

بررسی اثر پارامترهای سنتزی اکسایش الکتروشیمیایی در حضور آمونیوم سولفات بر رفتار الکتروشیمیایی پارچه کربنی

علیرضا رحمانیان، لیلا ناجی*

دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۱/۲۸

تاریخ تصحیح: ۹۸/۱۲/۱۹

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۶/۰۴

چکیده

در این پژوهش، اکسایش الکتروشیمیایی پارچه کربنی با تغییر پارامترهای سنتزی از جمله دما، تجدید الکترولیت، نوع کاتیون و غلظت اکسنده، زمان و مقدار پتانسیل اعمالی مورد بررسی قرار گرفته است. اثر هر یک از پارامترهای سنتزی اشاره شده با مطالعه رفتار الکتروشیمیایی پارچه‌های کربنی اکسید شده توسط آزمون‌های ولتامتری چرخه‌ای (CV) و شارژ/دشارژ جریان ثابت (GCD) بررسی شده است. اکسایش الکتروشیمیایی پارچه کربنی با تکنیک پتانسیواستات و در حضور اکسنده آمونیوم سولفات ($(NH_4)_2SO_4$) انجام شده است. نتایج این پژوهش مقدار مطلوب پارامترهای سنتزی برای دستیابی به پارچه کربنی اکسید شده با ظرفیت خازنی بالا را مشخص کردند. در بخش دوم این پژوهش اکسایش الکتروشیمیایی پارچه کربنی با روش مرسوم اکسایش هیدروترمال در حضور اسید نیتریک (HNO_3) مقایسه شده و کارایی این دو روش در دستیابی به پارچه کربنی فعال با ظرفیت خازنی بالا مورد مقایسه قرار گرفته است. مقدار ظرفیت خازنی محاسبه شده برای پارچه‌های کربنی فعال شده برابر با $0/46$ و $0/39$ mF/cm^2 در چگالی جریان 4 mA/cm^2 به ترتیب برای نمونه‌های اکسید شده به روش الکتروشیمیایی و روش هیدروترمال بوده است. نتایج نشان داد که روش الکتروشیمیایی روش بسیار مطلوبی برای فعالسازی پارچه کربنی در مدت زمان کوتاه به منظور استفاده در کاربردهای ابرخازن است.

کلمات کلیدی: اکسایش الکتروشیمیایی، پارچه کربنی، آمونیوم سولفات، ظرفیت خازنی.

۱- مقدمه

پارچه کربنی تجاری از میکروفیبرهای کربنی تشکیل شده که بصورت پارچه‌ای منعطف به یکدیگر بافته شده‌اند. پارچه‌های کربنی به دلیل هدایت الکتریکی بالا، مقاومت بالا در برابر خوردگی، استحکام مکانیکی زیاد، تولید ارزان قیمت و ساختار متخلخل و منعطف کاربرد زیادی در ساخت ابزارهای ذخیره‌کننده انرژی مانند ابرخازن‌ها و باتری‌های لیتیومی منعطف به عنوان جمع‌کننده جریان و یا بستری برای نشان دادن مواد فعال دارد [۱-۴]. اما پارچه‌های کربنی برای استفاده به عنوان بستری مواد فعال دارای ویژگی‌های نامطلوبی از قبیل آبگریز بودن فیبرهای کربنی، مساحت سطح کم، فعالیت الکتروشیمیایی ضعیف و کم بودن مکان‌های فعال برای اتصال مواد فعال الکتروشیمیایی است که کاربرد گسترده آن را با محدودیت مواجه کرده است [۵-۷].

یکی از استراتژی‌های موثر در راستای برطرف کردن این محدودیت‌ها اکسایش پارچه کربنی و متعاقب آن فعالسازی سطح این بستر است. طی فرآیند اکسایش گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بر روی سطح میکروفیبرهای کربنی ایجاد شده و علاوه بر القای خاصیت آبدوستی به سطح بستر، مکان‌های مناسبی برای اتصال با مواد فعال نشانده شده بر روی آنها خواهند بود [۵ و ۸]. همچنین اکسایش پارچه کربنی با تخریب سطح صاف میکروفیبرهای کربنی و ایجاد ساختارهای شیارمانند بر روی آن سبب افزایش قابل توجه مساحت سطح ویژه آن خواهد شد [۹].

تاکنون روش‌های مختلفی برای اکسایش سطح بستر کربنی گزارش شده‌اند از قبیل اکسایش شیمیایی [۴ و ۱۰ و ۱۱]، الکتروشیمیایی [۸ و ۹ و ۱۲-۱۵]، حرارتی [۱۶]، هیدروترمال [۱۷]، با استفاده از جت پلاسما [۱۸] و امواج مایکروویو [۷]. در این میان، روش اکسایش الکتروشیمیایی در حضور محلول‌های آبی نمک‌های معدنی مانند آمونیوم سولفات ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) به عنوان یک استراتژی سبز برای اکسایش سریع و آسان پارچه کربنی به دور از استفاده از مواد به شدت خورنده مورد توجه قرار گرفته است [۹]. اکسایش الکتروشیمیایی بستری کربنی می‌تواند در محیط‌های اسیدی، خنثی و یا بازی دنبال شود. میزان اکسایش و اثرات سطحی آن با تغییر pH محیط الکترولیت می‌تواند متفاوت باشد. در محیط‌های اسیدی حضور H^+ منجر به کاتالیز واکنش افزایش الکترون‌دوستی آب به ساختارهای کانونیک بستر کربنی شده و منجر به ایجاد اکسیدهای سطحی می‌شود. از همین رو با افزایش pH الکترولیت و رسیدن به نقطه خنثی سرعت اکسایش کربن نیز به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد. در مقابل، در محیط‌های بازی اکسایش الکتروشیمیایی از مکانیزم رادیکالی با تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل (OH^\bullet) که تمایل بیشتری به واکنش با زنجیره‌های آلکیلی ساختار کربنی دارند پیش می‌رود. همچنین اکسایش در محیط بازی می‌تواند منجر به تحلیل بیشتر سطح بستر کربنی در مقایسه با اکسایش اسیدی و یا خنثی شود [۱۹].

در این پژوهش، با تغییر پارامترهای تأثیرگذار بر اکسایش الکتروشیمیایی پارچه کربنی در حضور اکسنده $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ، اثر هر یک بر رفتار الکتروشیمیایی پارچه کربنی اکسید شده مورد بررسی قرار گرفته است. پارامترهای مورد مطالعه عبارتند از دما، تجدید الکترولیت، نوع کاتیون و غلظت اکسنده، زمان و مقدار پتانسیل اعمالی. در پایان فعالیت الکتروشیمیایی پارچه کربنی اکسید شده به روش الکتروشیمیایی با نمونه اکسید شده به روش هیدروترمال مورد مقایسه قرار گرفته است. فعالیت الکتروشیمیایی نمونه‌های سنتز شده با آزمون‌های ولتامتری چرخه‌ای (CV^1)، شارژ/دشارژ جریان ثابت (GCD^2) و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS^3) سنجیده شده‌اند.

