

بهبود واکنش کاهش اکسیژن در پیل سوختی با نانوالکتروکاتالیست های هیدروکسید دولایه آلومینیم و روی

حامد کوثری^۱، مهدی مهرپویا^{۲*} و فتح‌الله پورفیاض^۲

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی سیستم‌های انرژی، دانشکده علوم و فنون نوین، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۲. دانشیار، دانشکده علوم و فنون نوین، دانشگاه تهران، تهران، ایران

دریافت: مهر ۱۳۹۸، بازنگری: آذر ۱۳۹۸، پذیرش: دی ۱۳۹۸

چکیده: به منظور توسعه الکتروکاتالیست‌های فلزی کارآمد و کم‌هزینه برای واکنش کاهش اکسیژن (ORR)، در این پژوهش، ترکیب هیدروکسید دولایه آلومینیم و روی (ZnAl-LDH) با گرافن اکساید کاهش‌یافته و عامل‌دار شده با اتم‌های نیتروژن و سولفور (N,S-rGO) با روش آب‌گرمایی، مورد استفاده قرار گرفت. ساختار، ترکیب، ریخت و فعالیت الکتروکاتالیستی ترکیب ZnAl-LDH/N,S-rGO با به‌کارگیری آزمون‌های فیزیکی و الکتروشیمیایی بررسی و نتایج با عملکرد الکتروکاتالیستی کاتالیست تجاری Pt/C ۲۰٪ مقایسه شد. برپایه نتایج آزمایش‌های فیزیکی، افزون بر یکنواخت‌بودن و لایه نشانی صحیح ساختار الکتروکاتالیست، اندازه ذرات نیز به گستره نانومتر رسید. برپایه نتایج الکتروشیمیایی، الکتروکاتالیست ZnAl-LDH/N,S-rGO فعالیت الکتروشیمیایی قابل‌توجه و بسیار نزدیک به کاتالیست تجاری Pt/C ۲۰٪ داشت. پتانسیل آغاز واکنش برای این نمونه ۰.۱ V- تعیین شد. پایداری الکتروکاتالیستی در محیط قلیایی مطلوب بود. می‌توان نتیجه گرفت هیبرید هیدروکسیدهای دولایه (LDHs) و پایه‌های کربنی، رسانایی الکتریکی، فعالیت الکتروکاتالیستی، سطح فعال و پایداری را برای واکنش کاهش اکسیژن بهبود می‌دهند.

واژه‌های کلیدی: واکنش کاهش اکسیژن (ORR)، الکتروکاتالیست‌های غیرفلزی، هیدروکسیدهای دولایه (LDH)، عامل‌دار کردن گرافن اکسید

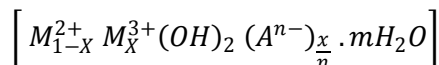
مقدمه

سینتتیک واکنش کاهش اکسیژن در کاتد بسیار کند است. به این دلیل است که این واکنش فاکتور مهم در عملکرد PEMFC ها است [۴ و ۵]. در حال حاضر، Pt پرکاربردترین الکتروکاتالیستی است که برای واکنش ORR مورد استفاده قرار می‌گیرد. هرچند که این کاتالیست به دلیل محدودیت در دسترس بودن و هزینه‌های

واکنش کاهش اکسیژن (ORR)^۱ موضوع پژوهش‌های گسترده‌ای در طول قرن گذشته بوده است. چرا که واکنش کاهش اکسیژن برای تبدیل انرژی، به‌ویژه در زمینه‌های سلول‌های سوختی و باتری‌های فلز-هوا، اهمیت زیادی دارد [۱ تا ۳].

1. Oxygen reduction reaction 2. Proton-exchange membrane fuel cells

در زمین، هزینه کم، اهداف زیست‌محیطی و فعالیت کاتالیستی بالا جایگزین‌های متنوع برای انواع فلزهای گرانبها هستند [۳۰ تا ۳۳]. هیدروکسیدهای دولایه (LDHs)، از جمله کاتالیست‌های غیرفلزی محسوب می‌شوند که امروزه در موارد متفاوت پزشکی، کاهش آلودگی و به‌ویژه کاربردهای الکتروکاتالیستی مورد توجه قرار گرفته‌اند. این ترکیب‌ها با ویژگی تبادل‌کننده آنیون، با فرمول عمومی زیر مشخص می‌شوند:



که در آن، M^{2+} یک فلز دو ظرفیتی و M^{3+} یک فلز سه ظرفیتی و x عددی بین ۰٫۱ تا ۰٫۵ است. A آنیون بین‌لایه‌ای با بار منفی n و m نمایانگر تعداد مولکول‌های آب است. تعویض آنیون‌ها ویژگی بیشماری به LDHها داده و آن‌ها را قابل‌استفاده در بسیاری از صنایع ساخته است [۳۴ تا ۳۶]. از این‌رو، مواد متفاوت بر پایه فلزهایی با قابلیت‌های بالای کاتالیستی، از جمله هیدروکسید دو لایه که شامل ساختارهایی با انتخاب دو فلز است [۳۷ تا ۴۰] مورد بررسی قرار گرفته‌اند. بنابراین، LDH و چندسازه‌های متفاوت آن می‌توانند به‌عنوان کاتالیست کارآمد ORR و OER^۷ شناخته شوند [۴۱]. متأسفانه، هدایت ضعیف کاتالیست‌های LDH خالی فعالیت‌های کاتالیستی ORR را محدود کرده‌اند. بنابراین، مواد کربنی مانند rGO، GR و CNT به‌طور معمول برای بهبود توانایی کاتالیستی با هیدروکسیدهای دولایه ترکیب شده و مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۶ و ۴۲]. وانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۳ با تهیه هیدروکسید دولایه کبالت و آلومینیم بر نانولوله کربنی عملکرد نیم‌واکنش کاتدی کاهش اکسیژن را از نظر مقاومت در برابر خوردگی و همچنین، فعالیت الکتروکاتالیستی بالا افزایش داد [۴۳]. ژائو و همکارانش در سال ۲۰۱۷ با بهره‌گیری از یک روش جدید هیدروکسید سه فلزی نیکل، کبالت و آهن را بر گرافن اکسید دوپه‌شده با نیتروژن تهیه کردند و نتایج قابل‌توجهی در زمینه بهبود سینتک واکنش کاهش اکسیژن به‌دست آوردند [۴۴].

بالا، تجاری‌شدن پیل‌های سوختی را محدود می‌کند [۶ و ۷]. پژوهش‌های زیادی در زمینه کاتالیست پیل سوختی با لایه‌نشانی نانوساختارهای پلاتینی با فعالیت بالا بر سطوح مواد پایه با هزینه پایین، رسانایی الکتریکی خوب، برهم‌کنش پایه-کاتالیست قوی، ناحیه سطحی بزرگتر و مقاومت بالا در برابر خوردگی انجام شده است [۸ تا ۱۳]. کربن سیاه (CB) پرکاربردترین پشتیبان برای کاتالیست‌های Pt و آلیاژهای Pt است. CB از لحاظ ترموشیمیایی ناپایدار است که منجر به کاهش عملکرد و پایداری و داشتن پتانسیل بالای شروع واکنش می‌شود [۱۴ و ۱۵]. مواد کربنی نانوساختار، برای مثال: مزوحفره‌های کربن^۱، کربن نانوفیبرها (CNFs)^۲، نانولوله‌های کربنی (CNTs)^۳ و گرافن، به‌عنوان مواد نگهدارنده برای الکتروکاتالیست‌ها به‌طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته‌اند. این مواد به‌عنوان برخی از امیدوارکننده‌ترین مواد برای PEMFCها به‌دلیل مقاومت بالای شیمیایی، رسانایی الکتریکی بالا و بهبود توانایی انتقال جرم شناخته شده‌اند [۱۶ تا ۱۸]. گرافن (G) و گرافن اکسید (GO) نیز به‌دلیل سرعت انتقال الکترون بالا، در اختیار داشتن سطح زیاد و رسانایی بالای آن‌ها مورد بررسی زیادی قرار گرفته‌اند [۱۹]. در مقایسه با CNTs، آن‌ها سطح ویژه و رسانایی الکتریکی بالایی برای کاربردهای الکتروشیمیایی دارند [۲۰]. Pd/rGO در مقایسه با Pt فعالیت ORR بهتری را نشان می‌دهد [۲۱ تا ۲۳]. مواد کربنی دوپه‌شده به دلیل عملکرد الکتروکاتالیستی عالی خود نسبت به ORR، هزینه پایین و بهبود پایداری کاتالیستی توجه زیادی را جلب کرده‌اند [۲۴ و ۲۵]. به‌ویژه، گرافن (G) دوپه‌شده و گرافن اکسید کاهش‌یافته (rGO)^۵ با نیتروژن برای آسانی در ORR به‌دلیل سطح بالای آن، رسانایی بهتر و ثبات عالی مورد بررسی قرار گرفته است [۲۶ تا ۲۸]. همچنین، فعالیت الکتروکاتالیستی گرافن عامل‌دار شده (دوپه‌شده) برای ORR نسبت به گرافن در محلول‌های اسیدی و بازی بیشتر است [۲۹]. فلزهای متناوب نخستین ردیف از مواد بر پایه فلزهای واسطه به‌ویژه Ni و Fe برای کاتالیست‌های ORR، به‌دلیل فراوانیشان

1. Carbon black 2. Mesoporous carbon 3. Carbon nanofibers 4. Carbon nanotubes 5. Reduced graphene oxide
6. Layered double hydroxides (LDH) 7. oxygen evolution reaction

با گام ۰٫۰۲ درجه، انتخاب شد. برای ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی Nova Nanosem 450 استفاده شد. آزمون‌های آمپرولت‌سنجی^۱ برای بررسی فعالیت‌های الکتروشیمیایی با سل سه الکترودی متصل به دستگاه پتانسیواستات Metrohm مدل 302N AutoLab انجام شد. روش‌های الکتروشیمیایی آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای (CV)^۲، آمپرولت‌سنجی روبشی خطی (LSV)^۳ و آمپرمان‌سنجی^۴ برای بررسی ویژگی‌های الکتروشیمیایی به کار گرفته شد.

