

بررسی تاثیر استفاده از گرافن اکسید کاهش یافته در بهبود عملکرد چارچوب فلزی آلی مس به عنوان الکتروکاتالیست برای واکنش کاهش اکسیژن در پیل‌های سوختی

مهدی مهرپویا^{۲*} و سید علی موسوی^۱

۱. دانشیار، دانشکده علوم و فنون نوین، دانشگاه تهران، تهران، ایران
۲. دانشجوی دکتری مهندسی سیستم‌های انرژی، دانشکده علوم و فنون نوین، دانشگاه تهران، تهران، ایران

دریافت: آذر ۹۸ بازنگری: مرداد ۹۹ پذیرش: مهر ۹۹

چکیده

هدف اصلی این پژوهش، ساخت و آرایه الکتروکاتالیست‌هایی غیرفلزی با عملکردی مطلوب برای به‌کارگیری در کاتد پیل‌های سوختی است. به همین منظور، ۵ الکتروکاتالیست شامل، گرافن اکسید (GO)، گرافن اکسید عامل‌دار شده با نیتروژن و گوگرد (NS-RGO)، چارچوب فلزی آلی مس (Cu-MOF)، GO-Cu-MOF ۶٪ و NS-RGO-Cu-MOF ۸٪ با روش‌های آب گرمایی تهیه شدند. در ادامه، عملکرد، فعالیت و ساختار الکتروکاتالیست‌های تهیه‌شده با آزمایش‌های الکتروشیمیایی و فیزیکی مورد بررسی قرار گرفت و با الکتروکاتالیست تجاری Pt/C ۲۰٪ مقایسه شد. برپایه نتیجه‌های به‌دست آمده، ساختار الکتروکاتالیست‌ها یکنواخت است و لایه نشانی‌های موردنظر به‌درستی انجام شده است. همچنین، برپایه تحلیل ریخت‌شناسی الکتروکاتالیست‌ها، اندازه ذرات در گستره نانومتر است. الکتروکاتالیست NS-RGO-Cu-MOF ۸٪ بهترین فعالیت الکتروشیمیایی را داشت، که پتانسیل آغاز آن در مقابل Ag/AgCl، -0.06 V محاسبه شد. پیک مربوط به واکنش کاهش اکسیژن در ولتاژ 0.8 V- نمایان شد که چگالی جریان در این ولتاژ، 4.8 mA/cm²- بود. مقدار الکترون منتقل‌شده با این الکتروکاتالیست $3/53$ محاسبه شد که نشان می‌دهد به مسیر چهار الکترونی برای واکنش کاهش اکسیژن بسیار نزدیک است. همچنین، پتانسیل آغاز الکتروکاتالیست GO-Cu-MOF ۶٪، -0.11 V به‌دست آمد.

کلمات کلیدی: پیل سوختی، واکنش احیای اکسیژن، الکتروکاتالیست، چارچوب فلزی آلی، پایه غیرفلزی

مقدمه

NO_x و CO₂ بسیار ناچیز و یا در حد صفر هستند [۱]. پیل سوختی، یک تجهیز الکتروشیمیایی است که انرژی شیمیایی سوخت ورودی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. برق تولیدشده با پیل‌های سوختی، به صورت مستقیم (DC) است

یکی از مهم‌ترین و کاربردی‌ترین سامانه‌های تجدیدپذیر، پیل‌های سوختی است. پیل‌های سوختی از نظر انتشار گازهای گلخانه‌ای و آلاینده‌های دیگر (برای مثال، SO_x)

پژوهش‌های رسمی و حرفه‌ای بر MOFها برای واکنش احیا اکسیژن از سال ۲۰۱۱ میلادی با کار شنگیان و همکاریانش آغاز شد [۹]. آن‌ها از یون فلزی کبالت برای تهیه چارچوب Co-N₄ استفاده کردند. در ادامه، برای افزایش فعالیت الکتروکاتالیست از عملیات تف‌کافت در دماهای متفاوت استفاده شد. برپایه نتایج به‌دست آمده، دمای بهینه برای عملیات تف‌کافت، ۷۵۰°C بود و در این شرایط، پتانسیل آغاز^۲ و تعداد الکترون منتقل‌شده^۳ (n) به ترتیب ۰/۷۷ و ۳/۳ V در مقابل RHE به‌دست آمد. همان‌طور که مشخص است، پیش از عملیات تف‌کافت، هر یون فلزی Co²⁺، در همسایگی چهار اتم نیتروژن قرار دارد. پس از عملیات تف‌کافت، تعداد قابل‌توجهی از یون‌های فلزی Co²⁺ از بین رفته‌اند. می‌توان نتیجه گرفت که با کاهش غلظت یون‌های کبالت، تعدادی از پیوندهای غیرضروری از بین می‌رود و فعالیت جرمی و سطح ویژه افزایش می‌یابد که موجب بهبود عملکرد الکتروکاتالیست می‌شود. در پژوهشی دیگر، ۸- ZIF^۴ که یون فلزی آن Fe²⁺ بود، برای الکتروکاتالیست واکنش (ORR^۵) به‌کارگرفته شد [۱۰]. این الکتروکاتالیست در یک پیل سوختی از نوع PEM، به‌عنوان کاتالیست بخش کاتد مورد آزمایش قرار گرفت. چگالی توان در ولتاژ ۰/۶ V، ۰/۷۵ W/cm² گزارش شد، که نشان می‌دهد جایگزین خوبی برای الکتروکاتالیست پلاتین است.

MOF با یون فلزی آهن برای ORR در یک الکترولیت قلیایی ساخته شد [۱۱]. برپایه آزمون الکتروشیمیایی با این کاتالیست، ORR با مسیر چهار الکترون رخ می‌دهد. همچنین، پتانسیل شروع به ۰/۱۲- ولت در مقابل Ag / AgCl محاسبه و مشخص شد که MOFها می‌توانند مسیری تازه برای ساخت کاتالیست‌ها با هزینه کم و بازده بالا باز کنند.

[۲]. همچنین، فرآورده‌های جانبی پیل‌های سوختی، گرما و آب است. پیل‌های سوختی از جمله منابع تولید الکتریسته کارآمد و غیرآلاینده به‌حساب می‌آیند که چگالی انرژی و بازده انرژی بسیار بالاتری را در مقایسه با سایر سامانه‌های انرژی متداول کنونی تولید می‌کنند [۳]. یک پیل سوختی از سه بخش اصلی کاتد، آند و الکترولیت تشکیل شده است. از کاربردهای مهم پیل‌های سوختی می‌توان به سامانه‌های حمل و نقل، تأمین توان دستگاه‌های الکترونیکی، تولید انرژی الکتریکی ساختمان‌ها و نیروگاه‌ها، تجهیزات قابل‌حمل (مانند موبایل) و بیمارستان‌ها اشاره کرد [۴ و ۵].

در طی دو دهه گذشته، چارچوب‌های فلزی آلی (MOF^۱) که به‌عنوان بسپارهای کوئوردیناسیونی متخلخل نیز شناخته می‌شوند، توجه گسترده علمی را به خود معطوف کرده است. MOFها از دو جزء یون‌های فلزی و لیگاند‌های آلی تشکیل شده‌اند که با پیوندهای کوئوردیناسیونی به‌هم متصل شده‌اند [۶]. لیگاند‌های آلی موجب پیوند بین یون‌های فلزی می‌شوند و عامل اصلی برای شکل‌گیری ساختار سه بعدی در چارچوب‌های فلزی آلی هستند [۷]. مزایای برجسته MOFها شامل سطح ویژه بالا، چگالی پایین، ظرفیت جذب بالا، ساختار متخلخل، پایداری گرمایی و مکانیکی بالا و تهیه آسان است [۸]. MOFها به دلیل ساختار بلوری و سه بعدی خود، رسانایی الکترونی قابل‌قبول ندارند. رسانایی الکتریکی بالا یکی از پایه‌ای‌ترین و مهم‌ترین ویژگی برای هر الکتروکاتالیستی است که در پیل‌های سوختی مورد استفاده قرار می‌گیرد. به عبارت دیگر، کم بودن رسانایی الکتریکی MOF، به‌کارگیری آن‌ها به‌عنوان کاتالیست را محدود کرده است. بنابراین، برای افزایش رسانایی الکتریکی MOF، مواد مبتنی بر کربن مانند نانولوله کربنی (CNT) و گرافن اکسید (GO) با MOF ترکیب می‌شوند.

1. Metal organic framework

2. Onset potential

3. Electron transferred number

4. Zeolitic Imidazolate Framework

5. Oxygen reduction reaction

سینتیک الکتروکاتالیست‌های تهیه‌شده به‌ترتیب با آزمون‌های فیزیکی و الکتروشیمیایی ارزیابی شدند. آزمایش‌های الکتروشیمیایی در محیط‌های قلیایی انجام شد. سرانجام، فعالیت ORR الکتروکاتالیست‌های تهیه‌شده با کاتالیست ۲۰ درصد وزنی Pt/C مقایسه شد. در حقیقت، تمرکز اصلی این پژوهش، تهیه یک الکتروکاتالیست جدید با یک روش آب-گرمایی ساده است که می‌تواند یک جایگزین مناسب و مقرون به صرفه برای پلاتین برای کاربردهای ORR باشد.

بخش تجربی

در این پژوهش تلاش شد که با ارائه و ساخت پنج الکتروکاتالیست غیر فلزی، وابستگی پیل‌های سوختی به کاتالیست‌های گران‌قیمت و کمیاب فلزی مانند پلاتین کاهش داده شود. از آنجایی‌که سطح گرافن اکسید خنثی است، با بهبود ویژگی‌های سطحی نانوصفحه‌های گرافن اکسید با دو روش متفاوت شامل کاهش گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار با کاهش سطحی و عامل‌دار کردن با اتم‌های نیتروژن و گوگرد، ابتدا ویژگی‌های الکتروکاتالیستی گرافن ارتقاء داده شد. در ادامه، با ترکیب گرافن اکسید و گرافن اکسید عامل‌دارشده با چارچوب فلزی آلی MOF-Cu به منظور بهره‌گیری از خواص مطلوب چارچوب‌های فلزی آلی از جمله نسبت سطح به حجم و تخلخل بالا، عملکرد و فعالیت الکتروکاتالیست‌ها تا حد قابل‌قبولی بهبود یافت. روش ساخت هریک از الکتروکاتالیست‌ها در این بخش تشریح می‌شود.