¹ Cyclic voltammetry² Galvanostatic charge/discharge³ Electrochemical impedance spectroscopy

۲- مواد و روش انجام تحقیق

تمامی مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش دارای خلوص آزمایشگاهی بوده و به همان حالت تهیه شده مورد استفاده قرار گرفته است. پارچه کربنی (CC) مورد استفاده ساخت شرکت AvCarb (آمریکا) بوده است. شستشوی پارچه کربنی در یک حمام فراصوت^۴ یک بار در محلول آب مقطر و بار دیگر در اتانول خالص با تابش امواج فراصوت به مدت ۱۵ دقیقه انجام شده است.

به منظور اکسایش الکتروشیمیایی پارچه کربنی از یک سیستم دو الکترودی شامل الکترود میله پلاتین به عنوان کاتد و پارچه کربنی به ابعاد ۱ در ۱ سانتیمتر به عنوان آند استفاده شده و الکترولیت در این سیستم نیز محلول آبی حاوی اکسند $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ بوده است. همچنین از یک منبع تغذیه ولتاژ مستقیم به منظور فراهم کردن پتانسیل‌های مورد نیاز در این پژوهش استفاده شده است. تغییرات سطحی ناشی از اکسایش بستر کربنی توسط میکرو سکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA3 از شرکت TESCAN (فرا نسه) مورد مطالعه قرار گرفته است. مشخصه‌یابی‌های الکتروشیمیایی انجام شده بر روی الکترودهای پارچه کربنی با استفاده از یک سیستم سه الکترودی متشکل از الکترود پلاتین میله‌ای، الکترود نقره/نقره کلرید (Ag/AgCl) و پارچه کربنی اکسید شده به ترتیب به عنوان الکترودهای جمع کننده جریان، مرجع و کار مورد استفاده قرار گرفته است. الکترولیت در این سیستم محلول آبی ۱ M اسید سولفوریک (H_2SO_4) بوده است. تمامی آزمون‌های CV با سرعت روبش پتانسیل ۳۰ mV/s و GCD با اعمال چگالی جریان ثابت ۴ mA/cm² و EIS نیز در پتانسیل مدار باز و بازه فرکانسی ۰/۱ تا ۱۰۰۰۰۰ Hz توسط دستگاه سنجش الکتروشیمیایی پتانسیواستات/گالوانواستات مدل Zive Sp1 از شرکت WonATech (کره جنوبی) انجام شده است. همچنین تطبیق رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌ها در آزمون EIS با یک مدار معادل الکتریکی توسط نرم افزار ZSimpWin صورت گرفته است.

بررسی پارامتر سنتزی دما با انجام واکنش اکسایش پارچه کربنی در دو دمای محیط (۲۷ °C) و دمای ۴۵ °C مورد مطالعه قرار گرفته است. بدین منظور اکسایش پارچه کربنی یک بار در دمای محیط با اعمال پتانسیل ۱۰/۰ V + به الکترود آند پارچه کربنی در محلول الکترولیت ۰/۱ M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ به مدت ۲۰ دقیقه انجام شده و بار دیگر این آزمایش بر روی گرمکن با دمای ۴۵ °C تکرار شد. پارچه‌های کربنی اکسید شده پس از خروج از الکترولیت با آب مقطر شستشو شده‌اند.

در گام بعدی، با توجه به تغییر رنگ شدید محلول الکترولیت در حین اکسایش پارچه کربنی، از بی‌رنگ به قهوه‌ای روشن، تازه سازی الکترولیت در میانه واکنش اکسایش مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور یک بار اکسایش پارچه کربنی با شرایط قبل در دمای محیط به مدت ۲۰ دقیقه انجام گرفت و بار دیگر پس از گذشت ۱۰ دقیقه از واکنش، با توقف اعمال پتانسیل،

^۴ Ultrasonic bath

محلول الکترولیت بطور کامل با محلول تازه $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ جایگزین شده و واکنش با اعمال مجدد پتانسیل به مدت ۱۰ دقیقه دیگر ادامه داده شد.

با تغییر ماهیت کاتیون متصل به آنیون سولفات در اکسنده، با جایگزینی H_2SO_4 به جای $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ، اثر این عامل نیز در میزان اکسایش پارچه کربنی مورد بررسی قرار گرفت. بدین ترتیب واکنش اکسایش مطابق شرایط قبل این بار در محلول M H_2SO_4 ۰/۱ به مدت ۲۰ دقیقه انجام شد.

با انجام اکسایش بر روی پارچه کربنی در دو غلظت متفاوت از اکسنده، ۰/۱ و $0.2 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ، اثر غلظت اکسنده بررسی شد. در این بخش از آزمایشات، پتانسیل اعمالی و مدت زمان واکنش مطابق قبل به ترتیب 1.0 V و ۲۰ دقیقه برای هر دو واکنش یکسان در نظر گرفته شده است. اثر زمان بر میزان اکسایش و رفتار الکتروشیمیایی پارچه کربنی نیز با انجام دو واکنش اکسایش یکی در مدت زمان ۲۰ دقیقه و دیگری به مدت ۶۰ دقیقه در محلول الکترولیت $0.2 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ در پتانسیل ثابت 1.0 V انجام گرفت.

با در نظر گرفتن این موضوع که اعمال پتانسیل به میزان 1.0 V علاوه بر اکسایش بستر کربنی سبب آبکافت آب موجود در الکترولیت نیز خواهد شد، اکسایش پارچه کربنی یک بار در پتانسیلی کمتر از پتانسیل تجزیه الکتروشیمیایی آب (1.23 V) انجام شده و نتایج آن با قبل مقایسه شد تا عامل پتانسیل نیز به عنوان یکی از عوامل مهم دخیل در میزان اکسایش پارچه کربنی مورد بررسی قرار گیرد. تعیین پتانسیل مناسب در محدوده اشاره شده نیز از طریق انجام آزمون ولتامتری روبش خطی (LSV^۵) در محلول آمونیوم سولفات 0.2 M در سیستم دو الکترودی مشابه سیستم مورد استفاده برای اکسایش پارچه کربنی انجام گرفت.