تهیه گرافن اکسید (GO)

بر پایه روش هامر اصلاح شده برای تهیه گرافن اکسید با گرافیت، ابتدا ۰٫۵ گرم پودر گرافیت (مرک) با ۲۳ میلی‌لیتر سولفوریک اسید (مرک) در یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری به مدت یک ساعت درون حمام یخ بر همزن مغناطیسی قرار داده شد. هنگامی که محلول به دمای پایین رسید، ۰٫۵ گرم سدیم نیترات (به نسبت ۱ (گرافیت): ۱ (سدیم نیترات)) به محلول افزوده و به مدت ۵ دقیقه هم‌زده (rpm ۴۰۰) شد. سپس، ۳ گرم پتاسیم پرمنگنات (به نسبت ۱ (گرافیت): ۶ (پتاسیم پرمنگنات)) آرام آرام افزوده شد. مخلوط به دست آمده از حمام یخ بیرون آورده شد و هنگامی که به دمای محیط رسید، بر همزن مغناطیسی در دمای ۳۵ °C (نباید از ۴۰ °C بیشتر شود) به مدت یک ساعت و ۳۰ دقیقه قرار داده شد. پس از آن ۴۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده به صورت قطره قطره افزوده و سپس، ۳۰ دقیقه در دمای ۸۵ تا ۹۰ °C بر همزن مغناطیسی نگاه‌داشته شد. در این مرحله، برای رقیق کردن مخلوط، ۱۰۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده به صورت قطره قطره افزوده شد. در پایان این مرحله، ژل به دست آمده به رنگ پرتقالی بود. با افزودن ۵ میلی‌لیتر آب اکسیژنه، مخلوط به دست آمده با HCl ده درصد (۱۰ میلی‌لیتر کلریدریک اسید و ۹۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده) و سپس، با آب یون‌زدوده شده شسته شد. پس از آن، فراورده به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۷۰ °C در داخل اون قرار داده شد تا خشک شود [۵۰].

با توجه به بررسی‌های انجام شده، از جمله ویژگی‌های مهم LDHها برای استفاده کاتالیستی از آن‌ها در واکنش‌های مربوط به اکسیژن، می‌توان به موارد ارزان و در دسترس بودن، تهیه آسان، آلودگی و مسمومیت کاتالیستی بسیار کم، دوست‌دار محیط‌زیست بودن، ضایعات قابل کنترل ناشی از آن‌ها، حمل و نقل آسان، پایداری و مقاومت بالا و در اختیار داشتن سطح ویژه و فعال بالا اشاره کرد [۴۹ تا ۴۵].

در این پژوهش، ابتدا سعی شد با کاهش و عامل‌دار کردن گرافن اکسید، ویژگی الکتروکاتالیستی آن افزوده و سپس، با لایه‌نشانی هیدروکسید دولایه با فلزهای روی و آلومینیم بر گرافن اکسید عامل‌دار شده با نیتروژن و گوگرد، در سنتتیک نیم-واکنش کاهش اکسیژن بهبود ایجاد شود. همچنین، از این دو فلز در ساخت هیدروکسید دولایه استفاده شد. عملکرد گرافن اکسید به‌عنوان پایه کاتالیست با عامل‌دار کردن آن با اتم‌های نیتروژن و سولفور بهبود داده شد. چندسازه نهایی با این نوع ساختار (ZnAl-LDH/N,S-rGO) برای نخستین بار به‌عنوان کاتالیست واکنش کاهش اکسیژن در پیل سوختی مورد پژوهش قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

محلول نفیون ۵٪، گرافیت، سولفوریک اسید، سدیم نیترات، پتاسیم پرمنگنات، آب اکسیژنه، اتیلن گلیکول، تیواوره، ایزوپروپانول، آلومینیم کلراید ۶ آبه، روی کلراید، اوره و هیدروکلریک اسید با درجه خلوص آزمایشگاهی از مرک آلمان خریداری شدند.

دستگاه‌ها

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) با دستگاه X'Pert Philips PW3040 با منبع Cu-K α با طول موج ۱٫۵۴۰۶ آنگستروم تهیه شد. گستره زاویه 2θ به ترتیب برای پایه‌های کربنی و هیدروکسید دولایه بین ۵ تا ۷۰ و ۵ تا ۹۰ درجه،

