

کاربرد گرافن برای تولید انرژی پاک

مریم دارایی^{۱*}، صدیقه صادق حسنی^۳، لیلا سمیعی^۴

۱- دکتری مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت تهران

۲- دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه گرمسار

۳- دانشیار پژوهشگاه صنعت نفت تهران، دکتری شیمی

۴- استادیار پژوهشگاه صنعت نفت تهران، دکتری مهندسی مواد

پیام‌نگار: m20.daraee@gmail.com

چکیده

رشد روزافزون مصرف سوخت‌های فسیلی و محدود بودن آن و نگرانی‌های زیست‌محیطی ناشی از آن، باعث شده پژوهش‌های گسترده‌ای برای جایگزینی منابع جدید و پاک انرژی انجام شود؛ در سال‌های اخیر پژوهشگران به پیل‌های سوختی، سلول‌های خورشیدی، باتری‌های لیتیومی و زیست‌توده توجه بسیاری کرده‌اند. هرچند این روش‌ها معایبی دارد اما حضور نانوفناوری، تأثیر قابل توجهی در از میان بردن نقایص آن‌ها داشته است. گرافن به عنوان یک نانوساختار کربنی دوبعدی که در آن اتم‌های کربن به صورت شبکه شش‌ضلعی با پیوندهای کووالانسی کنار یکدیگر قرار گرفته، به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد الکتریکی، حرارتی، شیمیایی، مکانیکی و مساحت سطح بالا و چگالی کم، اثر شگرفی در بهبود کارکرد پیل‌های سوختی، سلول‌های خورشیدی، باتری‌های لیتیومی و زیست‌توده داشته است. به علت اهمیت این موضوع، در این مقاله بر گرافن و کاربردهای آن در انرژی‌های پاک پرداخته شده است.

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۳/۱۸

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۸/۰۹

شماره صفحات: ۵۰ تا ۶۴

کلیدواژه‌ها: گرافن، انرژی‌های

پاک، پیل سوختی، سلول

خورشیدی، باتری لیتیومی،

زیست‌توده.

۱. مقدمه

می‌شود. این اوربیتال مکانی مناسب برای پیوند با برخی گروه‌های عاملی و همچنین اتم‌های هیدروژن است که می‌توانند برهم‌کنش لایه‌های مختلف گرافن را در گرافن چندلایه کنترل کنند. پیوند میان اتم‌های کربن در صفحه از نوع کووالانسی و بسیار محکم است؛ بنابراین گرافن استحکام بسیار زیادی دارد. آنچه لایه‌های گرافن را روی یکدیگر نگه‌می‌دارد، پیوندهای واندروالس بسیار ضعیف آن‌هاست. گرافن تک‌لایه، ساختاری زیربنایی برای تهیه ساختارهای کربنی است، به گونه‌ای که اگر لایه‌ها روی هم قرار گیرند، توده سه‌بعدی گرافیت تشکیل می‌شود. اگر تک‌لایه گرافنی حول محوری

گرافن ماده‌ای تخت و تک‌لایه متشکل از اتم‌های کربن است که در یک شبکه دوبعدی لانه‌زنبوری^۱ به هم متصل شده است. در یک صفحه گرافن، هر اتم کربن با سه اتم کربن دیگر پیوند دارد. این سه پیوند در یک صفحه قرار دارند و زوایای میان آن‌ها مساوی و ۱۲۰ درجه است. در این حالت، اتم‌های کربن شبکه‌ای از شش‌ضلعی‌های منظم ایجاد می‌کنند. هر اتم کربن در صفحه گرافن، یک اوربیتال خارج از صفحه دارد که باعث تشکیل پیوندهای π خارج از صفحه

* سمنان، دانشگاه گرمسار، گروه مهندسی نفت/ تهران، پژوهشگاه صنعت نفت
1. Honeycomb Network



شکل ۱. انواع روش‌های تولید گرافن.

اکسید، عایق است و از لحاظ هدایت تفاوت زیادی با گرافن دارد. می‌توان این گروه‌های عاملی اکسیدی را با کاهش دادن، تا حدی از میان برد، اما نقص‌های ساختاری قابل توجهی ایجاد می‌شوند که بر خواص گرافن تأثیر می‌گذارند. در روش لایه برداری مکانیکی سنتر گرافن، با ایجاد یک فشار طولی یا عرضی در سطح مواد دارای ساختار لایه‌ای، یک یا چند لایه از مواد در یک لایه برش می‌خورند. با این روش می‌توان به آسانی لایه‌های گرافیتی کم‌تعداد و پرتعداد را تولید کرد اما بازده تولید آن کم است. رسوب شیمیایی بخار، یک فرایند شیمیایی برای سنتر گرافن است. در این روش، کربنی که با گرما جدا شده، روی سطح یک فلز فعال قرار می‌گیرد و در دمای بالا و تحت فشار اتمسفر یا فشار کم، یک شبکه لانه‌زنبوری تشکیل می‌دهد. فرایند رشد هم‌بافته روی سطح SiC در خلأ بالا نیز روش دیگر تهیه گرافن است که به درجه حرارت بالا (بیش از ۱۱۰۰°C) برای تصعید سیلیکون نیاز دارد و کربن‌های باقی‌مانده به شکل گرافن مرتب می‌شوند. این روش که برای الگودهی گرافن^۴ و کاربردهای الکترونیکی استفاده می‌شود، نقطه‌ضعف‌هایی از جمله وجود نقص ساختاری بسیار در لایه‌ها، دشواری انتقال به بسترهای دیگر و نیاز به شرایط خلأ بالا دارد. برای تهیه گرافن می‌توان از روش‌های ورقه ورقه کردن گرافیت، با واکنش مواد میان‌لایه‌ای و یا شوک حرارتی پس از در معرض اسید قرار دادن گرافیت نیز

لوله شود، نانولوله کربنی شبه‌یک‌بعدی و اگر به صورت کروی پیچانده شود، فولرن شبه‌صفر بعدی ایجاد می‌شود. گرافن انواع مختلف دارد: تک‌لایه، دولایه و چندلایه. غیر از گرافن تک‌لایه و دولایه، لایه‌های گرافنی از ۳ تا ۱۰ لایه را گرافن کم‌لایه^۱ و ۱۰ تا ۳۰ لایه را گرافن چندلایه، گرافن ضخیم^۲ و یا نانوبلورهای نازک گرافیتی می‌نامند.

گرافن سخت‌ترین و نازک‌ترین ماده‌ای است که بشر تاکنون به آن دست یافته است. این ماده بسیار سبک و انعطاف‌پذیر است، ولی تحمل آن، برابر فشاری که به ازهم‌گسیختگی منجر می‌شود، حدود ۲۰۰ برابر فولاد و حتی سخت‌تر از الماس است. این ماده ساختاری متراکم دارد، ولی به علت ضخامت بسیار اندک (ضخامت یک اتم کربن)، نور را از خود عبور می‌دهد و شفافیت آن بالاست. گرافن در ساخت ترانزیستورهای بسیار کوچک و بسیار سریع، ساخت تجهیزات نوری، سلول‌های خورشیدی و نمایشگرهای لمسی انعطاف‌پذیر، تجهیزات ورزشی، پلاستیک‌های مستحکم‌تر و سبک‌تر و ایمپلنت‌های مستحکم‌تر نیز به کار می‌رود و استفاده از آن به جای الیاف کربن در کامپوزیت‌ها باعث سبک‌تر شدن هواپیماها و ماهواره‌ها می‌شود [۱].

گرافن به علت داشتن ویژگی‌های فوق‌العاده در رسانایی الکتریکی و گرمایی، چگالی بالا و تحرک‌پذیری حامل‌های بار، خواص نوری و مکانیکی، به ماده‌ای منحصر به فرد تبدیل شده است. این خواص گرافن را به گزینه بسیار مناسبی برای طراحی نسل بعدی قطعه‌های الکترونیکی و نوری، ساخت الکترودهای رسانای شفاف، پیل‌های سوختی، سلول‌های خورشیدی، باتری‌های لیتیومی و زیست‌توده تبدیل کرده است.

تاکنون روش‌های متنوعی برای تولید گرافن به کار رفته که از متداول‌ترین آن‌ها می‌توان به روش‌های برش مکانیکی، لایه برداری شیمیایی، سنتر شیمیایی، رشد هم‌بافته، رسوب شیمیایی بخار، باز کردن نانولوله‌ها و سنتر میکروویو اشاره کرد (شکل ۱)).

روش شیمیایی کاهش^۳ گرافیت اکسید اولین روش تولید گرافن بود. این روش برای تولید گرافن در مقیاس و بازده بالا استفاده می‌شود. این روش زمان‌بر است و در آن از واکنش‌گرهای اکسیدکننده و کاهش‌دهنده خطرناک و سمی استفاده می‌شود. در واقع، گرافن

1. Few Layer Graphene
2. Thick Graphene
3. Reduction

4. Patterned Graphene

همچنین توانایی تولید هم‌زمان برق و حرارت را دارد. هر پیل سوختی دو الکترود، الکترولیت و یک غشا برای جدا کردن دو بخش پیل دارد. با واکنش هیدروژن روی سطح آند یک یون با بار مثبت و الکترون با بار منفی تولید می‌شود. یون هیدروژن حاصل، به وسیله الکترولیت به سمت کاتد حرکت می‌کند و الکترون‌ها نیز از راه مدار خارجی به سمت کاتد روانه شده و منجر به برقراری جریان الکتریکی در مدار بیرونی می‌شوند. یون هیدروژن در سطح کاتد با اکسیژن، ترکیب و آب تولید می‌شود. واکنش احیای اکسیژن^۱ از مهم‌ترین و ساده‌ترین واکنش‌ها است که در آن آب و انرژی تولید می‌شود. این واکنش برای تولید و ذخیره‌سازی انرژی در وسایل مختلفی مانند پیل‌های سوختی و باطری‌های لیتیومی استفاده می‌شود (شکل (۲)) [۹-۱۰].