در پایان کارآیی روش اکسایش الکتروشیمیایی با روش مرسوم اکسایش هیدروترمال مورد مقایسه قرار گرفت. اکسایش هیدروترمال پارچه کربنی با قرار دادن تکه ۱ در ۱ سانتیمتر از پارچه کربنی شستشوداده شده درون اتوکلاو حاوی محلول غلیظ اسید نیتریک (۶۵٪) و قراردادن آن در دمای 90°C به مدت ۸ ساعت انجام شد. نمونه بدست آمده با این روش hydT نامگذاری شده است. همچنین به منظور مقایسه بیشتر این دو روش، پس از کاهش پارچه‌های کربنی اکسید شده توسط کاهنده سدیم بوروهیدرید (NaBH_4)، رفتار الکتروشیمیایی آنها مورد مطالعه قرار گرفت. بدین ترتیب فرآیند کاهش و دستیابی به پارچه کربنی فعال شده از طریق قراردادن پارچه‌های کربنی اکسید شده در محلول آبی NaBH_4 در دمای 75°C به مدت ۲۰ دقیقه انجام شد.

^۵ Linear sweep voltammetry

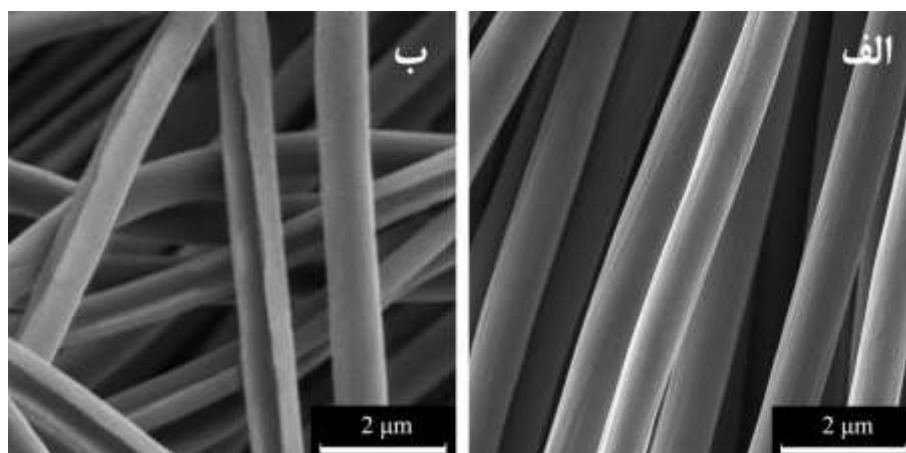
سیستم نامگذاری نمونه‌های اکسید شده بر طبق روش‌های اشاره شده، در جدول (۱) معرفی شده است. در این سیستم، پارچه کربنی که در دمای محیط، پتانسیل $V +1.0/0$ ، به مدت ۲۰ دقیقه، با غلظت اکسنده $0.1 M (NH_4)_2SO_4$ و بدون تازه‌سازی الکترولیت در حین واکنش سنتز شده به عنوان نمونه پایه تحت نام base نامگذاری شده و سایر نمونه‌ها با ذکر مقدار یا نوع پارامتر تغییر داده شده نامگذاری شده است. شایان ذکر است که در مقابل نام نمونه‌های کاهش یافته از واژه $reduced$ درون پرانتز استفاده شده است.

جدول ۱- سیستم نامگذاری نمونه‌های اکسید شده به روش الکتروشیمیایی

نام نمونه	دما ($^{\circ}C$)	تازه‌سازی الکترولیت	کاتیون اکسنده	غلظت اکسنده (M)	زمان (دقیقه)	پتانسیل (V)
base	۲۷	-	NH_4^+	۰/۱	۲۰	+۱.۰/۰
base-45	۴۵	-	NH_4^+	۰/۱	۲۰	+۱.۰/۰
base-1/2	۲۷	میانه واکنش	NH_4^+	۰/۱	۲۰	+۱.۰/۰
base-H	۲۷	-	H^+	۰/۱	۲۰	+۱.۰/۰
base-0.2	۲۷	-	NH_4^+	۰/۲	۲۰	+۱.۰/۰
base-60	۲۷	-	NH_4^+	۰/۲	۶۰	+۱.۰/۰
base-1.1	۲۷	-	NH_4^+	۰/۲	۲۰	+۱/۱

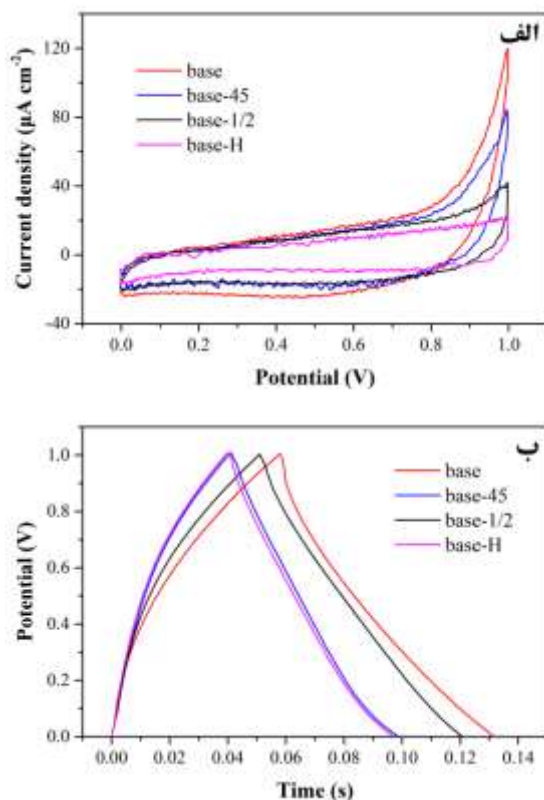
۳- نتایج و بحث

شکل ۱ تصاویر SEM از میکروفیبرهای کربنی CC را قبل و بعد از اکسایش الکتروشیمیایی نشان می‌دهد. همانطور که در بخش مقدمه اشاره شد و در شکل ۱ (ب) برای نمونه پایه اکسید شده (base) دیده می‌شود، اکسایش الکتروشیمیایی در حضور اکسنده $(NH_4)_2SO_4$ با موفقیت قادر به ایجاد ساختارهای شیارمانند و عمیقی در امتداد طول میکروفیبرهای کربنی شده است که نتیجه آن افزایش مساحت سطح نمونه خواهد بود. همچنین بهم ریختگی ایجاد شده در جهت گیری میکروفیبرهای کربنی بدلیل ایجاد شکست در طول میکروفیبرها ناشی از گسترش بیش از اندازه شیارها بوده است.



شکل ۱- تصاویر SEM از میکروفیبرهای کربنی (الف) قبل از اکسایش (CC) و (ب) بعد از اکسایش الکتروشیمیایی (base).

اولین پارامتر سنتزی مورد بررسی دمای الکترولیت در حین اکسایش الکتروشیمیایی پارچه کربنی در حضور $(NH_4)_2SO_4$ بوده است. اثر افزایش دما در واکنش اکسایش بستر کربنی با مطالعه رفتار الکتروشیمیایی پارچه کربنی اکسید شده توسط آزمون‌های CV و GCD مورد مطالعه قرار گرفته که نتایج آن در شکل ۲ نمایش داده شده است.



