

## مقاله پژوهشی

# تعیین شرایط بهینه رشد مستقیم CNTs بر روی بستر کاغذ کربنی با روش نهشت بخار شیمیایی به عنوان بستر الکتروکاتالیست پیل سوختی پلیمری

هاجر رجایی لیتکوهی\*<sup>۱</sup> و علی بهاری<sup>۲</sup>

۱- گروه نانوزیست فناوری، دانشکده زیست فناوری، دانشگاه تخصصی فناوری‌های نوین آمل، آمل، مازندران

۲- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر، کد پستی ۹۵۴۴۷-۴۷۴۱۶

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۱۱/۱۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۰۲/۰۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۲/۰۹

## چکیده

در این پژوهش، از روش نهشت بخار شیمیایی (CVD) برای رشد مستقیم نانولوله‌های کربنی (CNTs) بر روی بستر کاغذ کربنی تلفیح شده در کاتالیست آهن استفاده شد. پارامترهای موثر بر کیفیت و چگالی رشد نانولوله‌ها مانند غلظت و زمان تلفیح کاتالیست آهن، زمان و دمای رشد نانولوله و نسبت شارش گاز حامل به تغذیه کننده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیزهای FESEM، طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS)، پراکندگی رامان و TEM، مشخص کرد غلظت  $0.3\text{ M}$  و زمان تلفیح  $60\text{ min}$  آهن، دمای رشد  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ، زمان رشد  $20\text{ min}$  و نسبت شارش  $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2: 150/15$ ، شرایط بهینه رشد میکرومتری و شبکه‌ای نانولوله‌های کربنی بر روی بستر کاغذ کربنی می‌باشد. سپس به منظور بررسی این ساختار به عنوان بستر الکتروکاتالیست پیل سوختی پلیمری، کاتالیست پلاتین با روش کاهش اتیلن گلیکول بر روی آن بارگذاری شد و کارایی آن با کاتالیست تجاری پلاتین نشانده شده بر بستر کربن سیاه، توسط تست نیم سل مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تست نیم سل نشان داد که استفاده از نانولوله‌های کربنی به جای کربن سیاه، باعث شد بیشینه چگالی توان از  $4/43$  به  $9/90\text{ mWcm}^{-2}$  افزایش پیدا کند. افزایش  $123\%$  بیشینه چگالی توان می‌تواند به دلیل پخش بهتر ذرات پلاتین و افزایش در دسترس پذیری آن‌ها به علت ساختار هندسی ویژه نانولوله‌ها و یا حمل و نقل الکترونی آسان بین پلاتین و بستر کربنی به علت رسانایی فوق‌العاده نانولوله‌های کربنی باشد. همچنین اصلاح نهایی الکتروود با استفاده از اتمسفر کاهنده گاز هیدروژن، با هدف بهبود کارایی بدون افزایش بارگذاری کاتالیست پلاتین، باعث شد بیشینه چگالی توان از  $9/90$  به  $18/36\text{ mWcm}^{-2}$  تغییر کند که در حدود  $85\%$  افزایش را نشان می‌دهد.

**واژه‌های کلیدی:** نانولوله‌های کربنی، رشد مستقیم، نهشت بخار شیمیایی، الکتروکاتالیست پلاتین، پیل سوختی پلیمری.

## ۱- مقدمه

بالا و عدم انتشار آلاینده‌های مضر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. از میان انواع مختلف آن‌ها، پیل سوختی پلیمری یا غشا تبادل پروتون به عنوان گزینه‌ای مناسب جهت تولید انرژی، سهم قابل توجهی از پژوهش‌های پیل سوختی را به

در سال‌های اخیر پیل‌های سوختی به دلیل تبدیل مستقیم انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی، بازده و چگالی و توان

\* عهده‌دار مکاتبات: هاجر رجایی لیتکوهی

نشانی: آمل، خیابان طالقانی، اباذر ۳۵، کد پستی ۴۶۱۵۶۶۴۱۶

تلفن: ۰۱۱-۴۴۴۲۱۳۵، دورنگار: ۰۱۱-۴۴۱۵۴۲۶۵، پست الکترونیکی: h.rajaei@ausmt.ac.ir

سطحی است، به نظر می‌رسد که بدون متحمل شدن هزینه افزایش مقدار کاتالیست، لازم است سطح آن تا حد ممکن افزایش یابد.

با توجه به تحقیقاتی که در سال‌های اخیر برای افزایش کارایی و پایداری اجزای پیل سوختی پلیمری در دست انجام است تلاش‌هایی برای جایگزینی بسترهای کاتالیستی جدید به جای کربن ولکان صورت گرفته است. در این میان می‌توان به نانو ساختارهای جدید کربن همانند نانولوله‌های کربنی، نانوفیبرهای کربنی، نانوپلیت‌های گرافن، کربن مزومتخلخل و الماس‌های رسانا (الماس آلایند شده با عناصر ثانویه) به عنوان بسترهای اولیه و انواع مختلفی از اکسیدها، کاربیدها و نیتريد‌ها، هم به عنوان بستر اولیه و هم به منظور اصلاح و بهبود کارایی بستر اولیه تحت عنوان بستر ثانویه، اشاره کرد [۷-۹]. هدف اصلی استفاده از این نانو ساختارها به عنوان بستر کاتالیستی کاهش اندازه، توزیع یکسان و بارگذاری کم ذرات کاتالیست به منظور کاهش هزینه‌ها و افزایش عملکرد پیل سوختی می‌باشد. در بین انواع مختلفی از بسترهای کربنی یاد شده، نانولوله‌های کربنی به دلیل مساحت سطحی زیاد، چگالی کم، رسانندگی الکتریکی و حرارتی بالا یکی از بهترین گزینه‌ها برای بستر کاتالیست مطرح شده است که در مقایسه با کربن سیاه دارای رسانندگی الکتریکی بالاتر، مساحت سطحی بیشتر، پایداری بیشتر در محیط‌های شیمیایی و عدم وجود تخلخل‌های کمتر از ۲ nm می‌باشد [۱۰، ۱۱]. یکی از روش‌های نوین استفاده از نانولوله‌های کربنی به عنوان بستر کاتالیست، رشد مستقیم آن بر روی الکتروود است که دارای مزایایی شامل اتصال قوی‌تر نانولوله به بستر و عدم درهم تنیدگی و آگلومره شدن نانولوله‌ها می‌باشد. این خصوصیات خود باعث بهبود و افزایش کارایی الکتروکاتالیست‌ها می‌شوند.

مودوکو و همکاران در سال ۲۰۲۰، تاثیر روش‌های آماده‌سازی کاتالیست فلزی دوگانه NiMo بر روی بستر MgO را برای تبدیل زباله پلی پروپیلن به نانولوله‌های کربنی را با استفاده از روش‌های سل-ژل و تلقیح مرطوب بررسی

خود اختصاص داده است [۳-۱]. تحقیقات زیادی بر روی اجزای مختلف پیل سوختی، جهت بهبود ویژگی‌های آن در حال انجام است که بیشترین تمرکز بر روی بهینه‌سازی عناصر، مواد تشکیل دهنده و روش‌های ساخت الکتروودها و الکتروولیت که مهمترین قسمت‌های پیل سوختی است، می‌باشد [۴، ۵]. اگرچه پیل‌های سوختی پلیمری از فاز نمایش قابلیت‌ها به فاز تجاری شدن نزدیک می‌شوند اما همچنان چالش‌های کاهش قیمت و فناوری آن مرتفع نشده است.

یکی از مزایای پیل‌های سوختی پلیمری کار در دمای پایین است اما این امر سبب کند بودن سینتیک واکنش‌های پیل می‌گردد آنجا که سرعت واکنش‌های اکسایش و احیا در پیل سوختی پلیمری بسیار کم است استفاده از کاتالیست‌هایی بر پایه پلاتین جهت تسریع سرعت واکنش‌ها ضروری می‌باشد [۶]. اگرچه استفاده از پلاتین به میزان بالا می‌تواند موجب عملکرد بالا و افزایش طول عمر در پیل‌های سوختی پلیمری شود اما منابع پلاتین محدود بوده و همچنین گران هستند بنابراین هزینه‌های هنگفتی برای پیل لحاظ می‌کند. یکی از رویکردهای در پیش گرفته شده استفاده از روش‌هایی جهت افزایش بهره‌وری پلاتین بدون افزایش مقدار پلاتین مصرفی است به این طریق با شکردهای خاص شرایط به گونه‌ای مهیا می‌شود تا بیشترین مقدار ممکن از پلاتین در واکنش الکتروکاتالیستی شرکت نماید. در حال حاضر در بیشتر پیل‌های سوختی پلیمری از کاتالیست پلاتین بر روی بستر از مواد رسانای متخلخل با مساحت سطح ویژه بالا استفاده می‌شود. با پخش پلاتین بر روی ماده بستر، اندازه ذرات پلاتین به حدود چند نانومتر می‌رسد. علاوه بر این به علت واکنش‌های بین پلاتین و بستر، امکان دارد ساختار الکترونیکی اتم‌های پلاتین بهبود پیدا کند که این امر باعث افزایش جزئی فعالیت کاتالیستی می‌شود. همچنین این برهمکنش‌ها، موجب می‌گردد که ذرات پلاتین بر روی بستر گیر کنند و در نتیجه دیرتر کلوخه شوند چرا که کلوخه شدن ذرات پلاتین نیز باعث کاهش سطح تماس آن‌ها می‌شود. از آنجایی که فرآیند کاتالیستی در پیل‌های سوختی یک فرآیند

در پژوهش حاضر فرض بر آن است، ساخت الکترودهایی با استفاده از نانولوله‌های کربنی رشد کرده مستقیم بر روی کاغذ کربنی، می‌تواند گزینه مطلوبی در جهت افزایش عملکرد پیل سوختی پلیمری به دلیل رسانایی بالای الکتریکی و حرارتی نانولوله‌ها و کاهش هزینه‌های تولید آن به واسطه بارگذاری کم و استفاده موثر از کاتالیست به خاطر ساختار هندسی ویژه نانولوله‌ها باشد. به عنوان یک ایده نوین انتظار می‌رود با اصلاح نهایی الکتروده ساخته شده تحت اتمسفر کاهش‌ی گاز هیدروژن، بدون افزایش مقدار بارگذاری کاتالیست پلاتین و اعمال هزینه اضافی، شاهد افزایش بیشینه چگالی توان پیل سوختی پلیمری باشیم.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

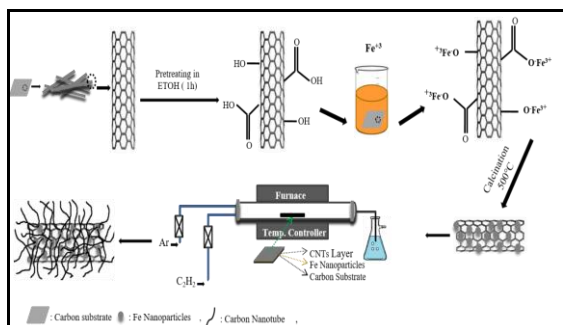
در این کار تحقیقی، کاغذ کربنی مدل TGP0120 از شرکت Fuel Cells ETC خریداری شد. پودر نمک نیترات آهن، اسید هگزا پلاتینیک (۴۰ wt. %)، هیدروکسید سدیم، اسید سولفوریک (۸۰ wt. %)، اسید نیتریک (۶۹ wt. %) و اتیلن گلیکول از شرکت مرک (Merck) خریداری شد. همچنین پودر کاتالیست Pt/C (۱۰ wt. %)، غشای نفیون ۱۱۷ و محلول نفیون (۵ wt. %) از شرکت دوپنت (Dupont) خریداری شد. در ابتدا فعال‌سازی بسترهای کربنی با خیساندن قطعات کاغذ کربنی به ابعاد  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  محلول اتانول به مدت یک ساعت انجام شد. این کار با هدف ایجاد گروه‌های عاملی سطحی روی سطح بسترهای کربنی برای رشد بهتر ذرات کاتالیست صورت گرفت. پس از آماده‌سازی و فعال‌سازی برگه‌های کاغذ کربنی جهت رشد کاتالیست، روش تلقیح مرطوب که در مقایسه با دیگر روش‌های رشد کاتالیست دارای مزایایی از جمله سادگی، عدم نیاز به تجهیزات پیشرفته و مواد پیچیده، مقرون به صرفه و با صرف زمان کم می‌باشد، بکار گرفته شد. در طی فرآیند سنتز نانولوله‌ها، محدوده‌های مورد بررسی جهت تعیین مقادیر بهینه پارامترهای موثر بر فرآیند رشد از مراجع مختلف تعیین شد [۱۷-۱۹]. به این ترتیب جهت آماده‌سازی محلول کاتالیست، مقدار مورد نیاز از نمک