ساخت الکتروکاتالیست گرافن اکسید به روش اصلاح‌شده هاسر^۱

در این روش، ۰/۵ گرم پودر گرافیت (مرک) به همراه ۲۳ میلی‌لیتر سولفوریک اسید در یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته و به مدت یک ساعت درون حمام آب و یخ، روی

الکتروکاتالیست ترکیبی Co-OBA و کربن سیاه ساخت شد و از دیدگاه ریخت‌شناختی و فعالیت مورد ارزیابی قرار دادند. بنزوئیک اسید به‌عنوان لیگندهای آلی استفاده شد. نتیجه‌ها نشان داد که کاتالیست تهیه‌شده ماندگاری مناسب در محیط قلیایی است [۱۲].

در پژوهشی دیگر، مخلوطی از فلزها با MOF که لیگندهای آلی آن تریسمیک اسید بود، ساخته (Fe/Co-MOF) و برای باتری‌های لیتیم هوا برای ORR معرفی شد. پتانسیل شروع و تعداد الکترون منتقل‌شده (n) به ترتیب ۰/۱۳- و ولت و ۳ بود [۱۳].

ماو و همکارانش از چارچوب فلزی BTC-Cu (BTC=1,3,5-tricarboxylate) به‌عنوان کاتالیست کاتد یک پیل سوختی استفاده و عملکرد آن را با آزمایش‌های الکتروشیمیایی بررسی کردند [۱۴]. برپایه نتیجه‌های به‌دست آمده، پتانسیل آغاز این کاتالیست در حدود ۰/۳۳- ولت نسبت به اکترو مرجع Ag/AgCl بود. همچنین، تعداد الکترون منتقل‌شده، ۳/۸ محاسبه شد که نشان می‌دهد این کاتالیست می‌تواند جایگزین مناسبی برای کاتالیست‌های پلاتینی باشد. در پژوهشی دیگر، سانگ و همکارانش [۱۵] عملکرد MOF (Fe) را برای باتری‌های لیتیمی-هوا در محیط قلیایی بررسی کردند. برپایه پژوهش آن‌ها، پیک مربوط به واکنش ORR در ولتاژ ۰/۲۸- V و در چگالی جریان ۷/۳ mA/cm²- مشاهده شد.

در پژوهش حاضر، برای نخستین بار، به‌منظور بهبود رسانایی الکتریکی Cu-MOF، NS-RGO با این نوع از MOF ترکیب شد. بدین منظور، GO با روش اصلاح‌شده هاسر ساخته شد. در مرحله بعد، GO تهیه‌شده با تیوره کاهش یافت و N و S بر صفحه‌های گرافن اکسید دوپه شدند (NS-RGO). در ادامه، غلظت‌های متفاوت NS-RGO (X %) به ساختار MOF افزوده شد تا پودر کاتالیست نهایی (X %) NS-RGO-Cu-MOF تولید شود. الکتروکاتالیست‌ها برای استفاده در ORR سمت کاتد ساخته شدند. ریخت‌شناسی و

1. Modified Hommer method

ساخت چارچوب فلزی آلی مس (Cu-MOF)

پودر کاتالیست Cu-MOF به روش آب گرمایی تهیه شد. در این روش، ۰/۷۴ گرم $\text{CuH}_6\text{N}_2\text{O}_9$ ، ۰/۶۸ گرم بنزوییک کربوکسیلیک اسید ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$) و ۰/۴۸ گرم دابکو ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$) به همراه ۱۵۰ میلی لیتر دی متیل فرم آمید (DMF)، در یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری مخلوط شدند. برای تشکیل یک تعلیق پایدار، مخلوط MOF با حمام فراصوت، همگن شد. در ادامه، مخلوط همگن شده به داخل یک دستگاه دم فشار^۲ ۵۰ میلی لیتری منتقل و به مدت ۳۶ ساعت در دمای 120°C گرمادهی شد. در مرحله پایانی، فراورده چندین بار با دی متیل فرم آمید شسته شد. پس از فرایند شست و شو، مخلوط به دست آمده، برای خشک شدن پایانی در یک آون تحت خلأ قراردادده شد. در بیشتر پژوهش های صورت گرفته بر MOF ها به عنوان کاتالیست در بخش کاند یا آند یک پیل سوختی، از عملیات تف کافت (تجزیه گرمایی)، به عنوان مرحله پایانی ساخت الکتروکاتالیست استفاده شد [۱۶]. دمای تف کافت در گستره 600°C تا 1000°C بود [۱۷]. تف کافت کردن موجب پخش یکنواخت مکان های فعال بر ساختار متخلخل می شود. به عبارتی دیگر، موجب افزایش چگالی مکان های فعال و در نتیجه بهبود عملکرد الکتروشیمیایی کاتالیست می شود. در واقع، تف کافت کردن موجب افزایش استحکام و تثبیت ساختار کاتالیست می شود [۱۸].

سنتر الکتروکاتالیست های GO-Cu-MOF و NS-RGO-

Cu-MOF

برای ساخت الکتروکاتالیست های نهایی، همانند ساخت Cu-MOF عمل شد، فقط در مرحله افزودن مواد جامد به حلال DMF، درصد های وزنی X از کل مواد جامد، گرافن اکسید (GO) و گرافن اکسید عامل دار شده با نیتروژن و گوگرد (NS-RGO) افزوده می شود. پودر

همزن قراردادده شد. هنگامی که محلول به دمای پایین رسید به نسبت ۱:۱ سدیم نیترات (NaNO_3) (۰/۵ گرم) به محلول افزوده و ۲۰ دقیقه همزده شد. سپس، بشر در حمام آب و اتیلن گلیکل قرار گرفت و در دمای 35°C تا 40°C همزده شد. در گام بعدی، ۴۰ میلی لیتر آب به محلول افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 85°C تا 90°C همزده شد. در ادامه، برای رقیق کردن محلول، ۱۰۰ میلی لیتر آب DI افزوده شد. در مرحله پایانی این فرایند، آب اکسیژنه به محلول افزوده شد. محلول نهایی به رنگ قهوه ای متمایل به پرتقالی بود. در انتها، محلول به دست آمده با آب و اسید شسته شده و برای دستیابی به پودر کاتالیست، در آون خلأ خشک شد.

فرایند کاهش گرافن اکسید و عامل دار کردن دوگانه با نیتروژن و گوگرد

روش آب گرمایی برای دوپه کردن دوگانه (عامل دار کردن) و به طور همزمان کاهش گرافن اکسید به کار گرفته شد. در این روش، ابتدا ۵۰ میلی گرم GO در ۵۰ میلی لیتر از EG قرار گرفت و با فراصوت به مدت یک ساعت و نیم پراکنده شد، تا به یک مخلوط یکنواخت برسد. سپس نسبت ۱:۱۰ تیوره (۵۰۰ میلی گرم) در ۷۸ میلی لیتر EG حل شد و به محلول GO افزوده شد. برای همگن شدن کامل، محلول به دست آمده در دستگاه حمام فراصوت یا فراصوت کاوند^۱ دار قراردادده شد. در مرحله پایانی، محلول همگن به دست آمده به درون یک بالن ته گرد دو دهانه انتقال داده شد. با قراردادن یک عدد آهنربا در داخل بالن و اتصال لوله بازروانی به دهانه بالایی بالن، سامانه در داخل یک ظرف از جنس روی حاوی روغن سیلیکونی (به عنوان حمام) برای عملیات گرمادهی قراردادده شد. سپس به مدت ۵ ساعت و در دمای 180°C عملیات گرمادهی انجام شد. در مرحله پایانی، محلول به دست آمده شسته و در آون خلأ خشک شد.

می‌شوند. در این آزمون‌ها پتانسیل با یک گام ثابت تغییر داده می‌شود و شدت جریان به‌دست آمده ثبت می‌شود. برای انجام چنین آزمایشی حداقل نیاز به ۲ الکتروود است، الکتروود کار^۲ که در ارتباط با ماده تحت آزمون است و وظیفه آن، کنترل پتانسیل موردنظر و انتقال بار از کاتالیست مورد مطالعه است. در واقع، الکترووکاتالیست موردنظر بر این الکتروود لایه‌نشانی می‌شود. الکتروود دوم که نقش نیمه دیگر پیل را دارد و به الکتروود کاتر معروف است، باید پتانسیل شناخته‌شده‌ای برای سنجش پتانسیل الکتروود کار داشته باشد. قطر الکتروود کار که جوهر کاتالیست بر آن لایه نشانی شد، ۲ میلی‌متر بود. جوهر کاتالیست^۳ های تهیه‌شده با تحت فراصوت قرار دادن ۲ میلی‌گرم پودر کاتالیست در ۱ میلی‌لیتر آب و الکل (۱:۱) و ۱۰ میکرولیتر نفیون ۵٪ وزنی به مدت ۱ ساعت، تهیه شد [۲۰]. سپس، مقدار ۵ میکرولیتر از جوهر کاتالیست بر الکتروود کار، با سرنگ جی‌سی چکانده شد. در این پژوهش، آزمایش‌های آمپروولت‌سنجی^۴ ۳ الکتروودی برای اندازه‌گیری و به‌دست آوردن نمودارهای آمپروولت‌سنجی^۴ چرخه‌ای (CV)، ولتامتری روبشی خطی^۵ (LSV) و آزمون آمپر زمان‌سنجی^۶ به‌کار گرفته شد.