از مهم‌ترین مشکلات در این واکنش‌ها، کاتالیست‌های به کاررفته در پیل‌های سوختی است که عموماً شامل مواد و فلزات گران‌بهایمانند پلاتین است. اگرچه به دلیل خواص ویژه الکتروشیمیایی، پلاتین مدت‌ها است که کاربرد وسیعی در ساخت الکتروکاتالیست‌ها دارد ولی افزایش بی‌سابقه قیمت آن طی سال‌های اخیر، یک مانع جدی در فرایند صنعتی کردن و تولید این نوع الکتروکاتالیست‌ها محسوب می‌شود. بنابراین به دلیل کمبود منابع پلاتین و در نتیجه گران بودن آن، سمی و آلوده شدن کاتالیست به وسیله برخی محصولات واکنش، تولید پیل سوختی حاوی پلاتین، غیراقتصادی است [۱۱-۱۳].

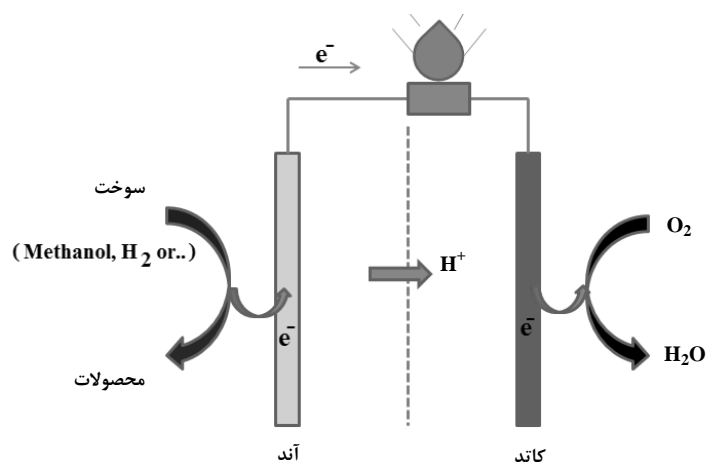
استفاده کرد که البته زمان‌بر است. لایه‌برداری الکتروشیمیایی گرافیت نیز روشی دیگر برای تولید گرافن است، اما آن هم به ولتاژ بالا نیاز دارد و معمولاً چندمرحله‌ای و زمان‌بر است. یکی از روش‌های اصلی برای تولید انبوه تک‌لایه‌های گرافن، اعمال شوک حرارتی به گرافیت اکسید (در دمای بیش از ۶۰۰°C) و تولید پودری بسیار متخلخل و با چگالی بسیار کم است. اکنون از این روش برای تولید صنعتی گرافن استفاده می‌شود [۸-۲].

۲. کاربردهای گرافن در تولید انرژی‌های پاک

مصرف انرژی و تولید گازهای گلخانه‌ای در پی استفاده از سوخت‌های فسیلی در سال‌های اخیر افزایش بی‌سابقه‌ای یافته است. پژوهش‌ها گویای آن است که بیشترین تولید گازهای گلخانه‌ای به علت تولید الکتروسیسته است. بنابراین استفاده از انرژی‌های پاک برای تولید الکتروسیسته در سال‌های اخیر بسیار اهمیت یافته است. پیل سوختی، سلول‌های خورشیدی، باتری لیتیومی و زیست‌توده طی فرایندهایی، الکتروسیسته را با تولید کمترین آلاینده فراهم می‌کند.

۳. پیل سوختی

پیل سوختی که به آن منبع تولید انرژی پاک یا سبز گفته می‌شود از فناوری‌های جدید است که بازده بالاتری نسبت به سوخت‌های فسیلی داشته و آلاینده بسیار کمی تولید می‌کند.



شکل ۲. طرحی شماتیک از یک پیل سوختی.

عملکردی پیل سوختی، فراهم کردن امکان دسترسی گازهای واکنش‌دهنده به لایه کاتالیست و ارزان بودن از این خواص است [۲۱].

به تازگی توجه محققین به سنتز الکتروکاتالیست‌های بدون فلز متشکل از گرافن که در ساختار آن‌ها هترواتم‌هایی مانند نیتروژن، گوگرد، بور و فسفر دوپ شده، جلب شده است. روش‌های دوپ هترواتم‌ها در ساختار کربنی متفاوت است و به دو روش کلی هم‌زمان و غیرهم‌زمان طبقه‌بندی می‌شود که در آن‌ها از روش‌هایی مانند پیرولیز، هیدروترمال، میکروویو، ترسیب بخار شیمیایی و پلاسما استفاده می‌شود. همچنین مواد اولیه مختلفی که حاوی عناصر نیتروژن و یا گوگرد- نیتروژن باشد، به عنوان پیش‌ماده برای ورود هترواتم به درون ساختار استفاده می‌شود [۲۲]. واکنش احیای اکسیژن، یک واکنش چندالکترونی است که از دو مسیر پیش می‌رود. مسیر چهارالکترونی که منجر به تولید آب می‌شود و مسیر دوالکترونی که شامل حدواسط هیدروژن پراکسید است [۲۳].

در ساختار گرافن دو نوع لبه انتهایی زیگراک و صندلی با ساختار الکترونی مختلف وجود دارد که الکترون π در راستای لبه زیگراک دیده می‌شود. الکترون π در این لبه، چگالی موضعی را بالا می‌برد و قطبش اسپین منجر به خواص شیمیایی، مغناطیسی و الکترونی در لبه زیگراک گرافن می‌شود [۲۴]. به تازگی پژوهش‌های فراوانی برای جایگزینی پلاتین و سنتز الکتروکاتالیست‌های بدون فلز متشکل از گرافن که در ساختار آن‌ها هترواتم‌هایی مانند نیتروژن، گوگرد، بور و فسفر دوپ شده (به دلیل عملکرد بالا، صرفه اقتصادی و پایداری)، انجام شده است. وارد کردن هترواتم‌ها در ساختار گرافن، باعث ایجاد خواص منحصر به فردی در آن می‌شود. هدایت خوب گرافن به دلیل حجم بالای الکترون‌های π غیر مستقر در آن است؛ از سوی دیگر حضور هترواتم‌ها و تفاوت الکترونگاتیویته آن نسبت به اتم کربن، باعث تغییر دانسیته الکترونی در ساختار گرافن شده است.

تفاوت نسبتاً بزرگی میان الکترونگاتیویته کربن با اتم‌های نیتروژن و بور یا فسفر وجود دارد؛ در نتیجه، فعالیت ORR در کربن دوپ شده می‌تواند به اختلال در توزیع یکنواختی مواد مربوط باشد. بور و فسفر تمایل به دادن الکترون به کربن دارند، بنابراین باعث ایجاد یک بار مثبت روی اتم ناخالص می‌شوند. از سوی دیگر، نیتروژن الکترونگاتیویته بیشتری نسبت به کربن داشته و تمایل به دریافت الکترون از کربن دارد، در نتیجه بار مثبت جزئی در اتم‌های کربن

بنابراین، فعالیت‌های گسترده‌ای برای حذف یا کاهش پلاتین در کاتد انجام می‌شود؛ برای رسیدن به شرایط اقتصادی تولید پیل سوختی و کاهش یا حذف کامل پلاتین، انجام پژوهش‌های گسترده درباره چگونگی ساخت الکتروکاتالیست‌ها از فلزات غیرگران‌بها، برای انجام واکنش احیای اکسیژن در کاتد، پیشنهاد شده است [۱۴].

پایه‌های مورد استفاده در پیل‌های سوختی، انواع و ساختارهای متفاوتی دارند. پایه‌ها از نظر نوع، شامل انواع کربنی، پلیمری، سیلیکاتی [۱۵]، تیتانیومی [۱۶] و تنگستن اکسید [۱۷] است. در میان این پایه‌ها، انواع کربنی بیش از سایر پایه‌ها در پیل‌های سوختی استفاده می‌شود. از مهم‌ترین ویژگی‌های کربن در الکتروکاتالیست‌ها، میزان رسانش الکتریکی آن است. هرچه رسانش الکتریکی کربن بیشتر باشد، الکتروکاتالیست فعالیت بالاتری دارد. اندازه ذرات کربن نیز به شدت در فعالیت الکتروکاتالیست‌ها تأثیر می‌گذارد. پایه‌های کربنی روی پدیده‌هایی که در پیل‌های سوختی اتفاق می‌افتد، مانند پدیده انتقال جرم، رسانش الکتریکی لایه کاتالیست، میزان سطح فعال الکتروشیمیایی و میزان پایداری نانوذرات کاتالیست، آثار متفاوتی دارند؛ پس می‌توان نتیجه‌گیری کرد که خواص فیزیکی و شیمیایی نانو ساختارهای کربنی تأثیر زیادی بر عملکرد یک پیل سوختی خواهد داشت [۱۸]. امروزه با ورود نانو فناوری و استفاده از نانوکاتالیست‌ها به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم در آن‌ها، بهبود چشم‌گیری در عملکرد پیل‌های سوختی ایجاد شده است.

