

مقایسه فعالیت کاتالیست‌های دو فلزی Fe-Co/NG و Fe-Co/MWCNT برای واکنش احیای اکسیژن در کاتد پیل‌های سوختی

حسنا قنبرلو، سوسن روشن‌ضمیر*⁺، محمدجواد پرنیان

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش، فعالیت الکتروکاتالیستی کاتالیست نانوذره‌های مخلوط آهن و کبالت بر پایه گرافن نیتروژن دهی شده با فعالیت هم‌تایش بر پایه نانولوله‌های کربنی برای واکنش احیای اکسیژن در محیط قلیایی مورد مقایسه قرار گرفت. گرافن نیتروژن دهی شده با ساختار نانوجل مانند دارای نیتروژن طراحی شده به طور مستقیم با استفاده از یک فرایند سولفو ترمال دما پایین سنتز شد و سپس نانوذره‌های آهن و کبالت با استفاده از روش پلی یول اصلاح شده، هم به روی پایه گرافن نیتروژن دهی شده و هم بر روی نانولوله‌های کربنی ته نشین شدند. ریخت‌شناسی گرافن نیتروژن دهی شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ الکترونی عبوری و اسپکتروسکوپی فتوالکترونی پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفت همچنین کاتالیست Fe-Co/NG نیز توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری، اسپکتروسکوپی پخش انرژی پرتو ایکس بررسی شد. ویژگی‌های الکتروشیمیایی NG و Fe-Co/NG و Fe-Co/MWNT برای واکنش احیای اکسیژن در محیط قلیایی مقایسه شد. ولتامتری چرخه ای و اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی به منظور بررسی فعالیت الکتروکاتالیستی کاتالیست‌ها به کار برده شد. کاتالیست Fe-Co/NG فعالیت بالاتری نسبت به NG و Fe-Co/MWNT از خود نشان داد.

واژه‌های کلیدی: الکتروکاتالیست؛ گرافن نیتروژن دهی شده؛ نانولوله کربنی چند دیواره؛ واکنش احیای اکسیژن.

KEYWORDS: Electrocatalysts; Nitrogen doped graphene; Multi-walled carbon nanotube; Oxygen reduction reaction.

مقدمه

الکتروکاتالیست آند و کاتد به کار گرفته می‌شود، افزون بر آن که هزینه بالایی را در ساخت پیل‌های سوختی موجب می‌شود، معایب و مشکل‌های دیگری را نیز حین انجام واکنش مورد نظر در پیل سوختی به وجود می‌آورد که مانع عملکرد بهینه آن به عنوان الکتروکاتالیست موثر در پیل‌های سوختی می‌شود، از جمله این که

پیل سوختی غشا تبادل پروتون هنوز راه زیادی پیش رو دارد تا برای تجاری شدن در بازارهای جهانی موجود شرایط مناسبی پیدا کند. استفاده از فلز نجیب و گرانبه پلاتین در کاتد پیل سوختی یکی از موانع تجاری شدن آن است. کاتالیست پلاتین تجاری که به طور معمول در پیل‌های سوختی به عنوان

*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: rowshanzamir@iust.ac.ir

۱) میلی گرم پلاتین به ازای هر وات) در این صورت برای یک و نیم بلیون ماشین ممکن است به بیش از ۱۱۰ هزار تن پلاتین نیاز باشد که بسیار فراتر از ذخیره جهانی موجود پلاتین (۲۸۰۰۰ تن) می باشد، البته افزون بر دیگر کاربردهای پلاتین در صنعت کاتالیست و طلا و جواهرات و غیره. همچنین تخریب پلاتین، بازیابی آن و در دسترس نبودن جهانی آن برای استفاده در وسایل نقلیه بزرگ به طور گسترده، همچنان پژوهش‌ها را به سمت استفاده از کاتالیست‌های ارزان قیمت متمایل کرده است. بنابراین با توجه به آنچه که گفته شد می توان چنین نتیجه‌گیری کرد که مهم‌ترین دغدغه پژوهشگران در چند سال اخیر جایگزین کردن یک کاتالیست ارزان قیمت غیر پلاتینی بجای کاتالیست پلاتین در الکتروکاتد پیل سوختی غشا تبادل پروتون می باشد.

با مطالعه‌ی آخرین پیشرفت‌های صورت گرفته در زمینه سنتز کاتالیست‌های ارزان قیمت برای کاتد پیل‌های سوختی می توان دریافت که کاتالیست‌هایی با ساختار کربنی نیتروژن‌دهی شده تاکنون بیش‌ترین بازدهی و فعالیت را نسبت به سایر الکتروکاتالیست‌های ارزان قیمت برای انجام واکنش احیای اکسیژن داشته‌اند [۴-۶].

ورود اتم نیتروژن به درون ساختارهای گوناگون شبکه کربنی موجب پیشرفت در خصوصیات و ویژگی‌های الکتروشیمیایی این دسته از مواد می شود. چراکه اتم نیتروژن با دارا بودن الکترونگاتیوی بیش‌تر از اتم کربن و همچنین داشتن قابلیت پذیرش الکترون موجب ایجاد یک دانسیته بار کل مثبت روی اتم‌های کربن مجاور خود در شبکه اتم‌های کربن می شود. این بار مثبت القا شده توسط نیتروژن، موجب می شود اتم‌های کربن بتوانند به راحتی الکترون‌ها را از آند جذب کرده و واکنش احیای اکسیژن را تسهیل بخشند [۶]. به علاوه جابه‌جایی بار القایی توسط اتم نیتروژن می تواند جذب شیمیایی اتم‌های اکسیژن را به درون اتم‌های کربن آسان‌تر کرده و موجب تضعیف پیوند O-O شود. تمامی موردهای گفته شده در بالا که از اثرهای ورود نیتروژن به ساختار کربنی می باشد، موجب تسریع و تسهیل در انجام واکنش احیای اکسیژن می شود [۸]. در این راستا نانولوله های کربنی نیتروژن دهی شده با آرایش عمودی [۹]، نانوکپسول‌های نیتروژن دهی شده [۱۰]، کربن نیتروژن دهی شده‌ی مزوحفره [۱۱] و همچنین گرافن نیتروژن دهی شده [۱۲] سنتز شده‌اند، که برخی از این کاتالیست‌ها برای واکنش احیای اکسیژن فعالیتی حتی بیش‌تر از فلز پلاتین تجاری در محیط قلیایی از خود نشان داده اند [۱۳، ۱۲].

اجزای Pt-OH و Pt-O و اجزای سمی برمبنای پلاتین، عامل‌های محدود کننده در بازدهی تبدیل انرژی برای واکنش احیای اکسیژن هستند [۱]. همچنین ذره‌های پلاتین به مرور زمان حل شده و متراکم می شوند که این امر، عملکرد پیل سوختی را تحت تأثیر قرار می دهد. افزون بر این‌ها پلاتین به عنوان کاتالیست انتخاب‌پذیری کمی دارد [۲].

در چند سال اخیر، پژوهشگران در پی آن بوده‌اند تا برای تجاری شدن پیل‌های سوختی غشا تبادل پروتون، هزینه‌های مربوط به آن را کاهش دهند و در این راستا به دنبال جایگزین‌های ارزان قیمتی به جای پلاتین در الکتروکاتالیست کاتد هستند که افزون بر داشتن فعالیتی برابر یا بالاتر از پلاتین، پایداری و طول عمر بیش‌تری نیز داشته باشند لازمه تجاری شدن سامانه‌های پیل سوختی، کاهش هزینه‌های کارکردی و افزایش طول عمر آن‌ها می باشد. به عبارت دیگر، عملکرد، طول عمر و هزینه که به اختصار به آن "PDC Equation"^(۱) می گویند، باید بهینه شود تا پیل سوختی بتواند جایگاه خوبی به عنوان یک منبع انرژی در بازارهای تجاری موجود پیدا کند و با آن‌ها به رقابت پردازد.