آمپروولت‌سنجی چرخه‌ای (CV)

CV گونه‌ای از اندازه‌گیری‌های دینامیک الکتروشیمیایی، با هدف مطالعه ویژگی الکتروشیمیایی ماده مورد آزمون است. این آزمایش به‌منظور اثبات فعالیت کاتالیستی برای واکنش کاهش اکسیژن انجام شد. هر پیک در این آزمایش، نشان‌دهنده وقوع یک واکنش الکتروشیمیایی است. در نتیجه، کاتالیست موردنظر باید در حضور اکسیژن (دمیدن گاز اکسیژن)، پیک مربوط به واکنش ORR را نشان دهد. در ابتدای این آزمایش، محیط با گاز نیتروژن از اکسیژن خالی

الکترووکاتالیست‌های نهایی به‌صورت X % GO-Cu-MOF و X % NS-RGO-Cu-MOF نامگذاری شد. X درصد وزنی مواد جامد چارچوب فلزی آلی است که گرافن اکسید و گرافن اکسید کاهش‌یافته به آن افزوده شده است. برپایه پژوهش‌های پیشین [۱] که درصدهای وزنی ۶٪ و ۸٪ بیشتر استفاده شد، همین درصدهای وزنی برای GO و NS-RGO به‌کار گرفته شد. در پایان، پودر الکترووکاتالیست MOF-8 NS-RGO-Cu- ۸٪ به یک کوره لوله‌دار منتقل و در دمای ۷۵۰ °C تحت گاز بی‌اثر نیتروژن، عملیات تفکافت انجام شد.

تعیین ویژگی‌های نمونه‌ها

برای تعیین ویژگی‌های فیزیکی، ساختار و نیز ریخت‌شناسی الکترووکاتالیست‌های تهیه‌شده برای واکنش کاهش اکسیژن، روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD) برای تعیین ساختار بلوری و اندازه نانوذره‌ها، میکروسکوپ الکترونی پویشی نشر میدانی (FESEM) برای مشخص شدن تغییرها در ساختار فیزیکی و ریخت الکترووکاتالیست‌ها و FTIR برای بررسی پیوندهای تشکیل‌شده بین اتم‌ها به‌کار گرفته شد.

آزمایش‌های الکتروشیمیایی

هدف از انجام آزمایش‌های الکتروشیمیایی به‌دست آوردن اطلاعات مهمی از عملکرد و سینتیک کاتالیست و برخی از ویژگی‌های مهم آن در واکنش ORR است. در ادامه، به معرفی آزمایش‌های متفاوت الکتروشیمیایی پرداخته می‌شود. آمپروولت‌سنجی گونه‌ای از آزمون‌های الکتروشیمیایی است که برای بررسی عملکرد الکترووکاتالیست، بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش برای سنجش عملکرد ماده مورد مطالعه، آن را در یک نیم‌پیل قرار داده و شدت جریان را به‌عنوان تابعی از ولتاژ به‌دست می‌آوریم. نمودارهای به‌دست‌آمده، نمودارهای آمپروولت‌سنجی نامیده

1. Field emission scanning electron microscope

4. Cyclic voltammetry

2. Working electrode

5. Linear sweep voltammetry

3. Catalytic ink

6. Chronoamperometry

آمپرومتر زمان سنجی

برای بررسی پایداری کاتالیست‌های تهیه شده، از آزمون آمپرومتر زمان سنجی استفاده شد. در این آزمون الکترودها در محلول ۰/۵ مولار KOH، به عنوان الکترولیت قرار می‌گیرند و از گاز نیتروژن برای خروج اکسیژن از محیط استفاده می‌شود. سپس یک ولتاژ ثابت در حدود ولتاژ پیک که در آزمون CV به دست آمده است، برای الکترودها اعمال و جریان عبوری ثبت می‌شود. در پایان، نمودار تغییر شدت جریان بر حسب زمان رسم می‌شود. در این پژوهش، با اعمال ولتاژ ثابت ۰/۴ V- به مدت ۱۰۰۰ ثانیه، جریان تولیدی در سطح کاتالیست اندازه‌گیری شد. سپس نمودار چگالی جریان بر حسب زمان (J-t) رسم و پایداری جریان تولیدی با الکتروکاتالیست‌ها، بررسی شد.

تعداد الکترون منتقل شده (n)

همان‌طور که پیش‌از این بیان شد، برای انجام واکنش الکتروشیمیایی کاهش اکسیژن، دو مسیر ۲ الکترونی و ۴ الکترونی وجود دارد که همواره در پژوهش‌ها سعی بر ساخت الکتروکاتالیست‌هایی است که واکنش کاهش اکسیژن بر آن‌ها از راه ۴ الکترونی صورت پذیرد. برای بررسی تمایل هر الکتروکاتالیست به مسیر ۴ الکترونی یا ۲ الکترونی برای واکنش کاهش اکسیژن، از روش KL^4 استفاده شد. در این روش، با توجه به نمودارهای LSV به دست آمده، به طور انتخابی چند ولتاژ که در گستره فعالیت آن الکتروکاتالیست قرار دارند، انتخاب می‌شوند. در ادامه، مقدار چگالی جریان در سرعت‌های متفاوت قرائت و معکوس آن‌ها گزارش می‌شود. در پایان، نمودار معکوس چگالی جریان $(1/J)$ ، بر حسب معکوس مجذور سرعت زاویه‌ای $(1/\omega)$ رسم می‌شود. نمودارهای درجه اولی به دست می‌آید که شیب آن خطوط (B) تابعی از تعداد الکترون منتقل شده (n) است [۲۱].

شد. پس از اعمال ولتاژ، هیچ‌گونه پیکی که نشان‌دهنده واکنش کاهش اکسیژن باشد، نباید مشاهده شود. چنین حالتی نشان‌دهنده این است که الکتروکاتالیست مورد نظر ویژگی انتخاب‌پذیری دارد و فقط در حضور اکسیژن شروع به فعالیت می‌کند. آزمایش آمپرومتر سنجی چرخه‌ای در الکترولیت اشباع شده با گازهای N_2 و O_2 ، در گستره ولتاژ ۱- تا ۰/۲ با سرعت روبش 100 mv.s^{-1} انجام شد.

آمپرومتر سنجی روبشی خطی (LSV)

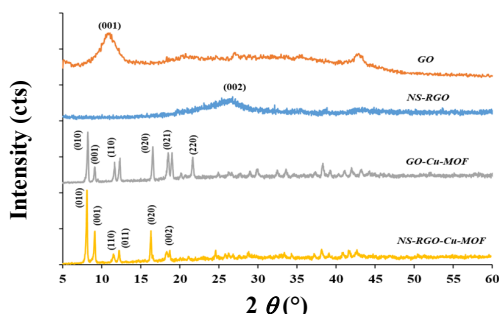
LSV گونه‌ای از روش‌های آمپرومتر سنجی است که در آن جریان عبوری از الکترودها، در حالی که پتانسیل بین الکترودها و الکترودها شاهد به صورت خطی با زمان تغییر داده می‌شود، سنجیده می‌شود. در این روش پتانسیل در بازه ۰/۲ تا ۱ V و با سرعت روبش 10 mV/s ، تغییر می‌کند و جریان تولیدی بر حسب ولتاژ رسم می‌شود. هرچه جریان در بیشینه پیک، بالاتر باشد عملکرد کاتالیست بهتر خواهد بود. آزمایش LSV در حالت دینامیک الکترودها انجام می‌شود. به این صورت که، همزمان با دمیده شدن گاز اکسیژن به داخل محلول الکترولیت، الکترودها با یک الکتروموتور می‌چرخد. در آزمایش LSV، آزمون حساسیت بر سرعت چرخش الکترودها انجام می‌شود. در این پژوهش، گستره سرعت از ۵۰۰ تا ۲۵۰۰ RPM است. از آنجایی که، با افزایش سرعت چرخش الکترودها، مقاومت انتقال جرم اکسیژن کاهش می‌یابد و اکسیژن بیشتری بر سطح الکترودها قرار می‌گیرد، چگالی جریان تولیدی افزایش می‌یابد. شاخصی که در این آزمایش بسیار مهم است، پتانسیل آغاز^۲ است. این پتانسیل نشان‌دهنده این است که واکنش کاهش اکسیژن در چه ولتاژی آغاز می‌شود.

1. Scan rate

2. Onset potential

3. Electrone transferred number

4. Koutecky-Levich (KL)



شکل ۱ الگوی XRD برای الکتروکاتالیست‌های تهیه شده

در الگوی نمونه کاهش‌یافته، پیک مربوط به (۰۰۱) که مشخصه اصلی گرافن اکسید است، حذف شده است. در واقع می‌توان نتیجه گرفت که عوامل اکسیژن‌دار که در فرایند اکسایش گرافن شکل گرفته بودند، از بین رفته‌اند. همچنین، می‌توان مشاهده کرد که پیک مربوط به (۰۰۲) در 2θ برابر با 25° ظاهر شده است. این پیک مربوط به مواد کربنی است و می‌توان نتیجه گرفت که فرایند کاهش گرافن اکسید با هدف حذف عوامل اکسیژن‌دار، به‌طور کامل انجام شده است. این پیک نسبت به پیک مربوط به گرافن اکسید، پهن‌تر است. در ضمن، فاصله بین لایه‌ای 0.33 نانومتر است که نشان می‌دهد، صفحه‌ها به هم نزدیک‌تر شده‌اند. برپایه پژوهش‌های صورت گرفته، پیک مربوط به شکل‌گیری ساختار MOF، در زوایای 2θ کوچکتر از 10° نمایان می‌شود. همان‌طور که مشخص است دو پیک اصلی ساختار MOF در الگوهای XRD نمونه‌های حاوی MOF، دیده می‌شود که ناشی از جذب سطحی MOF بر سطح گرافن اکسید و گرافن اکسید کاهش‌یافته است. از طرفی به دلیل جذب سطحی MOFها بر صفحه‌های گرافن، پیک مربوط به GO و NS-RGO با شدت بسیار کمی قابل مشاهده است. پس از تف‌کافت، ساختار بلوری MOF با حذف تعدادی از لیگاندها از بین رفته است.