نانوساختارهای مختلف کربنی مانند گرافن، گرافن اکسید، نانولوله کربنی، فولرن، نانوفیبرها و نانوفیبرهای گرافیت به عنوان پایه کاتالیست یا الکتروکاتالیست در فرایندهای الکترودی پیل‌های سوختی پلیمری استفاده شده است [۲۰-۱۹]. البته نانولوله‌های کربنی و گرافن بیشتر مورد توجه بوده است. گرافن به دلیل داشتن سطح فعال مناسب، رسانش الکتریکی بالا، مقاومت مناسب برابر خوردگی و تخلخل بالا، گزینه مناسبی به عنوان پایه نانوکاتالیست‌های پیل‌های سوختی به شمار می‌رود. نانوذرات پلاتین بر پایه نانو ساختارهای کربنی تمایل بیشتری برای واکنش‌پذیری با اکسیژن از خود نشان می‌دهند. در سال‌های اخیر، تحقیقات مؤثری برای حذف و یا جایگزینی پلاتین انجام شده است. ماده مورد نظر برای جایگزینی پلاتین در کاتد باید خواص ویژه‌ای داشته باشد؛ سینتیک مناسب برای واکنش احیای اکسیژن، مساحت سطح بالا و رسانایی الکتریکی خوب، پایداری الکتروشیمیایی بالا در شرایط

پیل سوختی قلبیایی به کار برده شد. نتایج نشان داد که به علت مساحت سطح ویژه بالاتر ابروژل گرافن نسبت به ورقه های گرافن، فعالیت الکتروشیمیایی بهبود یافته است [۲۸]. یکی دیگر از کاربردهای گرافن در پیل سوختی، استفاده از آن در کاتالیست های نانوکامپوزیتی است. در پژوهشی، استفاد از نانوکامپوزیت گرافن/ پلاتین در پیل سوختی الکترولیت پلیمری به عنوان کاتالیست، منجر به افزایش ۸۰٪ مناطق سطح فعال الکتروشیمیایی شده است و ایجاد تخلخل در ساختار گرافن، باعث افزایش ۱۴٪ مناطق سطح فعال الکتروشیمیایی در این نانوکامپوزیت نسبت به کامپوزیت معمولی شده است [۲۹].

پژوهش های گسترده ای روی گرافن و پیل های سوختی انجام شده که در یک مقاله به آن پرداخته شده است [۳۰].

در جدول (۱)، خلاصه ای از روش های مختلف دوپ هترواتم، مزایا و معایب هر یک ذکر شده است. برای ورود هترواتم درون ساختار کربنی، مواد اولیه مختلفی به عنوان پیش ماده استفاده می شود که حاوی عنصر نیتروژن و یا گوگرد- نیتروژن باشند. جدول (۲) نیز الکتروکاتالیست های ساخته شده با پیش ماده های مختلف و میزان بهبود عملکرد، مانند تعداد الکترون انتقال یافته و پتانسیل شروع، نشان داده شده است.

تولید می شود. در همه موارد، تشکیل بارهای منفی و مثبت جزئی می تواند به سود برهم کنش با O_2 و جذب مواد در کربن شود. به عبارت دیگر، با افزایش دانسیته الکترونی و ایجاد بار روی اتم کربن همسایه هترواتم، جذب اکسیژن در سطح الکتروود تسهیل شده و فرایند ORR بهبود می یابد. از سویی دوپ شدن عنصری مانند نیتروژن، به دلیل زوج الکترون آزاد، باعث بهبود هدایت ساختار گرافن می شود. تفاوت الکترونگاتیویته میان گوگرد و کربن کم است بنابراین گوگرد مکانی فعال برای واکنش بالا نیست. از طرفی شعاع اتمی گوگرد (۱۱۰ pm) خیلی بیشتر از نیتروژن (۶۵ pm) و کربن (۷۰ pm) است [۲۵-۲۶]؛ چنین اندازه بزرگی باعث ایجاد کشش و نقص در ساختار شبکه کربن می شود. نقص در گوشه ها و صفحه ساختار کربنی می تواند مکان هایی مناسب برای جذب اکسیژن و افزایش فعالیت کاتالیستی شود. مطالعات تئوری والس و همکارانش نشان داد که دوپ نیتروژن روی tGO، مکان های فعال بیشتری برای واکنش ORR ایجاد می کند و گروه های سولفوکسو باعث فعال تر شدن اتم کربن برای واکنش ORR می شوند [۲۷]. ورود هترواتم ها به درون ساختار گرافن، با انتخاب یک روش مناسب و جایگزینی کربن های داخل حلقه ساختار گرافنی با اتم های بالا ممکن است. در پژوهشی گرافن با نیتروژن دوپ شد و همراه نانوذرات مگنتیت در

جدول ۱. روش های مختلف دوپ هترواتم، مزایا و معایب.

مسیر	روش سنتز	مزایا	معایب
مسیر سنتز درجا	ترکیب بخار شیمیایی ^۱	در دسترس و دارای قابلیت افزایش مقیاس، مورد استفاده برای منابع متنوعی از نیتروژن	خوردگی اتصالات در اثر پیش ماده های گازی، سرعت جریان گاز حامل باید به دقت کنترل شود، قیمت بالا و دارای شرایط سخت سنتز
	تخلیه قوس	نمونه های تمیز بدون ناخالصی، امکان سنتز در مقیاس بالا	دارای شرایط سخت سنتز
	مسیر سولوترمال ^۲	قابلیت افزایش مقیاس، دمای کم، روش ساده	به طور گسترده مطالعه نشده، هنوز بهینه نشده
	تخریب لیزر	برای نمونه های تمیز طراحی شده	دمای بالا
	مسیر رشد جدایی	امکان انجام دوپ با گزینش پذیری در مکان های معین	به طور گسترده مطالعه نشده، هنوز بهینه نشده
مسیر پس از سنتز کربن	تابش ماکروویو	امکان افزایش مقیاس به دلیل زمان کوتاه واکنش، دمای کم	به طور گسترده مطالعه نشده، هنوز بهینه نشده
	عملیات حرارتی نمونه های کربنی ساخته شده در حضور منبع نیتروژن	امکان کنترل بهتر ساختار نهایی سنتز شده	دمای بالا، امکان دوپ در سطح ساختار
	مسیر شیمی تر	استفاده از دمای پایین تر و امکان کنترل خواص نهایی	روش نسبتاً جدید و ناشناخته

1. Chemical Vapor Deposition
2. Solvothermal

جدول ۲. مقایسه فعالیت ORR میان نانوساختار گرافن دوپ شده تکی، دوتایی و سه تایی [۳۱-۳۳].

نوع دوپ	ماده اولیه	ساختار کربنی	روش سنتز	هترواتم	تعداد انتقال الکترون	پتانسیل شروع (V vs RHE)
تکی	اوره	گرافن	پیرولیز	N	۴	۰/۶۶-۰/۸۱
	ملامین	گرافن اکسید	عملیات حرارتی	N	۳/۴-۳/۶	۰/۷۶
	اوره	گرافن اکسید	پیرولیز	N	۳/۶/۴	۰/۷۶
	C ₃ N ₄ گرافیتی	گرافن	CVD	N	۳/۹۶-۴/۰۵	۰/۶-۰/۹
	پلی دوپامین	گرافن اکسید	پیرولیز	N	۳/۸۹	۰/۷۶
	اوره	گرافن اکسید توخالی	هیدروترمال	N	۳/۸۵	۰/۵۶-۰/۷۶
	بنزید دی سولفید	گرافن اکسید	آنیلینگ	S	۳/۸	۰/۶۱-۰/۸۶
دوتایی	NH ₄ SCN	گرافن اکسید	هیدروترمال	S و N	۳/۹	۰/۷۶
	پیریمیدین و تیوفن	گرافن اکسید	CVD	S و N	۳/۷	۰/۸۱
	دی آمونیم هیدروژن فسفات	گرافن اکسید	آنیلینگ	P و N	۳/۶۶	-۰/۱ (V vs Ag/AgCl)
	تترافنیل فسفونیوم تترافنیل بورات	گرافن	پیرولیز	B و P	۴	۰/۸۳
سه تایی	بوریک اسید و آمونیاک	گرافن	آنیلینگ	B و N	۴	نزدیک Pt/C
	فسفریک اسید و تیواوره	گرافن اکسید	پیرولیز	P و S و N	۴	-۰/۰۰۷ (V vs SCE)
	بور فسفات آمونیاک	گرافن آتروژل	هیدروترمال	P و B و N	۳/۷	-۰/۰۶ (V vs Ag/AgCl)
	تیواوره، گوگرد و تری فنیل فسفین	گرافن اکسید احیا شده	پیرولیز	P و S و N	نزدیک ۴ الکترونی	-۰/۰۳ (V vs Ag/AgCl)

* ارزیابی الکتروشیمیایی در محلول پتاسیم هیدروکسید ۰/۱ مولار انجام شده است.

