

# سنتز نانوذرات نقره بر پایه گرافن اکسید احیا شده به روش سبز به عنوان الکتروکاتالیست کاتد پیل‌های سوختی

کریم کاکائی\*، گلناز قدیمی

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۷/۲۸

تاریخ تصحیح: ۹۷/۰۷/۱۶

تاریخ دریافت: ۹۶/۱۱/۲۹

## چکیده

در کار حاضر با استفاده از احیا کننده سازگار با محیط زیست کاتالیست‌های  $NRGO$  و  $Ag/NRGO$  سنتز شدند. گرافن اکساید به عنوان بستر توسط روش الکتروشیمیایی تهیه شده سپس با استفاده از اوره به عنوان منبع نیتروژن و تحت دمای  $160^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد به گرافن نیتروژن دار شده تبدیل شد و به عنوان بستر نقره مورد استفاده قرار گرفت. وجود نیتروژن در ساختار گرافن باعث پراکندگی بهتر فلز نقره بر روی گرافن شده و از تجمع آن‌ها جلوگیری می‌کند. برای بررسی رفتار کاتالیستی الکتروکاتالیست‌ها از تست ولتامتری روبشی خطی در محیط قلیایی برای واکنش احیای اکسیژن استفاده شد.  $Ag/NRGO$  رفتار کاتالیستی بهتری نسبت به  $NRGO$  که به عنوان بستر استفاده شده نشان داد. همچنین رفتار سینتیکی بهتری نیز نسبت به  $NRGO$  نشان داد.

**کلمات کلیدی:** گرافن اکساید، گرافن نیتروژن داپ، واکنش احیای اکسیژن، سازگار با محیط زیست، نانو ذرات نقره.

## ۱- مقدمه

واکنش احیای اکسیژن کاتدی<sup>۱</sup> (ORR) یک منطقه فعال برای تحقیق، به دلیل نقش حیاتی آن در تبدیل انرژی الکتروشیمیایی در پیل‌های سوختی<sup>۲</sup> (FCs) است. یکی از جذاب‌ترین چالش‌ها در این زمینه توسعه الکتروکاتالیست‌های کارآمد برای ORR برای استفاده در پیل سوختی می‌باشد. اکثر مطالعات بر روی الکتروکاتالیست‌های فلزی مبتنی بر پلاتین و پایه پلاتین بوده است، زیرا موثرترین الکتروکاتالیست‌ها برای احیای اکسیژن در کاتدهای پیل‌های سوختی تجاری هستند [۱، ۲]. الکتروکاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین با مشکلاتی از جمله وابستگی به زمان، مسمومیت با کربن مونوکسید، سینتیک کند انتقال الکترون، قیمت بالا، منابع محدود و پایداری ضعیف مواجه هستند [۳]. از طرفی کاتالیست‌های بدون فلز به دلیل افزایش فعالیت کاتالیزوری آن‌ها در ORR، پایداری طولانی مدت و مقاومت بالا در برابر مسمومیت توسط مواد حدواسط، توجه زیادی را به خود جلب

<sup>1</sup> Oxygen Reduction Reaction

<sup>2</sup> Fuel Cells

کرده‌اند. هرچند سهم احتمالی ناخالصی‌های فلزی در کاتالیزورهای واکنش‌های ORR به طور کامل نمی‌تواند متوقف شود [۵،۴]. استفاده از کاتالیست‌هایی مانند پلاتین به دلایلی که بالا ذکر شد، مقرون به صرفه نیست. به همین دلیل از بسترهای مختلف با عنوان پایه‌های کاتالیستی و حامل فلزات استفاده می‌شود. از جمله می‌توان به پایه‌هایی مانند کربن بلک<sup>۱</sup>، ولکان<sup>۲</sup> و مواد کربنی نانوساختار ( فیبر، تیوپ، سیم و ...) و ... اشاره کرد. استفاده از این پایه‌ها به عنوان بستر فلزات یا اکسید فلزات نه تنها خواص کاتالیتیکی را بهبود می‌بخشد بلکه موجب تعدیل هزینه‌ها می‌گردد.

گرافن، یکی از آلوتروپ‌های کربن عنصری و یک تک لایه متشکل از اتم‌های کربن با هیبریداسیون  $sp^2$  با ساختار مشابه لانه زنبوری است. این تک لایه دارای هدایت الکتریکی، تحرک الکترونی بالا در دمای اتاق و مساحت سطح ویژه تئوری به ابعاد  $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  است که دو برابر بیشتر از کربن نانوتیوب‌های تک دیواره و بسیار بیشتر از کربن بلک و کربن فعال است. این ویژگی‌های ساختاری بالقوه، باعث می‌شود گرافن به عنوان یک بستر دو بعدی برای بارگیری کاتالیزور مورد استفاده قرار گیرد. یکی از دلایل استقبال گسترده از مواد پایه گرافنی، پایین بودن هزینه نسبی آنها در مقایسه با سایر مواد قابل استفاده در تهیه کاتالیست‌ها است [۶-۸]. استراتژی‌های مختلفی به منظور افزایش خواص کاتالیتیکی گرافن از طریق عامل‌دار کردن شیمیایی و اتصال شیمیایی آن با اتم‌های خارجی یا گروه‌های عاملی توسعه یافته است. اتصال با ناخالصی‌ها یا اتصال دهنده‌هایی مانند برم [۹]، نیتروژن [۱۰]، فسفر [۱۱]، سولفور [۱۲]، هالوژن‌ها [۱۳] و ... یک استراتژی مهم برای رسیدن به این هدف است [۱۴]. از میان ناخالصی‌های فراوان موجود، نیتروژن به عنوان یک عنصر عالی برای اتصال به مواد شیمیایی کربن‌دار به شمار می‌آید، نیتروژن دارای یک الکترون بیشتر نسبت به کربن بوده و باعث ایجاد پیوند قوی با اتم‌های کربن می‌شود. با دوپه کردن نیتروژن بر روی گرافن، اتم‌ها از طریق باز شدن باند از نوع p-type به نوع n-type تبدیل می‌شوند. اتم‌های نیتروژن نسبت به کربن الکترونگاتیوی بیشتری دارند که باعث تسهیل شار الکترون از سمت کربن به نیتروژن شده و پیوند بین کربن‌ها را سست می‌کند. دانسیته اسپینی و توزیع بار اتم‌های کربن تحت تأثیر نیتروژن‌های همسایه قرار می‌گیرند. در نتیجه باعث ایجاد منطقه فعال روی سطح گرافن می‌شود. این نوع از منطقه فعال می‌تواند در واکنش‌های کاتالیزوری مختلف و یا محکم شدن نانوذرات فلزی در ساختار بستر مورد استفاده در واکنش کاتالیزوری به طور مستقیم شرکت کند [۱۵-۱۷].