ریخت‌شناسی الکتروکاتالیست‌های تهیه شده با تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی آن‌ها انجام شد. شکل ۲ تصاویر

الکترون منتقل شده (n) با معادله‌های ۱ تا ۴ محاسبه می‌شود [۲۲].

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_K} + \frac{1}{B\omega^{0.5}} \quad (1)$$

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_K} + \frac{1}{0.62 nFC_0(D_0)^{\frac{2}{3}} v^{\frac{1}{6}} \omega^{0.5}} \quad (2)$$

$$\omega = 2\pi N \quad (3)$$

$$B = 0.62 nFC_0(D_0)^{\frac{2}{3}} v^{-\frac{1}{6}} \quad (4)$$

در این معادله‌ها، J (mA/cm²) چگالی جریان اندازه‌گیری شده، J_K (mA/cm²) جریان درگستره سینتیکی، N (RPM) سرعت خطی دیسک چرخان، F ثابت فارادی (C.mol⁻¹)، n تعداد الکترون‌های منتقل شده، ω (rad/s) سرعت زاویه‌ای دیسک چرخان و v گرانروی سینماتیکی الکترولیت (cm².s⁻¹)، هستند. در محلول ۰/۱ مولار KOH، C_0 و D_0 به ترتیب برابر با 10^{-3} mol/l و $1/2$ cm²/s و 10^{-5} mol/l است. همچنین، در محلول ۰/۵ مولار H₂SO₄، C_0 و D_0 به ترتیب برابر با 10^{-3} mol/l و $1/6$ cm²/s و 10^{-5} cm²/s است.

نتیجه‌ها و بحث

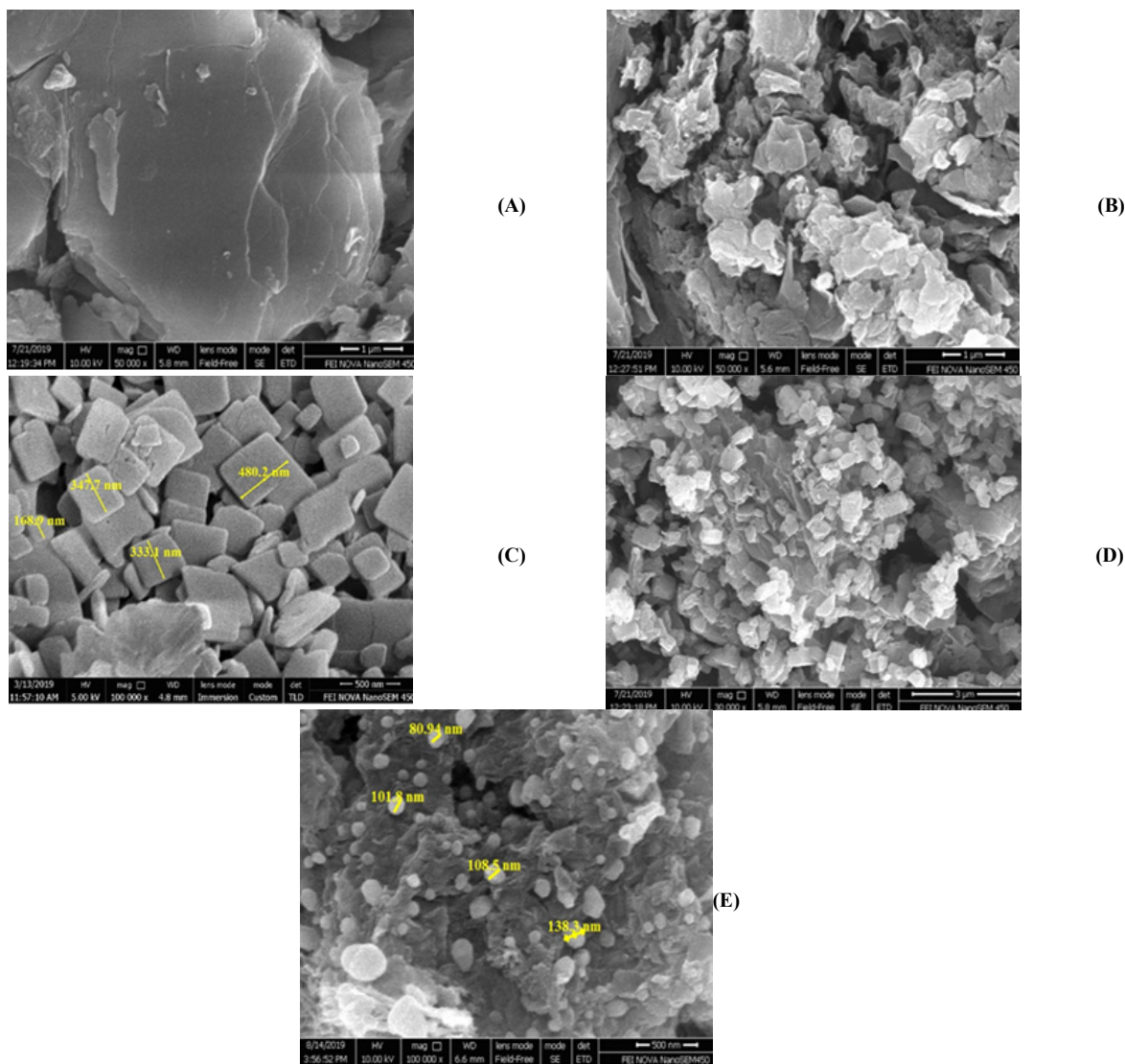
آزمایش‌های فیزیکی

برای بررسی ساختار کاتالیست‌ها، آزمون XRD در گستره 2θ از ۰ تا ۱۰۰ درجه صورت گرفت. شکل ۱ الگوهای XRD الکتروکاتالیست‌های تهیه‌شده را نمایش می‌دهد. همان‌طور که مشخص است، پیک (۰۰۱) در 2θ برابر با 11° برپایه پژوهش‌های پیشین، مربوط به گرافن اکسید است و می‌توان ادعا کرد که گرافن اکسید، با روش اصلاح‌شده هامر، تهیه‌شده است. با توجه به این پیک فاصله بین لایه‌ای برای صفحه‌های گرافن اکسید 0.33 نانومتر است.

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

SEM مربوط به الکتروکاتالیست‌های تهیه‌شده را نمایش می‌دهد. برپایه این تصاویر، صفحه‌های گرافن اکسید به درستی شکل گرفته و ساختار یکنواختی دارند. ساختار گرافن اکسید یافته همانند گرافن اکسید به صورت ورقه‌ای است. در الکتروکاتالیست NS-RGO، به دلیل انجام عملیات گرمایی بازروانی در دمای بالا (180°C) و فراصوت که موجب همگن شدن محلول می‌شود، صفحه‌ها کوچک‌تر و به یکدیگر نزدیک‌تر شده‌اند. همچنین، عوامل نیتروژن‌دار و گوگردار جایگزین کربن‌هایی با عوامل اکسیژن‌دار شده‌اند. برهم‌کنش بین صفحه‌ها افزایش پیدا کرده و صفحه‌ها به هم نزدیک شده‌اند که این را می‌توان به عنوان تفاوت پایه‌ای بین دو ساختار الکتروکاتالیست‌های GO و NS-RGO بیان کرد. همچنین، می‌توان دید که، صفحه‌های NS-RGO به صورت یکنواخت شکل گرفته‌اند. ساختار چارچوب فلزی آلی به درستی شکل گرفته و حالت بلوری مربعی و یکنواخت دارد. همچنین، اندازه صفحه‌های چارچوب فلزی آلی در گستره نانومتر قرار دارد. برپایه تصاویر گرفته‌شده، صفحه‌های MOF به خوبی بر صفحه‌های گرافن اکسید تشکیل شده و پیوند برقرار کرده‌اند (شکل E). همچنین، توزیع صفحه‌های MOF بر صفحه‌های گرافن اکسید، به صورت یکنواخت صورت گرفته است. در مقایسه با تصاویر SEM الکتروکاتالیست MOF-Cu-GO ۶٪، می‌توان مشاهده کرد که صفحه‌های MOF بیشتری بر پایه کربنی NS-RGO پیوند برقرار کرده‌اند. دلیل این اتفاق حضور اتم‌های گوگرد و نیتروژن می‌باشد که، که مانند لنگرگاهی عمل می‌کنند که منجر به اتصال قوی پیوند توده‌های فلزی به سطح صفحه‌های کربن می‌شود. یون‌های فلزی با سهولت بیشتری، جذب نقاط با بار منفی بیشتری می‌شوند. الکترون‌گاتیوی گوگرد و نیتروژن از کربن بیشتر است در نتیجه موجب ایجاد جز بار منفی می‌شود و یون‌های فلزی مس (Cu^{2+}) را به سمت خود می‌کشند. پس از جذب یون‌های فلزی، صفحه‌های MOF، بر سطح گرافن اکسید کاهش یافته شکل می‌گیرند. به همین دلیل، عوامل نیتروژن‌دار و گوگرد دار با ایجاد بارهای منفی، با بار مثبت فلزات MOF پیوند خوبی برقرار