کردند. نتایج نشان داد که پخش یکنواخت و چگال کاتالیست فلزی بر روی بستر MgO، به شدت به روش آماده‌سازی کاتالیست وابسته است. به طوریکه در روش تلقیح مرطوب بازده نانولوله‌ها در حدود ۸۷٪ بدست آمد که بالاتر از مقدار ۷۷٪ با استفاده از روش سل-ژل است [۱۲]. در سال ۲۰۲۰، لین و همکاران اهمیت منبع تغذیه کربنی را بر روی کیفیت و بازده تولید نانولوله‌های کربنی مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که از بین سه منبع تغذیه کربنی متان، استیلن و منوکسید کربن مورد استفاده، اگرچه نسبت  $I_D/I_G$  (براساس آنالیز رامان) در نانولوله‌ای کربنی سنتز شده با استفاده از متان کمتر تعیین شد که نشان از کیفیت ساختاری بهتر نانولوله‌ها دارد اما نانولوله‌های کربنی سنتز شده با استیلن از چگالی و بازده بیشتری برخوردار بودند [۱۳]. لین و همکاران در پژوهشی دیگر، تاثیر دما و زمان رشد را بر روی رشد مستقیم نانولوله‌های کربنی بر روی بستر مورد بررسی قرار دادند. نتایج آنالیزهای متفاوت نشان داد که با افزایش دمای رشد، سرعت رشد نانولوله‌ها افزایش می‌یابد [۱۴].

ژانگ (Zhang) و همکارانش نیز در سال ۲۰۲۰ میلادی، با استفاده از روش نشست بخار شیمیایی پلیمر پیروشمیایی (polymer pyrochemical chemical vapor deposition) سنتز نانولوله‌های کربنی را بر روی آلومینیوم با استفاده از پلی اتیلن گلیکول به عنوان منبع کربنی و کاتالیست نیترات بررسی کردند. نتایج نشان داده دمای  $600^\circ \text{C}$ ، دمای بهینه سنتز نانولوله‌ها می‌باشد [۱۵].

نانولوله‌های کربنی به دلیل ساختار ویژه یک بعدی، مسیرهای خوبی برای انتقال الکترون هستند که به دلیل انتقال بالستیک الکترون‌ها، دارای رسانندگی الکتریکی بالا می‌باشند [۱۶]. بنابراین ساخت الکترودهایی با استفاده از نانولوله‌های کربنی می‌تواند گزینه مطلوبی در افزایش عملکرد پیل سوختی پلیمری به دلیل رسانایی بالای الکتریکی و حرارتی نانولوله‌ها و کاهش هزینه‌های تولید آن به واسطه بارگذاری کم و استفاده موثر از کاتالیست به خاطر ریخت‌شناسی ویژه نانولوله‌ها باشد.

نانولوله‌های کربنی رشد کرده مستقیم بر روی بستر کاغذ کربنی (CNT/CP) در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱: شماتیک آماده‌سازی و تلقیح مرطوب بستر کاغذ کربنی و سنتز مستقیم نانولوله‌های کربنی بر روی آن با استفاده از دستگاه نهشت بخار شیمیایی.

به منظور رشد بهتر ذرات کاتالیست نهایی، تکه‌های بستر کربنی همراه با نانولوله‌های کربنی رشد کرده بر روی آن‌ها، به مدت ۳ h در محلول ۵ M اسید نیتریک در دمای ۱۲۰ °C رفلاکس شدند. نمونه‌ها پس از چندین بار شستشو با آب دی‌یونیزه، به مدت ۵ ساعت در دمای ۱۲۰ °C در کوره حرارتی خشک شدند. برای آماده‌سازی محلول کاتالیست، مقادیر مورد نظر از پودر اسید کلروهگزاپلاتینیک ( $H_2PtCl_6$ )، نمک نیترات آهن، در ۲۵ cc اتیلن گلیکول حل شدند و پس از ۲۰ min قرار گرفتن تحت امواج فراصوت، به مدت ۲ ساعت تحت همزن مکانیکی قرار گرفتند. سپس تکه‌های CNT/CP به این محلول اضافه و به مدت ۳۰ min تحت همزن مکانیکی با دور آرام قرار گرفتند تا سبب تخریب نمونه‌ها نشود. پس از گذشت زمان مورد نظر چند قطره محلول هیدروکسید سدیم ۰/۴ M افزوده شد تا pH به حدود ۹ برسد و نمونه‌ها به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۲۰ °C تحت همزن مکانیکی با دور آرام قرار گرفتند. پس از رسیدن دمای محلول به دمای محیط و چندین بار شستشو، نمونه‌ها به مدت ۵ ساعت در دمای ۱۲۰ °C در کوره حرارتی خشک شدند. سپس به منظور تکمیل فرآیند کاهش Pt/CNT/CP در کوره CVD تحت اتمسفر کاهشی هیدروژن با شار ترکیبی  $Ar/H_2: 200/30$  sccm قرار گرفتند.

نیترات آهن با غلظت‌های معین (۰/۱، ۰/۳، ۰/۵ و ۰/۷ M) در محلول اتانول حل شد و برای پخش بهتر به مدت ۲۰ min تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس قطعات کاغذ کربنی به مدت ۱، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ min در دمای محیط در محلول کاتالیست قرار گرفتند؛ تا به این ترتیب یون‌های کاتالیست با استفاده از فرآیند جذب یونی بتوانند با گروه‌های عاملی سطحی واکنش دهند. نمونه‌ها پس از عملیات شستشو و خشک‌سازی جهت کلسینه شدن و سنتز نانولوله درون کوره نهشت بخار شیمیایی قرار گرفتند.

رشد نانولوله‌های کربنی بر روی بستر کاغذ کربنی با استفاده از دستگاه نهشت بخار شیمیایی حرارتی صورت گرفت. دستگاه نهشت بخار شیمیایی شامل لوله کوارتز با قطر داخلی ۵ cm و طول ۱۲۰ cm است که به صورت افقی در داخل کوره نهشت با منطقه گرمایی در حدود ۵ cm قرار گرفته است. در مرحله اول به منظور کلسینه شدن و اتصال بهتر ذرات کاتالیست فلزی و دیگر اکسیدهای فلزی به بستر فیبر کربنی، قطعه‌های کاغذ کربنی به مدت ۱ h در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد تحت شارش گاز Ar با شارش ۲۰۰ sccm (Standard cubic centimeters per minute) قرار گرفتند (البته قبل از شروع گرمادهی به منظور تخلیه هوا، کوره به مدت ۱۵ min تحت شارش آرگون قرار گرفت).

سپس دمای کوره تحت شارش گاز آرگون با همان فلوی قبلی تا دمای مورد نظر (۷۰۰، ۷۵۰، ۸۰۰، ۸۵۰ و ۹۰۰ °C) افزایش پیدا کرد. در مرحله بعد به منظور سنتز نانولوله، گاز استیلن به دلیل دمای تجزیه پایین به عنوان منبع تغذیه کربنی مورد استفاده قرار گرفت [۲۰]. پس از کلسینه شدن و افزایش دمای کوره تا دمای مورد نظر، گاز استیلن با فلوی مورد نیاز ( $Ar/C_2H_2: 10, 20, 30$ ) داخل کوره و به روی کاغذ کربنی شارش پیدا کرد. پس از زمان مورد نیاز جهت جوانه‌زنی و رشد نانولوله‌های کربنی (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ min) شارش گاز استیلن متوقف، کوره خاموش و نمونه‌ها تا رسیدن به دمای محیط در داخل کوره تحت شارش گاز آرگون با فلوی ۳۰۰ sccm باقی ماندند. شماتیک مراحل سنتز

تماس با نانوذرات کاتالیست فلزی داغ، ابتدا به گونه‌های کربن و هیدروژن تجزیه می‌شوند سپس اتم‌های کربن در فلز حل شده که پس از رسیدن به حد حلالیت کربن در فلز در دمای مورد نظر، کربن حل شده در تماس با کاتالیست رسوب می‌کند و به صورت شبکه استوانه‌ای بدون پیوندهای آویزان تبلور می‌شوند و از نظر انرژی پایدار می‌باشند. از آن جا که تجزیه هیدروکربن یک فرآیند گرمازا است مقداری گرما را در مجاورت فلز آزاد می‌کند و چون تبلور کربن یک فرآیند گرماگیر است مقداری گرما را در مجاورت فلز جذب می‌کند. این گرادیان دمایی در داخل ذره فلزی سبب تجزیه هیدروکربن و تبلور کربن و ادامه روند رشد نانولوله‌های کربنی می‌شود. حال اگر برهمکنش بین بستر و کاتالیست ضعیف باشد، کاتالیست از بستر جدا شده و رشد از سر و اگر برهمکنش بین بستر و کاتالیست قوی باشد کاتالیست بر بستر باقیمانده و رشد از پایه صورت می‌گیرد. پارامترهای زیادی بر روی قطر، طول و چگالی نانولوله‌ها تاثیر گذار است که از آن جمله می‌توان به اندازه، چگالی و ترکیب ذرات کاتالیست فلزی، دمای سنتز، مدت زمان سنتز، مقدار و نسبت شارش گازهای حامل، منبع تغذیه کربنی و گاز کاهنده اشاره کرد. از آنجا که رشد مستقیم نانولوله‌های کربنی بر روی بستر کربنی به عنوان الکتروود دارای کاربردهای فراوانی در تکنولوژی امروزه است بهینه‌سازی برخی از پارامترهای مذکور مورد بررسی قرار گرفت.