۴. سلول‌های خورشیدی

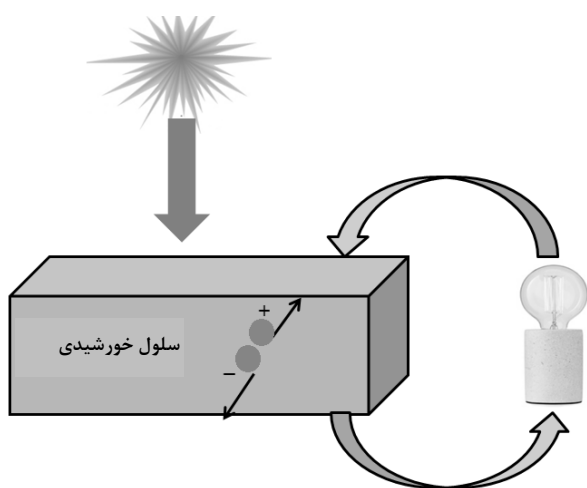
سلول خورشیدی یک قطعه جامد الکترونیکی است که درصدی از انرژی نور خورشید را به الکتریسیته تبدیل می‌کند. امروزه سلول‌های خورشیدی سیلیکونی در مقیاس تجربی استفاده می‌شود اما به علت این که ویفرهای سیلیکونی باید خلوص بالایی داشته باشند، هزینه تهیه آن‌ها بسیار زیاد بوده و این امر استفاده از این نوع سلول‌های خورشیدی را با مشکلاتی مواجه کرده است. انواع مختلف سلول‌های خورشیدی پلیمری، رنگ‌دانه‌ای و پروسکایت تولید شده که بازده مناسب تبدیل انرژی و وزن و هزینه کمتری دارد. یک سلول خورشیدی از سه بخش فوتوآند، کاتد (معمولاً فلزاتی مانند آلومینیوم، نقره، کلسیم) و لایه فعال تشکیل شده است. عموماً از ایندیوم اکسید به عنوان فوتوآند استفاده می‌شود (شکل (۳)). این ترکیب، گاف نواری^۱ مناسب، شفافیت بالا و رسانش الکتریکی دارد و تابع کار مناسب است اما به علت محدود بودن منابع ایندیوم، روش‌های تهیه گران‌قیمت، ناپایداری در محیط اسیدی و ترد و شکننده بودن الکترودها، توجه دانشمندان به استفاده از موادی با عملکرد بهتر به عنوان فوتوآند و یا الکترودها جلب شده است [۳۴-۳۵].

گرافن به دلیل خواص ویژه مانند وزن و چگالی کم، رسانش الکتریکی بالا (داشتن گاف نواری صفر و تحرک خوب برای الکترون‌ها و حفره‌ها) و انعطاف پذیر بودن، در سلول‌های خورشیدی مورد توجه قرار گرفته است. از زمان تولید گرافن در حجم انبوه، تحقیقات گسترده روی گرافن در بخش‌های مختلف صنعت و به ویژه سلول‌های خورشیدی انجام شده است [۱].

سازوکار عملکرد سلول خورشیدی به این گونه است که با ایجاد فوتون و جذب آن، جفت الکترون حفره تولید می‌شود. با اتصال دو نیمه‌هادی از نوع p و n به یکدیگر، الکترون‌ها از ناحیه n به ناحیه p و حفره‌ها از ناحیه p به ناحیه n منتقل می‌شوند. یون‌های مثبت و منفی که به وسیله انتقال الکترون حفره ایجاد می‌شوند، میدان الکتریکی فراهم می‌کنند که این میدان با انتقال بیشتر الکترون‌ها و حفره‌ها، قوی‌تر شده تا جایی که ترازهای فرمی دو ناحیه با یکدیگر هم‌سطح شده و یک میدان الکتریکی تشکیل می‌شود. در صورت تابش خورشید و جذب فوتون (بسته‌هایی از نور که انرژی آن‌ها از انرژی شکاف نیمه‌هادی بیشتر است)، زوج الکترون-حفره تولید شده

1. Band gap

به فصل مشترک دهنده و پذیرنده الکترون نفوذ می‌کنند. سپس زوج الکترون-حفره در مرز تفکیک شده و تولید الکترون و حفره‌های آزاد می‌کنند. میدان الکتریکی، الکترون‌ها را به ناحیه n و حفره‌ها را به ناحیه p سوق می‌دهد. به این ترتیب یک اختلاف پتانسیل به علت تراکم بار منفی در ناحیه n و تراکم بار مثبت در ناحیه p شکل می‌گیرد. سپس انتقال بار به کاتد و آند انجام می‌شود. اگر کاتد و آند با سیم به هم وصل شود، الکترون‌های اضافی ناحیه n، به وسیله سیم به ناحیه p رفته و جریان اتصال کوتاهی برقرار می‌شود [۳۴-۳۵].



شکل ۳. طرحی شماتیک از یک سلول خورشیدی.

تحقیقات گسترده‌ای روی استفاده از گرافن در سلول‌های خورشیدی انجام شده است. در یک مطالعه، ساخت الکترودهای سلول خورشیدی به کمک نانوکامپوزیت گرافن-پلی‌آنیلین چندلایه بررسی شده است. این نانوکامپوزیت به وسیله محلولی از مونومر آنیلین و گرافن سنتز شد. رسانندگی الکتریکی، فعالیت کاتالیستی در کاهش I^3 و سرعت انتقال بار در سطح تماس آن‌ها در مقایسه با الکترودها پلاتین بررسی شد. فعالیت الکتروکاتالیستی ساختار چندلایه با افزایش مساحت سطح تماس میان الکترودها و الکترولیت بهبود داده شد [۳۶]. در تحقیقی دیگر، نانوکامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-گرافن محلول در آب با روش پلیمریزاسیون درجا سنتز شد. الکترودهای تهیه‌شده در این مطالعه باعث افزایش واکنش کاهش I^3 به I^1 شده و عملکرد سلول خورشیدی را بهبود بخشید. بازده گزارش شده برای سلول خورشیدی تهیه‌شده از الکترودی با نسبت ۱ به ۶ از آنیلین و

گرافن، بیشتر از سلول خورشیدی تهیه شده با الکتروکاتالیزور پلاتین در شرایط مشابه بود [۳۷]. همچنین در تحقیقی نشان داده شد که نانوکامپوزیت پلی آنیلین-گرافن می‌تواند به عنوان ماده جایگزین مناسبی برای پلاتین استفاده شود. در این مطالعه نانوکامپوزیت پلی آنیلین-گرافن با روش پلیمریزاسیون درجا تولید شد. به دلیل افزایش مکان‌های فعال در طول پیوند کووالانسی میان اتم N از پلی آنیلین و اتم C از گرافن، رسانندگی الکترونیکی و فعالیت الکتروکاتالیستی الکتروکاتالیزور تهیه‌شده افزایش یافت؛ در نتیجه بازده تبدیل انرژی، سلول خورشیدی تهیه‌شده از گرافن در مقایسه با سلول خورشیدی با الکتروکاتالیزور از جنس پلی آنیلین خالص افزایش یافت [۳۸]. همچنین سنتز نانوکامپوزیت گرافن اکسید-پلی آنیلین با روش پلیمریزاسیون درجا و لایه‌نشانی، هم‌زمان بررسی شد. نتایج نشان داد که مقاومت انتقال بار برای الکتروکاتالیزور حاصل از نانوکامپوزیت بسیار کمتر از پلی آنیلین خالص است [۳۹]. ترکیب پلی آنیلین و گرافن اکسید کاهش یافته دارای گروه‌های آمینی (پلی آنیلین در آن نقش دهنده و گرافن اکسید کاهش یافته با گروه‌های آمینی نقش پذیرنده الکترون) با روش پلیمر شدن درجا سنتز شد. افزودن گرافن اکسید کاهش یافته دارای گروه‌های آمینی منجر به افزایش ۵۰۰ برابری جریان نوری شد. بر اساس نتایج، بازده عملکرد ۲/۰۱٪ گزارش شد [۴۰]. در تحقیقی سلول خورشیدی به وسیله گرافن عامل‌دار و پلی اتیلن اکسید و پلی پروپیلن اکسید ساخته شد و بازدهی تبدیل انرژی^۱ (PCE) در آن ۳/۸۳٪ به دست آمد [۳۴-۳۵]. در یک مطالعه، سلول خورشیدی با ترکیبی از سیلیکون و گرافن تولید شد؛ این سلول‌های خورشیدی به علت قیمت کم و بازدهی بالا بسیار مورد توجه قرار گرفت. در این تحقیق Al_2O_3 میان لایه‌های سیلیکون و گرافن قرار داده شد تا بازدهی تبدیل انرژی بیش از ۸/۴۸٪ بدون دوپ فراهم شود [۴۱]. در یک تحقیق، گرافن روی میکروکره‌های متخلخل نانوذرات تیتانیوم دی اکسید^۲ (GTMs) پوشش داده شد و با نانوسیم‌های نقره ترکیب شد. گاف نواری GTMs به وسیله افزودن گرافن بهبود یافت زیرا گرافن منجر شده بود که جذب نور GTMs در محدوده نور مرئی قرار گیرد و PCE آن برابر با ۷/۴۲٪ بود که بیش از دو برابر نمونه بدون گرافن بود [۴۲]. در یک تحقیق از