مطالعات متعدد نشان داده‌اند که کاتالیست Ag و کامپوزیت‌های حاوی Ag، در واکنش ORR فعال هستند. نقره از نظر اقتصادی مقرون به صرفه بوده و جزو عناصر فراوان در زمین در مقایسه با پلاتین است. نقره واکنش احیای اکسیژن را از طریق واکنش چهار الکترونی با مسمومیت پراکسیدی کم پیش می‌برد [۱۸].

<sup>1</sup> Carbon Black

<sup>2</sup> Vulcan

لیم و همکارانش کاتالیزور  $Ag / RGO^1$  را از طریق یک روش شیمیایی بدون سورفاکتانت سنتز کردند و برای فعالیت ORR در محیط قلیایی مورد ارزیابی قرار دادند. نانوذرات کوچک نقره، بسیار متمرکز و یکنواخت پراکنده شده و منطقه بزرگی از سایت‌های فعال برای واکنش کاتالیزوری ارائه دادند [۱۹].

تیم تحقیقاتی ژو با استفاده از محلول  $NH_3^2$ ،  $NRGO^3$  را تهیه کردند و  $Ag / NRGO$  عملکرد عالی برای ORR نشان می‌دهد که دارای پتانسیل شروع بسیار بهتر و دانسیته جریان بهتر از  $Ag / RGO$  بدون نیتروژن است [۲۰].

یو و همکارانش از نانوسیم‌های نقره بر روی صفحات گرافن نیتروژن دار شده به منظور افزایش سطح گرافن نیتروژن دار شده و تسهیل نفوذ انتشار  $O_2$  و انتقال  $OH^-$  با ایجاد کانال‌های متخلخل در صفحات گرافن جاسازی شده استفاده کردند. مطالعاتشان نشان داد که نانوذرات نقره با استفاده از نانوذرات نیتروژن قرار گرفته بر روی گرافن در واکنش احیای اکسیژن نسبت به نانوسیم‌های نقره و نسبت به نانوذرات نیتروژن قرار گرفته در ساختار گرافن خواص الکتروشیمیایی بهتری دارند [۲۱].

به دلیل قیمت بالای فلزات واسطه مانند پلاتین و کاهش هزینه‌های پیل‌های سوختی تجاری گروه تحقیقاتی سو از نقره استفاده کردند. با استفاده از روش ساده حرارتی و استفاده از نمک فلزات و گرافن اکساید و ملامین سنتز  $Ag / NRGO^4$  را انجام دادند. نتایج تست‌های شناسایی نشان داد که  $NRGO$  بستر مناسب‌تری نسبت به  $RGO$  برای پراکندگی بهتر نقره است و تست‌های الکتروشیمیایی نیز نشان دادند که  $Ag / NRGO$  به دلیل پتانسیل شروع  $-0.15$  ولت، کاندیدای خوبی برای واکنش احیای اکسیژن در محیط قلیایی است و از مسیر چهار الکترونی پیشرفت می‌کند [۲۲].

در این کار پژوهشی در ابتدا گرافن اکساید به روش الکتروشیمیایی درون مایع یونی تهیه شد. برای تهیه گرافن اکساید احیا شده نیز از چای سبز استفاده شد. چای سبز به دلیل عدم آلودگی محیط زیست، غیر سمی بودن آن و سازگاری با محیط زیست به عنوان احیا کننده، برای تبدیل گرافن اکساید به گرافن اکساید احیا شده برای نشانیدن نیتروژن برای نشانیدن نیتروژن در ساختار گرافن مورد استفاده قرار گرفت. در واقع با استفاده از احیا کننده گیاهی و اوره تحت گاز نیتروژن در دمای  $160$  درجه سانتی گراد گرافن اکساید نیتروژن دار تهیه شد. با استفاده از محلول نقره نیترات در  $pH \sim 10$  با سیستم رفلکس و تحت گاز نیتروژن کاتالیزور  $Ag / NRGO$  سنتز شد. با استفاده از تست‌های شناسایی پراش پرتو ایکس و مادون قرمز ساختار کاتالیست‌ها و عناصر سازنده آن‌ها مورد بررسی و شناسایی قرار گرفت. برای بررسی رفتار بستر کاتالیست ( $NRGO$ ) و تاثیر حضور نقره در بهبود رفتار کاتالیست ( $Ag / NRGO$ ) از تست ولتامتری روبشی خطی بر روی دو الکتروود  $NRGO$  و  $Ag / NRGO$  در سرعت‌های چرخشی مختلف با الکتروود دیسک چرخشی استفاده شد. نتایج حاصل از تست نشان داد که پتانسیل شروع احیای

<sup>1</sup> Silver / Reduced Graphene Oxide

<sup>2</sup> Ammonia

<sup>3</sup> Nitrogen doped Graphene

<sup>4</sup> Silver / Nitrogen doped Graphene

اکسیژن برای  $Ag / NRGO$  نسبت به  $NRGO$  دارای مقادیر مثبت تری است که نشان دهنده سینتیک بهتر واکنش احیای اکسیژن در حضور نقره است. همچنین نتایج حاصل از تست الکتروود چرخان و نمودار لویج نشان داد تعداد الکترون‌های مبادله شده  $Ag / NRGO$  در ولتاژهای مختلف پایداری بیشتری نسبت به  $NRGO$  دارد. دانستن تعداد الکترون‌ها کمک بسیاری در یافتن مکانیسم واکنش ORR بر روی الکتروکاتالیست‌های مورد نظر می‌کند و هر دو کاتالیست از مکانیسم چهار الکترونی پیروی می‌کنند.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

مواد مورد استفاده در کار حاضر شامل میله گرافیتی، اوره، پتاسیم هیدروکسید و نیترات نقره محصول شرکت مرک المان است. سایر مواد هم شامل چای سبز پلی فنول است.