1. Voltammetry 2. Cyclic voltammetry (CV) 3. Linear sweep voltammetry (LSV) 4. Chronoamperometry

از ریخت شناسی سطح و ویژگی های فیزیکی کاتالیست ها در هر مرحله را نشان می دهد. در زیر تصاویر مربوط به نمونه های GO، ZnAl-LDH/N,S-rGO، N,S-rGO آورده شده است. تفاوت های ایجاد شده در ساختار هر کدام نشان داده شده و مقایسه شده است. شکل ۱-الف تصویر FESEM نمونه GO را نشان می دهد. همان طور که در این شکل مشخص است، صفحه ها در مقایسه با گرافیت به خوبی از هم جدا شده اند و صفحه های کوچک تر و باریک تر با تعداد لایه کمتر و با فاصله بیشتر از همه قرار گرفته اند که این نوع ساختار لایه ای می تواند سطح مؤثر پایه کاتالیستی را افزایش داده و سبب توزیع بهتر و در نهایت عملکرد بهتر الکترو کاتالیستی نمونه شود. شکل ۱-ب تصویر FESEM نمونه N,S-rGO را نشان می دهد. در ریخت N,S-rGO به دلیل انجام عملیات فراصوت که سبب همگن شدن محلول می شود، صفحه ها ریزتر و به یکدیگر نزدیک تر شده اند که این را می توان به عنوان تفاوت اساسی بین دو ساختار GO و N,S-rGO بیان کرد. تصویرهای FESEM از نمونه های ZnAl-LDH خالص و ترکیب ZnAl-LDH/N,S-rGO به ترتیب در شکل های ۱-ج و ۱-د آورده شده اند. مشاهده می شود که ماده خالص ZnAl-LDH شامل صفحه های شش ضلعی نازک با اندازه متوسط، ضخامت حدود ۸۰ نانومتر و میانگین قطر صفحه های حدود ۸۰۰ نانومتر است. در مقابل، نمونه ZnAl-LDH/N,S-rGO ساختاری با صفحه های شش ضلعی نامرتب تر و ریزتر نسبت به حالت خالص ZnAl-LDH دارد و شامل صفحه های موجی و پیچداری است که مربوط به صفحه های N,S-rGO است. نتایج نشان می دهد که صفحه های ZnAl-LDH بر سطح نانوساختارهای گرافن رشد کرده اند تا در نهایت ترکیب ZnAl-LDH/N,S-rGO در طی روش آب کافت اوره شکل گیرد.

الگوهای XRD

این الگوها اطلاعاتی از توده نمونه مورد آزمون را مشخص می کند که مربوط به ساختار بلوری آن است. شکل ۲-الف الگوی XRD نمونه GO تهیه شده از گرافیت با روش هامر اصلاح شده را نشان می دهد. پیک ۰۰۱ که مشخصه اصلی الگوی XRD گرافن اکسید است. مطابق با نمونه های مشابه در زاویه حدود ۱۲

تهیه گرافن اکسید کاهش یافته و دوبه شده با اتم های نیتروژن و سولفور (N,S-rGO) برای دوبه کردن دوگانه با روش گرمایی و به طور همزمان کاهش گرافن اکسید، ابتدا ۲۰ میلی گرم از GO در ۲۰ میلی لیتر از EG (اتیلن گلیکول) ریخته و به کمک فراصوت به مدت یک ساعت پراکنده و سپس، به محلول تیواوره (۱ میلی مولار) در اتیلن گلیکول افزوده شد. محلول دوباره به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه فراصوت قرار گرفت. سپس، به درون یک فلاسک ته گرد دو دهانه منتقل شد و در معرض بازروانی به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۸۰ °C قرار گرفت. پس از پایان واکنش، فراورده با گریزانه جمع آوری و سپس، به طور کامل با آب و الکل شسته شد. N,S-rGO به دست آمده در آن خلأ به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰ °C خشک شد [۵۱].

تهیه الکتروکاتالیست هیدروکسید دولایه آلومینیم و روی بر پایه کرنی (ZnAl-LDH/N,S-rGO)

برای تهیه ترکیب ZnAl-LDH/N,S-rGO، ۱۰۰ میلی گرم N,S-rGO به صورت آماده در ۵۰۰ میلی لیتر آب یون زدوده به مدت ۶۰ دقیقه در حمام فراصوت، پراکنده شد. سپس، ZnCl₂، AlCl₃·6H₂O و اوره به ترتیب به تعلیق یاد شده افزوده تا غلظت نهایی تعلیق به ترتیب ۱۰، ۵ و ۳۵ میلی مولار برای هر کدام از این مواد شود. پس از چند دقیقه تکان دادن شدید، تعلیق تحت هم زدن با همزن مغناطیسی به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۰ °C بازروانی شد. فراورده سیاه به دست آمده صاف و سپس با آب یون زدوده شسته و در هوا خشک شد. ترکیب به دست آمده به اختصار ZnAl-LDH/N,S-rGO نامگذاری شد. در اینجا، اوره به عنوان عامل آب کافت برای تنظیم pH مورد استفاده قرار گرفت [۵۲].