شکل ۲- الف) منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای و ب) شارژ/دشارژ نمونه‌های base، base-45، base-1/2، و base-H.

همانطور که در شکل ۲ الف) دیده می‌شود، چگالی‌های جریان ثابت شده در نمونه base بیشتر از نمونه base-45 بوده که محلول الکترولیت آن تا $45^{\circ}C$ حرارت دیده است. همچنین ظرفیت خازنی محاسبه شده بر اساس منحنی شارژ/دشارژ نمونه‌ها (شکل ۲ ب)) بیانگر ظرفیت بیشتر القاشده در نمونه base با میزان 0.30 mF/cm^2 نسبت به نمونه base-45 با ظرفیت 0.24 mF/cm^2 در چگالی جریان 4 mA/cm^2 بوده است. با توجه به شکل منحنی‌های شارژ و دشارژ نمونه‌ها که دارای انحراف از حالت خط راست (مربوط به ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی (EDLC)^۷) کامل است نتیجه می‌شود که ظرفیت‌های محاسبه شده برای پارچه‌های کربنی اکسید شده متشکل از هردو ظرفیت EDLC و شبه خازنی می‌باشد. بنابراین می‌توان بيشتر بودن ظرفیت در نمونه base را به میزان بیشتر گروه‌های عاملی اکسیژن دار ایجاد شده بر روی سطح بستر کربنی (با ظرفیت شبه خازنی) و نیز ایجاد نقص‌های بیشتر ساختاری در سطح پارچه کربنی که منجر به افزایش مساحت سطح ویژه و در

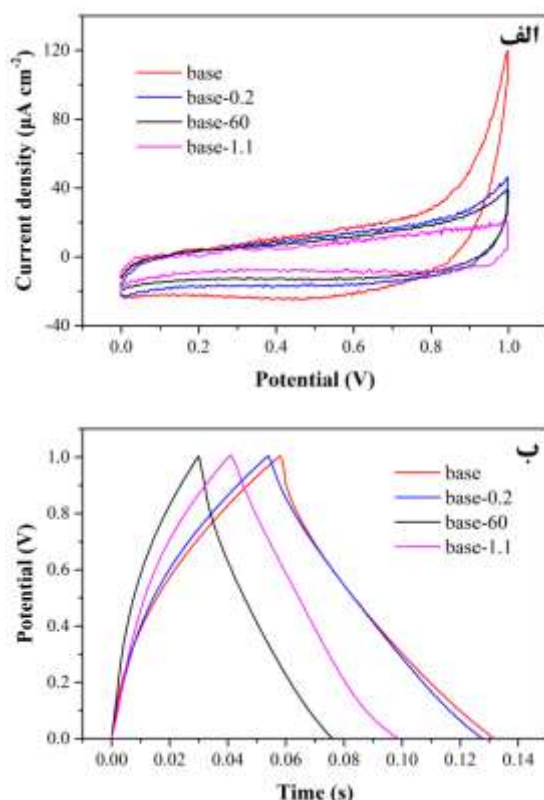
^۷ Electric double layer capacitance

نتیجه افزایش ظرفیت EDLC آن شده است نسبت داد. در نتیجه می توان اظهار داشت که اکسایش بستر پارچه کربنی در دمای محیطی (27°C) موثرتر واقع شده است. از دلایلی که می توان برای این مشاهده بیان داشت افزایش شدید زایش حباب های گازی در سطح بستر کربنی بوده که عمده حجم آن ناشی از افزایش سرعت تجزیه آب در دماهای بالاتر بوده است. با تشکیل بیشتر حباب ها، سطح بیشتری از بستر کربنی توسط آنها احاطه شده و دسترسی الکترولیت به آن نقاط با محدودیت بیشتری مواجه می شود که نتیجه آن اکسایش کمتر بستر خواهد بود.

با توجه به تغییر رنگ قابل توجه محلول الکترولیت از بی رنگ به رنگ قهوه ای روشن در پایان واکنش، پارامتر دیگر مورد بررسی تجدید الکترولیت در میانه واکنش اکسایش بوده است. همانطور که در شکل ۲ (الف) برای نمونه base-1/2 دیده می شود، توقف واکنش و سپس ادامه آن از میانه راه در یک الکترولیت تازه نتوانسته است بر شدت جریان های ثبت شده در CV برای این نمونه اثر فزاینده ای بگذارد که دلیل آن می تواند القای کمتر گروه های عاملی اکسیژن دار فعال الکتروشیمیایی در سطح این نمونه باشد. مقایسه رفتار شارژ و دشارژ و مقادیر ظرفیت خازنی بدست آمده برای دو نمونه base (0.30 mF/cm^2) و base-1/2 (0.28 mF/cm^2) نیز برتری اندک نمونه base را از لحاظ مقدار ظرفیت خازنی نشان می دهد. بنابر نتایج، تجدید الکترولیت در حین واکنش اثر مثبتی بر روند اکسایش CC و افزایش فعالیت الکتروشیمیایی CC اکسید شده نداشته است.

همانطور که در بخش مقدمه به آن اشاره شد، با توجه به استفاده از H_2SO_4 به عنوان یکی از الکترولیت های مرسوم در اکسایش الکتروشیمیایی کربن پارچه ای، کارآیی آن در شرایط واکنشی مشابه با اکسایش الکتروشیمیایی توسط $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ مورد مطالعه قرار گرفت. مقایسه رفتار الکتروشیمیایی پارچه کربنی اکسید شده با این دو الکترولیت (شکل ۳ را ببینید) بوضوح برتری $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ را در اکسایش با اعمال پتانسیل ثابت نشان می دهد. ظرفیت خازنی بدست آمده برای نمونه base-H مقدار 0.23 mF/cm^2 بوده که به مراتب از میزان محاسبه شده برای نمونه base کمتر بوده است. هر دو الکترولیت مورد استفاده محیطی اسیدی برای اکسایش بستر کربنی فراهم می کنند؛ pH فراهم شده برای محلول H_2SO_4 و $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ به ترتیب مقادیر $1/3$ و $5/7$ اندازه گیری شده است. از این رو در هر دو حالت مکانیزم کلی اکسایش الکتروشیمیایی، افزایش الکترون دوستی آب به ساختارهای کانونی بستر کربنی خواهد بود. بنابراین دلیل کارآیی بالای اکسیده $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ در مقایسه با H_2SO_4 وجود pH کمتر محلول آن را می توان به فعالیت نوکلئوفیلی کاتیون آن نسبت داد که می تواند در کنار آب، خود نیز با حمله نوکلئوفیلی به مکان های مثبت ایجاد شده در ساختار کربنی، علاوه بر کمک به اکسایش، با القای گروه های فعال الکتروشیمیایی نیتروژن دار بر روی سطح CC سبب افزایش ظرفیت ثبت شده و افزایش شدت جریان های فارادیک در منحنی CV نمونه base شود (شکل ۲ (الف)).