از آنجا که واکنش کاهش اکسیژن در کاتد نسبت به تجزیه آسان هیدروژن در آند، سینتیک کند و ضعیفی دارد، یک بارگذاری بیش‌تری از پلاتین مورد نیاز است که این میزان بارگذاری پلاتین به تقریب ۳۰-۲۵٪ کل هزینه‌های پیل سوختی را به خود اختصاص داده است. الکتروکاتد در پیل‌های سوختی غشا تبادل پروتون به طور گسترده و موشکافانه‌ای و بدون هیچگونه کاهشی طی چهار سال اخیر مورد بررسی قرار گرفته‌اند همچنین تلاش‌هایی برای بهینه سازی لایه کاتالیست کاتدی انجام شده است [۳]. حتی صنعت اتومبیل در نظر دارد تعداد زیادی ماشین را با نیروی پیل سوختی طی چهار سال آینده به خیابان‌ها بفرستد. بنابراین پژوهشگران تمام تلاش خود را روی این جزء بحرانی از پیل سوختی متمرکز کرده‌اند. در حال حاضر به نظر می رسد که الکتروکاتالیست امید بخش برای واکنش کاهش اکسیژن، سامانه‌های دوفلزی با بنیاد پلاتین باشند و همچنین به نظر می رسد که این کاتالیست‌ها در وسایل نقلیه الکتریکی در آینده استفاده شوند. با این حال پژوهشگران معتقدند که هنوز می توان به پیشرفت‌های چشمگیر و بیش‌تری دست یافت.

اگر هر وسیله‌ای که با نیروی ۷۵ کیلوواتی از یک مجموعه پیل سوختی کار می کند نیاز به تقریب ۷۵ گرم پلاتین داشته باشد

(۱) Performance, durability, cost (PDC)

طی یک واکنش ساده سولوترمال سنتز شده و در مرحله بعد فلزهای آهن و کبالت هم بر روی پایه گرافنی و هم بر روی نانولوله‌های کربنی به روش ته‌نشین‌سازی اصلاح شده پولی یول نشانده شده‌اند و فعالیت این کاتالیست‌ها برای واکنش احیای اکسیژن در محیط قلیایی مقایسه شده است.

فعالیت‌های تجربی

سنتر گرافن نیتروژن دهی شده

گرافن نیتروژن دهی شده در کار حاضر با واکنش یک مرحله‌ای سولوترمال با استفاده از پیش‌ماده‌های پنتا کلروپیریدین و پتاسیم فلزی به دست آمده است. این فرایند با واکنش یک گرم پنتا کلروپیریدین و یک گرم پتاسیم فلزی در ۱۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۰ ساعت در یک اتوکلاو استیل صورت گرفته است. فرآورده‌ی به دست آمده به ترتیب با استون، اتانول مطلق و آب دیونیزه شستشو داده شده و در یک آون خلاء در ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت خشک شد.

عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی (با خلوص ۹۵٪؛ قطر ۲۰-۵ نانومتر؛ طول ۱-۱۰ میلی متر) از شرکت PlasmaChem GmbH تهیه شد. پیش از فرایند ته‌نشین‌سازی نانوذره‌های فلزی نانولوله‌های کربنی در محلول اسید نیتریک ۶۵٪ در ۱۱۰ درجه سلسیوس به مدت شش ساعت با گروه‌های C=O، -COO و -C-OH عامل‌دار شدند.

سنتر کاتالیست Fe-Co/MWNT و Fe-Co/NG

در محله دوم مخلوط نانوذره‌های فلزهای واسطه برای مقایسه فعالیت و عملکرد پایه کاتالیستی روی ورقه‌های گرافن نیتروژن دهی شده و همچنین با فرایندی مشابه روی نانولوله‌های کربنی ته‌نشین‌سازی شدند. ۲۰ میلی گرم از گرافن نیتروژن دهی شده (ویا نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده) سنتز شده در مخلوطی از اتیلن گلیکول و آب دیونیزه توسط فراصوت پخش می‌شود. مقدارهای محاسبه شده از محلول نمک‌های آهن و کبالت با بارگذاری ۴۰٪ نسبت به پایه گرافنی نیتروژن دهی شده (و یا نانولوله‌های کربنی) (Co:Fe ۲۰:۲۰) به صورت قطره قطره به سوسپانسیون افزوده شد و به مدت یک ساعت هم‌زده شد. pH محلول با افزودن محلول ۲٫۵ مولار سدیم هیدروکسید روی ۷

همچنین ثابت شده است که پایه‌های کربنی نیتروژن دهی شده فعالیت و پایداری کاتالیست‌ها را برای ORR افزایش می‌دهند [۱۵، ۱۴]. از میان نانومواد کربنی نیتروژن دهی شده گرافن نیتروژن دهی شده به دلیل توانایی زیاد در کاتالیست کردن واکنش احیای اکسیژن تاکنون بیش‌ترین توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده است. گرافن یک نانو ماده کربنی دوبعدی جدید با ویژگی‌هایی متمایز است از جمله: ناحیه سطحی بسیار زیاد، رسانش الکتریکی بالا، پایداری گرمایی بالا قابلیت تحرک الکترونی زیاد و پایه گرافنی یگانه که پایداری آن را تضمین می‌کند و تاکنون توسط پژوهشگران زیادی مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۸ - ۱۶]. گرافن خالص دارای ناحیه‌های فعال کم‌تری می‌باشد و ته‌نشین‌سازی فلزها را دچار مشکل می‌کند. اما ویژگی‌های الکتروکاتالیستی گرافن می‌تواند با ورود اتم نیتروژن بهبود یابد. گرافن نیتروژن دهی شده دارای نقص‌هایی است [۱۹] که می‌تواند موجب پخش یکنواخت‌تری از نانوذره‌های فلزی در مقایسه با گرافن خالص شود [۲۰]. پژوهش‌های پرشماری نیز بر روی فلزهای واسطه آهن و کبالت به جای فلز گران پلاتین در ترکیب با نانومواد کربنی نیتروژن دهی شده صورت گرفته است [۲۵ - ۱۲]. این فلزها تاکنون نتیجه‌های بسیار خوبی در کاتالیست کردن واکنش احیای اکسیژن نشان داده‌اند به طوری که فعالیت برخی از این کاتالیست‌ها بالاتر از کاتالیست پلاتین تجاری بوده است [۲۶، ۲۲].