نتیجه ها و بحث

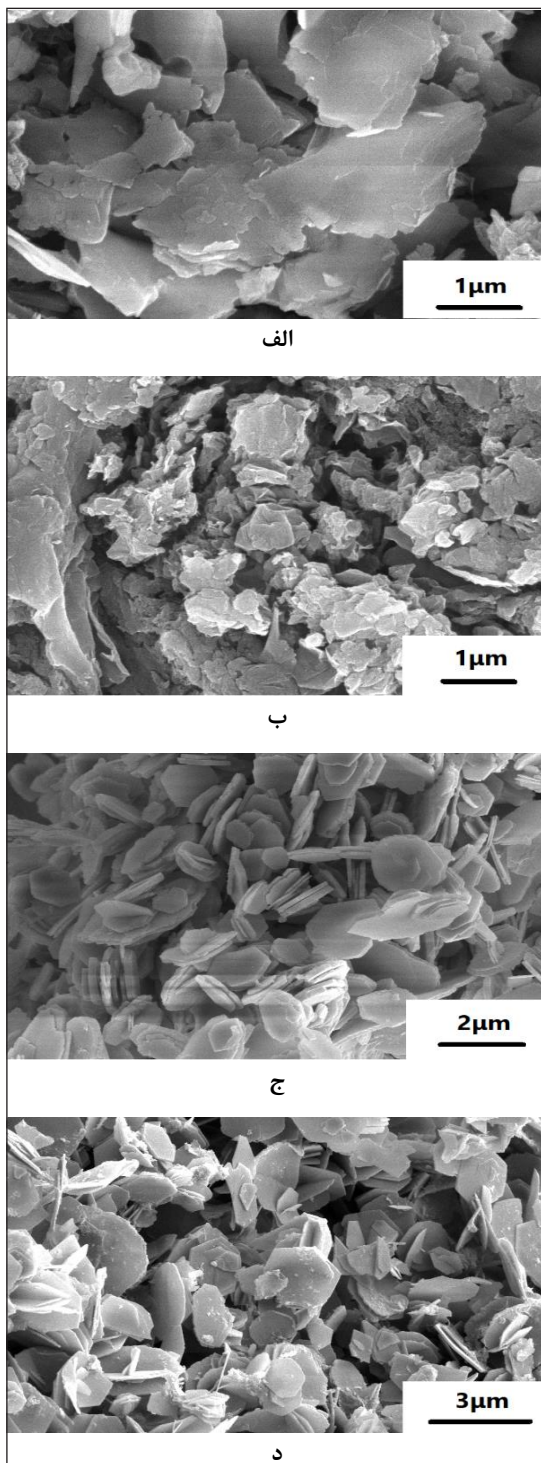
تصاویر FESEM

تصاویر به دست آمده از آزمایش میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی در این بخش آورده شده است. این آزمایش اطلاعاتی

درجه $(2\theta = 12,33)$ مشاهده می‌شود که متناسب با فاصله بین لایه‌های $7,17$ آنگستروم است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، این پیک قوی و تیز است.

شکل ۲-ب الگوی XRD نمونه N,S-rGO را نشان می‌دهد. در الگوی XRD اکسید گرافن کاهش داده شده، پیک مربوط به گرافن اکسید دیده نمی‌شود که نشان‌دهنده کاهش ساختار گرافن اکسید است. در حقیقت، در این نمونه پیک 001 در گرافن اکسید به پیک 002 در نمونه N,S-rGO و در زاویه حدود 27 درجه $(2\theta = 26,76)$ انتقال یافته است که متناسب با فاصله بین لایه‌های $3,32$ آنگستروم است.

شکل ۲-ج الگوی XRD نمونه ZnAl-LDH خالص را نشان می‌دهد که مشخصه نمونه و پیک‌ها با نمونه استاندارد $(Zn_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2(CO_3)0.165 \cdot xH_2O$ (JCPDS No.: 00-048-1023 [53]) همخوانی دارد. الگوهای XRD برای ساختار LDH [53] قله‌های تیز و متقارن را در 2θ پایینتر نشان می‌دهد، که شباهت به ترکیبات هیدروتالسیست (ترکیب‌های لایه‌ای) دارد و نیز نشان‌دهنده بالابودن درجه بلورینگی است [54]. این شکل نشان‌دهنده پیک‌های تیز و متقارن 003 و 006 و پیک‌های پهن و نامتقارن 009 ، 012 ، 015 ، 018 ، 0110 و 0113 است که با توجه به بررسی نمونه‌های مشابه و شباهت آن، مشخصه اصلی ساختار هیدروکسیدهای دولایه هستند. پیک‌های 003 و 006 مربوط به انعکاس‌های پایه یا پراش‌های صفحه‌های قاعده‌ای یا صفحه‌های شبه بروسیت هیدروکسید دولایه است و به انباشته شدن و روی هم قرار گرفتن ورقه‌های شبیه به بروسیت نسبت داده می‌شود که هرچه شدت پیک‌های مورد نظر بیشتر باشد نشان‌دهنده درجه بلورینگی بالاتر است. سایر پیک‌ها که پهن و نامتقارن بوده و در فواصل با 2θ دورتری رخ می‌دهند، به بازتاب‌های غیرپایه یا غیراساسی نسبت داده می‌شود. با استفاده از پیک 003 ، فاصله‌های بین‌لایه‌ای محاسبه شده برای این نمونه $0,757$ نانومتر است که مقداری قابل قبول برای هیدروتالسیست‌های حاوی کلر است. همچنین، با استفاده از پیک 003 مقدر اندازه ذرات بلوری برای هیدروکسید دولایه روی و آلومینیم $36,96$ نانومتر به دست آمد.