کرده‌اند. همچنین، مشخص شد که ساختار این الکتروکاتالیست در گستره نانومتر قرار گرفته است. با افزایش درصد وزنی NS-RGO، MOF‌های بیشتری بر صفحه‌های آن جذب شده‌اند. پس از تفکافت، با حذف ساختار بلوری و لیگندهای آلی، جذب سطحی MOF بر گرافن اکسید کاهش یافته بهتر انجام شده و ساختار تثبیت گشته است. در واقع با تفکافت به دلیل ایجاد تعدادی پیوندهای دوگانه و سه گانه، رسانایی الکتروکاتالیست بهبود می‌یابد. همچنین، می‌توان مشاهده کرد که، اندازه ذره‌ها در گستره نانومتر قرار دارند. شکل ۳ طیف‌های FTIR الکتروکاتالیست‌های تهیه‌شده را نشان می‌دهد. طیف FTIR برای گرافن اکسید، گروه‌های متفاوت عملکردی اکسیژن را نشان می‌دهد. یک نوار شدید در 3410 cm^{-1} مربوط به گروه هیدروکسیل (O-H) است. نوار بسیار ضعیفی در 2920 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-H است. همچنین، عملکرد ارتعاش کششی گروه کربنیل (C=O) در 1820 cm^{-1} ظاهر می‌شود. نوار جذب 1618 cm^{-1} متعلق به حضور C=C است. نوار دیگری در 1381 cm^{-1} به ارتعاش خمشی کربوکسیل (C-OH) اشاره دارد. نوار نزدیک به 1071 cm^{-1} مربوط به گروه آلکوکسی (C-O) است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، شدت نوارهای مرتبط با گروه‌های O-H و کربنیل در طیف NS-RGO نسبت به طیف GO به علت حذف گروه‌های عملکردی اکسیژن، کمتر شده است [۳۸]. همچنین، یک نوار جدید در 1206 cm^{-1} نمایان است که مربوط به ارتعاش کششی C-N است. می‌توان نتیجه گرفت که کاهش GO به درستی انجام شده است. برپایه طیف FTIR نمونه Cu-MOF، نوار پهن در $3434/04\text{ cm}^{-1}$ همراه با ارتعاش کششی O-H است. همچنین، نوار 2931 cm^{-1} به ارتعاش کششی متقارن O-H نسبت داده می‌شود. نوار $1675/51\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش C=O از COOH است. نوار دیگر در گستره 1400 تا 1612 cm^{-1} متعلق به کشش حلقه فنیل C=C است.

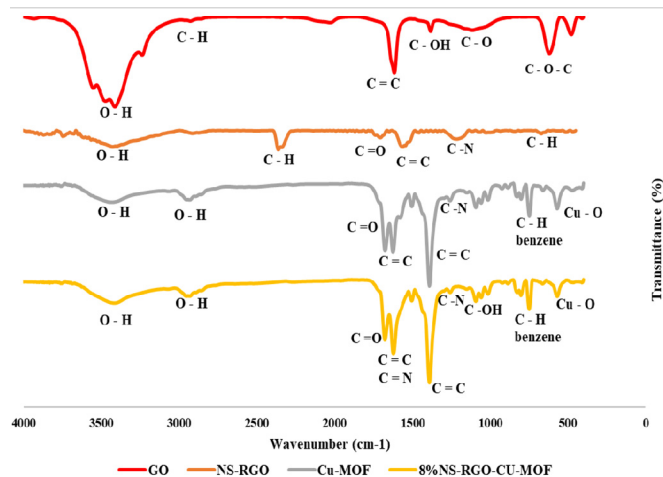


شکل ۲ تصاویر SEM مربوط به الکتروکاتالیست‌های تهیه‌شده (A) GO، (B) NS-RGO، (C) Cu-MOF، (D) Cu-MOF/RGO/GO و (E) Cu-MOF/RGO/GO.

ارتعاش کششی O-H ($3434/04 \text{ cm}^{-1}$) افزایش و شدت نوار مربوط به C=O به کاهش می‌یابد. همچنین، مکان این نوار از $1675/5 \text{ cm}^{-1}$ به 1626 cm^{-1} تغییر یافته است که به دلیل از بین رفتن پروتون‌ها توسط دو گروه C=O است [۴۴]. همچنین، نوار $1059/71 \text{ cm}^{-1}$ متعلق به کشش پیوند C-OH است. نوار جدید که حاکی از وجود GO است، در cm^{-1}

نوار 1267 cm^{-1} مربوط به کشش C-N است. ارتعاش حلقه بنزن C-H در 752 cm^{-1} ظاهر می‌شود. نوارهای 620^1 و 580^1 مربوط به ارتعاش کششی مس - اکسیژن (Cu_2O) و نوار $472/71 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به N-Cu [۴۲]. طیف FTIR نمونه NS-RGO-Cu-MOF ۸٪ نشان می‌دهد که با هیبرید شدن GO و مس-MOF، شدت نوار مرتبط با

۵۹۰^۱ ظاهر می‌شود. همچنین، شدت نوار مربوط $C = C$ افزایش می‌یابد. با ترکیب NS-RGO به جای GO، شدت

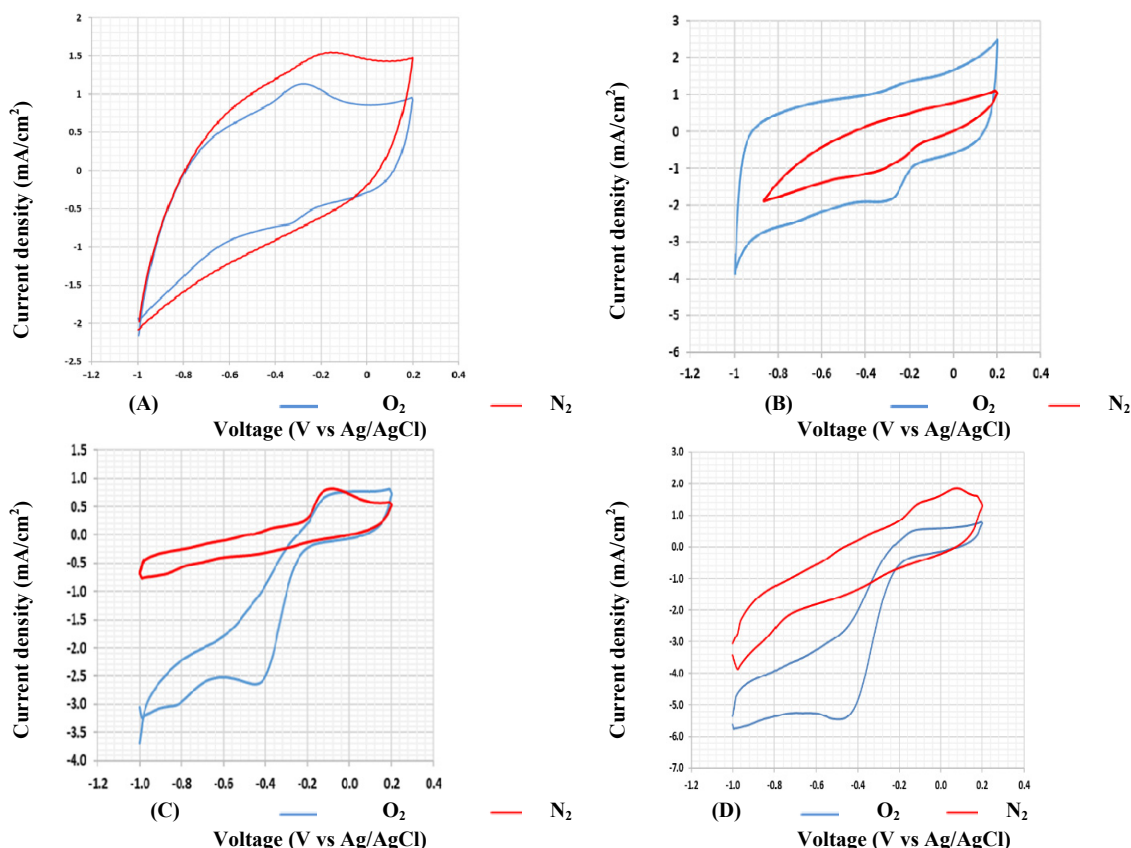


شکل ۳ نتیجه‌های آزمون FTIR برای الکتروکاتالیست‌های تهیه‌شده

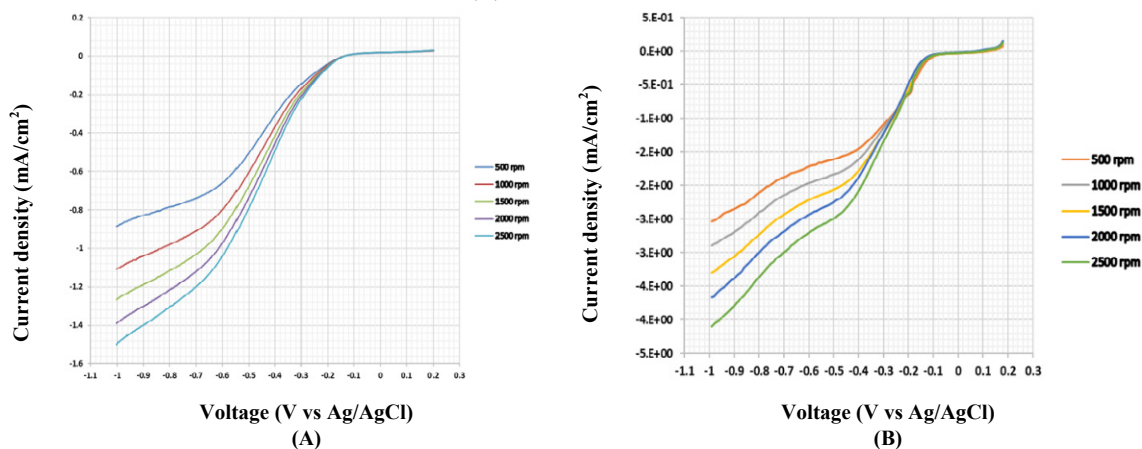
سینتیک و فعالیت الکتروشیمیایی پودر کاتالیست نهایی شده است. شکل ۵ نتایج آزمایش LSV برای الکتروکاتالیست‌های سنتز شده، Pt/C ۲۰٪ و مقایسه بین آن‌ها را نمایش می‌دهد. در همه آزمایش‌ها، با افزایش سرعت چرخش الکتروود کار، به دلیل کاهش مقاومت انتقال جرم اکسیژن و تجمع اکسیژن بیشتر بر سطح الکتروکاتالیست، چگالی جریان تولیدی افزایش یافته است. پتانسیل آغاز نیز که نشان‌دهنده شروع واکنش ORR است و معیاری برای سنجش سینتیک الکتروکاتالیست، ارزیابی شد. همان‌طور که در جدول ۱ مشخص است، کاهش گرافن اکسید موجب بهبود سینتیک واکنش می‌شود و پتانسیل آغاز از $V/0.16$ به $V/0.1$ انتقال پیدا کرده است. همچنین، کربن‌دار کردن Cu-MOF با GO و NS-RGO، سبب بهبود چشمگیر عملکرد الکتروکاتالیست شده است. پتانسیل آغاز الکتروکاتالیست NS-RGO-Cu-MOF ۸٪ در حدود $V/0.06$ است که به الکتروکاتالیست تجاری پلاتین با پتانسیل آغاز در حدود صفر، بسیار نزدیک است.