از جمله تازه‌ترین پژوهش‌های صورت گرفته در زمینه سنتز کاتالیست‌های فلزهای ارزان آهن و کبالت می‌توان به کار کنگ و همکاران اشاره کرد [۲۳] که فعالیت کاتالیست آهن و کبالت را در محیط‌های اسیدی و قلیایی مورد بررسی قرار داده‌اند و گزارش داده‌اند که منشا فعالیت کاتالیستی عالی این کاتالیست‌ها به دلیل وجود اجزای فلزی در پیوند با نیتروژنی است که در چارچوب گرافنی قرار گرفته است. همچنین در چند سال اخیر کارهای زیادی روی کاتالیست‌های بر پایه نانولوله‌های کربنی توسط پژوهشگران گوناگون انجام شده است [۳۰ - ۲۸]. با این حال مقایسه بین کاتالیست‌های ارزان بر روی پایه گرافن نیتروژن دهی شده با کاتالیست‌های بر پایه نانولوله‌های کربنی می‌تواند زمینه پژوهشی جالبی به حساب آید و برای تولید کاتالیست‌های ارزان مفید واقع شود. همچنین این پژوهش می‌تواند دید بهتری به پژوهشگران در مورد مواد کربنی به‌عنوان پایه برای کاتالیست‌های پیل سوختی بدهد. در کار حاضر پایه گرافنی نیتروژن دهی شده

۲۰ میلی لیتر هیدروفلوئوریک اسید ۴۸٪ حل شد. سپس محلول به دست آمده در یک بوتله‌ی تفلونی ریخته شده و در دمای ۳۰۰ درجه سلیسیوس تا حد خشک شدن گرما داده شد. ماده‌ی به دست آمده دوباره در ۵ میلی لیتر هیدروفلوئوریک اسید حل شد و محلول به دست آمده را وارد یک بالن پلی اتیلنی نموده و با آب به حجم ۵۰ میلی لیتر رسانده شد. سپس آنالیز ICP بر روی نمونه انجام می‌گیرد. مقدارهای جرمی آهن و کبالت نمونه‌های کاتالیست توسط دستگاه اسپکتروسکوپی جرمی القایی Perkin Elmer انجام شد.

ارزیابی های الکتروشیمیایی

اندازه گیری های الکتروشیمیایی در دمای اتاق و در یک سل سه الکترودی متصل شده به یک تحلیل گر الکتروشیمیایی انجام شد. الکترود شیشه‌ای کربن که با جوهر کاتالیست پوشش داده شده به عنوان الکترود کار مورد استفاده قرار گرفت. الکترود اشباع کالومل و صفحه پلاتینی به ترتیب به عنوان الکترود مرجع و الکترود شمارنده مورد استفاده قرار گرفتند. همه پتانسیل‌ها به نسبت الکترود کالومل سنجیده شده‌اند. پیش از پوشش دهی سطح الکترود شیشه‌ای کربن به طور متناوب پولیش شد و توسط آب دیونیزه به مدت چند دقیقه شستشو داده شد. برای آماده سازی الکترود ۱ میلی گرم از کل الکترود کاتالیست در یک میلی لیتر محلول ۵٪ نفیان و آب دیونیزه (با نسبت حجمی آب: نفیان ۹:۱) توسط فراصوت پخش شد. ۷ میکرو لیتر از محلول کاتالیست روی الکترود شیشه‌ای کربن منتقل شد و در ۸۰ درجه سلیسیوس به مدت ۱۵ دقیقه خشک شد.

بررسی فعالیت الکتروکاتالیستی برای واکنش احیای اکسیژن توسط ولتامتری چرخه ای (CV)^(۱) انجام شده است. در آزمایش ولتامتری چرخه‌ای واکنش احیای اکسیژن در محلول ۰/۱ مولار KOH در ۲۵ درجه سلیسیوس با سرعت پویش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه در بازه‌ی پتانسیلی ۱٫۲- تا ۰٫۲ ولت صورت گرفت. آزمایش اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی توسط دستگاه Potentiostat/ Galvanostat/EIS (Biologic sp-150) انجام شد. طیف امپدانس با روبش فرکانس بین ۱ مگاهرتز تا ۱۰ میلی هرتز در محلول ۰/۱ مولار KOH اشباع از اکسیژن انجام شد.

تنظیم شد. محلول به مدت یک ساعت در دمای ۷۰-۶۰ درجه سلیسیوس گرمادهی شد. در این فرایند اتیلن گلیکول به عنوان عامل احیا کننده پخش کننده و پایدار کننده عمل کرد. محلول به دست آمده سانتریفیوژ شد و رسوب‌های به دست آمده چندین بار توسط آب دیونیزه شستشو داده شدند و در ۷۰ درجه سلیسیوس به مدت ۸ ساعت در آن خلاء خشک شدند. میزان فلزهای شناسایی شده توسط آزمایش ICP محتوی فلزها را به نسبت پایه گرافنی ۲۰٪-۲۰٪ تایید کرد.

تعیین ویژگی های فیزیکی

میکروسکوپ الکترونی روبشی

ریخت شناسی گرافن نیتروژن دهی شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل (SEM, Hitachi S-4160) که در ولتاژ ۲۰ کیلو ولت عمل می‌کند بررسی شد.

میکروسکوپ الکترونی عبوری

چگونگی پخش و پراکندگی نانوذره‌های پخش شده روی پایه گرافنی نیتروژن دهی شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل (TEM; ZEISS 900) که در ولتاژ ۸۰-۵۰ کیلو ولت عمل می‌کند بررسی شد.

اسپکتروسکوپی فتو الکترونی اشعه ایکس (XPS)

اطلاعات اسپکتروسکوپی پرتو ایکس با استفاده از دستگاه 8025-BesTec twin anode XR3E2 X-ray source system با پرتو افشانی AİKά انجام شد.

پخش انرژی پرتو ایکس (EDX)

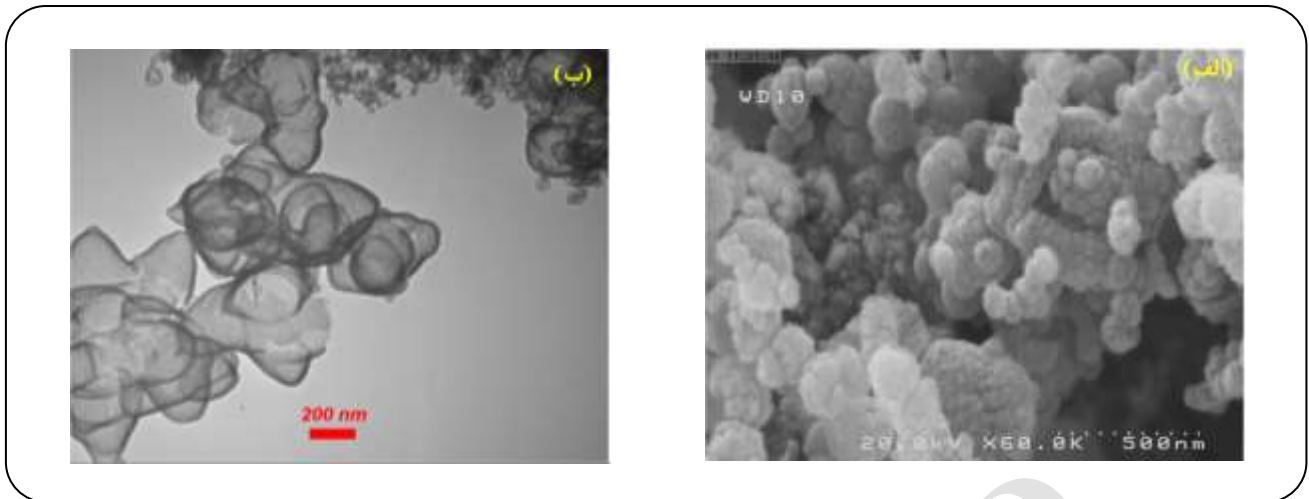
پخش انرژی پرتو ایکس توسط دستگاه Horiba XGT-7200 برای آنالیز عنصری نمونه‌های کاتالیست انجام شد.