شکل ۱ تصاویر FESEM برای نمونه‌های GO (الف)، N,S-rGO (ب)، ZnAl-LDH (ج) و ZnAl-LDH/N,S-rGO (د)

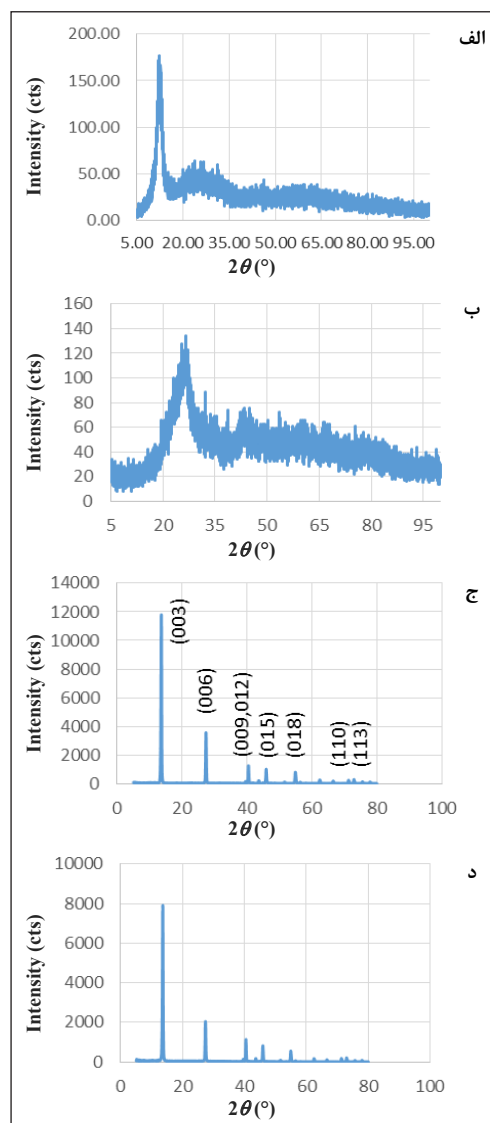
نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی

شکل‌های ۳-الف تا ۳-د نتایج آزمون آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای (CV) را به ترتیب برای پودرهای گرافن اکسید (GO)، گرافن اکسید کاهش‌یافته و دوپه‌شده با نیتروژن و سولفور (N,S-rGO)، هیدروکسید دولایه روی و آلومینیم خالص (ZnAl-LDH)، ترکیب هیدروکسید دولایه با گرافن اکسید کاهش‌یافته (ZnAl-LDH/N,S-rGO) را در محیط نیتروژن اشباع و اکسیژن اشباع نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودارها دیده می‌شود، پودر کاتالیست تهیه شده در محیط نیتروژن اشباع شامل هیچ پیکی نیست که نشان می‌دهد هیچ واکنشی رخ نداده است. در محیط اکسیژن اشباع برای تمام پودرهای کاتالیستی شاهد یک پیک در ولتاژ بازگشتی از ۱/۲ به ۱- هستیم که با توجه به بررسی‌های انجام‌شده در پژوهش‌های پیشین، پیک مربوط به واکنش کاهش اکسیژن در این گستره رخ می‌دهد. در نتیجه این پیک مربوط به انجام واکنش کاهش اکسیژن است. در تمام این نمودارها، وجود پیک واکنش کاهش اکسیژن، اشاره بر این دارد که کاتالیست موردنظر قابلیت استفاده به‌عنوان کاتالیست ORR را دارد.

در بررسی نتایج به‌دست آمده از آزمون آمپرولت‌سنجی روبشی چرخه‌ای (LSV) برای پودر کاتالیست موردنظر دو موضوع پتانسیل آغاز واکنش و مقدار جریانی که از نمونه به‌دست می‌آید، قابل توجه و مهم است. شکل‌های ۴-الف تا ۴-د نتایج مربوط به آزمون LSV را به ترتیب برای چهار نمونه‌ی پودر کاتالیست‌های GO ، ZnAl-LDH ، N,S-rGO و ZnAl-LDH/N,S-rGO در محیط اکسیژن اشباع و در سرعت‌های متفاوت (۲۵۰۰-۴۰۰ rpm) نمایش می‌دهد. نتایج بررسی این نمودارها در جدول ۱ به‌صورت کلی و در مقایسه با کاتالیست تجاری Pt/C ۲۰٪ آورده شده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، برای تمام نمونه‌ها با افزایش سرعت الکتروکارد از ۴۰۰ تا ۲۵۰۰ دور بر دقیقه (rpm)، به دلیل کاهش مقاومت انتقال جرم اکسیژن، چگالی جریان افزایش می‌یابد. در جدول ۱ مقایسه عامل‌های چگالی جریان در یک

شکل ۲-د الگوی XRD نمونه ZnAl-LDH/N,S-rGO را نشان می‌دهد. این الگو نشان می‌دهد که پیک‌های بازتابی مشابه با نمونه خالص LDH است با این تفاوت که شدت پیک‌ها کاهش پیدا کرده است. حضور ZnAl-LDH به‌طور موثری از فرارگیری صفحه‌های گرافن روی هم و توده‌شدن جلوگیری کرده است و با فرارگیری مابین صفحه‌های گرافن کاهش‌یافته و دوپه‌شده با نیتروژن و سولفور مانع از تشکیل پیک گرافن اکسید کاهش‌داده شده در نمونه ZnAl-LDH/N,S-rGO شده است.