آزمون‌های الکتروشیمیایی

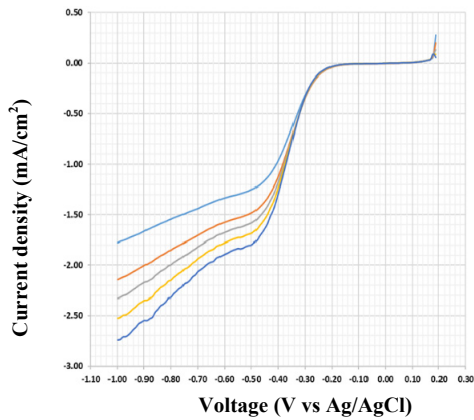
شکل ۴ نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمون CV برای الکتروکاتالیست‌های تهیه‌شده را ارائه می‌دهد. همه الکتروکاتالیست‌ها در حضور نیتروژن فاقد پیکی هستند که نشان دهنده وقوع واکنش الکتروشیمیایی باشد، در نتیجه خاصیت التهاب‌پذیری مطلوبی دارند. با احیای گرافن اکسید، شدت پیک واکنش ORR افزایش یافته و به مقادیر مثبت‌تر منتقل شده است، که نشان می‌دهد فعالیت الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست بهبود یافته است. همچنین، با کربن‌دار کردن Cu-MOF، فعالیت الکتروشیمیایی و سینتیک ارتقا یافته است. ترکیب ۸٪ وزنی گرافن اکسید عامل‌دار شده موجب انتقال پیک واکنش ORR به ولتاژ -0.08 ولت شده است. چگالی جریان در ولتاژ مربوط به واکنش ORR mA/cm^2 ۳/۵- در واقع می‌توان نتیجه گرفت که ترکیب NS-RGO با چارچوب فلزی آلی مس، سبب افزایش چشمگیر



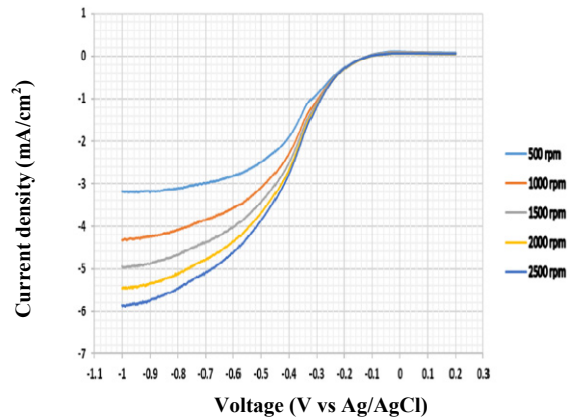
شکل ۴ نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمون LSV برای الکتروکاتالیست‌های تهیه‌شده (A) GO، (B) NS-RGO، (C) Cu-MOF و (D) GO-Cu-MOF ۶٪



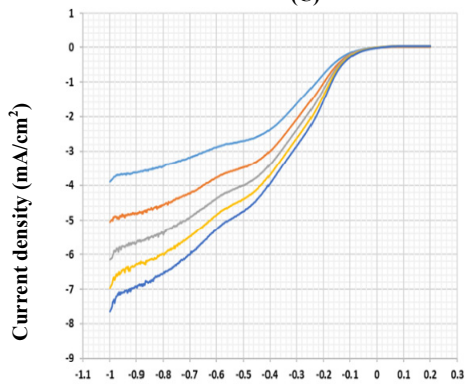
شکل ۵ نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمون LSV برای الکتروکاتالیست‌های تهیه‌شده (A) GO، (B) NS-RGO، (C) Cu-MOF، (D) GO-Cu-MOF ۶٪، (E) NS-RGO-Cu-MOF ۶٪، (F) NS-RGO-Cu-MOF ۸٪، (G) Pt/C ۲۰٪ و مقایسه سرعت کاتالیست‌ها در ۲۵۰۰ دور در دقیقه (H)



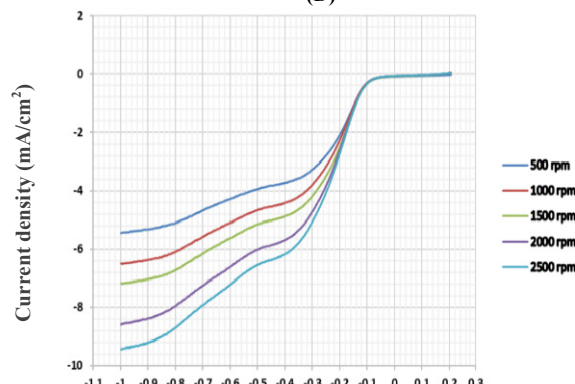
(C)



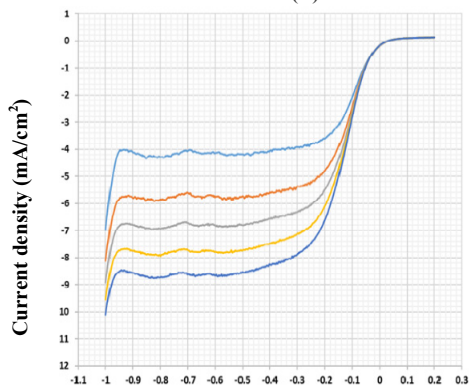
(D)



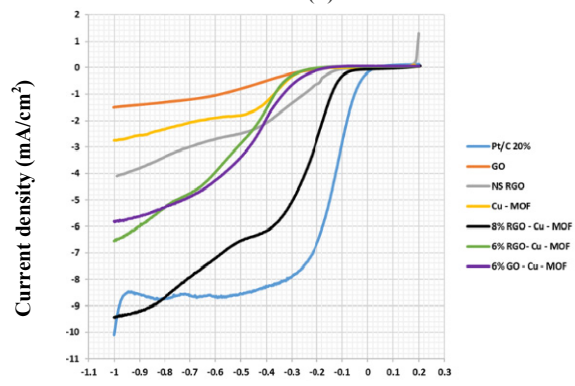
(E)



(F)



(G)



(H)

ادامه شکل ۵ نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمون LSV برای الکتروکاتالیست‌های تهیه‌شده (A) GO، (B) NS RGO، (C) Cu-MOF، (D) 6% GO-Cu-MOF، (E) 6% NS-RGO-Cu-MOF، (F) 8% NS-RGO-Cu-MOF، (G) 20% Pt/C و مقایسه سرعت کاتالیست‌ها در 2500 دور در دقیقه (H)

جدول ۱ مقايسه پتانسيل آغاز الكتروكاتاليستهای تهيه شده و تجاری ۲۰Pt/C

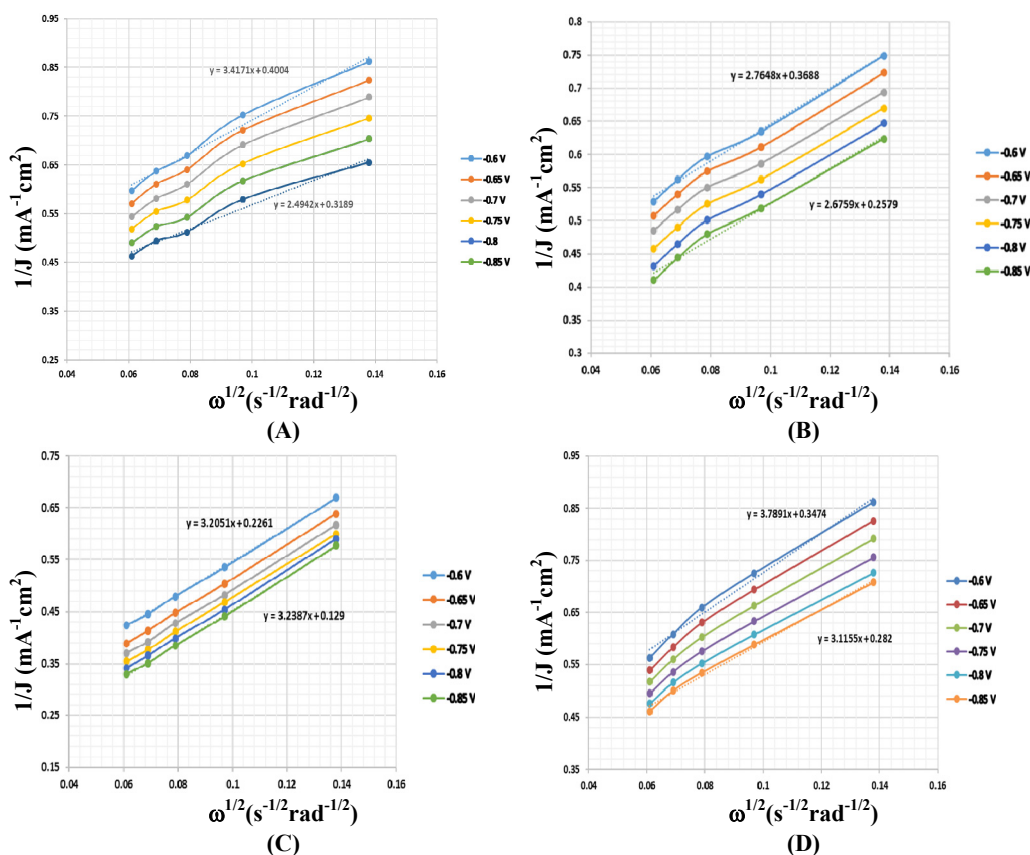
پتانسيل آغاز (V vs Ag/Ag/Cl)	نام الكتروكاتاليستهای
-۰٫۱۶	GO
-۰٫۱	NS - RGO
-۰٫۲۲	Cu - MOF
-۰٫۱۱	۶% GO - Cu- MOF
-۰٫۰۶	۸% NS - RGO - Cu- MOF
صفر	۲۰% Pt/C