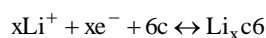
۵. باتری‌های یون لیتیوم

باتری‌های یون لیتیوم، گروهی از باتری‌های قابل شارژ است که یون‌های لیتیوم، زمان تخلیه از الکتروکاتالیزور منفی به سمت الکتروکاتالیزور مثبت و هنگام شارژ شدن در مسیر عکس حرکت می‌کنند. باتری‌های لیتیوم از سه بخش تشکیل شده است: آند، کاتد و الکترولیت. کاتد عموماً اکسید فلزی لیتیوم است که به عنوان قطب مثبت باتری، طی تخلیه عمل می‌کند و آند، کربن گرافیتی است که به عنوان قطب منفی عمل می‌کند. واکنش‌های زیر در آند و کاتد رخ می‌دهند:

کاتد:



آند:



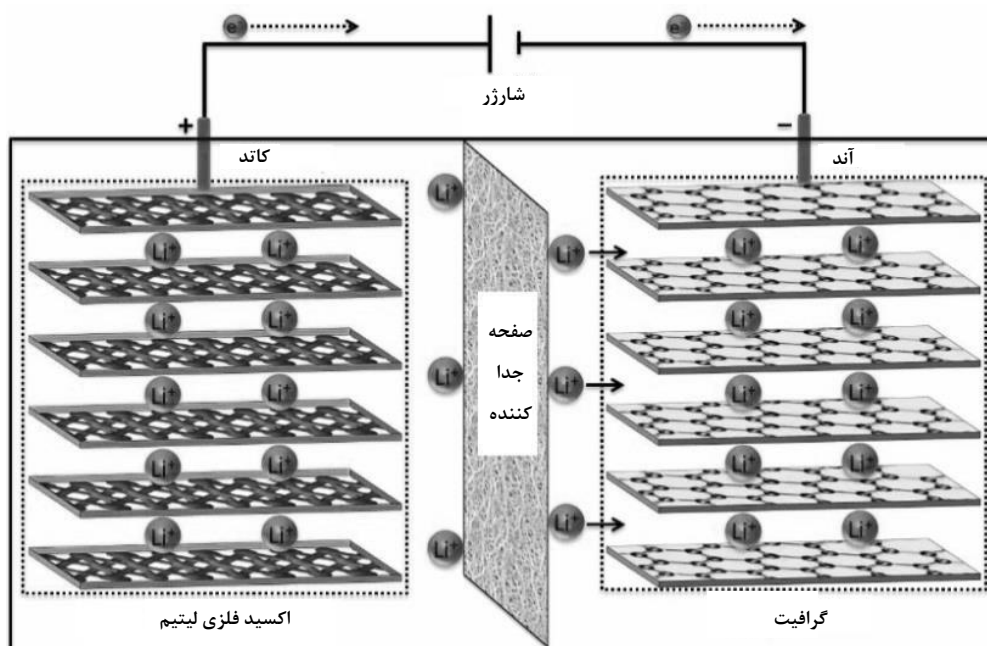
1. Power Conversion Efficiency
2. Graphene Wrapped TiO₂ Mesoporous Microspheres

جدول ۳. مقایسه خصوصیات الکترودهای هادی شفاف مختلف.

معایب	پایداری شیمیایی	انعطاف پذیری	رنگ	مقاومت ورقه (Ω)	شفافیت (%)	جنس الکتروده
شکننده و گران	متوسط	کم	زرد روشن	۱۸۵۳۷	۹۰	ITO
نسبتاً مقاوم	خوب	خوب	بی‌رنگ	کمتر از ۳۰۰	۸۲-۸۸	CNT
فرایند ساخت مشکل	متوسط	متوسط	بی‌رنگ	۳۰-۵۰	۹۰	نانوسیم‌های نقره
تخریب فیلم به علت رطوبت	کم	خوب	بی‌رنگ	۱۵۰	۹۰	مواد آلی
کلوخه شدن ^۱ در دمای بالا	متوسط	متوسط	بی‌رنگ	۱-۱۵۰	۸۸	نانوذرات فلزی
حساس به نقص‌ها و ناخالصی‌ها	عالی	خوب	بی‌رنگ	۱۰۰-۴۰۰	بیش از ۹۰	گرافن

هدایت بالا، دانسیته کم، سختی بالا و استحکام کششی بالا در باتری‌های یون لیتیوم به کار رفته است (شکل ۴).

طی تخلیه و بارگیری، یون‌های Li^+ به کمک الکترولیت میان آند و کاتد حرکت می‌کنند. از نمک‌های لیتیوم، مانند $LiPF_6$ ، به عنوان الکترولیت استفاده می‌شود. گرافن به دلیل ساختار منحصربه‌فرد و



شکل ۴. طرحی شماتیک از باتری یون لیتیوم با استفاده از گرافن [۴۶].

باتری‌ها می‌شود. ژانگ و همکاران شبکه گرافن اکسید کاهش یافته را در LiFePO_4 با اندازه ذرات ۳۰ نانومتر جای دادند و مقدار ظرفیت پس از ۱۰ و ۴۰ سیکل به ترتیب ۹۰ و 42 mAh g^{-1} به دست آمد. علت بهبود عملکرد، انتقال مناسب یون‌های لیتیم در شبکه سه‌بعدی گرافن و رسانش الکتریکی خوب گرافن گزارش شده است [۵۲]. در یک پژوهش، هیبرید گرافن و نانولوله کربنی به وسیله فعل و انفعال π - π تشکیل شد و بدون استفاده از هر گونه ماده شیمیایی، در باتری یون لیتیومی استفاده شد. این باتری ظرفیت بالایی برای ذخیره لیتیم به طور برگشت‌پذیر^۲ از خود نشان داد [۵۳]. جدول (۴) تحقیقات انجام شده روی گرافن در باتری‌های یون لیتیومی را نشان می‌دهد.

جدول ۴. ظرفیت کامپوزیت‌های گرافن به عنوان آند/ کاتد در باتری‌های یون لیتیم.

ظرفیت باتری (mAh g^{-1})	آند/ کاتد	درصد وزنی گرافن	ساختار باتری
۱۷۰	آند	۵	LTO/rGO
۱۹۷	آند	۱۰	TiO_2 /rGO
۲۱۹۸	آند	۲۴	Si/rGO
۱۲۹	کاتد	۳/۷۸	LVP/rGO
۱۲۵	کاتد	۶/۶	LVP/Ag-rGO
۱۳۵	کاتد	۱	LVP/CNF-rGO

۶. زیست‌توده

زیست‌توده یا بیومس^۳ یک منبع تجدیدپذیر انرژی است که از مواد زیستی به دست می‌آید. مواد زیستی شامل موجودات زنده یا بقایای آن‌ها است. زیست‌توده معمولاً شامل مواد آلی است که برای تولید الکتریسیته یا گرما به کار می‌رود و یکی از منابع مهم انرژی‌های تجدیدشونده محسوب می‌شود و شامل جنگل‌ها، اجزاء گیاهان، فضولات حیوانی، پسماندهای شهری و غذایی و دیگر منابع با انرژی

گرافن به طور گسترده‌ای در باتری‌های یون لیتیم، استفاده می‌شود. در بهترین باتری‌ها، مقادیر کمی گرافن با مواد فعال و یک اتصال‌دهنده پلیمری استفاده می‌شود. لیتیم، به علت داشتن کم‌ترین الكترون‌گاتیویته، خواصی منحصربه‌فرد دارد، زیرا به آسانی الكترون می‌دهد؛ بنابراین بهترین گزینه برای ساخت باتری‌هایی با وزن سبک و بازده بالاست. گرافن، اتصال الکتریکی و یک‌پارچگی مکانیکی را بیشتر می‌کند، در نتیجه چرخه عمر و نرخ استفاده از باتری افزایش می‌یابد. علی‌رغم مزیت‌های بالا، واکنش‌پذیری بالای لیتیم، کاربرد آن را محدود می‌کند. برای غلبه بر این مشکل می‌توان یون‌های لیتیم را درون شبکه گرافن قرار داد. گرافن هم به عنوان آند و هم کاتد می‌تواند در باتری‌های یون لیتیم استفاده شود. ظرفیت تئوری گرافن 744 mAh g^{-1} با توجه به استوکیومتری Li_2C_6 است که یون Li^+ می‌تواند از هر دو وجه به ورقه گرافن متصل شود. مطالعات نشان داده است که وجود نقص‌ها در مواد گرافن می‌تواند جذب یون لیتیم و نفوذ آن و متعاقباً عملکرد الکتروشیمیایی را بسیار بهبود دهد. گرافن اکسید به دلیل داشتن نقص‌های زیاد و تداخل ایجادشده در شبکه لانه‌زنبوری و پیوندهای sp^2 ، هدایت‌پذیری بالایی دارد. گرافن اکسید و گرافن اکسید کاهش‌یافته در مقایسه با ورقه گرافن خالص، مقدار زیادی مکان‌های نقص و لبه^۱ برای ذخیره Li^+ دارد. تحقیقات مختلفی برای بررسی وجود انواع نقص‌ها و گروه‌های اکسیژنی روی گرافن اکسید و گرافن اکسید کاهش‌یافته برای باتری‌های یون لیتیم انجام شده است که در همه آن‌ها وجود نقص‌ها عاملی اصلی برای عملکرد بهتر باتری پس از چند مرحله شارژ و تخلیه بوده است [۴۷-۵۱].