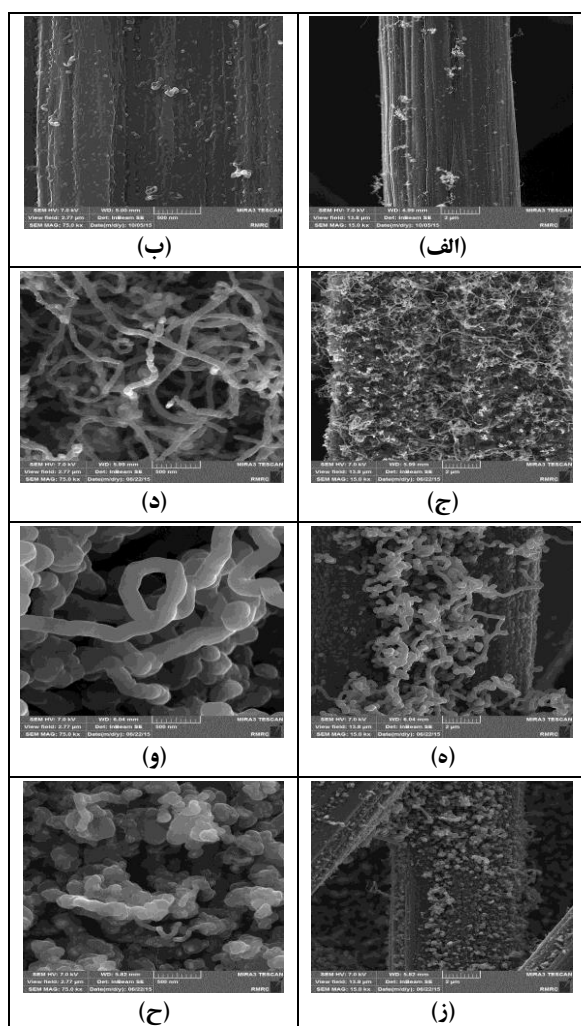
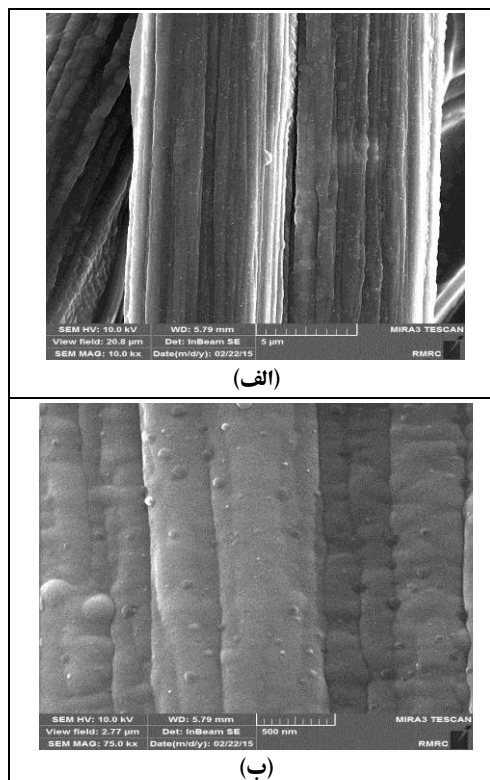
به منظور بررسی مقدار مناسب غلظت کاتالیست در نشست و رشد کاتالیست، محلول کاتالیست آهن با غلظت‌های ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵ و ۰/۷ مولار تهیه شد. تکه‌های کاغذ کربنی پس از تلقیح و کلسینه شدن، در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۰ دقیقه تحت شارش همزمان آرگون (Ar) و گاز استیلن (Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>: ۱۵۰/۱۵ sccm) قرار گرفتند. به منظور بررسی اثر حضور کاتالیست یک بر گه کربنی خام و بدون تلقیح با کاتالیست در شرایط سنتز مشابه قرار گرفت که در این نمونه مطابق شکل ۲ شاهد هیچ گونه رشدی نبودیم.

برای تست نیم سل از یک دستگاه پتاسیواستات/گالوانواستات بایولوژیک فرانسه مدل SP۱۵۰ استفاده شد. الکتروود شمارنده یک سیم پلاتین، الکتروود مرجع Ag/AgCl و الکتروود کار قطعات دایروی به قطر ۱۹ mm از بستر کاغذ کربنی بارگذاری شده با پودر کاتالیست Pt/CNT می‌باشد که سطح موثر در تماس با الکتروولیت، دایره‌ای به قطر ۱ cm می‌باشد. برای آماده‌سازی غشای نفیون ابتدا قطعات دایروی با قطر ۱۷ mm از غشای نفیون برش داده شدند، سپس در محلول آب اکسیژنه ۳ wt.% و در ادامه در محلول اسید سولفوریک ۰/۵ M، به مدت ۲ ساعت و در دمای ۸۰ °C فرآوری شدند [۲۱]. برای آماده‌سازی الکتروود کار، غشای نفیون فرآوری شده و الکتروودهای آماده پس از افزودن ۲۰ μL محلول نفیون ۵ wt.% در دمای ۹۳ °C و فشار ۱۰۰۰ psi پرس گرم شدند. برای شباهت با شرایط پیل سوختی پلیمری از الکتروولیت اسید سولفوریک ۰/۵ M در تماس با غشای نفیون و گاز مرطوب شده اکسیژن در آب نیز با شارش ۲/۰ bar در تماس با لایه کاتالیست استفاده شد [۲۲، ۲۳]. به منظور مقایسه دوغایی از ۳ mg پودر کاتالیست تجاری ۱۰ wt.% Pt-C، ۲ cc اتانول و ۱۰ μL محلول نفیون ۵ wt.% تهیه شد و پس از ۳۰ min فراصوت‌دهی، به صورت قطره‌گذاری بر روی کاغذ کربنی بارگذاری شدند [۲۴]. سپس به مدت ۵ h در دمای ۱۲۰ °C در کوره حرارتی خشک شد.

### ۳- نتایج و بحث

مکانیسم رشد نانولوله‌های کربنی از زمان کشف آن بسیار بحث برانگیز بوده است و هنوز به روشنی درک نشده است. با وجود این مطالعات گسترده تجربی و نظری همراه با استفاده‌های اخیر از آنالیز درجا میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا، نکات بی‌شماری درباره مکانیسم‌های ممکن رشد نانولوله‌های کربنی ارائه کرده است به طوریکه یک مکانیسم عمومی کلی به شرح زیر مورد قبول است. بخار هیدروکربنی به عنوان منبع تغذیه کربن، در هنگام

مناسبی بین کاتالیست و منبع تغذیه کربنی برقرار نشده و رشدی صورت نیافته است. بر اساس مکانیسم تشکیل نانولوله، اندازه و چگالی نانوذرات کاتالیست فلزی تاثیر فراوانی بر قطر نانولوله‌ها دارد. به این ترتیب غلظت  $0.3 \text{ M}$  کاتالیست شرایط مناسبی را برای رشد قطری مناسب نانولوله‌های کربنی فراهم می‌کند. در ادامه کار تمام نمونه‌ها در آهن  $0.3 \text{ M}$  تلقیح شدند.



شکل ۲: تصاویر FESEM با (الف) و (ب) بزرگنمایی‌های متفاوت از برگه کاغذ کربنی خام قرار گرفته در کوره CVD جهت سنتز.

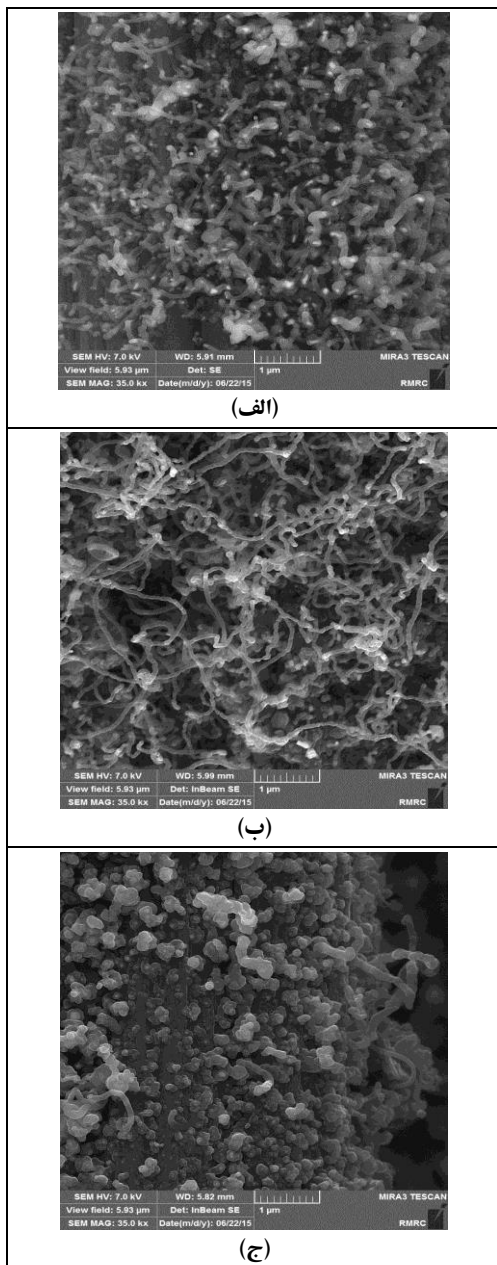
برخلاف بسیاری از بسترها که بدون افزودن کاتالیست اضافی، شاهد رشد نانولوله‌های کربنی هستیم برگه کاغذ کربنی خام به خودی خود هیچ‌گونه آمادگی جهت رشد نانولوله‌ها ندارد و این نشان می‌دهد که مرحله نشست کاتالیست یکی از مهمترین مراحل در رشد درجای نانولوله به روی کاغذ کربنی است. شکل ۳ تصاویر FESEM با بزرگنمایی‌های مختلف از نمونه‌هایی تلقیح شده در غلظت‌های متفاوت را نشان می‌دهد. شکل ۳ الف و ب مربوط به نمونه‌ای با غلظت کاتالیست  $0.1 \text{ M}$  است که نشان می‌دهد هیچ رشدی صورت نگرفته است. در ادامه تصاویر شکل ۳ می‌بینیم که با افزایش غلظت کاتالیست از  $0.3$  تا  $0.5 \text{ M}$  به ترتیب با افزایش قطر ساختارهای لوله مانند مواجه هستیم. به طوریکه قطر ساختارها در نمونه‌ای با آهن  $0.3 \text{ M}$  از  $70 \text{ nm}$  به حدود  $200 \text{ nm}$  در نمونه‌ای با آهن  $0.5 \text{ M}$

شکل ۳: تصاویر FESEM با بزرگنمایی‌های متفاوت از نمونه‌های تلقیح شده در محلول آهن (III) با غلظت‌های (الف و ب)  $0.1$ ، (ج و د)  $0.3$ ، (ه و و)  $0.5$  و (ز و ح)  $0.7 \text{ M}$ ؛ دمای سنتز:  $800^\circ \text{C}$ ، مدت سنتز:  $20 \text{ min}$  و  $15/10/1$  sccm  $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$ .

با توجه به اینکه در مقالات مختلف پس از تلقیح بسترهای کربنی، از روش‌های متفاوتی برای خشک کردن بسترهای

رسیده است. شکل‌های ۳ (ز و ه)، نمونه‌ای با آهن  $0.7 \text{ M}$  را نشان می‌دهد که به علت غلظت بیش از حد کاتالیست، تعادل

جوانه‌زنی نانولوله‌ها دیده می‌شود اما در ادامه با افزایش دما، نه تنها شاهد رشد ساختارهای لوله‌ای شکل هستیم بلکه قطر این ساختارها نیز با افزایش دما، افزایش می‌یابد.



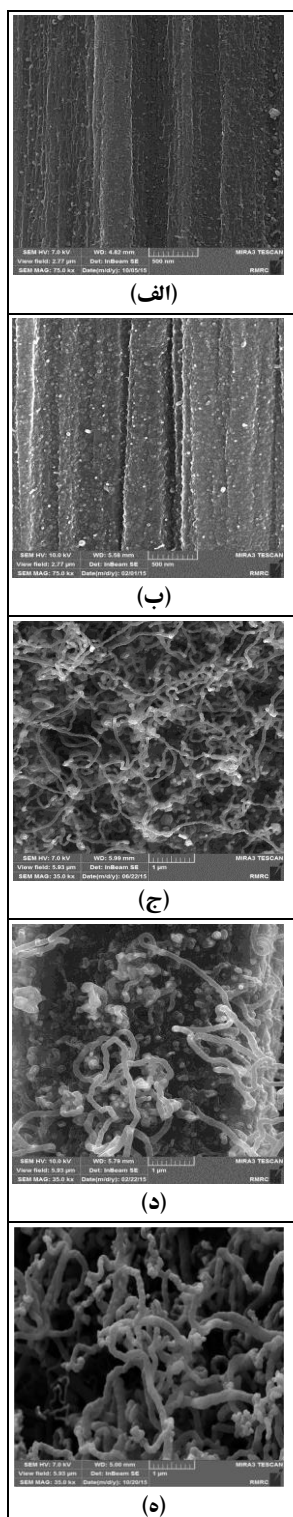
شکل ۴: تصاویر FESEM از نمونه‌های تلقیح شده در محلول

۰/۳ M آهن (III) و خشک شده با الف) روش اول،  
ب) روش دوم و ج) روش سوم؛ دمای سنتز ۸۰۰ °C،  
مدت سنتز ۲۰ min و  $Ar/C_2H_2: 150/15$  sccm.