افزایش غلظت اکسنده پارامتر دیگر دنبال شده جهت بهبود فعالسازی CC بوده است. همانطور که شکل ۳ دیده می شود، پس از افزایش غلظت اکسنده علاوه بر کاهش محسوس شدت جریان های ثبت شده در منحنی CV نمونه base-0.2 در مقایسه با نمونه base، خصوصیات خازنی هر دو نمونه base و base-0.2 در آزمون GCD مشابه یکدیگر بوده و هر دو ظرفیتی معادل mF/cm^2 در چگالی جریان $4 mA/cm^2$ فراهم نموده اند. بر این اساس می توان اظهار داشت که توجیهی برای افزایش غلظت $(NH_4)_2SO_4$ به منظور دستیابی به ظرفیت بیشتر خازنی بر روی CC وجود ندارد.

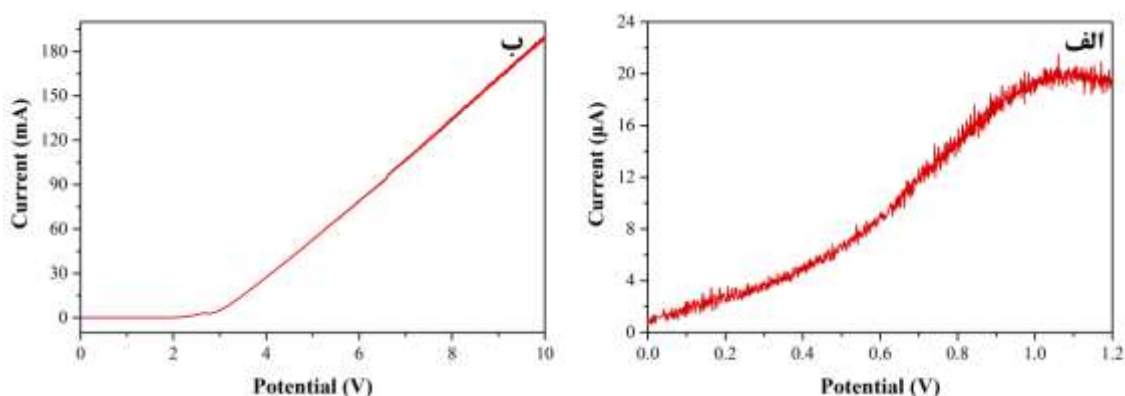


شکل ۳- (الف) منحنی های ولتامتری چرخه ای و (ب) شارژ/دشارژ نمونه های base، base-0.2، base-60 و base-1.1.

با انتخاب غلظت بالای اکسنده ($0.2 M$) و افزایش زمان واکنش به میزان ۶۰ دقیقه، اثر اکسایش شدید بر رفتار الکتروشیمیایی CC مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمون های CV و GCD برای نمونه base-60 و مقایسه آن با نمونه base-0.2 (با زمان واکنش ۲۰ دقیقه) در شکل ۳ دیده می شود. برخلاف انتظار با سه برابر شدن زمان واکنش چگالی جریان های ثبت شده برای نمونه base-60 تفاوت چندانی با نمونه base-0.2 نکرده بلکه تا حدودی نیز کمتر شده است. همانطور که در شکل ۳ (ب) دیده می شود اثر منفی افزایش زمان اکسایش در آزمون GCD بیشتر نمایان شده است. ظرفیت محاسبه شده برای نمونه base-60 mF/cm^2 بوده در حالی که نمونه base-0.2 ظرفیتی معادل $0.30 mF/cm^2$ را در اختیار قرار داده بود. دلیل عملکرد الکتروشیمیایی ضعیف نمونه base-60 را می توان در تخریب بیشتر ساختار این نمونه در شرایط شدید اکسایشی حاکم بر سنتز آن دانست که سست شدن بافت CC و ازهم گسستن ساختار آن با اعمال فشار کم پس از اتمام واکنش موید این موضوع

بوده‌است. بنابراین افزایش مدت زمان اکسایش CC اثرات منفی هم بر روی رفتار الکتروشیمیایی و هم بر روی استحکام آن خواهد گذاشت.

به منظور بررسی رفتار اکسایشی CC در پتانسیل‌های کمتر از حد پتانسیلی آبکافت آب، ابتدا آزمون LSV در بازه پتانسیلی ۰ تا ۱/۲ V در سیستمی مشابه سیستم مورد استفاده در اکسایش بستر کربنی گرفته شد که نتیجه آن در شکل ۴ (الف) نشان داده شده‌است. همانطور که دیده می‌شود پیک اکسایش بستر کربنی از پتانسیل ۰/۴۶ V آغاز شده و در پتانسیل ۱/۰۸ V به حداکثر میزان خود می‌رسد. همچنین در بررسی LSV در بازه پتانسیلی ۰ تا ۱۰/۰ V (شکل ۴ (ب)) افزایش خطی شدید در جریان‌های ثبت‌شده با نقطه شروع پتانسیلی ۲/۹ V بوضوح حجم بالای واکنش آبکافت آب را در پتانسیل‌های بالا نشان می‌دهد.