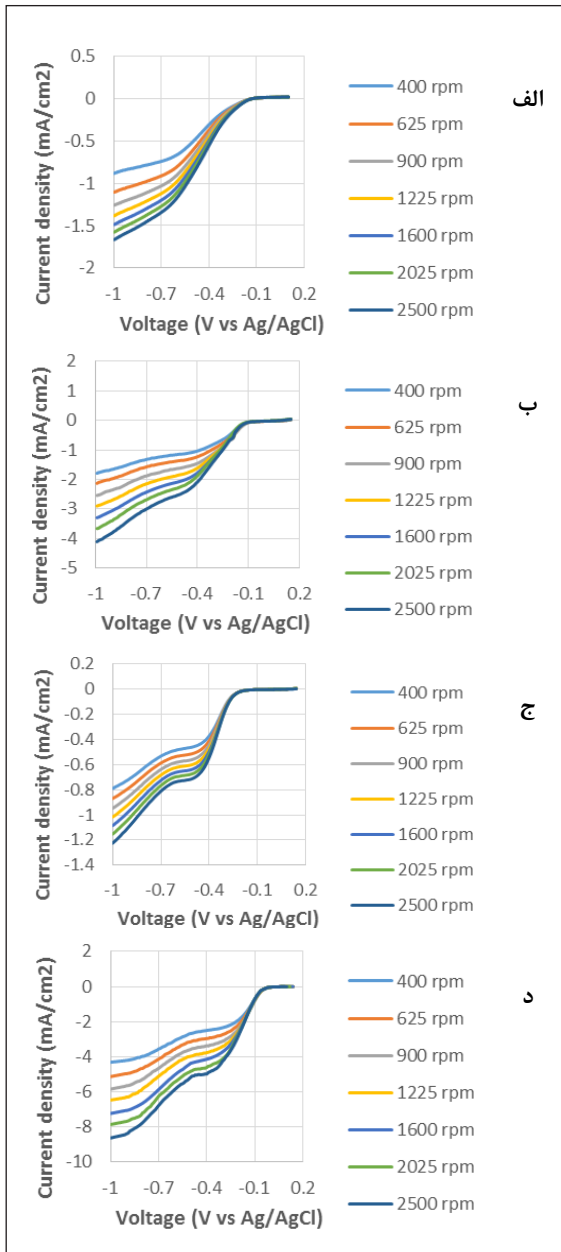


شکل ۲ الگوهای XRD برای نمونه‌های GO (الف)، N,S-rGO (ب)، ZnAl-LDH (ج) و ZnAl-LDH/N,S-rGO (د)

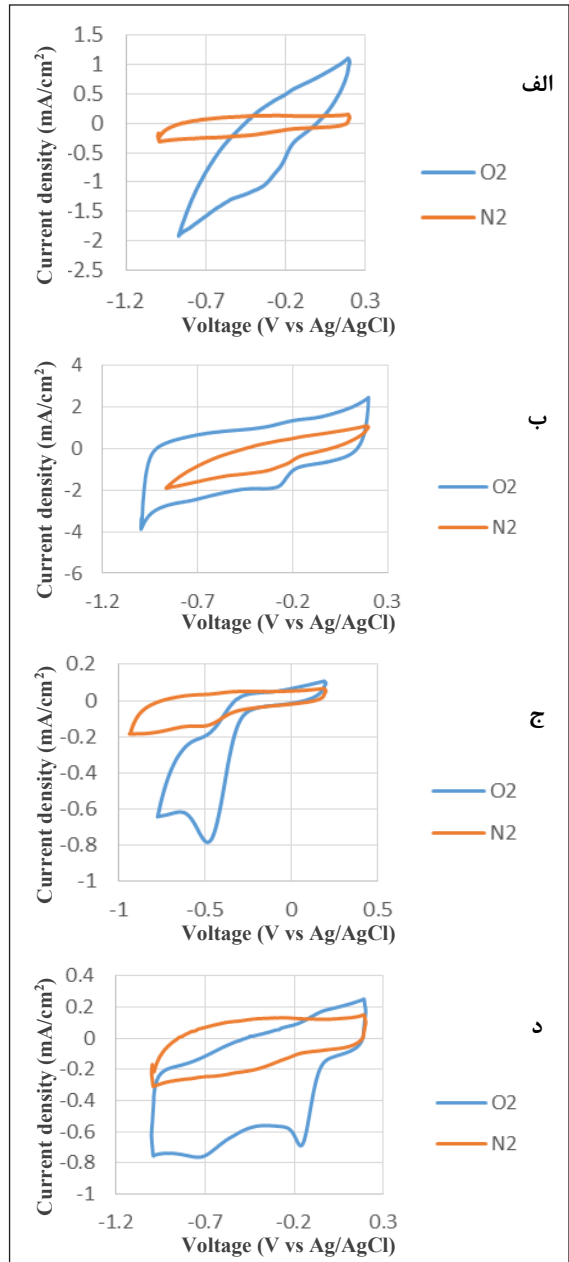
نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

تهیه شده، آورده شده است.