قطر ساختارهای سنتز شده در دماهای ۸۰۰، ۸۵۰ و ۹۰۰ °C تقریباً در حدود ۷۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ nm است. شاید بتوان علت

کربنی استفاده شده است به منظور تعیین شرایط مطلوب‌تر جهت رشد نانولوله، کاغذهای کربنی تلقیح شده در محلول ۰/۳ M آهن (III) به سه روش زیر خشک شدند. در روش اول پس از تلقیح با استفاده از کاغذ فیلتر محلول اضافی آن گرفته شده و سپس روی صفحه گرم قرار گرفت. در روش دوم پس از تلقیح، چندین بار با آب دیونیزه شستشو شده و سپس روی صفحه گرم قرار گرفت و در روش سوم بدون هیچ مقدمه‌ای جهت خشک شدن، مستقیماً روی صفحه گرم قرار گرفت. در نهایت تمام نمونه‌ها به مدت ۱ ساعت در دمای ۵۰۰ °C تحت شارش  $Ar: 150$  sccm، کلسینه شده و به مدت ۲۰ min در دمای ۸۰۰ °C با افزودن گاز استیلن با شارش ۱۵ sccm سنتز شدند. تصاویر FESEM حاصل از نمونه‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است. مقایسه تصاویر نشان می‌دهد از بین سه روش مورد استفاده، روش دوم نتیجه بهتری برای رشد نانولوله‌ها در پی خواهد داشت. در روش اول و سوم با توجه به مکانیسم تشکیل نانولوله‌ها، به دلیل غلظت بیش از حد ذرات کاتالیست، سرعت تجزیه بخار هیدروکربنی افزایش یافته و سطح کاتالیست در اصطلاح سمی می‌شود. به این ترتیب سرعت تجزیه کربن بیشتر از سرعت تبلور کربن شده و بنابراین رشد مناسبی از نانولوله‌ها صورت نمی‌گیرد. بدین ترتیب در ادامه بررسی‌ها، نمونه‌ها پس از تلقیح در محلول کاتالیست، با آب دیونیزه شسته شده و سپس بر روی صفحه گرم خشک شدند.

به منظور بررسی تاثیر دما بر رشد در جای نانولوله‌ها بر کاغذ کربنی، نمونه‌های تلقیح شده در محلول ۰/۳ M آهن (III) و کلسینه شده به مدت ۲۰ min در دماهای ۷۰۰، ۷۵۰، ۸۰۰، ۸۵۰ و ۹۰۰ °C تحت شارش همزمان آرگون و استیلن قرار گرفتند. تصاویر FESEM از نمونه‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است. در نمونه با دمای سنتز ۷۰۰ °C شاهد هیچ گونه جوانه‌زنی یا رشدی نبودیم که نشان می‌دهد در این دما در سیستم آزمایش ما تجزیه گاز استیلن صورت نمی‌گیرد. شکل ۵ ب، تصویری از نمونه ۷۵۰ °C را نشان می‌دهد که ظاهراً با شروع تجزیه گاز استیلن همراه است و تنها آثار ضعیفی از



شکل ۵: تصاویر FESEM از ساختارهای رشد کرده در

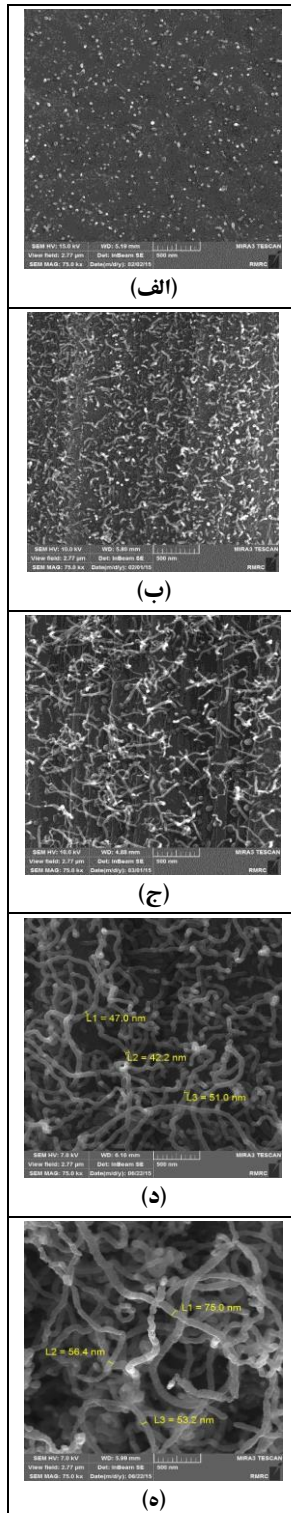
دماهای الف)  $700^{\circ}\text{C}$  (ب)  $750^{\circ}\text{C}$  (ج)  $800^{\circ}\text{C}$  (د)  $850^{\circ}\text{C}$  و  
 ه)  $900^{\circ}\text{C}$ : مدت سنتز:  $20\text{ min}$  و  $Ar/C_2H_2: 150/15\text{ sccm}$

آن را مربوط به این نکته دانست که با افزایش دما و زیترینگ نانوذرات کاتالیست، ابعاد آن‌ها نیز بیشتر می‌شود که این خود به افزایش قطر ساختارهای تشکیل شده می‌انجامد. لین و همکاران نیز نشان دادند که اگرچه افزایش دمای سنتز باعث بهبود کیفیت ساختاری نانولوله‌ها می‌شود ولی از حدود دمای بیش از  $850^{\circ}\text{C}$ ، افزایش دما باعث کاهش کیفیت ساختاری نانولوله‌ها می‌شود [۱۴]. با توجه به نتایج حاصل دمای  $800^{\circ}\text{C}$  برای ادامه سنتز نمونه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد.

یکی دیگر از پارامترهای تاثیرگذار بر رشد نانولوله‌های کربنی، منبع تغذیه کربنی می‌باشد. لین و همکاران تاثیر سه منبع تغذیه کربنی متان، استیلن و منوکسید کربن را بر روی رشد نانولوله‌های کربنی مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد اگرچه استفاده از گاز متان باعث بهبود کیفیت ساختاری نانولوله‌های کربنی می‌شود ولی استفاده از گاز استیلن باعث افزایش چگالی و بازده محصولات می‌شود [۱۳]. از آنجا که دمای تجزیه گاز استیلن کمتر از متان است، گاز استیلن به عنوان منبع کربنی انتخاب و مقدار بهینه آن مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور سه نسبت بین گازهای آرگون و استیلن با نسبت‌های  $Ar/C_2H_2: 450/15$ ،  $300/15$ ،  $150/15\text{ sccm}$  مورد آزمایش قرار گرفت. برای بررسی مورد اخیر، شرایط بهینه تعیین شده پارامترهای قبلی همراه با مدت سنتز  $15\text{ min}$  در نظر گرفته شد. شکل ۶ الف، ب و ج تصاویر FESEM مربوط به نمونه‌هایی با نسبت  $Ar/C_2H_2: 10$ ،  $20$ ،  $30$  را نشان می‌دهد. در نمونه‌های  $20$  و  $30$   $Ar/C_2H_2$  اثری از رشد نانولوله مشاهده نشد، اما با کاهش فلوی شارش آرگون یا به عبارتی با افزایش در دسترس‌پذیری گاز تغذیه کننده، تعادل مناسبی بین آرگون و استیلن برقرار می‌شود به طوری که در مدت زمان  $15\text{ min}$  شاهد رشد نانولوله‌هایی با قطری در حدود  $20$  تا  $30\text{ nm}$  و طولی در حدود  $1\text{ }\mu\text{L}$  در نمونه  $10\text{ Ar/C}_2\text{H}_2$  می‌باشیم.

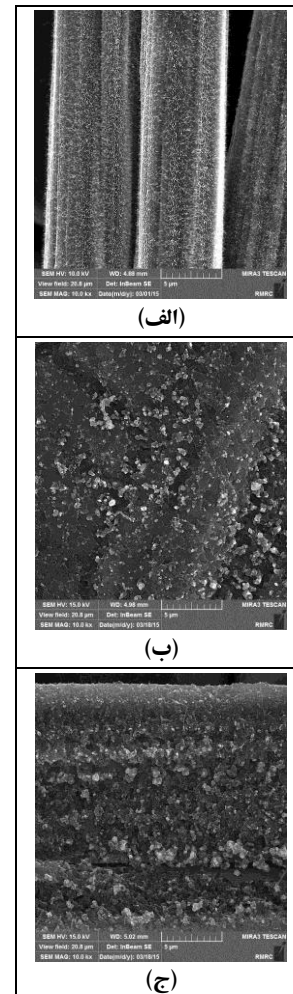


لازم برای جوانه‌زنی نانولوله‌ها فراهم شده است که به صورت یکنواخت و همسان در تمام سطح نمونه مشاهده می‌شود.



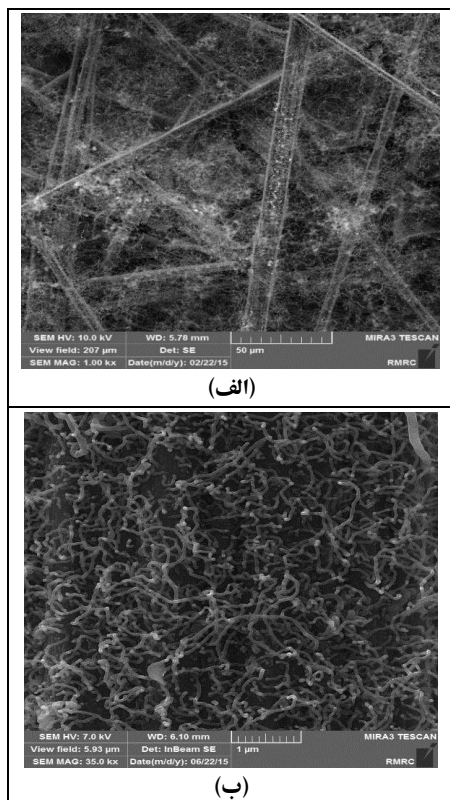
شکل ۷: تصاویر FESEM با بزرگنمایی‌های متفاوت از نمونه‌های سنتز شده در زمان‌های (الف) ۵، (ب) ۱۰، (ج) ۱۵، (د) ۲۰ و (ه) ۳۰ min؛ دمای سنتز  $800^{\circ}\text{C}$  و  $150/15\text{ sccm Ar/C}_2\text{H}_2$ .

همان‌طور که تصاویر FESEM نشان می‌دهد میزان نسبت گازهای آرگون به استیلن از عوامل بسیار تاثیرگذار بر شروع رشد نانولوله‌ها است. از آنجا که فلوی بیش از اندازه گاز آرگون اجازه در دسترس پذیری منبع کربنی لازم را در اختیار کاتالیزت قرار نمی‌دهد تنها در صورت برقراری شرایط تعادل بهینه بین نسبت گازها جوانه‌زنی و رشد نانولوله‌های کربنی آغاز می‌شود. از دیگر موارد مطرح شده بر میزان رشد نانولوله‌های کربنی، زمان سنتز می‌باشد.



شکل ۶: تصاویر FESEM از نمونه‌های سنتز شده با نسبت‌های متفاوت آرگون به استیلن: (الف) ۱۰، (ب) ۲۰ و (ج) ۳۰؛ دمای سنتز  $800^{\circ}\text{C}$  و مدت سنتز ۱۵ min.