در باتری‌های یون لیتیم از اکسید فلزات مثل LCO، LiNiO_2 ، NCM و LFP به عنوان کاتد استفاده می‌شود که البته این مواد رسانش الکتریکی کمی دارند. در باتری‌های تجاری از کربن سیاه برای افزایش عملکرد باتری‌ها و خواص الکتروشیمیایی استفاده می‌شود. جایگیری گرافن با رسانش الکتریکی بالا و آزاد بودن الكترون‌های π و حرکت آسان این الكترون‌ها باعث می‌شود که شبکه‌ای هادی از مواد فعال الکتروشیمیایی تشکیل شود؛ در نتیجه استفاده از گرافن در مواد کاتد باعث بهبود عملکرد

2. Reversible Lithium Storage Capacity
3. Biomass

1. Edge

معیوب به واسطه گروه‌های عاملی موجود که البته در ادامه این مراحل بهتر تشریح می‌شوند [۵۶-۵۵]:

۶-۱ خودچینی در سطح GO/RGO

به تازگی شی و همکاران [۵۷] از GO به عنوان یک قالب‌گیر و همچنین کاتالیست برای کربونیزاسیون پروتئین‌های تخم مرغ استفاده کرده‌اند. پروتئین‌های تخم مرغ به دلیل برهم‌کنش‌های شدید خود روی سطح ورقه‌های GO خود چیده می‌شوند، در حالی که ناخالصی‌ها در محلول باقی‌مانده حل می‌شوند. وانگ و همکاران [۵۸] نیز از GO به عنوان یک کربوکاتالیست برای اتریفیکاسیون انتخابی HMF به 5-oxy(bis-methylene)-2-furaldehyde (OBMF) با عملکرد بالا (۸۶٪) استفاده کردند. در این پژوهش، آن‌ها نشان دادند که فعالیت کاتالیستی GO پس از چرخه پنجم به علت از دست دادن عامل‌های حاوی اکسیژن، کاهش یافته است که این موضوع نشان‌دهنده اهمیت گروه‌های عاملی GO است. یاداف و همکاران [۵۹] برای اولین بار مونولیت GO را با کربنیزه کردن یکی از مشتقات زیست‌توده، در حضور مقدار کمی GO (به عنوان یک عامل هدایت‌کننده ساختاری)، آماده و سپس آن را با گروه‌های کلروسولفونیک فعال کردند. این کاتالیست در واکنش‌های اتریفیکاسیون بسیار فعال است.

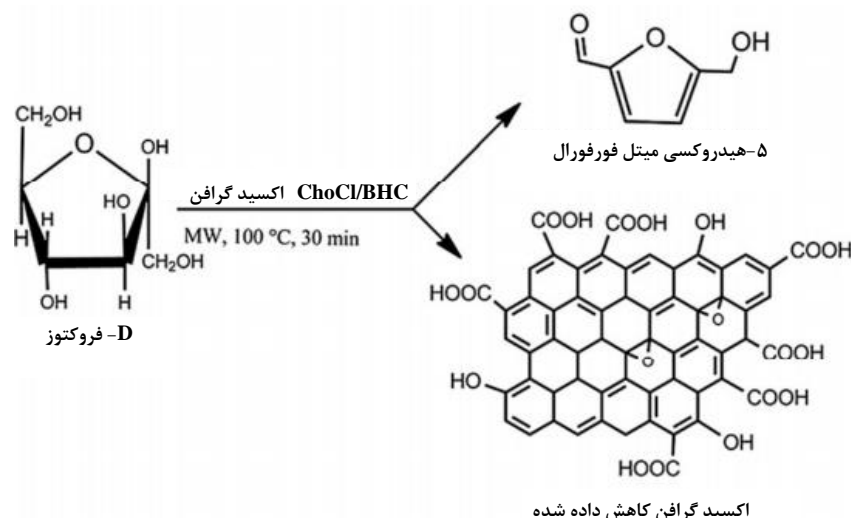
۶-۲ تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی میان زیرپایه و GO

پراساد و همکاران [۶۰] استفاده از GO در ترکیب با قندهای ساده و کلرید کولین (شکل ۵) و همچنین استفاده از اتیل لاکتات به عنوان حلال برای تولید هم‌زمان HMF و ورقه‌های RGO را گزارش کرده‌اند. در این فرایند، حلال پس از بازیابی محصولات بازیافت، دوباره استفاده می‌شود که این موضوع یک رویکرد مهم از دیدگاه شیمی سبز محسوب می‌شود. در واقع پیوند شیمیایی میان مواد قندی و کربن GO سبب ایجاد یک ممانعت استری شده و همچنین مانع تعامل π - π در میان ورقه‌های GO می‌شود و به این ترتیب تبدیل GO به GO چندلایه و RGO تسهیل می‌شود؛ این تعامل احتمالاً واکنش کاتالیستی را نیز تسهیل می‌کند.

تجدیدشونده می‌شود. این مواد قابلیت ذخیره انرژی در خود را دارند. در واقع در خلال پدیده فتوسنتز، دی‌اکسید کربن به وسیله آب و خاک و هوا به کمک انرژی خورشیدی در گیاهان ذخیره و باعث رشد و نمو آن‌ها می‌شود. این انرژی خورشیدی هنگام مصرف می‌تواند به انرژی تبدیل شود. زیست‌توده توانایی تولید برق، حرارت، سوخت‌های مایع، سوخت‌های گازی و انواع کاربردهای مفید شیمیایی را داشته و سهم بزرگی میان انواع منابع انرژی‌های نو دارد. تبدیلات زیست‌توده، نقش مهمی در به دست آوردن مواد شیمیایی با ارزش افزوده بالا و سوخت از منابع تجدیدپذیر دارد. مواد زیست‌توده لیگنوسولوزی شامل سه جزء اصلی، ۴۰-۵۰٪ سلولز، ۲۰-۴۰٪ همی سلولز، و ۲۰-۳۰٪ لیگنین است. عملیات پیرولیز یا هیدرولیز زیست‌توده منجر به تولید روغن زیستی با ترکیبات متنوع می‌شود. ترکیبات متنوعی از نفت و گاز بسته به محل و روش استخراج آن‌ها وجود دارد که در مورد مواد زیست‌توده، این تنوع می‌تواند حتی با توجه به نوع منبع زیست‌توده بیشتر باشد [۵۴].

تنوع مواد اولیه زیست‌توده باعث ایجاد محدودیت قابل توجهی در گسترش کاتالیست‌های مورد نیاز برای فراوری آن‌ها شده است. با توجه به تقاضای رو به رشد انرژی و مواد شیمیایی با ارزش افزوده بالا که از منابع تجدیدپذیر به دست می‌آیند، کاتالیست‌های مورد نیاز باید کارآمد، انتخابی، قوی و پایدار باشند. کاتالیست‌های مورد استفاده در تبدیل مواد زیست‌توده شامل اکسیدهای فلزی با و بدون نانوذرات فلزی، زئولیت‌ها، کاتالیست‌های پایه کربنی دارای نانوذرات فلزی، اسیدهای جامد و غیره است. به تازگی کاتالیست‌های پایه گرافنی برای تبدیلات زیست‌توده توسعه داده شده است؛ علاوه بر این، پایه‌های گرافنی و مواد شیمیایی مبتنی بر آن، گرافن را تبدیل به ماده‌ای با ارزش کرده است [۵۵].

GO بدون عامل و یا عامل‌دار با گروه‌های اسیدی به عنوان کاتالیست تعدادی از فرایندهای مرتبط با زیست‌توده استفاده شده است. به جز خواص ذاتی گرافن اکسید، چندین سازوکار شناسایی شده که نقش کاتالیستی GO را بیشتر نشان می‌دهند. در تعدادی از موارد ویژگی کاتالیستی با تبدیل GO به RGO مشخص می‌شود. این فرایند کاتالیستی شامل: (i) خودچینی در سطح GO/RGO، (ii) تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی میان زیرپایه و GO و (iii) ایجاد مکان‌های



شکل ۵. استفاده از GO در ترکیب با قندهای ساده و کولین کلرید و همچنین استفاده از اتیل لاکتات به عنوان حلال برای تولید همزمان HMF و ورقه‌های RGO [۵۵].

شکل مایع (با بازده ۹۵٪) استفاده شده است [۶۳]. در این پژوهش اشاره شده که IGO نسبت به زئولیت های سنتی فعالیت بالاتری داشته و قابل بازیافت بوده و تقریباً همه فعالیت‌های خود را پس از بازیافت حفظ کرده است.

با توجه به این که ممکن است GO چندین گروه عاملی (OH, COOH, SO₃H, و غیره) داشته باشد، این سوال مطرح می‌شود که کدام گروه‌ها برای تبدیل زیست‌توده و مشتقات آن حیاتی است. ژو و همکاران نشان داد که گروه‌های SO₃H برای الکی کردن فورفوریل الکل (FAL) بسیار مهم است، در حالی که حذف گروه‌های هیدروکسیل نتایج واکنش را تغییر نمی‌دهد [۶۴]. در عین حال، مقایسه کربن فعال و GO دارای گروه‌های SO₃H نشان می‌دهد که فعالیت بسیار بیشتر کاتالیست دوم به احتمال زیاد به دلیل جذب بهتر FAL است که احتمالاً به وسیله گروه‌های کربوکسیل تسهیل می‌شود.