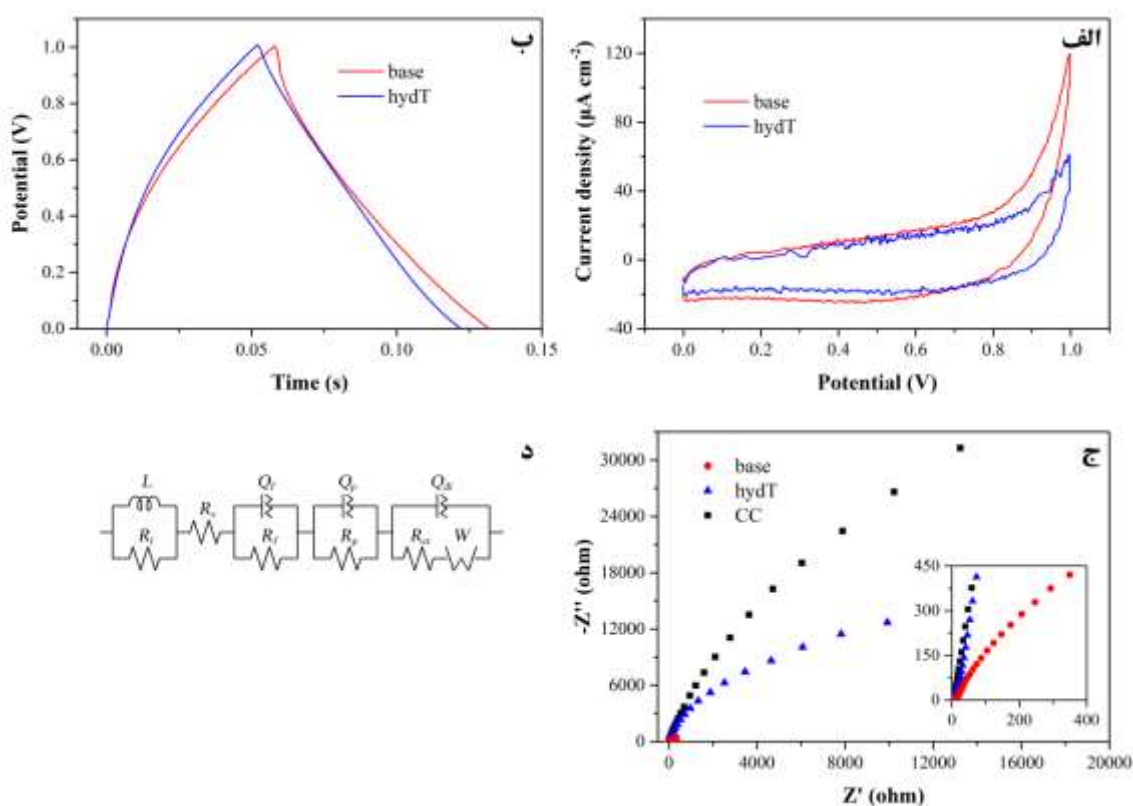


شکل ۴- منحنی‌های LSV ثبت‌شده برای CC در محلول ۰/۲ M $(NH_4)_2SO_4$ در بازه‌های پتانسیلی (الف) ۰ تا ۱/۲ V و (ب) ۰ تا ۱۰/۰ V.

بر اساس نتایج LSV اکسایش الکتروشیمیایی CC در پتانسیل ۱/۱ V دنبال شده که نتایج مشخصه‌یابی الکتروشیمیایی CC اکسیدشده حاصل از آن (base-1.1) در شکل ۳ مقایسه شده‌است. نتایج برتری قابل توجهی در ویژگی‌های الکتروشیمیایی CC اکسیدشده در پتانسیل ۱۰/۰ V را نشان می‌دهد. ظرفیت بدست‌آمده برای نمونه base-1.1 مقدار $0/19 \text{ mF/cm}^2$ در چگالی جریان 4 mA/cm^2 محاسبه شده که به مراتب کمتر از $0/30 \text{ mF/cm}^2$ برای نمونه base-0.2 بوده‌است. دلیل این امر اثر مثبت واکنش جانبی آبکافت آب در اکسایش بستر کربنی است بطوریکه با تجزیه الکتروشیمیایی آب، رادیکال‌های هیدروکسیل و اکسیژن آزاد شده می‌توانند با بستر کربنی برهم‌کنش کرده و گروه‌های اکسیژن‌دار را در سطح آن ایجاد کنند [۲۰]. بنابراین در اکسایش نمونه‌های اکسیدشده در پتانسیل ۱۰/۰ V ولت دو مکانیزم اکسایشی در کنار هم منجر به اکسایش بیشتر بستر شده‌اند.

در پایان مقایسه‌ای میان اکسایش الکتروشیمیایی پارچه کربنی با روش هیدروترمال صورت گرفته و کارآیی دو روش با بررسی رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌های سنتز شده قبل و بعد از کاهش شیمیایی آنها مطالعه شده‌است. شکل ۵ به مقایسه نتایج CV و

GCD نمونه‌های base و hydT پرداخته است. هر دو نمونه ولتاموگرام‌های تقریباً مشابهی با یکدیگر ثبت کرده‌اند با این تفاوت که چگالی‌های جریان ثبت شده برای نمونه اکسید شده با روش الکتروشیمیایی تا حدودی بیشتر بوده است. همچنین انحراف بیشتر شکل منحنی CV از حالت مستطیلی آن موید القای بیشتر گروه‌های فعال الکتروشیمیایی در سطح نمونه base است. با مقایسه نمودارهای GCD (شکل ۵ (ب))، حالت خطی‌تر نمودار GCD برای نمونه hydT بویژه در هنگام دشارژ به چشم می‌آید که می‌توان آن را به تعدد کمتر گروه‌های فعال سطحی القا شده در سطح این نمونه مربوط دانست. ظرفیت محاسبه شده برای نمونه hydT مقدار 0.28 mF/cm^2 در چگالی جریان 4 mA/cm^2 بدست آمده که کمتر از ظرفیت بدست آمده برای نمونه base (0.30 mF/cm^2) بوده است.



شکل ۵- (الف) منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای، (ب) شارژ/دشارژ و (ج) نایکوئیست برای نمونه‌های base و hydT و (د) مدار معادل مورد استفاده برای تحلیل داده‌های EIS.

تکنیک EIS ابزاری قدرتمند برای ارزیابی رفتار خازنی و مقاومتی در سیستم‌های الکتروشیمیایی است [۲۱]. بدین منظور، مقایسه بیشتر میان نمونه‌ها با آزمون EIS دنبال شده و نتایج آن در شکل ۵ (ج) آورده شده است. در نگاه اول در مقایسه با نمودار نایکوئیست CC، امپدانس‌های کمتر ثبت شده برای دو نمونه اکسید شده خودنمایی می‌کند که دلیل آن تأثیر مثبت گزارش شده برای گروه‌های اکسیدی سطحی بر افزایش سرعت انتقال الکترونی است [۱۹ و ۲۲]. نکته دیگر کاهش به مراتب بیشتر مقدار امپدانس‌های ثبت شده در نمونه base در مقایسه با hydT بوده که دلیل آن را می‌توان به حضور بیشتر گروه‌های

اکسیدی و نیز القای گروه‌های نیتروژن‌دار در این نمونه بوده که سبب تسهیل بیشتر انتقالات الکترونی شده‌اند [۲۳]. رفتار الکترو شیمیایی هر سه نمونه در آزمون EIS با مدار معادل شکل ۵ (د) کاملاً مطابقت داشته و مقادیر مقاومت و ظرفیت‌های محاسبه‌شده در جدول ۲ گردآوری شده‌است. حلقه ابتدایی در مدار معادل نمونه‌ها متشکل از یک جزو القایی (L) و یک مقاومت مرتبط با آن (R_l) مربوط به اتصالات خارج از سل الکتروشیمیایی مورد آزمون بوده‌است. مقاومت R_s نیز منعکس‌کننده مقاومت الکترولیت بوده و مقدار آن برای نمونه‌ها تغییر چندانی نکرده‌است.