شکل ۷ تصاویر FESEM از نمونه‌های سنتز شده در زمان‌های متفاوت ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ min را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل ۷ الف پیداست، در ۵ دقیقه اول گویا تنها زمان



(الف)

(ب)

شکل ۸: تصاویر FESEM با بزرگنمایی‌های متفاوت از نمونه سنتز شده در شرایط بهینه اولیه؛ غلظت آهن (III): ۰/۳ M، زمان تلقیح: ۶۰ min، دمای سنتز: ۸۰۰ °C، مدت سنتز: ۲۰ min و  $Ar/C_2H_2$ : ۱۵۰/۱۵ sccm.

شکل ۹، طیف EDS و جدول ۲ آنالیز عنصری از نمونه سنتز شده در شرایط بهینه را قبل و بعد از رشد نانولوله‌های کربنی نشان می‌دهد. بر اساس جدول ۲ مقدار عنصر آهن ۲/۲۲ درصد وزنی برآورد شده است که تقریباً با مقدار تعیین شده بوسیله آنالیز ICP، ۱/۹ درصد وزنی مشابهت دارد. همچنین مقایسه داده‌ها در جدول ۲ نشان می‌دهد که درصد وزنی عنصر کربن از ۸۷/۵٪ قبل از رشد نانولوله‌ها به ۹۳/۱۸٪ بعد از رشد نانولوله‌ها رسیده است که این افزایش ۶٪ درصد وزنی می‌تواند مربوط به بازده نانولوله‌های کربنی سنتز شده باشد.

مطابق شکل ۷ ب، با افزایش زمان سنتز تا ۱۰ min، ساختارهای لوله‌ای با طول تقریبی ۱۵۰ nm و با افزایش زمان سنتز تا ۱۵ min، ساختارهای لوله‌ای با طول تقریبی ۱ μm رشد پیدا کردند. مقایسه تصاویر نمونه‌ها با زمان سنتز ۲۰ و ۳۰ min، حاکی از رشد مطلوب نانولوله‌ها در مدت زمان ۲۰ min است در حالی که با افزایش زمان سنتز تا ۳۰ min علاوه بر رشد نانولوله‌های کربنی، ناخالصی‌های زیادی نیز به وفور رشد کرده‌اند. لین و همکاران نیز در رشد مستقیم نانولوله‌های کربنی بر روی بستر زمان‌های رشد متفاوت را مورد بررسی قرار دادند. نتایج پژوهش آن‌ها نیز نشان داد که در زمان‌های رشد کم، رشد مناسبی از نانولوله‌های کربنی صورت نگرفته و در زمان‌های رشد طولانی کیفیت ساختاری نانولوله‌ها کاهش پیدا می‌کند [۱۴].

در نهایت با توجه به موارد بررسی شده در اثرگذاری بر رشد درجای نانولوله‌ها بر روی کاغذ کربنی، شرایط بهینه تعیین شد و در جدول ۱ ثبت شد. به منظور تثبیت شرایط بهینه، یک برگه کاغذ کربنی خام پس از خیساندن به مدت ۱ ساعت در اتانول، به مدت ۱ ساعت در محلول ۰/۳ M آهن (III) تلقیح شد و پس از کلسینه شدن به مدت ۱ ساعت در دمای ۵۰۰ °C در اتمسفر گاز آرگون با شارش ۱۵۰ sccm، به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۸۰۰ °C تحت شارش همزمان گازهای  $Ar/C_2H_2$ : ۱۰ قرار گرفت. شکل ۸ تصاویر FESEM با بزرگنمایی‌های متفاوت از نمونه سنتز شده است. همان‌گونه که شکل ۸ نشان می‌دهد نه تنها رشد طولی مناسبی از نانولوله‌های کربنی صورت گرفته است، بلکه همچنین میزان بسیار ناچیزی از ناخالصی‌های کربنی در تصویر قابل مشاهده است. در واقع می‌توان گفت شاهد رشد شبکه‌ای از نانولوله‌های کربنی می‌باشیم که نه تنها روی فیبرها بلکه حتی فضای بین فیبرها را نیز پوشانده است.

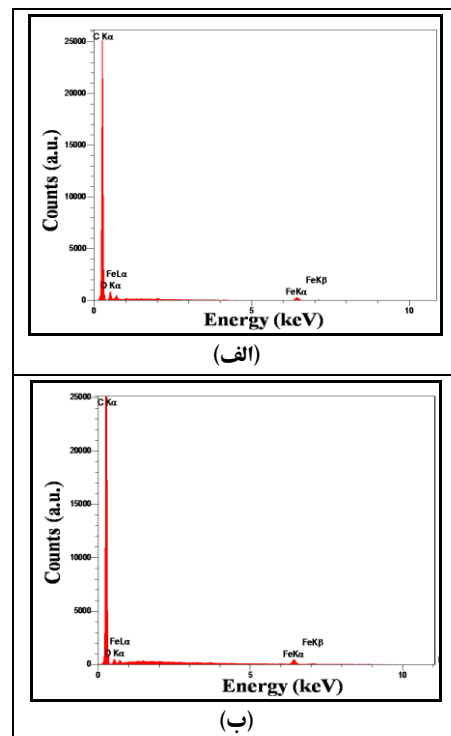
جدول ۱: محدوده تغییر پارامترها و شرایط بهینه حاصل شده از رشد مستقیم نانولوله‌های کربنی بر بستر کاغذ کربنی.

شرایط بهینه	محدوده تغییر پارامترها					پارامترهای متغیر
	-----	۱۲۰	۶۰	۳۰	۵	
۶۰		جوانه‌زنی بیش از حد	تعداد جوانه‌زنی مناسب	تعداد جوانه‌زنی کم	تعداد جوانه‌زنی بسیار کم	زمان تلقیح کاتالیست (min)
۰/۳	-----	۰/۵	۰/۵	۰/۳	۰/۱	غلظت کاتالیست (M)
		عدم رشد نانولوله	رشد نانولوله با قطر ۱۰۰ تا ۲۰۰ نانومتر	رشد نانولوله با قطر تقریبی ۷۰ نانومتر	عدم رشد نانولوله	
۸۰۰	۹۰۰	۸۵۰	۸۰۰	۷۵۰	۷۰۰	دمای سنتز (°C)
	قطر تقریبی ۲۰۰ نانومتر	قطر تقریبی ۱۵۰ نانومتر	جوانه‌زنی و رشد قطری مطلوب	تنها جوانه‌زنی صورت گرفته است	عدم جوانه‌زنی و رشد نانولوله	
۱۰	-----	-----	۳۰	۲۰	۱۰	نسبت شارش Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)
			عدم رشد	عدم رشد	رشد مطلوب نانولوله	
۲۰	۳۰	۲۰	۱۵	۱۰	۵	زمان سنتز (min)
	رشد نانولوله همراه با ناخالصی‌های فراوان	رشد طولی مناسب	رشد نانولوله با طول ۱ میکرومتر	رشد نانولوله با طول ۱۵۰ نانومتر	شروع جوانه‌زنی	

جدول ۲: نتایج عددی از آنالیز عنصری EDS از نمونه سنتز شده در شرایط بهینه قبل و بعد از رشد نانولوله‌های کربنی.

عنصر	قبل از رشد CNTs			بعد از رشد CNTs		
	خط طیف	% وزنی	% اتمی	خط طیف	% وزنی	% اتمی
کربن	Ka	۸۷/۵۴	۹۱/۴۷	Ka	۹۳/۱۸	۹۵/۹۹
اکسیژن	Ka	۱۰/۲۴	۸/۰۳	Ka	۴/۵۲	۳/۵۰
آهن	Ka	۲/۲۲	۰/۵۰	Ka	۲/۲۹	۰/۵۱

شکل ۱۰ تصاویر TEM تهیه شده از نمونه‌ها را نشان می‌دهد. شکل ۱۰ الف و ب، مربوط به یکی از نمونه‌های سنتز شده در طی آزمایشات و شکل ۱۰ ج و د، مربوط به نمونه سنتز شده با پارامترهای بهینه شده می‌باشد. تصاویر نشان می‌دهند که نانولوله‌های رشد کرده بر روی برگه کاغذ کربنی چند دیواره می‌باشند. همچنین همان گونه که از شکل ۱۰ ب، پیداست تا قبل از بهینه شدن شرایط علاوه بر رشد نانولوله‌های کربنی شاهد رشد دیگر ناخالصی‌های کربنی از جمله ساختارهای مارپیچی نیز هستیم که با بهینه شدن شرایط مقدار ناخالصی‌ها بسیار محدود می‌شود.

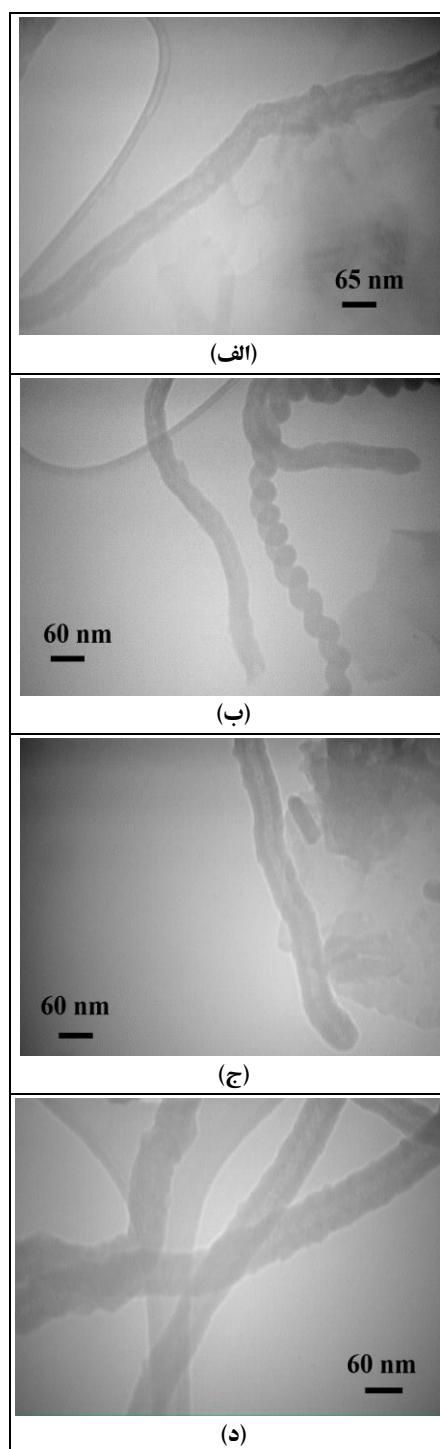


شکل ۹: طیف EDS از نمونه سنتز شده در شرایط بهینه، (الف) قبل از رشد نانولوله‌ها و (ب) بعد از رشد نانولوله‌ها.

گرافن، نانوفیبر، فولرن و ... نیز می‌باشیم. یک نیاز اساسی در زمینه تحقیقات بر روی مواد کربنی استفاده از ابزاری قدرتمند جهت تشخیص و شناسایی انواع ساختارهای کربنی در دو مقیاس آزمایشگاهی و صنعتی است. این ابزار مشخصه‌یابی باید تا حد ممکن غیرمخرب، سریع، قدرت تفکیک بالا و ارائه دهنده حداکثر اطلاعات ساختاری باشد [۲۵].

از دیدگاه مولکولی تمام دگرشکل‌های کربن بطور کامل از پیوندهای C-C تشکیل شده‌اند، اما جهت‌گیری این پیوندها در دگرشکل‌های مختلف، متفاوت است. طیف‌سنجی رامان به پیوندهای کوالانسی بسیار متقارن که دوقطبی لحظه‌ای کمی دارند یا ندارند بسیار حساس است که پیوندهای C-C دگرشکل‌های کربن به خوبی این معیار را برآورده می‌کنند. هر نوار یا قله در طیف رامان بطور مستقیمی به بسامد ارتعاشی ویژه یک پیوند درون مولکولی مربوط است که بسامد ارتعاشی یا موقعیت قله رامان به شدت به جهت‌گیری پیوندها و وزن اتم‌ها در دو انتهای پیوند حساس است. بدین ترتیب آنالیز رامان، از آنجا که قادر به تشخیص جزئی‌ترین تغییرات ساختاری است، یک ابزار بسیار ارزشمند در مشخصه‌یابی مواد نانو ساختار کربنی است [۲۶].