البته موارد دیگری نیز وجود دارد که در آن‌ها از ورق GO، مونولیت، زغال و غیره به طور مستقیم به عنوان کاتالیست‌های فراوری زیست‌توده استفاده شده است. بنابراین، پیام اصلی در این بخش این است که مواد مبتنی بر GO، جایگزین ارزشمند کاتالیست‌های پیچیده است و توسعه آن‌ها مستلزم توجه قابل ملاحظه‌ای است.

هو و ژو [۶۱] با موفقیت، HMF (با بازده ۸۷٪) را با دهیدراتاسیون فروکتوز در حلال DMSO در حضور GO (تولیدشده با روش هامر) تولید کردند. همچنین آن‌ها مشخص کردند که به خاطر تعداد کمی از گروه‌های سولفونیک و تعداد زیادی از GO دارای عامل‌های حاوی اکسیژن، با فروکتوز پیوندهای هیدروژنی تشکیل می‌دهند که این موضوع با ایجاد اثر هم‌افزایی باعث بازده بالای کاتالیستی می‌شود.

۳-۶ ایجاد مکان‌های معیوب به واسطه گروه‌های عاملی موجود

برای تبدیلات کاتالیستی اسیدی یا بازی زیست‌توده، از کاتالیست‌های پایه GO عامل‌دار شده استفاده گسترده می‌شود. هیدروکسی آلکیلاسیون و یا آلکیلاسیون ۲-متیل فوران (2-MF) با ترکیبات حاوی گروه کربونیل با استفاده از کاتالیست اسیدی، یک جایگزین امیدوارکننده برای واکنش‌های اتصال C-C برای تولید پیش‌ماده‌های سوختی است [۶۲].

با این هدف، داتا و همکارانش اتصال C-C از 2-MF را در موقعیت C5 با آلدئید و کتون‌های حاصل از زیست‌توده با هیدروکسی آلکیلاسیون و یا آلکیلاسیون گزارش کردند. از کاتالیست عامل‌دار شده GO برای تولید پیش‌ماده‌های سوختی C12-C21 در

- [9] Narayan, R., Viswanathan, B., "Chemical and Electrochemical Energy Systems", Universities press (India) limited, (1998).
- [10] Kirubakaran, A., Jain, S., Nema, R. K., "A review on fuel cell technologies and power electronic interface", *renewable and sustainable energy reviews*, 13:2430-2440 (2009).
- [11] Zhang, H., Wang, Y., Wang, D., Li, Y., Liu, X., Liu, P., Yang, H., An, T., Tang, Z., Zhao, H., "Hydrothermal transformation of dried grass into graphitic carbon-based high performance electrocatalyst for oxygen reduction reaction", *Small*, 10:3371 (2014).
- [12] Li, Y., Zhou, W., Wang, H., Xie, L., Liang, Y., Wei, F., Pennycook, S. J., Dai, H., "An oxygen reduction electrocatalyst based on carbon nanotube-graphene complexes", *Nature Nanotechnology*, 7:394 (2012).
- [13] Bag, S., Mondal, B., Kumar, D. A., Raj, C. R., "Nitrogen and Sulfur Dual-Doped Reduced Graphene Oxide: Synergistic Effect of Dopants Towards Oxygen, Reduction Reaction", *Electrochimica Acta*, 163:16 (2015).
- [14] Li H., Liu H., Jong Z. E., Qu W., Geng D., Sun X., Wang H., "Nitrogen doped carbon nanotubes with high activity Energy", 36: 2258-2265 (2011).
- [15] Seger, B., Kongkannand, A., Vinodgopal, K., Kamat, P. V., "Platinum dispersed on silica nanoparticle as electrocatalyst for PEM fuel cell". *Journal of Electrochemical Society*, 621:198 (2008).
- [16] Rajalakshmi, N., Lakshmi, N., Dhathathreyan, K. S., "Nano titanium oxide catalyst support for proton exchange membrane fuel cells", *International Journal of hydrogen Energy*, 33:7521 (2008).
- [17] Zhang, Z., Wang, X., Cui, Z., Liu, C., Lu, T., Xing, W., "Pd nanoparticles supported on WO₃/C hybrid material as catalyst for oxygen reduction reaction", *Journal of Power Sources*, 185:941 (2008).
- [18] Sasikumar, G., Ihm, J. W., Ryu, H., "Optimum nafion content in PEM fuel cell electrode", *Electrochimica Acta*, 50:601 (2008).
- [19] Vengatesan, S., Kim, H. J., Kim, S. K., Oh, I. H., Lee, S. Y., Cho, E., Ha, H. Y., Lim, T. H., "High dispersion platinum catalyst using mesoporous carbon support for fuel cells", *Electrochimica Acta*, 54:856 (2008).
- [20] Yang, W., Yang, C., Sun, M., Yang, F., Ma, Y., Zhang, Z., Yang, X., "Green synthesis of nanowire like Pt nanostructures and their catalytic properties", *Talanta*, 78, 557 (2009).
- [21] Kim, J. Y., Oh, T. K., Shin, Y., Bonnett, J., Weil, K. S., "A Novel Non-Platinum Group Electrocatalyst for PEM Fuel Cell Application", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36:4557 (2011).

۷. نتیجه‌گیری کلی

افزایش جمعیت و مصرف بیش از حد سوخت‌های فسیلی مشکلاتی مانند آلودگی هوا در پی داشته است. تحقیقات گسترده‌ای روی انرژی‌های پاک و تولید آن‌ها در حال انجام است؛ گرافن، یک نانوماده دوبعدی، با هدایت بالا، شفافیت خوب در محدوده نور مرئی، پایداری مکانیکی و گرمایی و همچنین رسانش الکتریکی مناسب، می‌تواند برای تجهیزات الکتریکی و نوری استفاده شود. با توجه به اهمیت این موضوع، در این مقاله مروری بر کاربرد گرافن در پیل‌های سوختی و سلول‌های خورشیدی برای تولید جریان الکتریسته، باتری‌های لیتیومی برای ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی و تبدیلات زیست‌توده، شده است.

مراجع

- [1] Geim, A. K., Novoselov, K. S., "The rise of graphene *Nat Mater*", 6: 183-191 (2007).
- [2] Sadegh Hassani, S., Samiee, L., Ghasemy, E., Rashidi, A. M., Ganjali, M. R., Tasharrofi, S., "Porous nitrogen-doped graphene prepared through pyrolysis of ammonium acetate as an efficient ORR nanocatalyst", *International Journal of Hydrogen Energy* 43, 33:15941-15951(2018).
- [3] Sadegh Hassani, S., Ganjali, M. R., Samiee, L., Rashidi, A. M., Tasharrofi, S., Yadegari, A., Shoghi, F., Martel, R., "Comparative Study of Various Types of Metal-Free N and S Co-Doped Porous Graphene for High Performance Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Solution", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 18:7, (2018).
- [4] Karmakar, S., Kulkarni, N. V., Nawale, A. B., Lalla, N. P., Mishra, R., Sathe, V. G., Bhoraskar, S. V., Das, A. K. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42, 115201/1–115201/14, (2009).
- [5] Sprinkle, M., Soukiassian, P., de Heer, W. A., Berger, C., Conrad, E. H., "Epitaxial graphene: the material for graphene electronics", *Phys. Status Solidi RRL* 3: A91–A94 (2009).
- [6] Yang, X., Dou, X., Rouhanipour, A., Zhi, L., Rader Hans, J., Mullen, K., "Two-dimensional graphene nanoribbons", *J. Am. Chem. Soc.* 130:4216–7 (2008).
- [7] Kosynkin, D. V., Higginbotham, A. L., Sinitskii, A., Lomeda, J. R., Dimiev, A., Price, B. K., Tour, "Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons", *J. M. Nature*, 458:872–876 (2009).
- [8] Edwards, R. S., Coleman, K. S., "Graphene synthesis: relationship to applications *Nanoscale*", 5: 38 (2013).

