در پیل سوختی گلیسرولی دارد.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه ارومیه گروه شیمی صمیمانه تشکر مینمایند.

۶- مراجع

- [1] E. Habibi, H. Razmi *Int. J. hydrogen energy*. **37** (2012) 16800.
- [2] F. Xie, L. Ma, M. Gan, H. He, L. Hu, M. Jiang, H. Zhang *Appl. Surf. Sci.* **481** (2019) 1425.
- [3] B.M. Thamer, M.H. El-Newehy, N.A.M. Barakat, M. Ali Abdelkareem, S. S. Al-Deyab, H.Y. Kim *Int. J. hydrogen energy*. **40**(2015) 14845.
- [4] J. Jiang, T. Aulich *J. Power Sources* **209**(2012) 189.
- [5] C.K. Mavrokefalos, M. Hasan, W. Khunsin, M. Schmidt, S.A. Maier, J. F. Rohan, R.G. Compton, J.S. Foord *Electrochim. Acta* **243**(2017) 310.
- [6] X.T. Li, H. Lei, C. Yang, Q.B. Zhang *J. Power Sources* **396**(2018) 64.
- [7] Y. Lin, L. Li, L. Hu, K. Liu, Y. Xu *Sens. Actuat. B-Chem.* **202**(2014) 527.
- [8] Y. Cheng, W. Li, X. Fan, J. Liu, W. Xu, C. Yan *Electrochim. Acta* **111** (2013) 635.
- [9] J.R. Siqueira Jr., R.C. Gabriel, L.H.S. Gasparotto *J. Mater. Sci.* **51** (2016) 8323.
- [10] Z. Zhou, Z. Zhu, F. Cui, J. Shao, H.S. Zhou *Microchim. Acta* **187** (2020) 123.
- [11] L. Bin, X. Jianjun, J. Danping, N. Shougao, S. Haibo *Rare Metals* **27** (2008) 445.
- [12] L.S. Koodlur *Bioelectrochem.* **91** (2013) 21.
- [13] M.E. Ghaith, G.A. El-Nagar *Int. J. hydrogen energy*. **45** (2020) 9658.
- [14] R.M. Abdel Hameed, R.M. El-Sherif *Appl. Catal. B-Environ.* **162** (2015)217.
- [15] R.M. Abdel Hameed, S.S. Medany, *J. Colloid Interf. Sci.* **508** (2017) 291.
- [16] D. Panjiara, H. Pramanik *Ionic*s **26** (2019)2435.
- [17] A.K. Rathoure, H. Pramanik *Int. J. Hydrog Energy* **41** (2016) 15287.