به عنوان مثال در الماس همه پیوندهای C-C در الماس دارای ساختار بلوری چهارضلعی می‌باشند، یعنی دارای جهت‌گیری و کشش یکسان می‌باشند که منجر به یک بسامد ارتعاشی منفرد می‌شوند. بنابراین طیف رامان الماس بسیار ساده است و تنها شامل یک قله تنها در  $1332 \text{ cm}^{-1}$  می‌باشد. همچنین طیف رامان الماس به راحتی با طیف رامان گرافیت که هر دو از پیوندهای C-C تشکیل شده‌اند قابل مقایسه می‌باشد. طیف رامان گرافیت دارای چند قله است که قله اصلی آن از عدد موج  $1332 \text{ cm}^{-1}$  در الماس به  $1582 \text{ cm}^{-1}$  شیفت پیدا کرده است. علت این امر در آن است که گرافیت متشکل از پیوندهای C-C، با هیبرید  $sp^2$  است که انرژی این پیوندهای  $sp^2$  بسیار بیشتر از پیوندهای C-C با هیبرید  $sp^3$  در الماس است. به این ترتیب بسامد ارتعاشات به بسامدهای بیشتر سوق پیدا می‌کند. قله  $1582 \text{ cm}^{-1}$  به عنوان نوار G شناخته می‌شود.



شکل ۱۰: تصاویر TEM از نانولوله‌های سنتز شده، (الف و ب) قبل از شرایط بهینه و (ج و د) بعد از شرایط بهینه.

در فرآیند سنتز نانولوله‌های کربنی با استفاده از روش‌های متداول، افزون بر رشد نانولوله‌ها، شاهد رشد انواع ساختارهای کربنی از جمله کربن‌های آمورف، گرافیت،

حضور قله‌های اضافی در طیف گرافیت مشخص می‌کند که برخی پیوندهای کربن با انرژی‌های پیوند متفاوت در این ماده وجود دارد که بیانگر این حقیقت است که گرافیت از نظر ساختاری همانند الماس کاملاً یکسان نیست [۲۷].

وقتی طیف رامان گرافیت و گرافن مقایسه می‌شود شاید در نگاه اول بسیار یکسان به نظر برسند. از آنجا که گرافیت پشته‌ای از صفحات گرافن است شاید جای تعجب هم نداشته باشد. اما با وجود این دارای تفاوت‌های ویژه‌ای می‌باشد. تفاوت اصلی در قله  $cm^{-1} 2700$  است که به نوار  $G'$  (2D) یا دومین نوار D معروف است که شدت آن در گرافن بسیار بیشتر از گرافیت است، همچنین شکل قله و موقعیت آن در گرافیت و گرافن متفاوت است. علت اختلاف جابجایی ناشی از برهمکنش بین پشته‌های لایه‌های گرافن است که به بسامدهای بیشتر متمایل است و همچنین با استفاده از برآزش منحنی مشخص می‌شود که نوار  $G'$  در گرافن یک قله تنها است در حالی که در گرافیت برهمکنشی از چندین قله مختلف است.

طیف رامان نانولوله‌های تک جداره، بسیار شبیه گرافن است که جای تعجب هم ندارد چرا که تک جداره‌ها را می‌توان شبیه یک صفحه گرافن لوله شده در نظر گرفت که دارای قله‌های  $G$  و  $G'$  همانند گرافن و گرافیت می‌باشد. همچنین این طیف شامل یک قله برجسته در  $cm^{-1} 1350$  است که به عنوان نوار D شناخته شده است. نوار D ناشی از مد نوسانی هیبریدی مربوط به لبه‌های گرافن است و مشخص کننده حضور برخی بی‌نظمی‌ها در ساختار گرافنی نانولوله‌های تک جداره است و به قله بی‌نظمی یا قله ناکاملی‌ها منسوب است و معمولاً شدت نسبی نوار D نسبت به نوار  $G$  به عنوان درجه‌ای برای کیفیت نانولوله‌ها استفاده می‌شود. همچنین یک سری قله در بسامدهای کمتر ظاهر می‌شوند که به عنوان قله‌های RBM شناخته شده‌اند که منحصر بفرد بوده‌اند و همانطور که از نام آن‌ها پیدا است مربوط به انبساط و انقباض لوله‌ها است. بسامد این قله با قطر تک جداره‌ها مرتبط بوده و می‌تواند اطلاعات مهمی را در رابطه با حالت‌های تجمعی آن‌ها در

اختیار قرار دهد. همچنین یکی از دیگر نکات بارز طیف تک جداره‌ها تفکیک قله  $G$  به دو قله  $G^+$  در  $cm^{-1} 1590$  و  $G^-$  در  $cm^{-1} 1570$  می‌باشد. نوار  $G^+$  مربوط به نوسانات اتم‌های کربن در امتداد محور نانولوله است (مد فونون LO) و بسامد آن به انتقال بار از ناخالصی‌ها به تک جداره‌ها حساس است (up shift برای پذیرنده‌ها و down shift برای دهنده‌ها) و در مقابل نوار  $G^-$  مربوط به نوسانات اتم‌های کربن در امتداد جهت محیط تک جداره‌هاست (مد فونون TO) که شکل خط (Line shape) آن به شدت به فلزی یا نیمه رسانا بودن تک جداره‌ها حساس است. همچنین انتقال بار به تک جداره‌های فلزی می‌تواند منجر به افزایش یا کاهش شدت پیک  $G^-$  شود [۲۷-۲۲].

طیف رامان چند دیواره‌ها هم بسیار شبیه طیف رامان تک جداره‌هاست و تفاوت اساسی در فقدان قله RBM و قله D برجسته تر است. علت فقدان قله RBM در چند دیواره‌ها به علت لایه‌های بیرونی است که مد تنفسی را محدود می‌کنند. قله D برجسته تر در چند دیواره‌ها که تا حد معینی قابل انتظار است ناشی از بی‌نظمی‌های بیشتر این ساختار به علت پیکربندی چند لایه‌ای آن‌هاست. همچنین شدت قله‌های D و  $G'$  با اضافه شدن تعداد دیواره‌ها به شدت افزایش می‌یابد که باعث افزایش نسبی شدت قله D نسبت به قله  $G$  می‌شود. همچنین در بسیاری از موارد بسامد و شکل خط نوار  $G$  چند دیواره‌ها مشابه خط فونون  $E_{2g}$  گرافیت است، اما پهنای خط چند دیواره‌ها بیشتر از گرافیت است. از آنجا که پیک  $G'$  از یک فرایند دوفونونی نشأت می‌گیرد، شدت آن تنها به خلوص نمونه بستگی دارد، زیرا بی‌نظمی‌ها اجازه ظهور اثر جفت‌شدگی را که برای فرآیند دوفونونی مورد نیاز است، نمی‌دهند. بنابراین استفاده از شدت پیک  $G'$  برای اندازه‌گیری خلوص و کیفیت نانولوله‌ها از دقت بیشتری برخوردار است. با اضافه شدن تعداد دیواره‌ها و در واقع افزایش تعداد لایه‌ها، احتمال تفاوت در برهمکنش لایه‌های داخلی افزایش می‌یابد که این امر تا حدودی به طرف شانه‌دار شدن پیک  $G'$  هم پیش خواهد رفت [۲۷]. با توجه به موارد مطرح شده می‌توان

برشمرديم، طيف رامان نمونه‌ها نیز تاییدی دوباره بر آن دارد که رسوب کربنی رشد یافته بر روی بستر، نانولوله‌های کربنی چند دیواره می‌باشند که در تصویر TEM نیز مشاهده شده بود. در همه نمونه‌ها دو قله اصلی  $D$  ( $1351 \text{ cm}^{-1}$ ) و  $G$  ( $1588 \text{ cm}^{-1}$ ) قابل مشاهده است که در محدوده گزارش شده در مقاله‌ها می‌باشد اما تفاوت‌های قابل توجهی در طیف‌ها وجود دارد که خود تأکیدی بر تصاویر میکروسکوپی تهیه شده از نمونه‌ها دارد. طیف CNT/CP-10min مربوط به نمونه‌ای است که تنها ۱۰ دقیقه از زمان رشد را سپری کرده است و ساختارهایی لوله‌ای مانند با طول ۲۵۰ نانومتر و قطری در حدود ۲۰ تا ۳۰ نانومتر رشد کرده‌اند. از آنجا که بازده محصولات بسیار کم می‌باشد دو قله  $D$  و  $G$  تفاوت چندانی با قله‌های کاغذ کربنی خام ندارند اگرچه تیزتر شدن قله‌ها نشان از رشد نانولوله‌های کربنی دارند. طیف‌های CNT/CP-20min و CNT/CP-final sample نیز مربوط به نمونه‌هایی است که تصاویر FESEM آن‌ها در شکل‌های ۷ و ۸، به خوبی نشان از تفاوت خلوص آن‌ها دارد. یکی از مواردی که مشخص کننده درجه گرافیتی بودن یا اعوجاج شبکه مواد کربنی است شدت نسبی قله‌های  $D$  به  $G$  یا  $2D$  به  $D$  ( $I_{D/G}$ ) و  $I_{2D/D}$  می‌باشد. در این راستا کاهش نسبت  $I_{D/G}$  و افزایش  $I_{2D/D}$  متناظر با کیفیت بهتر و مقدار کمتر نقص‌ها می‌باشد. داده‌های حاصل از بسامدهای تشدید رامان به همراه مقادیر  $I_{D/G}$  و  $I_{2D/D}$  در جدول ۳ آورده شده است. نسبت این مقادیر برای طیف‌های CNT/CP-20min و CNT/CP-final sample نشان از افزایش کیفیت ساختاری و نقص‌های کمتر نمونه CNT/CP-final sample نسبت به CNT/CP-20min دارد. FESEM مربوط به نمونه‌های شکل CNT/CP-20min و CNT/CP-final sample نیز گویای این مطلب است که خلوص نمونه‌های CNT/CP-final sample خیلی بیشتر از خلوص نمونه‌های CNT/CP-20min می‌باشد.

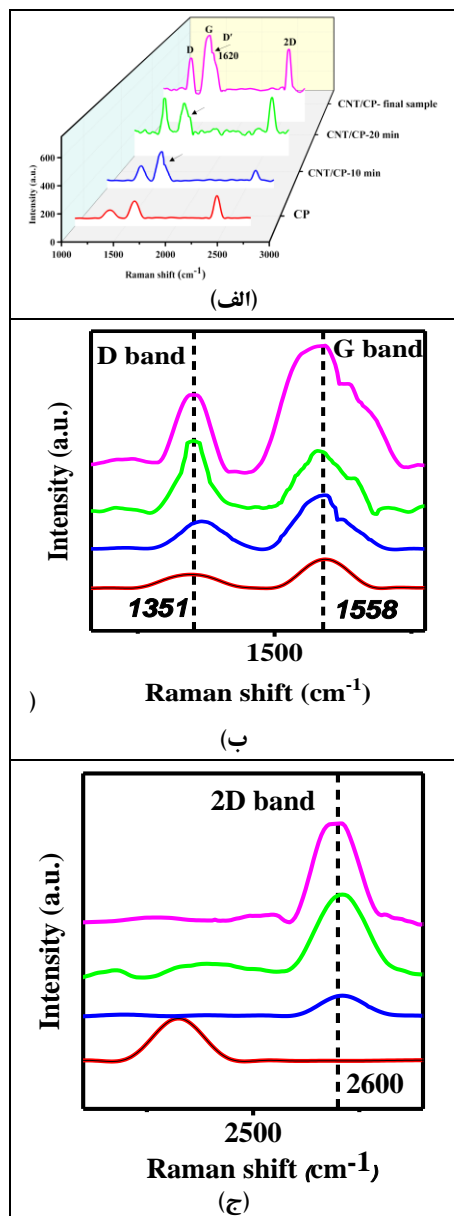
یک شاخص ثانویه از گرافیتی بودن نسبی مواد رسوب کرده بر روی بستر که می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد، شدت

گفت که آنالیز رامان یکی از بهترین آنالیزها برای مشخصه‌یابی انواع مواد کربنی است.