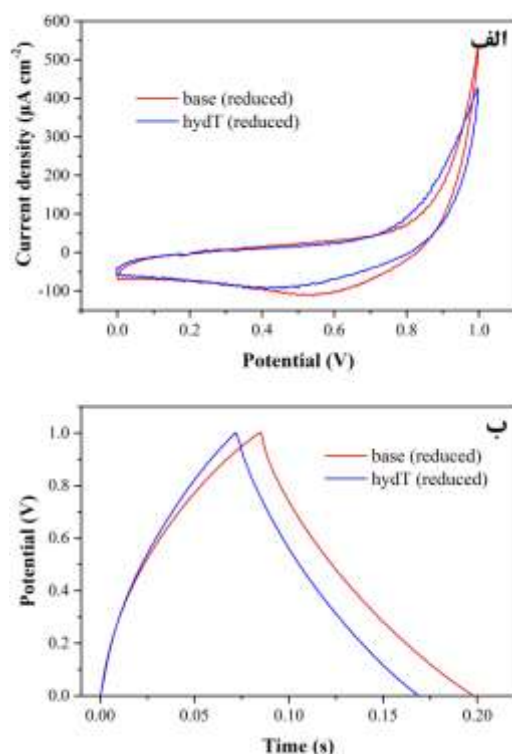
جدول ۲- مقادیر محاسبه‌شده برای اجزای موجود در مدار معادل نمونه‌های CC، base و hydT.

نام نمونه	R_s (Ω)	R_f (Ω)	C_f ($\mu F/cm^2$)	R_p (Ω)	C_p ($\mu F/cm^2$)	R_{ct} (Ω)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	W ($\mu S s^{0.5}$)
CC	۴/۷	۰/۵	۱۸/۶	۳۶۷/۳	۱۰۰۳/۱	۲۷۰۱۰/۰	۳۲۵/۹	۷۴/۷
base	۳/۴	۱/۶	۹/۴	۱۱/۶	۱۶۳۰/۴	۵۳۳/۷	۱۵۹۴۶/۵	۶۶۰۵/۰
hydT	۳/۲	۱/۶	۱۷/۳	۳۷/۸	۹۲۳/۸	۲۶۱۰/۰	۷۷۰/۴	۳۳۸۲/۰

حلقه اول مشاهده‌شده پس از مقاومت R_s (متشکل از R_f و Q_f) که در فرکانس‌های بالا نمایان شده‌است را می‌توان به ظرفیت و مقاومت ایجاد شده توسط میکروفیبرهای کربنی درون ساختار درهم‌تنیده CC مربوط دانست [۲۴]. مقاومت R_p و ظرفیت Q_p در حلقه دوم ظاهر شده در فرکانس‌های میانی ناشی از مکان‌های فعال سطحی مانند اکسیدهای القاشده در سطح نمونه‌ها بوده که منعکس‌کننده ظرفیت شبه‌خازنی هستند [۲۵]. کمترین مقدار R_p مربوط به نمونه base بوده که در کنار افزایش بیش از ۶۰ درصدی ظرفیت شبه‌خازنی (C_p) آن نسبت به CC القای فراوان گروه‌های عاملی بر سطح این نمونه را نشان می‌دهد. مقاومت R_p همچنین برای نمونه hydT نیز کاهش یافته ولی مقدار C_p در این نمونه اندکی کمتر از CC محاسبه شده‌است. دلیل این موضوع را می‌توان در گروه‌های کم اکسیدی دارای فعالیت الکتروشیمیایی در سطح این نمونه نسبت داد؛ موضوعی که در رفتار الکتروشیمیایی hydT در آزمون‌های CV و GCD نیز نمایان شده بود. حلقه انتهایی در مدار معادل نمونه‌ها متشکل از یک جزء خازنی (Q_{dl}) مربوط به ظرفیت EDLC (C_{dl}) در نمونه بوده که موازی با یک مقاومت انتقال بار (R_{ct}) در سطح تماس بین الکتروود/الکترولیت و جزء واربرگ (W) قرار گرفته‌است. همانطور که قبلاً اشاره شد القای گروه‌های عاملی سطحی می‌تواند سبب افزایش انتقالات بار در بستر کربنی شده که کاهش R_{ct} در نمونه‌های اکسیدی موید این موضوع بوده‌است [۲۶]. برای نمونه base در مقایسه با نمونه hydT شاهد کاهش به مراتب بیشتری در R_{ct} بوده‌ایم که مربوط به القای بیشتر گروه‌های اکسیدی و نیز حضور گروه‌های نیتروژن‌دار در سطح این نمونه است. متعاقب با این موضوع، ظرفیت C_{dl} نیز در نمونه base افزایش چشمگیری داشته است که دلیل را می‌توان بهبود انتقالات بار و افزایش سطح ویژه بستر کربنی بدلیل ایجاد شیارهای ناشی از اکسایش الکتروشیمیایی در امتداد میکروفیبرهای کربنی (شکل ۱ ب) را ببینید) در این نمونه دانست.

با گسترش میزان تخلخل در میکروفیبرهای کربنی بدلیل اکسایش بیشتر سطحی، مقاومت مربوط نفوذ یون‌ها در ساختار (W) نیز در این نمونه‌ها در مقایسه با CC با افزایش روبه رو بوده‌است.

شکل ۶ رفتار الکتروشیمیایی دو نمونه را در الکترولیت H_2SO_4 پس از کاهش شیمیایی آنها توسط کاهنده $NaBH_4$ نشان می‌دهد. چگالی جریان‌های ثبت‌شده در هر دو نمونه پس از کاهش در حدود چهار برابر افزایش یافته که ناشی از افزایش هدایت الکتریکی نمونه‌ها بوده‌است. همچنین رفتار الکتروشیمیایی مشابهی نیز برای هر دو نمونه به ثبت رسیده با این تفاوت که کماکان نمونه اکسیدشده به روش الکتروشیمیایی برتری اندکی در جریان‌های ثبتی داشته که نشان از فعالیت الکتروشیمیایی بیشتر آن دارد. مقدار ظرفیت خازنی محاسبه‌شده برابر با 0.46 و 0.39 mF/cm^2 در چگالی جریان 4 mA/cm^2 به ترتیب برای نمونه‌های $base$ (reduced) و $hydT$ (reduced) بوده‌است. نتایج نشان داد که نمونه $base$ پس از کاهش نیز از ظرفیت خازنی بالاتری نسبت به نمونه سنتز شده با روش هیدروترمال برخوردار بوده که موید فعال‌سازی موثرتر بستر CC به روش الکتروشیمیایی نسبت به روش هیدروترمال است. همچنین با توجه به مدت زمان واکنش‌ها (۲۰ دقیقه در مقابل ۸ ساعت)، نتایج نشان داد که برای دستیابی به CC اکسیدشده در مدت زمان بسیار کوتاهتر، روش الکتروشیمیایی انتخابی بسیار مناسب خواهد بود.