#### ۲-۱-۱- روش تهیه گرافن اکساید

برای آماده سازی گرافن اکساید از روش الکتروشیمیایی با استفاده از دو میله گرافیتی و یک الکتروود مرجع  $Ag / AgCl$  با ولتاژ ۵-۱۰ ولت در مدت ۲۰ دقیقه در مایع یونی مناسب استفاده شد [۲۳]. (آب مورد استفاده، آب مقطر است)

#### ۲-۱-۲- روش تهیه چای پلی فنول (Polyphenol)

برای تهیه محلول چای، ۲ گرم پودر چای سبز در ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه اضافه کرده و در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۰ دقیقه تحت حرارت قرار گرفت. سپس از طریق غشای سلولزی ۰/۴۴ میکرومتر عبور داده شد. ۵۰ میلی گرم گرافن اکساید به محلول چای اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه سانتریفیوژ شد، سپس کلئوئید در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد در حضور نیتروژن یکنواخت گردید. پس از آن، پلی فنول گرافن توسط فیلتر جمع آوری و با آب دیونیزه پنج بار، بمنظور تخلیه پلی فنول اضافی (TP)، شستشو داده شد [۲۴].

#### ۲-۱-۳- روش تهیه گرافن اکساید نیتروژن دار شده

برای تهیه گرافن اکساید نیتروژن دار شده، ۱/۲ گرم اوره به ۳۰ میلی لیتر از محلول گرافن اکساید تهیه شده در چای پلی فنول افزوده شد و به مدت ۳۰ دقیقه به شدت تحت هم‌زن مغناطیسی هم زده شد، مخلوط حاصل در یک اتوکلاو تفلونی ۵۰ میلی لیتر قرار گرفت و به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. پس از آن، رسوبات از طریق سانتریفیوژ جدا شدند و چندین بار با الکل و آب مقطر شستشو داده شدند. محصولات نهایی در فضای خلا در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت یک شب خشک شدند [۲۵].

## ۲-۱-۴- روش سنتز نقره گرافن اکساید نیتروژن دار شده (Ag / NRGO)

برای نشان دادن نقره بر روی بستر گرافن نیتروژن دار شده، ۳۵ میلی لیتر از گرافن اکساید نیتروژن دار تهیه شده در چای سبز را به مدت ۲ ساعت تحت امواج اولتراسونیک قرار دادیم. سپس ۱ میلی لیتر محلول نقره نیترات<sup>۱</sup> (AgNO<sub>3</sub>) با غلظت ۵ میلی گرم بر میلی لیتر به آن اضافه شد و دوباره به مدت ۲ ساعت در حمام اولتراسونیک قرار گرفت. برای تنظیم pH به کمک محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار، pH آن به عدد ۱۰ رسانده شد. در نهایت محلول به یک بالون ته گرد سه دهانه جهت قرارگیری در سیستم رفلکس منتقل و تحت گاز نیتروژن در دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد به مدت ۸ ساعت به همراه هم زده شدن توسط همزن مغناطیسی سنتز انجام گرفت. محلول حاصل با دور ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. رسوب بدست آمده سه بار با آب مقطر شستشو و در آن با دمای ۴۰ درجه خشک گردید [۲۳].

## ۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

آون محصول شرکت Memmert آلمان و دستگاه هیتر-استایرر نیز محصول شرکت IKA آلمان است. الکترودهای مورد استفاده در این کار شامل الکتروده مرجع<sup>۲</sup> Ag/AgCl، الکتروده صفحه‌ای پلاتین به عنوان الکتروده کمکی و الکتروده گلسی کربن با مساحت سطح ۶/۲۱ میلی‌متر مربع به عنوان الکتروده کار می‌باشد. تمامی تست‌های الکتروشیمیایی توسط دستگاه vsp300 (ساخت شرکت Biologic فرانسه) انجام شده است.

## ۲-۳- روش های آزمایشگاهی

برای آماده سازی هر دو الکتروده، ۵ mg از هر کاتالیست درون ۱/۹ میلی لیتر محلول که شامل ایزوپروپیل الکل و آب با نسبت ۱ به ۱ و ۰/۱ میلی لیتر نفیون (۵٪ شرکت دوپانت) به مدت ۳۰ دقیقه تحت اولتراسونیک قرار گرفت.

## ۳- نتایج و بحث

برای شناسایی عناصر موجود و بررسی رفتار الکتروکاتالیستی نمونه های سنتز شده از آنالیز<sup>۳</sup> XRD و<sup>۴</sup> FT-IR برای مطالعه واکنش احیای اکسیژن در محیط بازی تست الکتروشیمیایی ولتامتری روبش خطی در حضور گاز اکسیژن انجام گرفت.