شکل ۱۱ طیف رامان از کاغذ کربنی خام و نمونه‌های رشد یافته نانولوله‌های کربنی تحت شرایط متفاوت را نشان می‌دهد. در طیف رامان مربوط به برگه کربنی خام، قله  $D$  در  $1351 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به شکست تقارن شبکه سلول‌های گرافیتی و ناشی از رزونانس دوگانه در کربن  $sp^2$  یا مد نوسانی  $A_{1g}$  صفحه گرافیت است و معرف اندازه کوچک بلوری و بی‌نظمی‌های ساختاری است [۲۸]. این قله معمولاً در فیبرهایی با ساختارهای گرافیتی ضعیف ظاهر می‌شود به طوری که هر چقدر میزان گرافیتی بودن افزایش می‌یابد، تمایل به ناپدید شدن آشکار می‌شود. شدت کم این قله در طیف رامان نشان از گرافیتی بودن بالای کاغذ کربنی خام است. قله  $G$  نیز در  $1588 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است که مربوط به مد نوسانی  $E_{2g}$  سلول گرافیتی است و بطور معمول در همه فیبرهای کربنی ظاهر می‌شود. حضور شانه اضافه  $D'$  در قله  $G$  معمولاً در فیبرهای کربنی غیر گرافیتی یا نمونه‌هایی با دمای بازپخت پایین ظاهر می‌شود که عدم حضور شانه  $D'$  در برگه کربنی خام نشان از درجه گرافیتی بودن بالای آن است. قله  $G'$  نیز در کاغذ کربنی خام در  $2400 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده شده است. نوار  $G'$  یا  $2D$ ، اورتون یا هارمونیک درجه دوم باند  $D$  و نشان دهنده وجود نظم در محدوده وسیعی از ماده است و از یک فرایند پراکنش دوفونونی درجه دوم ناشی می‌شود که این پراکنش منجر به ایجاد یک فونون الاستیک می‌شود. این نوار در فیبرهایی با درجه گرافیتی بودن فوق‌العاده بالا به دو قله شکافته می‌شود که بطور معمول در این نوع فیبرهای فوق گرافیتی، قله  $D$  تمایل به ناپدید شدن دارد [۲۸]. بنابراین شدت کمتر قله  $D$  نسبت به قله  $G$  و همچنین عدم حضور شانه  $D'$  نشان از گرافیتی بودن بالای بستر کاغذ کربنی خام است.

شکل ۱۱ طیف‌های رامان مربوط به نمونه‌های رشد یافته نانولوله‌های کربنی در زمان‌های مختلف و نمونه نهایی را نیز نشان می‌دهد. با توجه به آنچه که در مورد توانایی آنالیز رامان در تشخیص و تفکیک انواع دگرشکل‌های کربن

واکنش احیای اکسیژن در الکترود کاتد پیل سوختی پلیمری مورد بررسی قرار گرفت. تست نیم سل معمولاً در یک سیستم سه الکترودی مشابه ولتامتری چرخه‌ای انجام می‌شود که شامل الکترودهای کار، مرجع و شمارنده می‌باشد.



شکل ۱۱: نوارهای D، G، D' و 2D در طیف رامان مربوط به کاغذ کربنی خام و نانولوله‌های سنتز شده در زمان‌های مختلف و در شرایط بهینه.

FWHM پیک D است که به راحتی با یک محاسبه ساده از پهنای خط نوار D تخمین زده می‌شود [۲۹]. به طوری که براساس آنچه که در مقالات به آن اشاره شده است مقدار FWHM نوار D ناخالصی‌های کربنی مختلف، بسیار پهن تر از نانولوله‌های کربنی است. همان‌گونه که در طیف هم پیداست، با کاهش ناخالصی‌ها میزان پهنای نوار D کم شده است به طوری که مقدار آن از ۱۱۱/۹۳ در برگه کربنی خام به ۶۷/۹۳ در نمونه نهایی رسیده است.

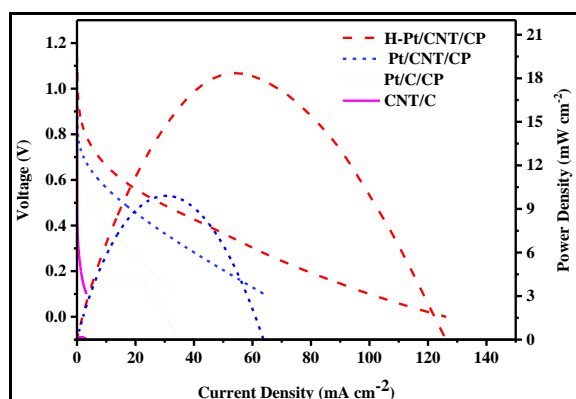
یک تفاوت بارز بین طیف رامان برگه کربنی خام و نمونه‌های رشد یافته نانولوله حضور شانه اضافه D' در نوار G است که به علت عدم حضور آن در کاغذ کربنی خام اشاره کردیم. برای شانه D' که بطور معمول در محدوده عدد موج  $1617-1625 \text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود دلیل‌های متعددی ذکر شده، گاهی آن را به ترکیب‌های میان لایه‌ای گرافیت و نه خود گرافیت مرتبط دانسته‌اند که به بی‌نظمی افزایش یافته در اثر عامل دار شدن و کرنش ارتعاشات پیوند کربن-کربن مربوط است [۳۰] و در مواردی هم آن را به بی‌نظمی و اندازه کوچک بلوری مربوط دانسته‌اند که زمانی که نظم دو بعدی وجود دارد ظاهر می‌شود [۲۸]، که در مورد حاضر دلیل دوم ارجح تر به نظر می‌رسد.

همچنین در طیف رامان نمونه‌ها، قله 2D یا G' که بوسیله پراش دو فونونی در اطراف منطقه K بریلئون در محدوده  $2730-2800 \text{ cm}^{-1}$  ایجاد می‌شود در  $2600 \text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود. در پژوهش‌های انجام شده بیان شده است که این قله به چگالی نقص‌ها در ساختار نانولوله حساس است البته حساسیت آن به اندازه حالت درجه اول نیست و شدت این قله به میزان فلزی بودن نانولوله وابسته است [۳۰].

به منظور بررسی کارایی الکترودهای سنتز شده به عنوان الکترود کاتد پیل سوختی پلیمری یک سیستم تست نیم سل طراحی و ساخته شد و با استفاده از آن نیم واکنش کاتدی

جدول ۳: اطلاعات تغییرات تشدید رامان مربوط به کاغذ کربنی خام و نمونه‌های سنتز شده در زمان‌های متفاوت.

FWHM (D نوار)	$I_{2D}/I_D$ (ارتفاع)	$I_D/I_G$ (ارتفاع)	موقعیت قله ۲D ( $cm^{-1}$ )	موقعیت قله D' ( $cm^{-1}$ )	موقعیت قله G ( $cm^{-1}$ )	موقعیت قله D ( $cm^{-1}$ )	نمونه
۱۱۱/۹۳	۱/۹۱	۰/۶۳	۲۴۱۰	----	۱۵۹۲	۱۳۴۸	CP
۹۰/۵۶	۰/۷۹	۰/۶۱	۲۶۰۵	۱۶۲۱	۱۵۹۲	۱۳۶۶	CNT/CP-10 min
۵۲/۱۷	۱/۰۱	۱/۰۹	۲۶۰۵	۱۶۲۵	۱۵۷۸	۱۳۵۱	CNTs/CP-20 min
۶۷/۹۳	۱/۱۴	۰/۷۳	۲۶۰۵	۱۶۲۳	۱۵۹۲	۱۳۴۸	CNT/CP-final sample



شکل ۱۲: نمودارهای قطبش و چگالی توان الکترودهای مختلف حاصل از تست نیم سل.

ذرات الکتروکاتالیست Pt بر روی لایه CNT/CP با روش کاهش اتیلن گلیکول، نمونه‌ها در کوره CVD تحت شارش مستقیم گاز هیدروژن قرار گرفتند و در نهایت در دستگاه تست نیم سل، مورد بررسی عملکردی قرار گرفتند. هدف از انجام این آزمایش تعیین روشی برای افزایش بازده الکتروکاتالیستی کاتالیست Pt بارگذاری شده روی لایه CNT/CP بدون افزایش میزان بارگذاری Pt است چرا که پلاتین یک فلز گرانبه‌است و بازده عملکرد آن معیار هزینه کاتالیست است. همان‌طور که در شکل ۱۳ مشاهده می‌شود بیشینه توان الکتروکاتالیست H-Pt/CNT/CP به مقدار  $18/93 \text{ (mW cm}^{-2}\text{)}$  می‌رسد که  $85\%$  بیشتر از الکتروکاتالیست Pt/CNT/CP است. هنگامی که نمونه‌ها در معرض گاز هیدروژن گرمادهی می‌شوند، در هنگام بازپخت ذرات کاتالیست تحت شارش

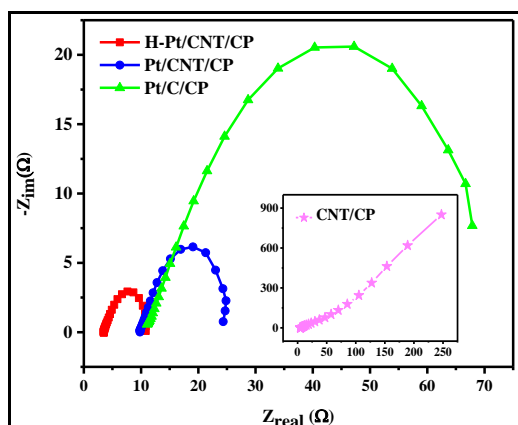
نمودارهای قطبش و توان-جریان الکترودها در شکل ۱۲ نشان داده شده است. بیشینه توان حاصل از الکترودها نیز در جدول ۴ آورده شده است. مقایسه نمودار الکترودهای دارای الکتروکاتالیست با الکتروکاتالیست بدون حضور کاتالیست، به خوبی نشان می‌دهد که در واکنش احیای اکسیژن (Oxygen reduction reaction: ORR) در الکتروکاتاد پیل سوختی، کاتالیست نقش موثری دارد به طوری که تنها حضور نانولوله‌های کربنی، نقش چندانی در واکنش آرام احیای اکسیژن ندارد. اما با نشاندن ذرات کاتالیست Pt بر بستر CNT/CP، سرعت واکنش احیای اکسیژن افزایش می‌یابد به طوری که بیشینه توان آن در مقایسه با الکتروکاتالیست پلاتین نشاندن شده بر بستر کربن سیاه/کاغذ کربنی با افزایش بیش از  $123\%$  درصد از  $4/43$  به  $18/93 \text{ (mW cm}^{-2}\text{)}$  رسیده است. مقایسه نتایج بین دو الکتروکاتالیست Pt/C و Pt/CNT/CP به خوبی نقش نانولوله‌ها را در افزایش کارایی الکتروکاتاد پیل سوختی در مقابل کربن سیاه نشان می‌دهد رسانایی فوق‌العاده نانولوله‌های کربنی در مقایسه با کربن سیاه زمینه مناسبی برای حمل و نقل الکترونی آسان بین پلاتین و بستر کربنی فراهم می‌کند. ساختار هندسی ویژه نانولوله‌ها نیز در مقایسه با کربن سیاه سبب پخش بهتر ذرات پلاتین و افزایش در دسترس پذیری آن‌ها می‌شوند.