جدول ۲ مقايسه تعداد الكترون منتقل شده (n) با الكتروكاتاليستهای تهيه شده و الكتروكاتاليستهای تجاری ۲۰Pt/C در ولتاژ ۰٫۶V -

میزان الكترون منتقل شده (n)	نام الكتروكاتاليستهای
۲٫۶۴	GO
۳٫۱۴	NS - RGO
۲٫۵۴	Cu - MOF
۲٫۹۴	۶% GO-Cu- MOF
۳٫۵۳	۸% NS - RGO-Cu- MOF
۳٫۷۸	۲۰% Pt/C

تعداد الكترون منتقل شده با هر کدام از الكتروكاتاليستهای تهيه شده با استفاده از معادله های ۱ تا ۴ که در بخش روش پژوهش شرح داده شد، محاسبه می شود. نتایج بررسی تعداد الكترون منتقل شده (n) با الكتروكاتاليستهای تهيه شده در شکل ۶ نشان داده شده است. تهديد الكترون منتقل شده با الكتروكاتاليستهای تهيه شده و الكتروكاتاليستهای تجاری ۲۰ Pt/C در جدول ۲ به طور خلاصه بيان شده است. همان طور که مشاهده می شود، تعداد n برای GO در حدود ۲٫۶۴ است. می توان نتیجه گرفت که الكتروكاتاليستهای GO تمایل به مسیر دو الكترونی برای واكنش ORR دارد و دليل اين اتفاق، خنثی بودن سطح اين الكتروكاتاليستهای است. با عامل دار کردن گرافن اكسيد با گوگرد و نيتروژن و همچنين، کاهش هم زمان آن، رسانش الكتريکی و سينيتک الكتروكاتاليستهای به طور زيادی بهبود پيدا کرده و n به ۳٫۱۴ افزایش یافته است.

برپايه آزمون های انجام شده، عمليات تفکافت تاثير چشمگیری بر بهبود فعاليت الكتروشيميايي الكتروكاتاليستهای NS-RGO داشته است. در حقيقت، اتم های نيتروژن و گوگرد به دليل بالاتر بودن الكترون کشانی آنها نسبت به اتم های کربن، توزيع بار الكتريکی بالاتری دارند و موجب جذب مولکول های اكسيژن بیشتری می شوند. n برای الكتروكاتاليستهای Cu-MOF برابر با ۲٫۵۴ است. اگرچه چارچوب های فلزی آلی به دليل چگالی سطح بالا و ساختار متخلخل، جاذب های بسيار مناسبی هستند، ولی به دليل پايين بودن قدرت انتقال الكترون، آنها بالا نيست. با تركيب MOFها با مواد پايه کربنی، رسانش الكتريکی و در نتیجه سينيتک آنها به طور زيادی افزایش می يابد. با تركيب ۶% GO و ۸% NS-RGO، تعداد الكترون منتقل شده به ترتيب به ۲٫۹۴ و ۳٫۵۳ افزایش می يابد.

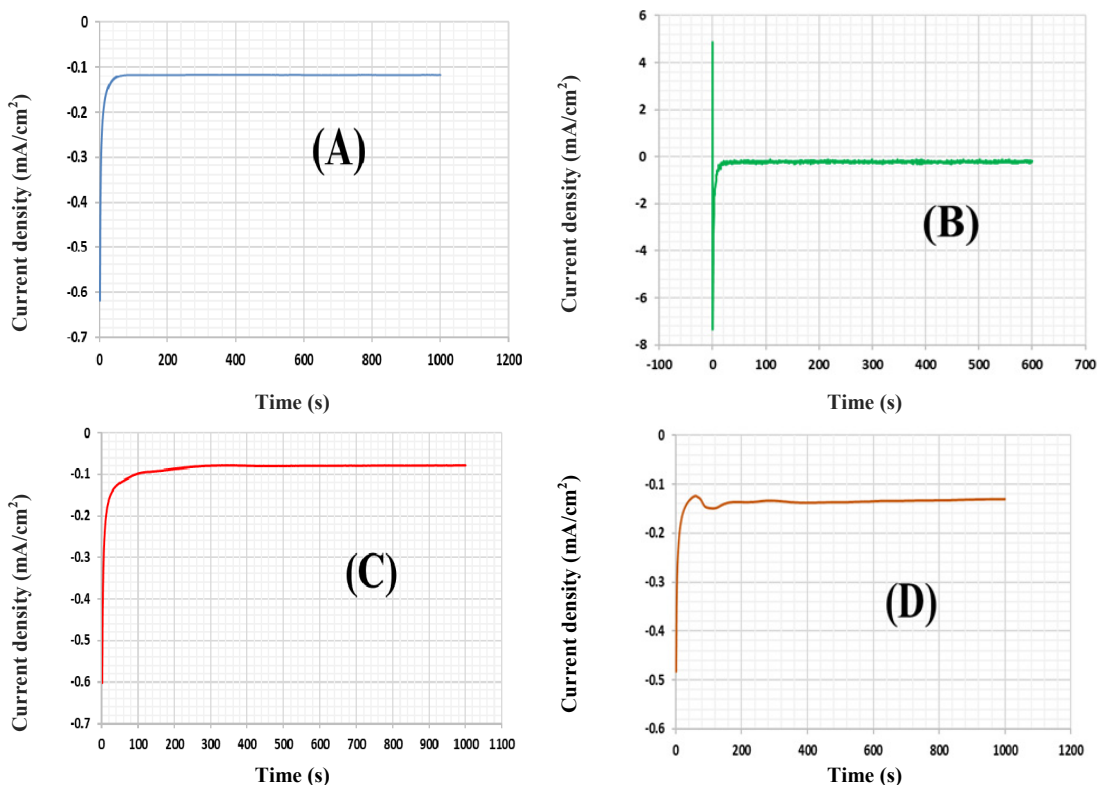


شکل ۶ نتیجه‌های به دست آمده از بررسی الکترون‌های منتقل شده (n) با الکتروکاتالیست‌های تهیه شده (A) NS RGO، (B) Cu - MOF، (C) GO - Cu - MOF و (D) NS-RGO-Cu-MOF

همان‌طور که در توضیح آزمون آمپر زمان سنجی در بخش تجربی ذکر شد، برای بررسی پایداری کاتالیست بخش کاتد یا بخش آند، از آزمایش آمپر زمان سنجی استفاده شد. در این پژوهش، با اعمال ولتاژ ثابت -0.75 V و در مدت زمان ۱۰۰۰ ثانیه، نمودار چگالی جریان به عنوان تابعی از زمان رسم و پایداری الکتروکاتالیست‌های تهیه شده بررسی شد. شکل ۷ نتیجه‌های به دست آمده از آزمون آمپر زمان سنجی برای ۴ الکتروکاتالیست تهیه شده را نمایش می‌دهد. در میان الکتروکاتالیست‌های تهیه شده، الکتروکاتالیست NS-RGO، سریع‌ترین زمان رسیدن به پایداری را داشت (۲۰ ثانیه). همچنین، الکتروکاتالیست‌های

همان‌طور که در توضیح آزمون آمپر زمان سنجی در بخش تجربی ذکر شد، برای بررسی پایداری کاتالیست بخش کاتد یا بخش آند، از آزمایش آمپر زمان سنجی استفاده شد. در این پژوهش، با اعمال ولتاژ ثابت -0.75 V و در مدت زمان ۱۰۰۰ ثانیه، نمودار چگالی جریان به عنوان تابعی از زمان رسم و پایداری الکتروکاتالیست‌های تهیه شده بررسی شد. شکل ۷ نتیجه‌های به دست آمده از آزمون آمپر زمان سنجی برای ۴ الکتروکاتالیست تهیه شده را نمایش می‌دهد. در میان الکتروکاتالیست‌های تهیه شده، الکتروکاتالیست NS-RGO، سریع‌ترین زمان رسیدن به پایداری را داشت (۲۰ ثانیه). همچنین، الکتروکاتالیست‌های

عملکرد و فعاليت Cu - MOF به طور قابل توجهی بهبود یافته است.