## ۳-۱- تست شناسایی پراش پرتو ایکس (XRD)

از تکنیک XRD جهت تعیین نوع فازها و ساختار بلورین کاتالیست‌ها استفاده شد. پدیده پرتو ایکس توسط مجموعه اتم ها پدید می‌آید. به این صورت که از برخورد پرتو ایکس به الکترون های ماده، آنها را به نوسان وادار کرده و این الکترون ها نیز باعث تابش پرتو ایکس در فضای اطراف خود با همان بسامد پرتو ابتدایی خواهند شد. الگوی پرتوی ایکس هر ترکیب، منحصر بفرد

<sup>1</sup> Silver (I) Nitrate

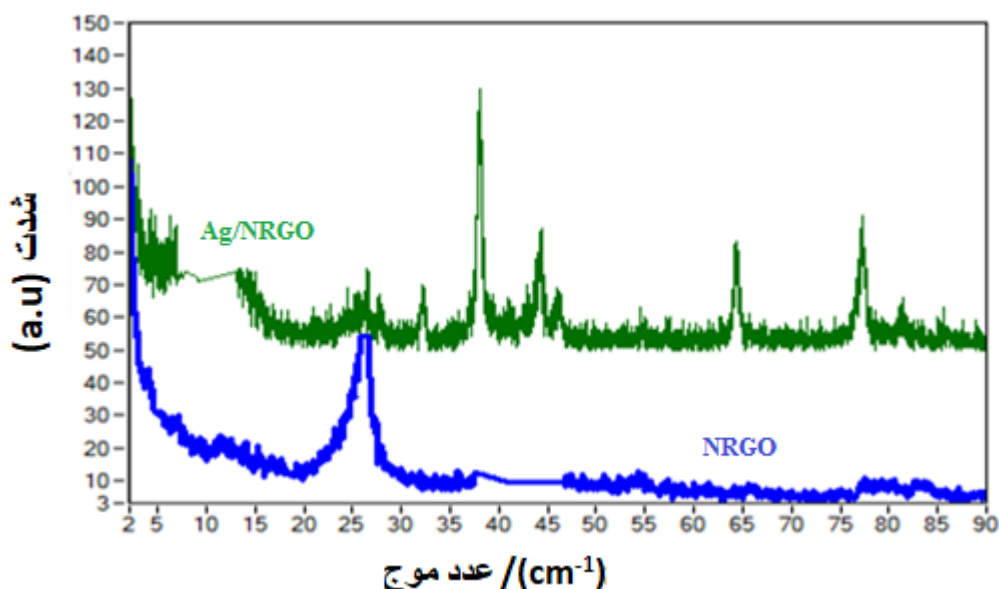
<sup>2</sup> Silver / Silver Chloride

<sup>3</sup> X-Rays Diffraction

<sup>4</sup> Infrared radiation

است. با استفاده از الگوهای بدست آمده و معادلات موجود از این تکنیک برای شناسایی مواد، تعیین اندازه ذرات، تعیین ثابت شبکه و در برخی موارد آنالیزهای کمی استفاده می‌شود.

این الگو برای زوایای پراش  $2\theta$  از  $2^\circ$  تا  $90^\circ$  برای NRGO و Ag / RGO در شکل ۱ نشان داده شده است. پیک موجود در ناحیه  $2\theta$  در هر دو کاتالیست مربوط به صفحات کربنی نیتروژن داپ شده (۰۰۲) است. پیک‌های موجود در  $38/1$ ،  $44/4$ ،  $64/5$  و  $77/4$  درجه در الکتروود Ag / NRGO مربوط به وجوه کریستالی نقره در (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) است [۲۶]. میانگین اندازه کریستالیتی نانوذرات Ag بر روی NRGO مربوط به پیک (۱۱۱) ۱۲ نانومتر است.



شکل ۱- نمودار XRD مربوط به NRGO و Ag / NRGO

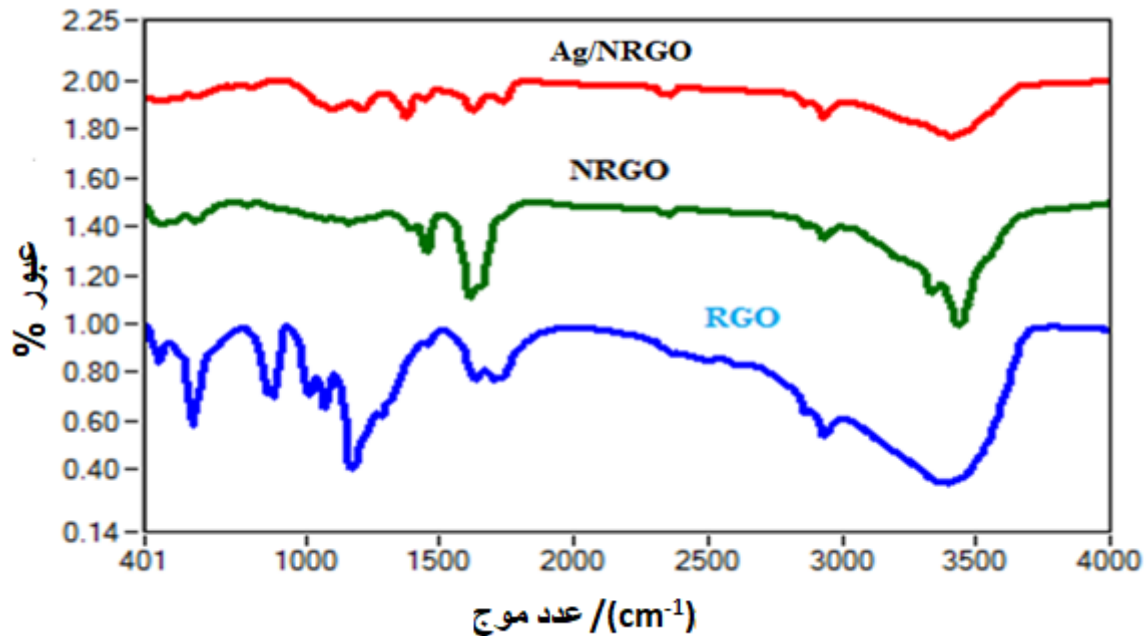
### ۳-۲- تست مادون قرمز (FT-IR)

طیف سنجی مادون قرمز بر اساس جذب تابش و بررسی جهش‌های ارتعاشی مولکول‌ها و یون‌های چند اتمی صورت می‌گیرد. برهمکنش تابش مادون قرمز با یک نمونه باعث تغییر انرژی ارتعاشی پیوند در مولکول‌های آن می‌شود و روش مناسبی برای شناسایی گروه‌های عاملی و ساختار مولکولی است.