همچنین به منظور بررسی تاثیر گاز هیدروژن به عنوان یک عامل کاهنده ثانویه ذرات الکتروکاتالیست، پس از نشست



در محدوده بسامد پایین است. خط شیب‌دار در ناحیه بسامد پایین مشخص کننده پاسخ خازنی الکترودها در طیف مقاومت ظاهری می‌باشد که هر چه شیب خط به ۹۰ درجه نزدیک تر یا خط عمودی تر باشد رفتاری مشابه خازن ایده‌آل نشان می‌دهند. منحنی نیم دایره در محدوده بسامد بالا در نمودار نایکوئیست مربوط به مقاومت انتقال بار است که هر چه قطر نیم دایره کوچک تر باشد نشان از رسانایی الکتریکی بیشتر می‌باشد. شکل ۱۳ نمودار نایکوئیست الکترودهای مختلف را همراه با الکترودهای کاتالیست تجاری پلاتین بر بستر کربن سیاه نشان می‌دهد.

شکل متفاوت و محدوده مقاومت منحنی EIS الکترودهای CNT/CP متفاوت از دیگر الکترودها است. الکترودهای CNT/CP رفتاری مشابه ابر خازن‌ها یا خازن‌های لایه دوگانه الکتریکی (Electrical double layer capacitor: EDLCs) را نشان می‌دهد. سازوکار جذب بار در EDLCs غیر فارادی بوده و بر اساس جذب یونی بین سطح مشترک الکترودها و الکترولیت می‌باشد. بنابراین هیچ‌گونه واکنش شیمیایی رخ نداده و انرژی بر اساس شارژ و دشارژ خازنی و به صورت کاملاً الکترواستاتیکی ذخیره می‌شود.



شکل ۱۳: نمودار نایکوئیست الکترودهای مختلف حاصل از تست نیم سل.

همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، قطر حلقه مقاومت ظاهری یک برآورد نسبی از میزان رسانایی الکترودها است؛ کاهش قطر حلقه نایکوئیست، نشان از افزایش رسانایی الکترودها دارد. مقایسه نمودار Pt نشاندهنده شده بر بستر نانولوله کربنی و Pt

گاز هیدروژن، یک اتمسفر کاهش‌ی ایجاد می‌شود که اکسیژن را جاروب کرده و ذرات کاتالیست اکسید فلزی باقی مانده از مراحل قبل، به فلز مربوطه کاهش می‌یابند.

جدول ۴: بیشینه توان و جریان حاصل از تست نیم سل مربوطه به الکترودهای مختلف و مقایسه آن‌ها با کاتالیست تجاری Pt/C.

کاتالیست بارگذاری شده	بیشینه توان (mW cm <sup>-2</sup> )	جریان مربوطه (mA cm <sup>-2</sup> )
H-Pt/CNT/CP	۱۸/۳۶	۵۴/۱۴
Pt/CNT/CP	۹/۹۰	۳۰/۲۷
Pt/C/CP	۴/۴۳	۱۵/۷۸
CNT/CP	۰/۱۷	۱/۱۷

از آنجا که فعالیت کاتالیستی فلزات از اکسید آن‌ها بیشتر است با افزایش سرعت واکنش احیای اکسیژن در اثر افزایش فعالیت کاتالیستی ناشی از حضور هیدروژن، عملکرد سل نیز بهبود می‌یابد. همچنین انتظار می‌رود که با ورود هیدروژن، سینتیک فرآیند کاهش ترمودینامیکی بر خصوصیات مورفولوژیکی نانوذرات فلزی الکتروکاتالیست‌ها تاثیر بگذارد، به طوری که اثر آن در کاهش سریع تر آن‌ها از اکسید به حالت‌های فلزی منعکس می‌شود. بنابراین این احتمال وجود دارد که افزایش سرعت واکنش احیای اکسیژن، ناشی از کاهش اندازه ساینز ذرات الکتروکاتالیست در اثر استفاده از هیدروژن و بالطبع افزایش مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی باشد. به عنوان یک نتیجه، با افزایش مساحت سطح ذرات دسترس برای واکنش احیای اکسیژن روی سطح ذرات الکتروکاتالیست، طبیعتاً عملکرد سل افزایش می‌یابد.

تکنیک طیف سنجی مقاومت ظاهری الکتروشیمیایی (EIS) از دیگر روش‌های بررسی الکتروشیمیایی و یک روش مناسب برای آنالیز سینتیک واکنش‌های الکترودها است. مزیت اصلی این روش در تفسیر داده‌ها در این است که هر پارامتر در نمودار مقاومت ظاهری دارای یک اهمیت فیزیکی ویژه در سازوکار واکنش‌ها است. نمودار نایکوئیست شامل یک منحنی نیم دایره در محدوده بسامد بالا و یک خط شیب‌دار

نشاده شده بر بستر کربن سیاه به خوبی کاهش مقاومت اهمی الکتروود اولی را در مقایسه با دومی نشان می دهد که این تفاوت بارز همان گونه که پیش تر اشاره شد به علت رسانایی فوق العاده نانولوله های کربنی است که این خود نیز می تواند ناشی از انتقال الکترونی بالیستیک و یا چگالی حالت های بالای نانولوله ها باشد. کاهش مقاومت اهمی در اثر استفاده از هیدروژن نیز همان گونه که اشاره شد می تواند ناشی از تغییرات مورفولوژی و کوچکتر شدن اندازه ذرات باشد که باعث افزایش رسانایی این نانوساختارها می شود.

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش سنتز نانولوله های کربنی بر روی کاغذ کربنی برای اصلاح بستر الکتروکاتالیست الکتروود کاتد پیل سوختی پلیمری مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا نانولوله های کربنی با استفاده از روش تلقیح مرطوب و کوره نهشت بخار شیمیایی، بر روی بستر کاغذ کربنی سنتز شدند و سپس با بررسی پارامترهای تاثیر گذار بر روی رشد آن، از جمله زمان تلقیح و غلظت کاتالیست، نحوه خشک کردن، زمان و دمای سنتز و نسبت شارش گاز حامل به گاز منبع تغذیه کربنی، شرایط بهینه سنتز تعیین شد. تحلیل ساختاری با استفاده از آنالیزهای TEM، EDS، FESEM و رامان نشان داد که غوطه ورسازی بستر کاغذ کربنی فعال شده در محلول کاتالیست آهن با غلظت ۰/۳ M را به مدت ۱ h و دمای سنتز ۸۰۰ °C مدت سنتز ۲۰ min و نسبت شارش (sccm) ۱۵/۱۵ Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> بهترین شرایط برای رشد نانولوله های کربنی بر روی بستر کاغذ کربنی در پژوهش حاضر بوده است. سپس نانولوله های کربنی رشد کرده بر بستر کربنی به منظور نشست بهتر ذرات کاتالیست نهایی بر بستر نانولوله کربنی با استفاده از اکسیداسیون شیمیایی، عامل دارسازی شدند. در نهایت برای تهیه الکتروود کاتد پیل سوختی پلیمری و نشست نانوذرات الکتروکاتالیست روش کاهش اتیلن گلیکول همراه با مرحله ترکیبی اتمسفر کاهش گاز هیدروژن مورد استفاده قرار گرفت. مطالعه رفتار الکتروود اصلاح شده از طریق بررسی

خصوصیات الکتروشیمیایی با استفاده از تست نیم سل شیبه ساز پیل سوختی پلیمری مورد بررسی قرار گرفت. مقایسه کاتالیست های Pt/C و Pt/CNT بار گذاری شده بر بستر پارچه کربنی نشان داد که استفاده از نانولوله های کربنی به جای کربن سیاه سبب افزایش کارایی کاتد پیل سوختی پلیمری به مقدار ۱۲۳٪ می شود که می تواند مربوط به ساختار هندسی ویژه و رسانایی فوق العاده نانولوله ها در مقیاسه با کربن سیاه باشد که سبب پخش بهتر ذرات پلاتین، افزایش در دسترس پذیری آن ها و حمل و نقل الکترونی آسان تر بین پلاتین و بستر کربنی می شوند. همچنین استفاده از فرایند تکمیلی کاهش ذرات الکتروکاتالیست پلاتین با استفاده از اتمسفر کاهش گاز هیدروژن، بیشینه توان الکتروود اصلاح شده در حدود ۸۵٪ افزایش پیدا کرد. افزایش عملکرد الکتروود کاتد بدون افزایش میزان بار گذاری کاتالیست پلاتین، نتیجه بسیار چشمگیری است چرا که نشان از افزایش کارایی پیل سوختی پلیمری، بدون تحمل افزایش هزینه های مربوط به کاتالیست گران قیمت پلاتین دارد.

#### مراجع

- [1] Y. Devrim, E.D. Arica, *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**, 2020, 3609.
- [2] H. Zhao, *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**, 2019, 25180.
- [3] Y. Wang, *Materials Today*, **32**, 2020, 178.
- [4] Y. Jiang, *Green Energy and Environment*, **3**, 2018, 360.
- [5] Y.Y. Rivera-Lugo, *Energy*, **148**, 2018, 561.
- [6] P. Mardle, *Applied Catalysis B: Environmental*, **260**, 2020, 118031.
- [7] H.K. Shahzad, *Ceramics International*, **44**, 2018, 17189.
- [8] Y. Yang, H. Zhang, Y. Yan, *Composites Part B: Engineering*, **160**, 2019, 369.
- [9] S. Asim, *Electrochimica Acta*, **326**, 2019, 135009.
- [10] O. Guellati, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, **231**, 2018, 11.
- [11] V. Kotov, *Materials Today: Proceedings*, **38**, 2019, 635.
- [12] H.U. Modekwe, *Materials Today: Proceedings*, **15**, 2020, 1.
- [13] J. Lin, *Ceramics International*, **46**, 2020, 10704.
- [14] J. Lin, *Diamond and Related Materials*, **106**, 2020, 107830.
- [15] Y. Zhang, Q. Wang, C.S. Ramachandran, *Diamond and Related Materials*, **104**, 2020, 107748.
- [16] C.H.H. Wang, *Electrochimica Acta*, **52**, 2006, 1612.
- [17] Y. Li, *Materials Science and Engineering: B*, **187**, 2014, 113.
- [18] T.D. Zhao, *Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 2011, 1123.
- [19] H.C. Chen, Y.C. Wang, *Synthetic Metals*, **219**, 2016, 124.
- [20] J.P. Tessonier, D.S. Su, *ChemSusChem*, **4**, 2011, 824.
- [21] J. Liu, *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, 2015, 1859.

- [26] M.S. Dresselhaus, *Nano Letters*, **10**, 2010, 751.
- [27] J. Hodkiewicz, T.F. Scientific, *Progress in Materials Science*, **50**, 2005, 929.
- [28] N. Melanitis, P.L. Tetlow, C. Galiotis, *Journal of Materials Science*, **31**, 1996, 851.
- [29] J. Chen, *Energy & Environmental Science*, **2**, 2009, 393.
- [30] J.H. Lehman, *Carbon*, **49**, 2011, 2581.
- [22] H. Rajaei Litkahi, A. Bahari, R. Ojani, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **28**, 2017, 7360.
- [23] H. Rajaei-Litkahi, *Journal of Nanoparticle Research*, **19**, 2017, 278.
- [24] C.T. Hsieh, *Journal of Power Sources*, **188**, 2009, 347.
- [25] Q.J. Gong, *Composites Science and Technology*, **67**, 2007, 2986.