اسپکتروسکوپی جرمی پلاسمایی القایی (ICP)

یکی از روش هایی که با استفاده از آن می‌توان مقدار عنصر مورد نظر را در نمونه اندازه گیری کرد، روش ICP-AES^(۱) می‌باشد. برای استفاده از روش ICP ابتدا می‌بایست نمونه را به صورت محلول در آورده شود. برای آماده سازی محلول مورد نظر از هریک از نمونه‌ها، به تقریب ۰/۱ گرم از نمونه

(۱) Atomic Emission Spectroscopy

(۲) Cyclic voltammetry



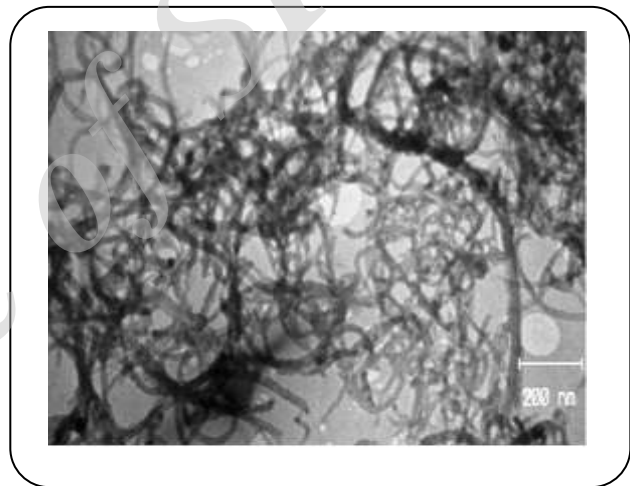
شکل ۱- (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه گرافن نیتروژن دهی شده، (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه گرافن نیتروژن دهی شده.

دایره ماندی با قطرهایی در حدود ۱۰۰-۲۰۰ نانومتر تشکیل شده‌اند.

تصویر TEM نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده در شکل ۲ نشان داده شده است که در مرحله بعد به‌عنوان پایه برای نانوذره‌های فلزی مورد استفاده قرار گرفته است. عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی پیش از استفاده به‌عنوان پایه کاتالیست بسیار ضروری است چرا که سایت‌های فعالی را روی سطح خنثای نانولوله‌های کربنی برای جذب فلزها ایجاد می‌کند.

از طیف فرسرخ در شکل ۳ می‌توان دریافت که CNT عامل‌دار شده دارای گروه‌های عاملی بسیاری است از جمله کربوسیل در $1800-1500 \text{ cm}^{-1}$ فنیل در $2500-2250 \text{ cm}^{-1}$ و هیدروکسیل در $3700-3500 \text{ cm}^{-1}$ که نشان‌دهنده عامل‌دار شدن موفقیت آمیز نانولوله‌های کربنی می‌باشد. در مرحله آماده سازی نانولوله‌های کربنی گروه‌های عاملی گوناگون از جمله $\text{C}=\text{O}$ ، COO و C-OH تولید شدند که به‌عنوان سایت‌های فعال برای ته نشین سازی فلزها عمل می‌کنند.

ارزیابی فتوالکترونی اشعه ایکس برای تعیین محتوی و ویژگی‌های نیتروژن موجود در گرافن نیتروژن دهی شده صورت گرفته است. همان‌گونه که در شکل ۴ (الف) نشان داده شده است سه پیک متمایز قابل دیدن هستند. پیک‌هایی در حوالی ۲۸۴٫۸ و ۳۹۹ و ۵۳۴٫۵ الکترون ولت انرژی‌های پیوندی اتم‌های کربن نیتروژن و اکسیژن را به‌ترتیب نشان می‌دهند. وجود اتم نیتروژن در حدود ۴۰۰ الکترون ولت ورود موفقیت آمیز اتم نیتروژن را



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه نانولوله‌های کربنی.

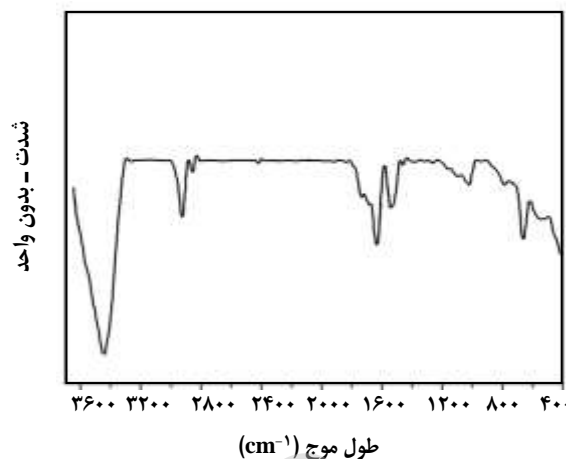
نتیجه‌ها و بحث

بررسی فیزیک سطح گرافن نیتروژن دهی شده

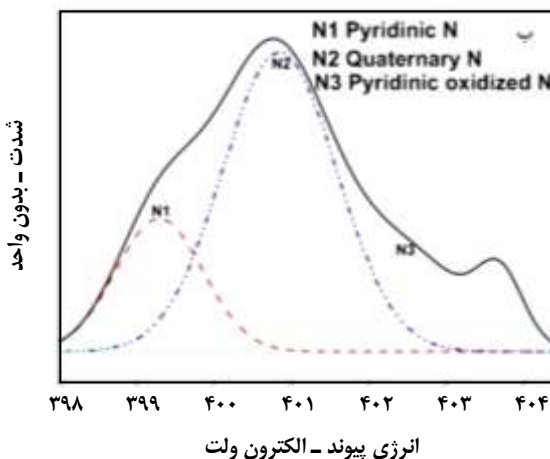
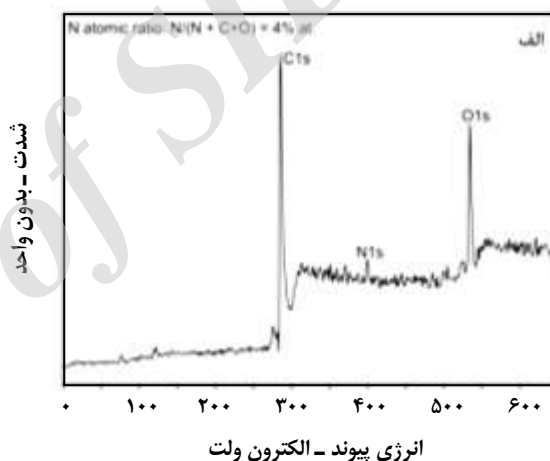
ویژگی‌های ساختارشناسی گرافن نیتروژن دهی شده توسط SEM و TEM مشخص شدند. شکل ۱ (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه گرافن نیتروژن دهی شده را نشان می‌دهد که توسط واکنش سولووترمال به‌دست آمده است. نمونه محتوی مقدارهای زیادی از ساختارهای نانو گل مانند است که هرکدام از ورقه‌های پیچ و تاب خورده گرافن تشکیل شده‌اند. همچنین از تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه گرافن نیتروژن دهی شده (شکل ۱ ب) می‌توان دریافت که ورقه‌های گرافنی در ساختارهای

به‌درون ورقه‌های گرافنی نشان می‌دهد. میزان نیتروژن وارد شده حدود ۴٪ می‌باشد.