نمودار FT-IR مربوط به NRGO و Ag / NRGO در شکل ۲ نشان داده شده است. ارتعاشات موجود در ساختار RGO در حوالی  $1700\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند  $C=C$  موجود در ساختار حلقوی گرافن است. دو شاخه موجود در حوالی  $1740$  مربوط به پیوند  $C=O$  است. پیک موجود در  $2830\text{ cm}^{-1}$  نیز مربوط به پیوند  $C-H$  کششی و  $810$  نیز مربوط به  $C-H$  است. در اثر واکنش اوره با گرافن و تشکیل گرافن نیتروژن داپ شده شدت بعضی از پیک‌ها بیشتر شده و تعدادی از آن‌ها محو می‌شوند. پیک موجود در  $1400$  مربوط به دو باند کششی-ارتعاشی  $C-N$  است و پیک  $1610$  مربوط به  $N-H$  کششی است.

پس از نشستن Ag بر روی بستر NRGO پیک‌های مربوط به O-H در ۲۸۳۰ و N-H در ۱۶۱۰ کاهش پیدا می‌کند که نشان دهنده تبدیل  $Ag^2+$  به Ag و نشستن آن بر روی سطح NRGO است.

پیک‌های موجود در ۳۴۴۳ مربوط به رطوبت جذب شده توسط نمونه یا پودر KBr است [۲۷، ۲۸].

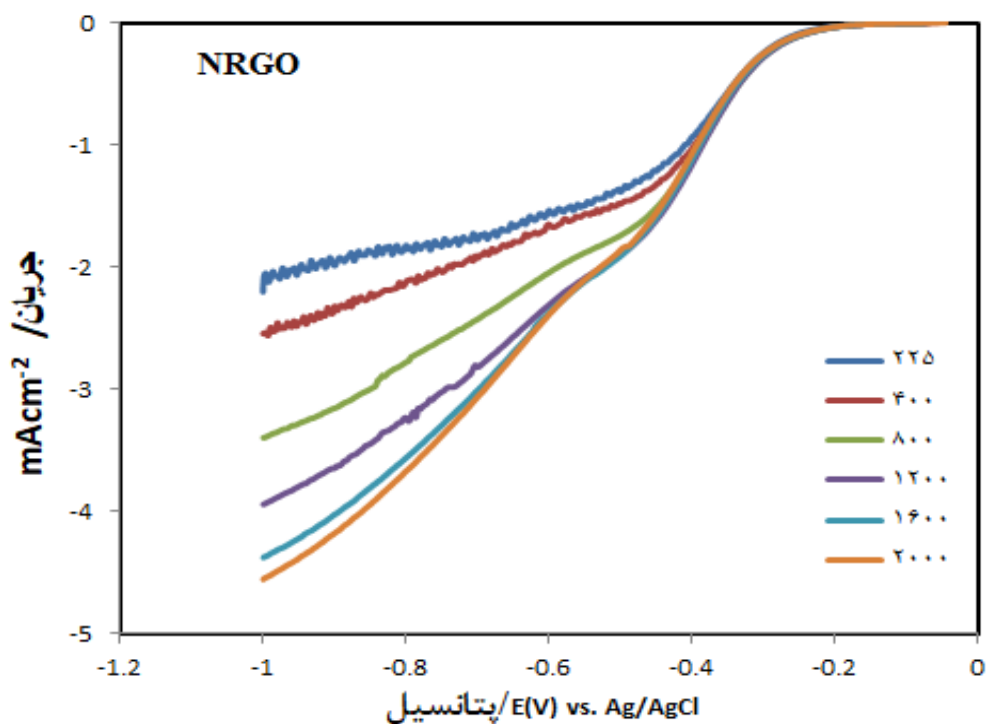


شکل ۲- نمودار FT-IR مربوط به NRGO و Ag / NRGO

تست ولتامتری روبشی خطی یکی از تست‌های شناسایی رفتار الکتروکاتالیست‌ها در محلول است. بررسی مکانیسم واکنش احیای اکسیژن و همچنین سینتیک آن نیاز به کنترل نفوذ واکنشگرها در نزدیکی سطح الکتروود و اثر آن بر سینتیک انتقال الکترون دارد. استفاده از الکتروود صفحه چرخان، روش مناسبی است که بطور گسترده بخصوص در زمینه‌ی ORR کاربرد دارد. ضخامت لایه انتشار پس از شروع واکنش با گذشت زمان افزایش یافته و موجب دانسیته جریان ناپایدار می‌شود. هم زدن محلول یا چرخاندن الکتروود موجب کم شدن و ثبات این لایه می‌شود [۲۸].