شکل ۶- (الف) منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای و (ب) شارژ/دشارژ نمونه‌های کاهش‌یافته $base$ (reduced) و $hydT$ (reduced)

۴- نتیجه گیری

اکسایش پارچه کربنی از طریق روش الکتروشیمیایی با بررسی پارامترهای سنتزی از جمله دما، تجدید الکترولیت، نوع کاتیون و غلظت اکسنده، زمان و مقدار پتانسیل اعمالی دنبال شد. بهترین عملکرد الکتروشیمیایی بدست آمده برای CC اکسید شده مربوط به نمونه سنتز شده در حضور $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ با غلظت 0.1 M و در دمای محیط (27°C) با اعمال پتانسیل 1.0 V به مدت 20 دقیقه بدست آمده است. نتایج نشان داد که تازه سازی الکترولیت در میانه واکنش تأثیر مثبتی بر روند اکسایش پارچه کربنی با شرایط سنتزی فوق نداشته است. همچنین افزایش دما با تشدید زایش حباب های گازی در سطح بستر CC مانعی برای پیشرفت واکنش اکسایش بستر ایجاد می کند. نتایج همچنین موید نقش کلیدی کاتیون آمونیوم در پیشرفت واکنش اکسایش الکتروشیمیایی و افزایش ظرفیت شبه خازنی بدلیل القای گروه های نیتروژن دار در ساختار کربنی بوده است. علاوه بر این، نتایج نشان داد که واکنش جانبی آبکافت آب با تولید رادیکال های فعال اثر فزاینده ای بر اکسایش بستر کربنی می گذارد. مقایسه نتایج روش الکتروشیمیایی با روش هیدروترمال برتری روش الکتروشیمیایی در جهت اکسایش پارچه کربنی و متعاقب آن دستیابی به CC فعال شده دارای رفتار الکتروشیمیایی مطلوب برای کاربردهای ابرخازن را نشان داد. مقدار ظرفیت خازنی محاسبه شده برای CC های فعال شده برابر با 0.46 و 0.39 mF/cm^2 در چگالی جریان 4 mA/cm^2 به ترتیب برای نمونه های اکسید شده به روش الکتروشیمیایی و روش هیدروترمال بوده است. همچنین مشخص شد که برای دستیابی به CC اکسید شده در مدت زمانی کوتاه، روش الکتروشیمیایی انتخابی بسیار مناسب خواهد بود.

۵- مراجع

- [1] J. Liu, Q. Wang and P. Liu, *J. Colloid Interface Sci.* **546** (2019) 60.
- [2] W. Zhang, R. Guo, J. Sun, L. Dang, Z. Liu, Z. Lei and Q. Sun, *J. Colloid Interface Sci.* **553** (2019) 705.
- [3] Z. Miao, Y. Huang, J. Xin, X. Su, Y. Sang, H. Liu and J.-J. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **11** (2019) 18044.
- [4] D. Wu and W. Zhong, *J. Mater. Chem. A.* **7** (2019) 5819.
- [5] J. Zhang, J. Sun, T. Ahmed Shifa, D. Wang, X. Wu and Y. Cui, *Chem. Eng. J.* **372** (2019) 1047.
- [6] Q. Zhang, B. Sun, J. Sun, N. Wang and W. Hu, *J. Electroanal. Chem.* **839** (2019) 39.
- [7] H. Jeon, J.M. Jeong, S.B. Hong, M. Yang, J. Park, D.H. Kim, S.Y. Hwang and B.G. Choi, *Electrochim. Acta.* **280** (2018) 9.
- [8] W. Zhao, Y. Zheng, L. Cui, D. Jia, D. Wei, R. Zheng, C. Barrow, W. Yang and J. Liu, *Chem. Eng. J.* **371** (2019) 461.
- [9] D. Ye, Y. Yu, J. Tang, L. Liu and Y. Wu, *Nanoscale.* **8** (2016) 10406.

- [10] G. Wang, H. Wang, X. Lu, Y. Ling, M. Yu, T. Zhai, Y. Tong and Y. Li, *Adv. Mater.* **26** (2014) 2676.
- [11] Z. Chen, L. Zheng, T. Zhu, Z. Ma, Y. Yang, C. Wei, L. Liu and X. Gong, *Adv. Electron. Mater.* **5** (2019) 1800721.
- [12] T. Qin, S. Peng, J. Hao, H. Li, Y. Wen, Z. Wang, J. Huang, F. Ma, J. Hou and G. Cao, *Electrochim. Acta.* **292** (2018) 39.
- [13] S.A. Razali, Rusi and S.R. Majid, *Ionics.* **25** (2019) 2575.
- [14] T.A. Babkova, H. Fei, N.E. Kazantseva, I.Y. Sapurina and P. Saha, *Electrochim. Acta.* **272** (2018) 1.
- [15] S.A. Razali and S.R. Majid, *Materials & Design.* **153** (2018) 24.
- [16] Q. Wang, W. Ren, F. Gao, C. Qiu, Q. Wang, F. Gao and C. Zhao, *ChemElectroChem.* **6** (2019) 1768.
- [17] N. Cheng, Q. Liu, J. Tian, Y. Xue, A.M. Asiri, H. Jiang, Y. He and X. Sun, *Chem. Commun.* **51** (2015) 1616.
- [18] D. Xu, D. Chao, H. Wang, Y. Gong, R. Wang, B. He, X. Hu and H.J. Fan, *Adv. Electron. Mater.* **8** (2018) 1702769.
- [19] Y. Yi, G. Weinberg, M. Prenzel, M. Greiner, S. Heumann, S. Becker and R. Schlögl, *Catal. Today.* **295** (2017) 32.
- [20] M. Sevilla, G.A. Ferrero and A.B. Fuertes, *Chemistry – A European Journal.* **22** (2016) 17351.
- [21] M.G. Hosseini and E. Ariankehah, *J. Appl. Chem.* **11** (2016) 147.
- [22] M. Morita, R. Arizono, N. Yoshimoto and M. Egashira, *J. Appl. Electrochem.* **44** (2014) 447.
- [23] M. Foroutan and L. Naji, *Electrochim. Acta.* **301** (2019) 421.
- [24] W.-Y. Ko, Y.-C. Liu, J.-Y. Lai, C.-C. Chung and K.-J. Lin, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **7** (2019) 669.
- [25] H. Rasouli, L. Naji and M.G. Hosseini, *RSC Adv.* **7** (2017) 3190.
- [26] M. Fouladvand, L. Naji and M. Javanbakht, *J. Appl. Chem.* **15** (2020) 257, in Persian.