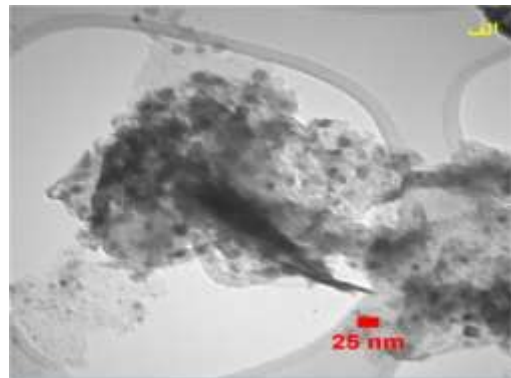
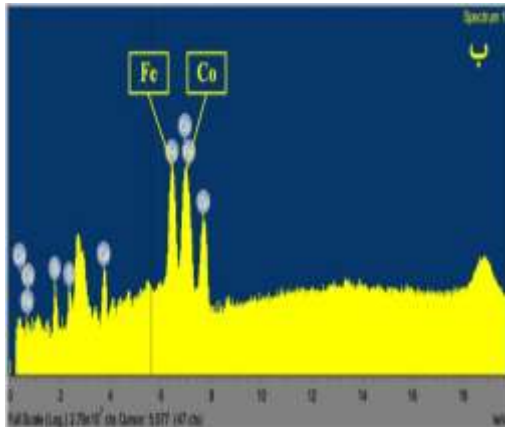
طبیعت ساختار نیتروژن در ورقه گرافنی می‌تواند توسط ساختار منبع نیتروژن تعیین شود. محتوی نیتروژن و مقدارهای نسبی انواع گوناگون ساختار اتم‌های نیتروژن در گرافن می‌تواند باعث افزایش فعالیت گرافن نیتروژن دهی شده شود. مطالعه‌های پیشین نشان می‌دهند که اجزای نیتروژنی کواترنری و پیریدینیک از جمله مهم‌ترین انواع نیتروژن در کاتالیست کردن واکنش احیای اکسیژن هستند [۷، ۱۳، ۳۱]. ساختار پیوندی مولکول پنتاکلوپیریدین نشان می‌دهد که این ترکیب محتوی نیتروژن پیریدینیک می‌باشد و بنابراین انتظار می‌رود گرافن سنتز شده نیز در نتیجه دارای مقدارهای بیش‌تری از نیتروژن پیریدینیک باشد. شکل ۴ (ب)، طیف پیک اتم نیتروژن را با دقت بالا نشان می‌دهد که انواع گوناگون اتم‌های نیتروژن موجود در نمونه توسط فرایند همسان کردن منحنی به‌دست می‌آیند. طیف کلی اتم نیتروژن می‌تواند به سه پیک با انرژی‌های پیوندی ۳۹۹٫۲، ۴۰۰٫۹ و ۴۰۲٫۵ الکترون ولت که به ترتیب متناظر با نیتروژن‌های نوع پیریدینیک، کواترنری و پیریدینیک اکسید هستند. بنابراین آنالیز XPS نشان می‌دهد تنها نیتروژن‌های نوع پیریدینیک و کواترنری توسط واکنش طراحی شده در گرافن نیتروژن‌دهی شده‌ی سنتز شده شکل گرفته‌اند. مطالعه‌های اخیر نشان داده‌اند کاتالیست‌های کربنی فعال‌تر مقدارهای بیش‌تری از نیتروژن کواترنری و پیریدینیک را داشته‌اند. نیتروژن پیریدینیک به‌طور معمول در گوشه‌ها یا نقص‌های صفحه گرافنی با دو اتم کربن پیوند دارد و نشان داده شده است که نقش مهمی در فعالیت کاتالیست دارد و جفت الکترون تنها در نیتروژن پیریدینیک واکنش احیای اکسیژن را پیشرفت می‌دهد [۷]. نیتروژن کواترنری نیز نوعی از نیتروژن است که با سه اتم کربن در صفحه گرافنی پیوند دارد. مولکول‌های اکسیژن به‌طور معمول به‌صورت ترجیحی جذب مکان‌های زیگزاگی در گوشه‌های صفحه گرافنی می‌شوند نیتروژن کواترنری در نزدیکی آن موجود باشد. پژوهش‌های پیشین بر روی گرافن نیتروژن دهی شده نشان داده‌اند که کاتالیست‌هایی با میزان نیتروژن کواترنری بیش‌تر فعالیت بیش‌تری برای واکنش احیای اکسیژن داشته‌اند [۵]. بنابراین گرافن نیتروژن دهی شده موجود می‌تواند بسیار امید بخش باشد چرا که دارای مقدارهای زیادی از نیتروژن کواترنری و پیریدینیک می‌باشد.



شکل ۳- طیف فروسرخ برای نمونه نانولوله کربنی چند دیواره عاملدار شده.



شکل ۴- (الف) ارزیابی فتوالکترونی پرتو ایکس نمونه گرافن سنتز شده، (ب) ساختارهای اجزای نیتروژن وارد شده در ساختار گرافن نیتروژن‌دهی شده



شکل ۵ - (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوساختار کاتالیست Fe-Co/NG، (ب) طیف EDX نمونه کاتالیست Fe-Co/NG.

به داخل محلول جریان کاتدی به طور کامل واضحی با یک پیک قوی در -0.35 ولت دیده می‌شود که نشان می‌دهد گرافن نیتروژن‌دهی شده به تنهایی برای واکنش احیای اکسیژن فعالیت الکتروکاتالیتیکی دارد. ولتامتری چرخه‌ای مقایسه فعالیت گرافن نیتروژن‌دهی شده سنتز شده با نانولوله کربنی و پلاتین تجاری برای واکنش احیای اکسیژن در شکل ۶ (ب) نشان داده شده‌اند. پیک کاتدی کوچکی برای نانولوله کربنی در محیط قلیایی دیده شد. در مقابل وجود پیک کاتدی با دانسیته جریان 2.13 میلی آمپر بیانگر آن است که گرافن نیتروژن‌دهی شده به تنهایی فعالیت قابل قبولی برای واکنش احیای اکسیژن در محیط قلیایی دارد. این امر می‌تواند به وجود اجزای نیتروژنی کواترنری و پیریدینیک نسبت داده شود. نیتروژن پیریدینیک نسبت بالاتری از نقص‌های ساختاری و گوشه‌ها را در صفحه گرافنی به وجود می‌آورد که وقتی در مجاورت اکسیژن قرار می‌گیرند به صورت کاملاً فعالی با اکسیژن واکنش می‌دهند و گروه‌های دارای اکسیژن را تشکیل می‌دهند. افزایش بیشتر در فعالیت کاتالیست گرافن نیتروژن‌دهی شده مورد نیاز است تا قادر به رقابت با فعالیت کاتالیست پلاتین تجاری شود. بنابراین در مرحله بعد نانوذره‌های آهن و کبالت روی پایه گرافنی نیتروژن‌دهی شده ته نشین سازی می‌شوند.

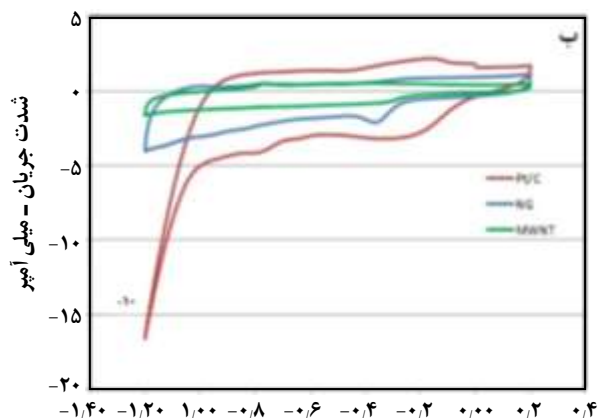
نمودار ولتامتری چرخه‌ای کاتالیست Fe-Co/NG در مقایسه با کاتالیست Fe-Co/MWNT در شکل ۷ نشان داده شده است. از مقایسه نمودارها کاملاً مشخص است که فعالیت کاتالیست پخش شده روی گرافن نیتروژن‌دهی شده خیلی بیشتر از کاتالیست پخش شده روی نانولوله های کربنی است. پیک دانسیته جریان