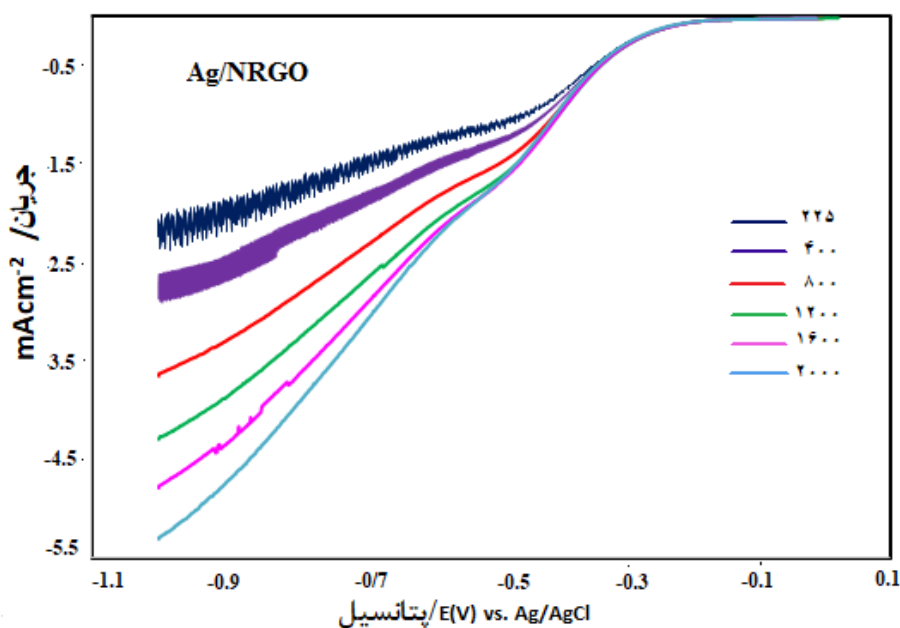
تست LSV بر روی دو الکتروود NRGO، Ag / NRGO در سرعت‌های چرخشی مختلف برای از بین بردن پلاریزاسیون غلظتی در حضور گاز اکسیژن در محیط ۰/۱ مولار پتاسیم هیدروکسید با سرعت اسکن  $5 \text{ mVs}^{-1}$  انجام شد (شکل ۳ و ۴).

نتایج حاصل از تست نشان داد که پتانسیل شروع احیای اکسیژن برای Ag / NRGO نسبت به NRGO دارای مقادیر مثبت‌تری است که نشان‌دهنده سینتیک بهتر واکنش احیای اکسیژن در حضور نقره است.



شکل ۳- تست ولتامتری روبشی خطی مربوط به NRGO در محیط ۰/۱ مولار پتاسیم هیدروکسید در حضور گاز اکسیژن

پتانسیل شروع احیای اکسیژن برای کاتالیست NRGO از ۰/۳۶- شروع می‌شود در حالی که پتانسیل شروع احیای اکسیژن برای Ag / NRGO در حدود ۰/۳- ولت است. این مقدار پتانسیل نشان می‌دهد که Ag / NRGO دارای سینتیک واکنش بهتری است که به خاطر وجود فلز نقره در ساختار گرافن است.



شکل ۴- تست ولتامتری روبشی خطی مربوط به Ag / NRGO در محیط ۰/۱ مولار پتاسیم هیدروکسید در حضور گاز اکسیژن



از الکترو دایسک چرخشی (RDE) با سرعت چرخش متفاوت در محلول KOH اشباع با اکسیژن برای محاسبه الکترون منتقل شده در طی واکنش احیای اکسیژن استفاده می شود. تعداد الکترون های منتقل شده به ازای هر مولکول O<sub>2</sub> با استفاده از معادله کوشی-لویچ تعیین شد.

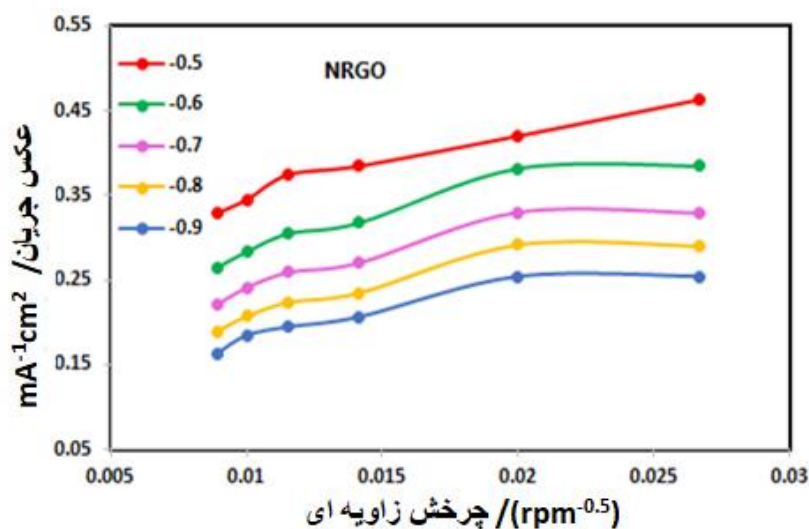
$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_L} + \frac{1}{J_K} = \frac{1}{B\omega^{1/2}} + \frac{1}{J_K} \quad (1)$$

$$B = 0.62nFC_{O_2}D^{2/3}v^{-1/6} \quad (2)$$

در این رابطه پارامترهای  $J_L$  و  $J_K$  به ترتیب دانسیته جریان های اندازه گیری شده، انتشار حد و سینتیکی می باشند.  $\omega$  سرعت چرخش که برابر با  $2\pi N$  است.  $N$  سرعت چرخش خطی) و  $B$  عکس شیب نمودار لویچ می باشد. در معادله (۲) نیز  $F$  ثابت فارادی،  $C_{O_2}$  غلظت اکسیژن در محلول،  $D$  ضریب نفوذ اکسیژن در محلول و  $v$  ویسکوزیته سینماتیکی می باشند. مقادیر مربوط به پارامتر های این رابطه برای الکترو لیت پتاسیم هیدروکسید ۰/۱ مولار از منابع استخراج شده با رسم نمودار  $J^{-1}$  بر حسب  $\omega^{-1}$  و یافتن شیب نمودار  $B^{-1}$  بدست می آید و تعداد الکترون های مبادله شده از معادله (۲) قابل محاسبه است. همچنین عرض از مبدا این نمودار نیز عکس دانسیته جریان سینتیکی می باشد (شکل های ۵ و ۶) [۲۹].

$$[v = 0.01 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}, D_{O_2} = 1.73 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}, C_{O_2} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ molcm}^{-3}, F = 96485 \text{ Cmol}^{-1}]$$