- [22] Daems, N., Sheng, X., Vankelecom, I. F. J., Pescarmona, P. P., "Metal-free doped carbon materials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction", *J. Mater. Chem. A*, 2:4085 (2014).
- [23] Wang, B., "Recent development of non platinum catalysts for oxygen reduction reaction", *J. power sources*, 152:1-15 (2005).
- [24] Choi, H.J., Jung, S. M., Seo, J. M., Chang, D. W., Dai, L., Baek J. B., "Graphene for energy conversion and storage in fuel cells and supercapacitors". *Nano Energy* 1: 534–551 (2012).
- [25] Guo, D., Shibuya, R., Akiba, C., Saji, S., Kondo, T., Nakamura, J., "Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts", *Science*, 351:361-365 (2016).
- [26] Karthikayini, M. P., Thirupathi, T., Wang, G., Ramani, V. K., Raman, R. K., "Highly Active and Durable Non-Precious Metal Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction in Acidic Medium", *Journal of the Electrochemical Society*, 163 (6): F539-F547(2016).
- [27] Zhang, L., Niu, J., Li, M., Xia, Z., "Catalytic mechanisms of sulfur-doped graphene as efficient oxygen reduction reaction catalysts for fuel cells", *J. Phys. Chem. C* 118, 3545-3553 (2014).
- [28] Wu, G., More, K. L., Johnston, C. M., Zelnay, P., "High performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline Iron, Cobalt", *Science*, 332, (2012).
- [29] Zheng, J. S., Wang, M. X., Zhang, X. S., Wu, Y. X., Li, P., Zhou, X. G., Yuan, W. K., "Platinum/carbon nanofiber nanocomposite synthesized by electrophoretic deposition as electrocatalyst for oxygen reduction", *Journal of Power Sources*. 175: 211 (2008).
- [30] Abdalla, A. M., Hossain, S., Azad, A. T., Pg, Mohammad I. Petra, "Nanomaterials for solid oxide fuel cells: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82(353):368, (2018).
- [31] Samiee, L., Sadegh Hassani, S., Ganjali, M. R., Rashidi, A. M., "Facile synthesis of N, S-doped graphene from sulfur trioxide pyridine precursor for the oxygen reduction reaction", *Iranian Journal of Hydrogen & Fuel Cell*, 3:231-240 (2017).
- [32] Sadegh Hassani, S., Ganjali, M. R., Samiee, L., Rashidi, A. M., "Efficient Electrocatalyst based on Platinum Incorporated into N,S co-doped Porous Graphene for Oxygen Reduction Reaction in Microbial Fuel Cell", *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13:11001 – 11015 (2018).
- [33] Sadegh Hassani, S., Samiee, L., "Carbon Nanostructured Catalysts as High Efficient Materials for Low Temperature Fuel Cells", *Handbook of Ecomaterials*, 1-28 (2018).
- [34] Shi, Z., Jayatissa, A. H., Review, "The Impact of Graphene on the Fabrication of Thin Film Solar Cells: Current Status and Future Prospects", *J. Materials* 11, 36 (2018)
- [35] Mahmoudi, T., Wang, Y., Hahn, Y. B., "Graphene and its derivatives for solar cells application", *Nano Energy*, 47:51-65 (2018).
- [36] Jeong, G. H., Kim, S. J., Han, E. M., Park, K. H., "Graphene/Polyaniline Nano-composite Multilayer Counter Electrode by Inserted Polyaniline of Dye-Sensitized Solar Cells", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 620:112–116, (2015).
- [37] Wan, L., Wang, B., Wang, S., Wang, X., Guo, Z., Xiong, H., Dong, B., Zhao, L., Lu, H., Xu, Z., Zhang, X., Li, T., Zhou, W., "Water-Soluble Polyaniline/ Graphene Prepared by In-situ Polymerization in Graphene Dispersions and Use as Counter-Electrode Materials for Dye Sensitized Solar Cells", *React. Funct. Polym.*, 79:47–53 (2014).
- [38] Wang, Q., Zhuo, S., Xing, W., "Graphene/Polyaniline Nanocomposite as Counter Electrode of Dye-Sensitized Solar Cells", *Mater. Lett.*, 69:27–29(2012).
- [39] Hsu, Y. C., Chen, G. L., Lee, R. H., "Graphene Oxide Sheet- Polyaniline Nano-composite Prepared Through In-situ Polymerization/ Deposition Method for Counter Electrode of Dye- Sensitized Solar Cell", *J. Polym. Res.*, 21, 440 (2014).
- [40] Chatterjee, S., Layek, R. K., Nandi A. K., "Changing the Morphology of Polyaniline from a Nanotube to a Flat Rectangular Nanopipe by Polymerizing in the Presence of Amino- Functionalized Reduced Graphene Oxide and its Resulting Increase in Photocurrent", *Carbon*, 52:509-519 (2013).
- [41] Xu, D., Yu, X., Yang, L., Yang, D., "Design and Photovoltaic Properties of Graphene/Silicon Solar Cell", *Journal of Electronic Materials*, 47(9) (2018).
- [42] Zhang, Y., Zhang, L., Zhou, C., "Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications", *accounts of chemical research*; 46 (10):2329-2339 (2013).
- [43] Kim, S. R., Parvez, M. K., Chhowalla, M., "UV-reduction of graphene oxide and its application as an interfacial layer to reduce the back-transport reactions in dye-sensitized solar cells", *Chem. Phys. Lett.* 483 (1): 124–127 (2009).
- [44] Liang, J., Bi, H., Wan, D., Huang, F., "Novel Cu nanowires/graphene as the back contact for CdTe solar cells". *Adv. Funct. Mater.* 22:1267–1271 (2012).
- [45] Lin, T., Huang, F., Liang, J., Wang, Y., "A facile preparation route for boron-doped graphene, and its CdTe solar cell application". *Energy Environ. Sci.* 4:862–865 (2011).
- [46] <https://engineering.purdue.edu/ViPER/research.html>.
- [47] Pollak, E., Geng, B. S., Jeon, K. J., Lucas, I. T., Richardson, T. J., Wang, F., Kostecki, R., "The

- interaction of Li^+ with single-layer and few-layer graphene", *Nano Lett.* 10:3386-3388 (2010).
- [48] Jin, M., Yu, L. C., Shi, W. M., Deng, J. G., Zhang, Y.N., "Enhanced Absorption and Diffusion Properties of Lithium on B,N,VC-decorated Graphene", *J. Sci Rep.* 6: 37911 (2016).
- [49] Lian, P. C., Zhu, X. F., Liang, S. Z., Li, Z., Yang, W. S., Wang, H. H., "Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries", *Electrochim. Acta*, 55:3909-3914 (2010).
- [50] Vargas, O., Caballero, A., Morales, J., Elia, G. A., Scrosati, B., Hassoun, J., "Electrochemical performance of a graphene nanosheets anode in a high voltage lithium-ion cell", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15:20444-20446 (2013).
- [51] Fan, Z. J., Yan, J., Zhi, L. J., Zhang, Q., Wei, T., Feng, J., "A threedimensional carbon nanotube/graphene sandwich and its application as electrode in supercapacitors". *Adv Mater* 22(33):3723-3728 (2010).
- [52] Zhang, Y., Wang, W., Li, P., Fu, Y., Ma, X., "A simple solvothermal route to synthesize graphene-modified LiFePO_4 cathode for high power lithium ion batteries", *J. Power Sources*, 210:47-53 (2012).
- [53] Chen, S., Yeoh, W., Liu, Q., Wang, G., "Chemical-free synthesis of graphene-carbon nanotube hybrid materials for reversible lithium storage in lithium-ion batteries", *Carbon*, 50:4557-4565 (2012).
- [54] Zhu, S., Wang, J., Fan, W., "Graphene-based catalysis for biomass conversion", *Catal. Sci. Technol.*, 5:3845-3858 (2015).
- [55] Kumar, D. V., Shifrina, Z. B., Bronstein, L. M., "Graphene and graphene-like based materials in biomass conversion: Paving the way to the future", 5:25131-25143 (2017).
- [56] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A., "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Science (Washington, DC, U. S.)*, 306:666-669 (2004).
- [57] Ma, H., Li, C., Zhang, M., Hong, J. D., Shi, G., "Graphene oxide induced hydrothermal carbonization of egg proteins for high-performance supercapacitors", *J. Mater. Chem. A*, 5:17040-17047 (2017).
- [58] Wang, H., Wang, Y., Deng, T., Chen, C., Zhu, Y., Hou, X., "Carbocatalyst in biorefinery: Selective etherification of 5-hydroxymethylfurfural to 5,5'(oxybis(methylene)bis-2-furfural over graphene oxide", *Catal. Commun.* 59:127-130 (2015).
- [59] Nakhate, A. V., Yadav, G. D., "Synthesis and Characterization of Sulfonated Carbon-Based Graphene Oxide Monolith by Solvothermal Carbonization for Esterification and Unsymmetrical Ether Formation", *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 4:1963-1973 (2016).
- [60] Mondal, D., Chaudhary, J. P., Sharma, M., Prasad, K., "Simultaneous dehydration of biomass-derived sugars to 5-hydroxymethyl furfural (HMF) and reduction of graphene oxide in ethyl lactate: one pot dual chemistry", *RSC Adv.*, 4:29834-29839 (2014).
- [61] Wang, H., Kong, Q., Wang, Y., Deng, T., Chen, C., Hou, X., Zhu, Y., "Graphene Oxide Catalyzed Dehydration of Fructose into 5-Hydroxymethylfurfural with Isopropanol as Cosolvent", *ChemCatChem*, 6:728-732 (2014).
- [62] Sutton, A. D., Waldie, F. D., Wu, R., Schlaf, M., Pete' Silks, L. A., Gordon, J. C., "The hydrodeoxygenation of bioderived furans into alkanes", *Nat. Chem.*, 5:428-432 (2013).
- [63] Dutta, S., Bohre, A., Zheng, W., Jenness, G. R., Nunez, M., Saha, B., Vlachos, D. G., "Solventless C-C Coupling of Low Carbon Furans to High Carbon Fuel Precursors Using an Improved Graphene Oxide Carbocatalyst", *ACS Catal.*, 7:3905-3915 (2017).
- [64] Zhu, S., Chen, C., Xue, Y., Wu, J., Wang, J., Fan, W., "Graphene Oxide: An Efficient Acid Catalyst for Alcoholysis and Esterification Reactions", *ChemCat-Chem*, 6, 3080-3083 (2014).