تعیین ویژگی‌های فیزیکی کاتالیست Fe-Co/NG و Fe-Co/MWNT

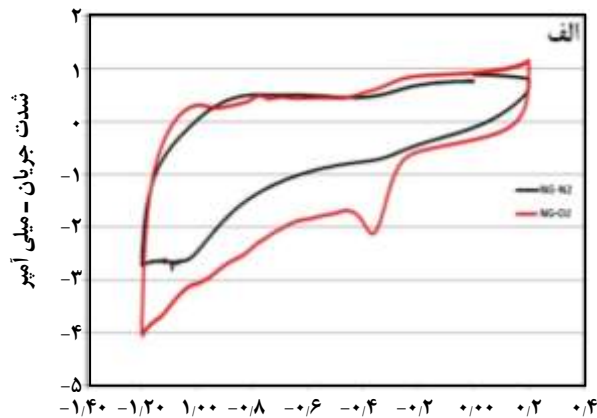
شکل ۵ (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوساختار کاتالیست Fe-Co/NG را نشان می‌دهد. دیده می‌شود که نانوذره‌های فلزی به خوبی روی ورقه‌های گرافنی پراکنده شده‌اند و کاتالیستی با ذره‌های فلزی روی صفحه گرافنی را داده‌اند. نقطه‌های سیاه کوچک نانوذره‌های فلزی هستند که روی صفحه گرافن نیتروژن‌دهی شده پخش شده‌اند. میزان کم انباشتگی نانوذره‌های فلزی به دلیل روش استفاده شده در ته نشین سازی نانوذرها می‌باشد. از آنجا که اتیلن گلیکول یک عامل احیا کننده، پایدار کننده و پخش کننده ذره‌ها در روش احیای بهبود یافته‌ی پلی‌بول می‌باشد پخش یکنواخت‌تری از ذره‌ها را به دست داده است. نیتروژن‌دهی کردن گرافن موجب پخش یکنواخت‌تر نانوذره‌های فلزی شده است. اندازه متوسط نانوذره‌های فلزی 15.8 نانومتر اندازه‌گیری شده است. شکل ۵ (ب) طیف EDX نمونه Fe-Co/NG نشان داده شده است و که اثبات کننده حضور ذره‌های آهن و کبالت روی صفحه گرافنی می‌باشد.

تعیین ویژگی‌های الکتروشیمیایی ولتامتری چرخه ای (CV)

فعالیت الکتروکاتالیستی کاتالیست‌های سنتز شده با استفاده از یک سامانه سه الکترودی در محلول قلیایی بررسی شده است. شکل ۶ (الف) زمینه ظرفیتی از ولتامتری چرخه‌ای گرافن نیتروژن‌دهی شده را در محلول اشباع از نیتروژن KOH نشان می‌دهد. با تزریق اکسیژن



پتانسیل ولت برحسب الکتروود کالومل



پتانسیل ولت برحسب الکتروود کالومل

شکل ۶ - الف) زمینه ظرفیتی ولتامتری چرخه ای گرافن نیتروژن دهی شده را در محلول KOH اشباع از نیتروژن و اکسیژن، (ب) مقایسه فعالیت گرافن نیتروژن دهی شده ی سنتز شده با نانولوله کربنی و پلاتین تجاری برای واکنش احیای اکسیژن (سرعت روبش: ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه).

در ترمهای پتانسیل شروع و جریان پیک بسیار کمتر از کاتالیست پلاتین می باشد. از مقایسه منحنی های CV می توان دریافت که هرچند فعالیت الکتروکاتالیستی NG افزایش شدیدی پس از ته نشین سازی فلزها نداشته است با این وجود مقادارهای پتانسیل های آغاز و دانسیته جریان کاتدی به مقادارهای مربوط به کاتالیست پلاتین تجاری نزدیکتر شده اند. این امر نشان می دهد که فلزهای واسطه آهن و کبالت در واکنش احیای اکسیژن شرکت می کنند و این فلزها می توانند به عنوان مکان های فعال برای ORR در نظر گرفته شوند. همچنین وجود اتم های نیتروژن در ساختار گرافن نقص هایی را در آن ایجاد می کند که مکان هایی لنگرگاهی برای جذب فلزها روی پایه گرافنی هستند و موجب پخش یکنواخت تر و همچنین فعالیت بهتر این کاتالیست ها می شود.

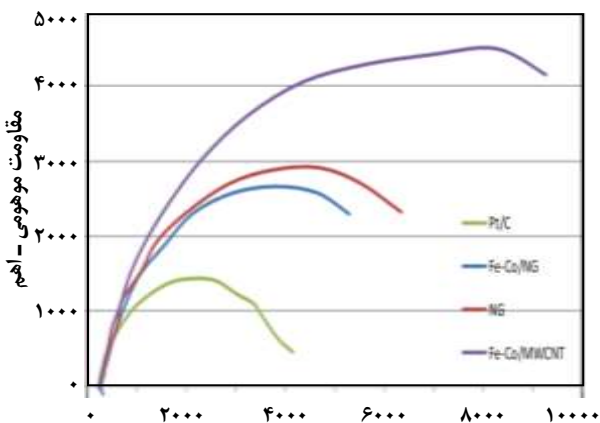
در شکل ۶ از آزمایش ولتامتری چرخه ای بین نمونه NG و MWNT پیک دانسیته جریان بیشتر تر و واضح تر برای نمونه NG نشان دهنده فعالیت بیشتر این کاتالیست می باشد. همچنین در شکل ۷، پیک دانسیته جریان بزرگتر برای نمونه Fe-Co/NG نسبت به پیک دانسیته جریان ضعیف نمونه Fe-Co/MWNT به طور کامل واضح است.

اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی

سینتیک انتقال الکترونی الکتروکاتالیست سنتز شده با استفاده از اندازه گیری EIS مورد مطالعه قرار گرفت. EIS فناوری قوی در ارزیابی ویژگی های فیزیکی و بین سطحی الکترودها می باشد.

برای Fe-Co/NG برابر با ۲،۴ - میلی آمپر بر سانتی متر مربع در حدود ۰،۳۷- ولت می باشد که بسیار بالاتر و در پتانسیل مثبت تری نسبت به مقادارهای مربوط به Fe-Co/MWNT (۰،۹۹- میلی آمپر بر سانتی متر مربع در ۰،۴-). این فعالیت بهتر کاتالیست Fe-Co/NG را می توان به وجود بار مثبتی نسبت داد که اتم نیتروژن بر روی اتم های کربن همسایه به دلیل خاصیت الکترونگاتیوی بیشتر القا می کند. این بار مثبت القایی به جذب بهتر و بیشتر مولکول های اکسیژن و فعال شدن واسطه ها برای انجام فرایند احیای اکسیژن می انجامد. احیای الکتروشیمیایی اکسیژن واکنشی است که از دو مسیر رخ می دهد یکی مسیر واکنش دو الکترونی است که واسطه آب اکسیژنه در آن تولید می شود و مسیر دیگر مسیر مستقیم چهار الکترونی است که به تولید آب می انجامد. برای رسیدن به بیشینه ظرفیت انرژی بسیار مورد نظر است که اکسیژن از طریق مسیر چهار الکترونی احیا شود. با وجود این که بیشتر واکنش هایی که روی الکترودهای کربنی رخ می دهد از مسیری با انتقال الکترون خیلی کمتر از چهار صورت می پذیرد گزارش هایی وجود دارد که ادعا می کنند واکنش ها با تعداد الکترون بیشتر می توانند روی کربن های محتوی نیتروژن رخ دهند [۳۲-۳۴] از سوی دیگر شکل مسطح صفحه های گرافنی در مقایسه با شکل لوله ای مانند نانولوله های کربنی توانایی جذب بهتری برای مولکول های اکسیژن فراهم می کند.