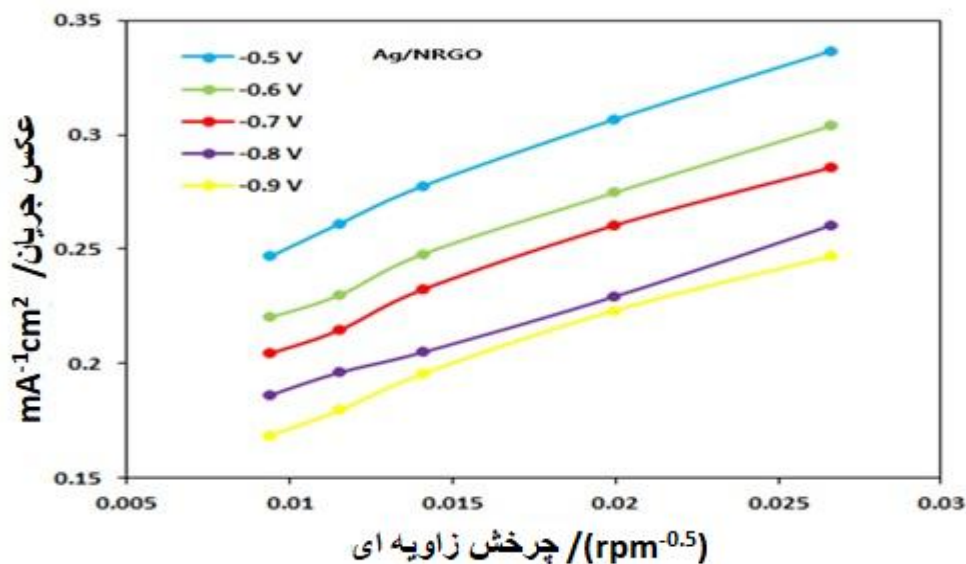
پلاریزاسیون غلظتی در محدوده ولتاژ ۰/۵- تا ۰/۹- اتفاق می افتد. شکل ۵ و ۶ نشان می دهد که تست RDE برای رفع پلاریزاسیون غلظتی عملکرد خوبی داشته و افزایش دانسیته جریان با افزایش سرعت چرخش، تاییدی بر این گفته است. تعداد الکترون های انتقال یافته در ولتاژهای بالاتر به علت حذف پلاریزاسیون غلظتی بیشتر می شود.



شکل ۵- نمودار لویچ مربوط به ولتاژهای ۰/۵- تا ۰/۹- ولت برای کاتالیست NRGO

<sup>1</sup> Rotating Disk Electrode

شکل‌های ۵ و ۶، مربوط به پتانسیل‌های  $-0.5$  تا  $-0.9$  می باشد، این شکل‌ها از شکل‌های ۳ و ۴ استخراج شده است که با استفاده از شیب آنها می توان تعداد الکترون‌های مبادله شده را محاسبه کرد.



شکل ۶- نمودار لویج مربوط به ولتاژهای  $-0.5$  تا  $-0.9$  ولت برای کاتالیست Ag / NRGO

آنچه در روند پیشرفت سینتیکی واکنش بر روی الکتروکاتالیست‌ها مشاهده می‌شود، افزایش پتانسیل موجب بالا رفتن سرعت واکنش شده است که این افزایش در مورد Ag / NRGO بیشتر مشاهده می‌شود.

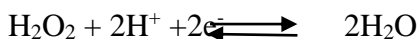
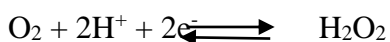
تعداد الکترون مبادله شده برای NRGO  $\sim 3.2-3.4$  و برای Ag / NRGO  $\sim 4-4.85$  الکترون است.

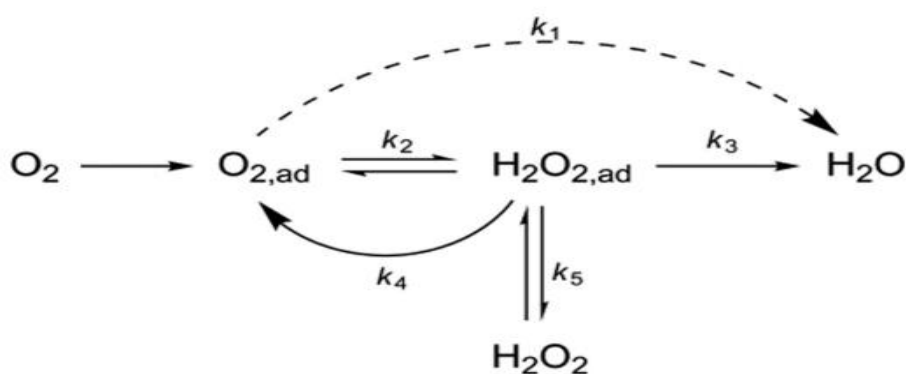
تعداد الکترون‌های مبادله شده Ag / NRGO در ولتاژهای مختلف پایداری بیشتری نسبت به NRGO دارد. دانستن تعداد الکترون‌ها کمک بسیاری در یافتن مکانیسم واکنش ORR بر روی الکتروکاتالیست مورد نظر می‌کند. با وجود اینکه یافتن مکانیسم دقیق واکنش ORR به دلیل عدم امکان شناسایی دقیق حدواسط‌ها طی واکنش امکان‌پذیر نیست ولی برحسب محاسبات هر دو کاتالیست از مکانیسم چهار الکترونی پیروی می‌کنند و Ag / NRGO دارای تعداد الکترون بیشتری نسبت به NRGO در طی واکنش احیای اکسیژن است [۳۰].