شکل ۷ نتیجه‌های به دست آمده از آزمون آمپر زمان سنجی برای بررسی پایداری الکتروکاتالیست‌های تهیه شده: (A) GO، (B) NS-RGO، (C) MOF و (D) ۶٪ GO-Cu-MOF

جدول ۳ مقایسه پتانسیل آغاز بین الکتروکاتالیست این پژوهش و پژوهش‌های گذشته

نام الکتروکاتالیست	پتانسیل آغاز (V vs. Ag/AgCl)	نویسندگان	مرجع
NS-RGO-Cu-MOF ۸٪	-۰٫۰۶	-	پژوهش حاضر
Fe-BTC	-۰٫۱۲	Song, Guoqiang, et al.	[11]
(Fe/Co)-BTC	-۰٫۱۳	Wang, Hao, et al.	[13]
Cu ₂ (TMBDI)(H ₂ O) ₂	-۰٫۱۳	Jiang, Min, et al.	[23]
Co-Oxybis (benzoic acid)	-۰٫۱۹۷	Fan, Tianyu, et al.	[12]
Co/MIL - 101(Cr) - O	-۰٫۱۲	Xiaobo He et al.	[24]
Co/MIL - 101(Cr)	-۰٫۰۸	Xiaobo He et al.	[24]

نتیجه گیری

- در این پژوهش، ۵ الکتروکاتالیست NS-RGO، GO، Cu-MOF، MOF-Cu-6% و NS-RGO-MOF ۸% با روش‌های آب‌گرمایی تهیه شدند. برای بررسی ساختار و فعالیت شیمیایی الکتروکاتالیست‌های تهیه‌شده، روش‌های XRD، SEM و FTIR و آزمون‌های الکتروشیمیایی شامل CV، LSV و آمپرومانسنجی به کار گرفته شدند. فعالیت الکتروشیمیایی نمونه‌های تهیه‌شده با الکتروکاتالیست تجاری Pt/C ۲۰% مورد مقایسه قرار گرفتند. مهم‌ترین نتایج این پژوهش به شرح زیر است:
- گرافن اکسید موجب افزایش مقاومت مکانیکی و گرمایی و سطح ویژه، نسبت به گرافیت شد.
 - فرایند کاهش گرافن اکسید با عامل‌دار کردن عامل‌های نیتروژن و گوگرد با تیوره، موجب افزایش چشمگیر رسانایی و فعالیت الکتروکاتالیست شد.
 - برپایه الگوهای XRD، کاهش گرافن اکسید به درستی انجام شد. همچنین، صفحه‌ها ریزتر و به هم نزدیکتر شدند.
 - عامل‌دار کردن نیتروژن و گوگرد با روش گرمایی، موجب ایجاد حفرات و بهم‌ریختن ساختار اولیه گرافن با ایجاد شکستگی در صفحه‌ها شد.
 - تصویرهای SEM نشان دادند که الکتروکاتالیست‌های تهیه‌شده در گستره نانومتر قرار داشتند. همچنین، با کاهش گرافن اکسید و حذف عوامل اکسیژن‌دار، ذره‌های MOF بیشتری بر سطح گرافن جذب شدند.
 - برپایه آزمون‌های CV، در همه الکتروکاتالیست‌ها در حضور گاز اکسیژن، واکنش کاهش اکسیژن رخ داد.
- همچنین، الکتروکاتالیست‌های تهیه‌شده از ویژگی‌گزینه‌پذیری خوبی برخوردار بودند.
- برپایه آزمون‌های LSV، با افزایش سرعت چرخش الکتروود کار، چگالی جریان تولیدی افزایش یافت.
 - الکتروکاتالیست NS-RGO-Cu-MOF ۸%، بهترین عملکرد الکتروشیمیایی را داشت. همچنین، پتانسیل آغاز این الکتروکاتالیست $V = -0.06$ به دست آمد که عملکرد نزدیکی به الکتروکاتالیست تجاری پلاتین داشت.
 - با ترکیب درصد‌های وزنی متفاوت GO و NS-RGO با Cu-MOF، تعداد الکترون منتقل‌شده (n) بالای سه به دست آمد. به بیانی دیگر، رسانش الکترونی چارچوب فلزی آلی با کربن دار کردن افزایش یافت و واکنش ORR به مسیر چهار الکترونی تمایل داشت.
 - با ترکیب ۸% وزنی NS-RGO با Cu-MOF، الکترون‌های منتقل‌شده (n) ۳۹% افزایش یافت و به ۳/۵۳ رسید که نشان‌دهنده نزدیک شدن واکنش کاهش اکسیژن به مسیر چهار الکترونی بود.
 - آزمون آمپرومانسنجی نشان داد که الکتروکاتالیست‌های تهیه‌شده از پایداری مناسبی در شرایط عملیاتی برخوردار بودند.

سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از دانشکده علوم و فنون نوین دانشگاه تهران که پژوهشگران را در انجام این پژوهش کاربردی یاری کردند، کمال سپاسگزاری و قدردانی را دارند.

مراجع

- [1] Hemmatabady, H.; Mehrpooya, M.; Mousavi, S.A.; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 142, 1-19, 2020.
- [2] Mehrpooya, M.; Valizadeh, F.; Askarimoghadam, R.; Sadeghi, S.; Pourfayaz,

- F.; Mousavi, S.A. The European Physical Journal Plus 135 (7), 1-17, 2020.
- [3] Mousavi, S.A.; Mehrpooya, M.; Energy 2021, 214, 119053
- [4] Ghorbani, B.; Mehrpooya, M.; Mousavi, S.A., Journal of Cleaner Production 220, 1039-1051, 2019.
- [5] Fakhari, I.; Behzadi, A.; Gholamian, E.; Ahmadi, P.; Arabkoohsar, A., Journal of Cleaner Production 290, 125205, 2020.
- [6] Wang, H.G.; Wu, Z.; Meng, F.L.; Ma, D.L.; Huang, X.L.; Wang, L.M.; Zhang, X.B.; Chemistry Europe 6(1), 56-60, 2013.
- [7] Sun, H.; Su, H.; Ma, X.; Zhang, P.; Zhang, X.; Dai, X.; Gao, J.; Chen, C.; Sun, S.G.; Electrochimica Acta. 205, 53-61, 2016.
- [8] Furukawa, H.; Cordova, K.E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O.M.; Science 341(6149), 1230444, 2013.
- [9] Ma, S.; Goenaga, G.A.; Call, A.V.; Liu, D. J.; Chemistry–A European Journal 17(7), 2063-2067, 2011.
- [10] Proietti, E.; Jaouen, F.; Lefèvre, M.; Larouche, N.; Tian, J.; Herranz, J.; Dodelet, J.P. J. N. C., Nature Communications 2, 416-426, 2011.
- [11] Song, G.; Wang, Z.; Wang, L.; Li, G.; Huang, M.; Yin, F.; Chinese Journal of Catalysis 35(2), 185-195, 2014.
- [12] Fan, T.; Yin, F.; Wang, H.; He, X.; Li, G., International Journal of Hydrogen Energy 2017, 42(27), 17376-17385.
- [13] Wang, H.; Yin, F.; Li, G.; Chen, B.; Wang, Z.; International Journal of Hydrogen Energy 39(28), 16179-16186, 2014.
- [14] Mao, J.; Yang, L.; Yu, P.; Wei, X.; Mao, L.; Electrochemical 19, 29-31, 2012.
- [15] Song, G.; Wang, Z.; Wang, L.; Li, G.; Huang, M.; Yin, F.J.; Chinese Journal of Catalysis 35(2), 185-195, 2014.
- [16] Barkholtz, H.M.; Liu, D.J.; Materials Horizons 4(1), 20-37, 2017.
- [17] Jaouen, F.; Dodelet, J.P.; Electrochimica Acta 52(19), 5975-5984, 2007.
- [18] Xia, W.; Zhu, J.; Guo, W.; An, L.; Xia, D.; Zou, R.J.; Journal of Materials Chemistry A. 2(30), 11606-11613, 2014.
- [19] Ding, S.; Zheng, S.; Xie, M.; Peng, L.; Guo, X.; Ding, W.; Microporous and Mesoporous Materials 142(2-3), 609-613, 2011.
- [20] Lin, Z.; Waller, G.H.; Liu, Y.; Liu, M.; Wong, C.P.; Nano Energy. 2013, 2 (2), 241-248.
- [21] Niu, L.; Li, Z.; Hong, W.; Sun, J.; Wang, Z.; Ma, L.; Wang, J.; Yang, S.; Electrochimica Acta. 108, 666-673, 2013.
- [22] Jiang, M.; Li, L.; Zhu, D.; Zhang, H.; Zhao, X., Journal of Materials Chemistry A 2(15), 5323-5329, 2014.
- [23] He, X.; Yin, F.; Li, G.A.; International Journal of Hydrogen Energy 40(31), 9713-9722, 2015.

Evaluation of the influence of reduced graphene oxide (RGO) on improvement of Cu-MOF performance as electrocatalyst for oxygen reduction reaction in fuel cells

Seyed Ali Mousavi¹, Mehdi Mehrpooya^{2,*}

1. Ph.D. candidate of energy systems engineering, Renewable Energies and Environmental Department, Faculty of New Science and Technologies, University of Tehran, Tehran, Iran.
2. Associate Professor in Renewable Energies and Environmental Department, Faculty of New Science and Technologies, University of Tehran, Tehran, Iran.

Abstract: The main target of this investigation is to synthesize several non-metallic electrocatalysts with desirable performance and suitable price, for oxygen reduction reaction at cathode side. For this purpose, five electrocatalysts including graphene oxide (GO), nitrogen and sulfur doped graphene oxide (NS-RGO), copper metal organic framework (Cu-MOF), 6% GO-Cu-MOF, and 8% NS-RGO-Cu-MOF are synthesized by hydrothermal method. In continue, in order to investigate the structure, activity, performance of synthesized electro catalysts, physical and electrochemical tests are employed, and obtained results are compared to the commercial 20% Pt/C. According to the physical tests outcomes, the structure of the synthesized electrocatalysts is uniform, and the layering is correctly performed. Besides it was found that the size of electrocatalysts is about of nanometer. Based on the electrochemical tests, amongst the synthesized electrocatalysts, 8% NS-RGO-Cu-MOF has the best chemical activity. The onset potential of this catalyst is obtained by -0.06 V vs Ag/AgCl. Also, the peak associated with oxygen reduction reaction is shown in -0.08 V, which the current density in this voltage is -4.8 mA/cm². Besides, the number of transferred electrons (n) for 8% NS - RGO - Cu- MOF is computed to be 3.53, which indicates the reaction occurs near to the 4 electron pathway. The onset potential of 6% GO-Cu-MOF is gained by -0.11 V vs Ag/AgCl.

Keywords: Fuel cell, Oxygen reduction reaction, Electrocatalyst, Metal organic framework, Non- metallic base.