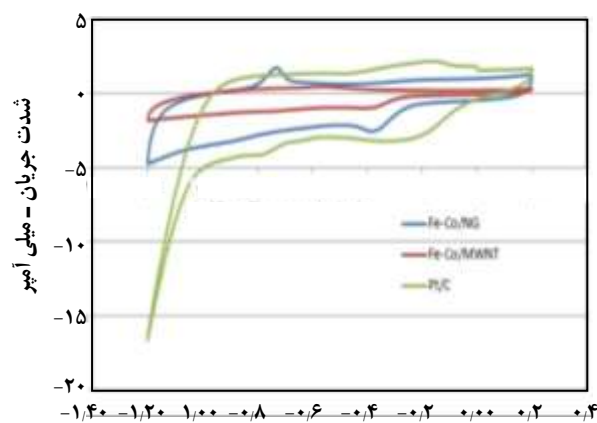
همچنین مقایسه فعالیت کاتالیست Fe-Co/NG با کاتالیست پلاتین تجاری در شکل ۷ نشان می دهد که عملکرد این کاتالیست



مقاومت حقیقی - اهم

شکل ۸ - دیاگرام نایکوییست برای نمونه های NG، Fe-Co/NG، Fe-Co/MWNT و Pt/C در 0.250 میلی ولت نسبت به الکترود اشباع کالومل.

سولوترومال دما پایین سنتز شد و سپس نانوذره‌های آهن و کبالت با استفاده از روش پلی یول اصلاح شده، هم بروی روی پایه گرافن نیتروژن دهی شده و هم بر روی نانولوله های کربنی ته نشین شدند. در این کار پژوهشی رویکردهای ساده‌ای برای مقایسه کاتالیست‌های ارزان قیمت برای واکنش احیای اکسیژن در محیط قلیایی انجام شد. نتیجه‌ی ارزیابی‌های الکتروشیمیایی در کار حاضر برتری گرافن نیتروژن دهی شده را بر نانولوله‌های کربنی به‌عنوان پایه کاتالیستی برای انجام واکنش احیای اکسیژن در محیط قلیایی اثبات کرد. شکل مسطح ورقه‌های گرافنی و وجود اجزای نیتروژن تاثیر مهمی در پیشرفت فعالیت کاتالیست داشتند. وجود اتم های نیتروژن از انواع پیریدینیک و کوآترنری موجب افزایش در فعالیت گرافن شد همچنین اتم های نیتروژن موجب جذب بهتر نانوذره‌های فلزی و در نتیجه پراکندگی بهتر آن‌ها روی پایه گرافنی شدند که خود نقش بسزایی در افزایش فعالیت کاتالیستی داشت. آزمایش اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی نیز وجود سینتیک انتقال بار سریع‌تر را برای نمونه Fe-Co/NG نسبت به Fe-Co/MWNT نشان داد. هرچند که فعالیت کاتالیست سنتز شده نسبت به پلاتین تجاری ضعیف تر بود اما با تغییر در میزان بارگذاری فلزهای واسطه و پیشرفت در ساختار گرافن می‌توان فعالیت کاتالیست را افزایش داد. این مطالعه نشان داد که کاتالیست Fe-Co/NG قادر به جایگزینی بجای کاتالیست پلاتین تجاری برای واکنش احیای اکسیژن در پیل‌های سوختی می‌باشد. این رویکرد می‌تواند راه‌های جدیدی را



پتانسیل ولت برحسب الکترود کالومل

شکل ۷ - مقایسه فعالیت کاتالیست‌های Fe-Co/NG و Fe-Co/MWCNT با کاتالیست پلاتین تجاری (سرعت روبش در ولتاژتری چرخه ای 100 میلی ولت بر ثانیه).

مقاومت در انتقال بار متناظر با قطر منحنی امپدانس شبه دایروی نایکوییست می‌باشد. دیاگرام نایکوییست برای نمونه‌های NG، Fe-Co/MWNT، Fe-Co/NG و Pt/C در 0.250 میلی ولت نسبت به الکترود اشباع کالومل انجام شد. شکل ۸ نشان می‌دهد که قطر منحنی امپدانس برای نمونه Fe-Co/NG کم‌تر از قطر منحنی نمونه NG در پتانسیل اعمال شده می‌باشد که بیانگر سینتیک سریع‌تر در جذب اکسیژن برای کاتالیست Fe-Co/NG می‌باشد همچنین این نتیجه‌ها نشان دهنده انتقال الکترونی سریع‌تر و در نتیجه عملکرد الکتروشیمیایی بهتر نمونه Fe-Co/NG نسبت به NG به تنهایی می‌باشد. مقایسه منحنی امپدانس Fe-Co/NG و Fe-Co/MWNT نشان می‌دهد که مقاومت انتقال بار برای کاتالیست بر پایه گرافن نیتروژن دهی شده کاهش یافته است چرا که منحنی متناظر آن نسبت به نمونه بر پایه نانولوله‌های کربنی کاهش یافته است که با نتیجه‌های به دست آمده از ولتاژتری چرخه ای نیز سازگار هستند. مقایسه منحنی های نایکوییست کاتالیست Fe-Co/NG نسبت به کاتالیست پلاتین تجاری نیز نشان می‌دهد که اگر چه واکنش های انتقال بار برای گرافن نیتروژن دهی شده پس از ته نشین سازی فلزها افزایش داشته اما سینتیک‌ها هنوز نسبت به پلاتین تجاری ضعیف هستند.

نتیجه گیری

در کار حاضر گرافن نیتروژن دهی شده با ساختار نانوجل مانند با اجزای نیتروژنی طراحی شده به طور مستقیم با استفاده از یک فرایند

SEM	میکروسکوپ الکترونی روبشی	برای سنتز آسان و بهینه کاتالیست‌های فعال و ارزان قیمت
TEM	میکروسکوپ الکترونی عبوری	برای واکنش احیای اکسیژن پیش روی پژوهشگران قرار دهد.
XPS	اسپکتروسکوپی فتو الکترونی اشعه ایکس	
EDX	طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس	
ICP	اسپکتروسکوپی جرمی پلاسمایی القایی	NG
CV	ولتامتری چرخه‌ای	Fe-Co/NG
		گرافن نیتروژن دهی شده
		کاتالیست آهن و کبالت بر روی پایه
		گرافن نیتروژن دهی شده
		نانولوله های کربنی چند دیواره
		MWNT
		کاتالیست آهن و کبالت روی پایه نانولوله‌های کربنی Fe-Co/MWNT

فهرست علائم

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۰/۱۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۲/۱۶

مراجع

- [1] Morozan A., Jousset B., Palacin S., [Low-Platinum and Platinum-Free Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction at Fuel Cell Cathodes](#), *Energy & Environmental Science*, **4**: 1238-54 (2011).
- [2] Zhang S., Shao Y., Yin G., Lin Y., [Recent Progress in Nanostructured Electrocatalysts for PEM Fuel Cells](#), *Journal of Materials Chemistry A*, **1**: 4631-41 (2013).
- [۳] کوشکی، ع؛ روشن ضمیر، س؛ [بهینه‌سازی لایه‌ی کاتالیست کاتدی در پیل‌های سوختی غشای تبادل پروتون](#)، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۴: ۲۱-۳۰ (۲۰۱۵).
- [4] Zhang M., Dai L., [Carbon Nanomaterials as Metal-Free Catalysts in Next Generation Fuel Cells](#), *Nano Energy*, **1**: 514-7 (2012).
- [5] Li H., Liu H., Jong Z., Qu W., Geng D., Sun X., Wang H., [Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes with High Activity for Oxygen Reduction in Alkaline Media](#), *Int J Hydrogen Energy*, **36**: 2258-65 (2011).
- [6] Zheng B., Wang J., Wang F-B., Xia X-H., [Synthesis of Nitrogen Doped Graphene with High Electrocatalytic Activity Toward Oxygen Reduction Reaction](#), *Electrochem Commun*, **28**:24-6 (2013).
- [7] Liu G., Li X., Lee J-W., Popov B.N., [A Review of the Development of Nitrogen-Modified Carbon-Based Catalysts for Oxygen Reduction at USC](#), *Catalysis Science & Technology*, **1**: 207-17 (2011).
- [8] Huang C., Li C., Shi G., [Graphene Based Catalysts](#), *Energy & Environmental Science*, **5**: 8848-68 (2012).
- [9] Mo Z., Liao S., Zheng Y., Fu Z., [Preparation of Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays and Their Catalysis Towards Cathodic Oxygen Reduction in Acidic and Alkaline Media](#), *Carbon*, **50**: 2620-7 (2012).