واکنش احیای اکسیژن به صورت زیر است:



اگر حدواسط هیدروژن پراکسید تولید شود به صورت زیر خواهد بود:





شکل ۷- مسیر واکنش چهار الکترونی. واکنش احیای اکسیژن [۳۰]

#### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق گرافن اکساید به عنوان پایه کاتالیست به روش الکتروشیمیایی سنتز شد. نیتروژن دار کردن آن برای بهبود عملکرد، با استفاده از اوره انجام گرفت. سپس نانو ذرات نقره بر روی آن قرار گرفت. الکتروکاتالیست های سنتز شده به کمک تست های XRD و FT-IR، تایید شدند. مواد الکترودی سنتز شده به عنوان کاتالیست واکنش احیای اکسیژن در الکترولیت پتاسیم هیدروکسید ۰/۵ مولار به کار گرفته شد. برای بررسی میزان فعالیت کاتالیستی آنها از تست الکتروشیمیایی ولتامتری روبش خطی و الکتروکاتالیست چرخان، بهره گرفته شد. پارامترهای سینتیکی  $Ag / NRGO$  نسبت به  $NRGO$  نشان دهنده ی بهبود رفتار کاتالیستی آن در واکنش ORR است. همچنین محاسبه تعداد الکترون های مبادله شده در این واکنش، مکانیسم ۳/۹ الکترونی را برای ماده ی  $Ag / NRGO$  نشان می دهد که تعداد بیشتری الکترون تولید کرده که از مکانیسم چهار الکترونی پیروی می کند.

#### ۵- مراجع

- [1] Z. Yang, H. Nie, X.a. Chen, X. Chen, and S. Huang, *Journal of Power Sources*, **236** (2013) 238.
- [2] S. Mayavan, J.-B. Sim, and S.-M. Choi, *Carbon*, **50** (2012) 5148.
- [3] J.J. , S. Citalán-Cigarroa, and O. Solorza-Feria, *Journal of Power Sources*, **172** (2007) 5148.
- [4] H. Mir Ghasem, H. Farrokh, *J. Of Applied Chemistry*, **48** (1397) 89.
- [5] M.S. Ahmed and S. Jeon, *Journal of Power Sources*, **218** (2012) 168.
- [6] R.J. Young, I.A. Kinloch, L. Gong, and K.S. Novoselov, *Composites Science and Technology*, **72** (2012) 1459.
- [7] P. Tahereh, Gh. Hadi, Sh. Mohammad reza, B. Y. Mohsen, *J. Of Applied Chemistry*, **26** (1392) 9.
- [8] C. Huang, C. Li, and G. Shi, *Energy & Environmental Science*, **5** (2012) 8848.
- [9] L. Yang, S. Jiang, Y. Zhao, L. Zhu, S. Chen, X. Wang, Q. Wu, J. Ma, Y. Ma, and Z. Hu, *Angewandte Chemie*, **123** (2011) 7270.

- [10] B. Xiong, Y. Zhou, Y. Zhao, J. Wang, X. Chen, R. O'Hayre, and Z. Shao, *Carbon*, **52** (2013) 181.
- [11] D.-S. Yang, D. Bhattacharjya, S. Inamdar, J. Park, and J.-S. Yu, *Journal of the American Chemical Society*, **134** (2012) 16127.
- [12] M. Klingele, C. Pham, K.R. Vuyyuru, B. Britton, S. Holdcroft, A. Fischer, and S. Thiele, *Electrochemistry Communications*, **77** (2017) 71.
- [13] K. Kakaei and A. Balavandi, *Journal of Colloid and Interface Science*, **463** (2016) 46.
- [14] A. Heydari and H. Gharibi, *Journal of Power Sources*, **325** (2016) 808.
- [15] Y. Shao, S. Zhang, M.H. Engelhard, G. Li, G. Shao, Y. Wang, J. Liu, I.A. Aksay, and Y. Lin, *Journal of Materials Chemistry*, **20** (2010) 7491.
- [16] J. Albero and H. Garcia, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **408** (2015) 296.
- [17] H. Wang, T. Maiyalagan, and X. Wang, *ACS Catalysis*, **2** (2012) 781.
- [18] D.J. Davis, A.-R.O. Raji, T.N. Lambert, J.A. Vigil, L. Li, K. Nan, and J.M. Tour, *Electroanalysis*, **26** (2014) 164.
- [19] E.J. Lim, S.M. Choi, M.H. Seo, Y. Kim, S. Lee, and W.B. Kim, *Electrochemistry Communications*, **28** (2013) 100.
- [20] R. Zhou and S.Z. Qiao, *Chemistry of Materials*, **26** (2014) 5868.
- [21] D. Yu, J. Yao, L. Qiu, Y. Wu, L. Li, Y. Feng, Q. Liu, D. Li, and H. Wang, *RSC Advances*, **3** (2013) 11552.
- [22] L.T. Soo, K.S. Loh, A.B. Mohamad, W.R.W. Daud, and W.Y. Wong, *Journal of Power Sources*, **324** (2016) 412.
- [23] K. Kakaei, *Journal of Selcuk University Natural and Applied Science*, **10** (2014) 1021.
- [24] S. Li, H. Yang, R. Ren, J. Ma, J. Jin, and J. Ma, *Journal of Power Sources*, **294** (2015) 360.
- [25] L. Li, M. Chen, G. Huang, N. Yang, L. Zhang, H. Wang, Y. Liu, W. Wang, and J. Gao, *Journal of Power Sources*, **263** (2014) 13.
- [26] B.P. Vinayan, K. Sethupathi, and S. Ramaprabhu, *International Journal of Hydrogen Energy*, **38** (2013) 2240.
- [27] B. Shi, Y. Su, J. Zhao, R. Liu, Y. Zhao, and S. Zhao, *Nanoscale*, **7** (2015) 17350.
- [28] L. Nadjo and J.M. Savéant, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **48** (1973) 113.
- [29] S. Gao, X. Wei, H. Liu, K. Geng, H. Wang, H. Moehwald, and D. Shchukin, *Journal of Materials Chemistry A*, **3** (2015) 23376.
- [30] A.M. Gomez-Marin, R. Rizo, and J.M. Feliu, *Catalysis Science & Technology*, **4** (2014) 1685.