- [10] Shanmugam S., Osaka T., [Efficient Electrocatalytic Oxygen Reduction over Metal Free-Nitrogen Doped Carbon Nanocapsules](#), *Chem Commun*, **47**: 4463-5 (2011).
- [11] Shen W., Fan W., [Nitrogen-Containing Porous Carbons: Synthesis and Application](#), *Journal of Materials Chemistry A*, **1**: 999-1013 (2013).
- [12] Imran Jafri R., Rajalakshmi N., Ramaprabhu S., [Nitrogen Doped Graphene Nanoplatelets as Catalyst Support for Oxygen Reduction Reaction in Proton Exchange Membrane Fuel Cell](#), *J Mater Chem.*, **20**: 7114-7 (2010).
- [13] He C., Li Z., Cai M., Cai Mei, Wang J-Q., Tian Z.l., Zhang X., Kang Shen P., [A Strategy for Mass Production of Self-Assembled Nitrogen-Doped Graphene as Catalytic Materials](#), *Journal of Materials Chemistry A*, **1**: 1401-6 (2013).
- [14] Geng D., Chen Y., Chen Y., Li Y., Li R., Sun X., Ye S., Knights Sh., [High Oxygen-Reduction Activity and Durability of Nitrogen-Doped Graphene](#), *Energy & Environmental Science*, **4**:760-4 (2011).
- [15] Xiong B., Zhou Y., Zhao Y., Wang J., Chen X., O'Hayre R., Shao z., [The use of Nitrogen-Doped Graphene Supporting Pt Nanoparticles as a Catalyst for Methanol Electrocatalytic Oxidation](#), *Carbon*, **52**: 181-92 (2013).
- [۱۶] تارقلی ا، موسوی خوشدل س م، رحمانی فر م. تأثیر نقص های ساختاری در گرافن عامل دار شده با گروه عاملی COOH- در کارایی ابرخازن پایه گرافنی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۵: ۳۳-۴۲ (۲۰۱۶).
- [۱۷] قاسمی ا، اسلامی ب، احسانی نمین پ، عزیزی ح، کرابی م. بررسی جذب یون کادمیم ازمحلول آبی با استفاده از نانوکامپوزیت بر پایه کیتوسان / نانو صفحات گرافن اصلاح شده با تری اتیل آمین، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (مقاله آماده انتشار).
- [18] Naseri A., Barati R., Rasoulzadeh F., Bahram M., [Studies on Adsorption of Some Organic Dyes from Aqueous Solution onto Graphene Nanosheets](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **34**:51-60 (2015).
- [19] Wu J., Zhang D., Wang Y., Hou B., [Electrocatalytic Activity of Nitrogen-Doped Graphene Synthesized via a One-Pot Hydrothermal Process Towards Oxygen Reduction Reaction](#), *J Power Sources*, **227**:185-90 (2013).
- [20] Wang H., Maiyalagan T., Wang X., [Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications](#), *ACS Catalysis*, **2**:781-94 (2012).
- [21] Wu G., Nelson M., Ma S., Meng H., Cui G., Shen P.K., [Synthesis of Nitrogen-Doped Onion-Like Carbon and Its Use in Carbon-Based CoFe Binary Non-Precious-Metal Catalysts for Oxygen-Reduction](#), *Carbon*, **49**:3972-82 (2011).
- [22] Fu X., Liu Y., Cao X., Jin J., Liu Q., Zhang J., [FeCo-Nx Embedded Graphene as High Performance Catalysts for Oxygen Reduction Reaction](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **130-131**:143-51 (2013).

- [23] Li X., Popov B.N., Kawahara T., Yanagi H., [Non-Precious Metal Catalysts Synthesized from Precursors of Carbon, Nitrogen, and Transition Metal for Oxygen Reduction in Alkaline Fuel Cells](#), *J Power Sources*, **196**:1717-22 (2011).
- [24] Jiang S., Zhu C., Dong S., [Cobalt and Nitrogen-Cofunctionalized Graphene as a Durable Non-Precious Metal Catalyst with Enhanced ORR Activity](#), *Journal of Materials Chemistry A*, **1**: 3593-9 (2013).
- [۲۵] نعمتی م، حسینی س م، مدائنی س س، کرانیان پ، جدی ف. بررسی اثر سولفوناسیون پلیمر پایه بر ویژگی‌های الکتروشیمیایی غشاهای نانوکامپوزیتی تبادل کاتیونی ناهمگن. نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران. ۲۰۱۶؛ ۹۹:۳۵-۱۱۰.
- [26] Lim S.H., Li Z., Poh C.K., Lai L., Lin J., [Highly Active Non-Precious Metal Catalyst Based on Poly\(vinylpyrrolidone\)-Wrapped Carbon Nanotubes Complexed with Iron-Cobalt Metal Ions for Oxygen Reduction Reaction](#), *J Power Sources*, **214**:15-20 (2012).
- [27] Kong A., Kong Y., Zhu X., Han Z., Shan Y., [Ordered Mesoporous Fe \(or Co\)-N-Graphitic Carbons as Excellent Non-Precious-Metal Electrocatalysts for Oxygen Reduction](#), *Carbon*, **78**:49-59 (2014)..
- [28] Yu S., Lou Q., Han K., Wang Z., Zhu H., [Synthesis and Electrocatalytic Performance of MWCNT-Supported Ag@Pt Core-Shell Nanoparticles for ORR](#), *Int J Hydrogen Energy*, **37**:13365-70 (2012)..
- [29] Sekol R.C., Li X., Cohen P., Doubek G., Carmo M., Taylor A.D., [Silver Palladium Core-Shell Electrocatalyst Supported on MWNTs for ORR in Alkaline Media](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **138-139**: 285-293 (2013).
- [30] Chen Y., Xu J., Liu X., Tang Y., Lu T., [Electrostatic Self-Assembly of Platinum Nanochains on Carbon Nanotubes: A Highly Active Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **140-141**:552-8 (2013).
- [31] Lee K.R., Lee K.U., Lee J.W., Ahn B.T., Woo S.I., [Electrochemical Oxygen Reduction on Nitrogen Doped Graphene Sheets in Acid Media](#), *Electrochem Commun*, **12**:1052-5 (2010).
- [32] Jukk K., Kongi N., Matisen L., Kallio T., Kontturi K., Tammeveski K., [Electroreduction of Oxygen on Palladium Nanoparticles Supported on Nitrogen-Doped Graphene Nanosheets](#), *Electrochim Acta*, **137**:206-12 (2014).
- [33] Yan J., Meng H., Xie F., Yuan X., Yu W., Lin W., Ouyang W., Yuan D., [Metal Free Nitrogen Doped Hollow Mesoporous Graphene-Analogous Spheres as Effective Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction](#), *J Power Sources*, **245**:772-8 (2014).
- [34] Cong H-P., Wang P., Gong M., Yu S-H., [Facile Synthesis of Mesoporous Nitrogen-Doped Graphene: An Efficient Methanol-Tolerant Cathodic Catalyst for Oxygen Reduction Reaction](#), *Nano Energy*, **3**:55-63 (2014).