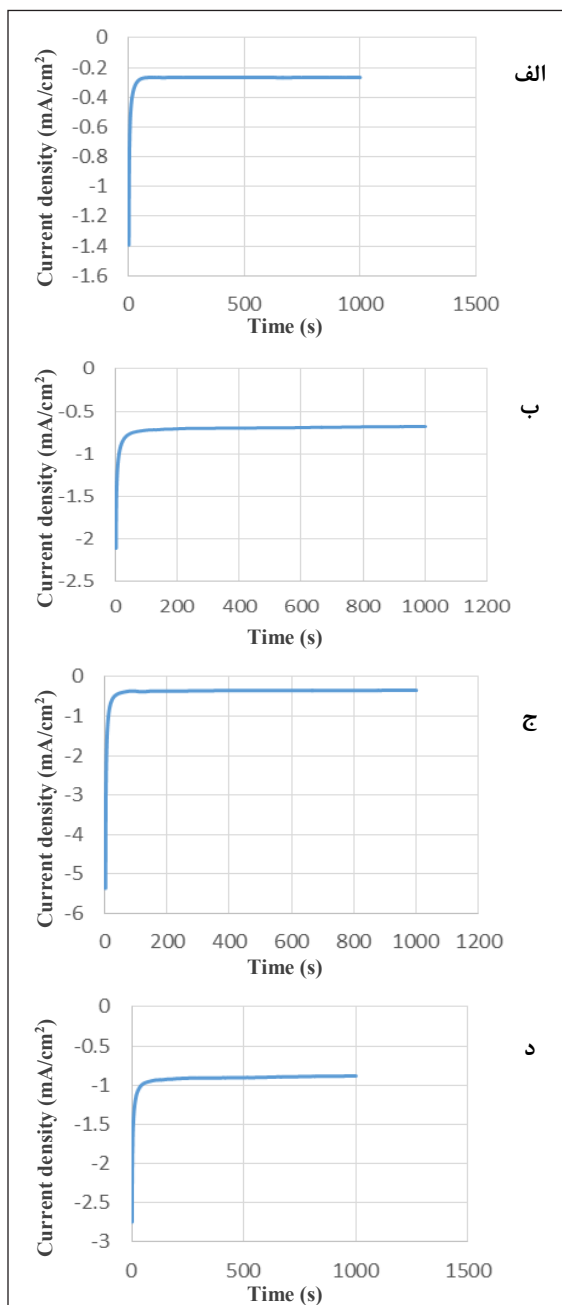
ولتاژ ثابت و مقادیر پتانسیل آغاز برای تمام الکتروکاتالیست‌های



شکل ۴ نمودارهای LSV برای نمونه‌های GO (الف)، N,S-rGO (ب)، ZnAl-LDH (ج) و ZnAl-LDH/N,S-rGO (د)



شکل ۳ نمودارهای CV برای نمونه‌های GO (الف)، N,S-rGO (ب)، Zn-Al-LDH (ج) و ZnAl-LDH/N,S-rGO (د)



شکل ۵ نمودارهای آمپرزمان سنجی برای نمونه‌های GO (الف)، N,S-rGO (ب)، Zn-Al-LDH (ج) و ZnAl-LDH/N,S-rGO (د)

نتیجه گیری

نانوذرات متخلخل ZnAl-LDH/N,S-rGO به‌عنوان یک

جدول ۱ مقایسه عامل‌های چگالی جریان در یک ولتاژ ثابت و مقادیر پتانسیل آغاز برای تمام نمونه‌ها

چگالی جریان در ولتاژ ثابت ۱- ولت (mA/cm ²)	پتانسیل آغاز واکنش (V)(onset)	الکتروکاتالیست تهیه شده
-۱,۴۸۷	-۰,۱۴	GO
-۳,۲۹	-۰,۱۰	N,S-rGO
-۱,۰۸	-۰,۱۸	ZnAl-LDH
-۷,۲۴	-۰,۰۱	N,S-rGO-ZnAl-LDH
-۸,۹	+۰,۰۲	Pt 20%

پتانسیل آغاز کاتالیست ZnAl-LDH/N,S-rGO نسبت به دیگر کاتالیست‌های تهیه شده نزدیکترین مقدار را به پتانسیل آغاز واکنش برای کاتالیست تجاری پلاتین موردنظر دارد (مقدار ۰,۱- ولت). همچنین، در یک ولتاژ ثابت (برای تمام ولتاژها)، مقدار چگالی جریان تولید شده با کاتالیست ZnAl-LDH/N,S-rGO بیشتر از سایر نمونه‌ها (غیر پلاتین) است.

نتایج آزمون آمپرزمان سنجی

بهبود دوام الکتروکاتالیست یکی از مهم‌ترین زمینه‌ها در پژوهش‌های انجام شده در زمینه پیل سوختی است. در این آزمون پتانسیل ثابتی برابر با ۰,۴ V-، به مدت ۱۰۰۰ ثانیه بر الکتروشدها اعمال شده و چگالی جریان به‌عنوان تابعی از زمان رسم شده است. از محلول ۰,۱ مولار پتاسیم هیدروکسید در شرایط اشباع از گاز نیتروژن، به‌عنوان الکترولیت و در دمای محیط استفاده شده است. شکل‌های ۵-الف تا ۵-د نتایج به‌دست آمده از آزمون آمپرزمان سنجی را برای تمام الکتروکاتالیست‌های سنتز شده در این پژوهش نشان می‌دهد. با مشاهده این نمودارها می‌توان دید که برای تمام نمونه‌ها، پس از گذشت زمان کمتر از ۱۰۰ ثانیه، مقدار تولید چگالی جریان به مقدار ثابتی می‌رسد. با توجه به این که زمان رسیدن به شرایط پایا کم است، می‌توان گفت که کاتالیست موردنظر از لحاظ پایداری و دوام کاتالیستی مناسب است.

جریان بالا را به نمایش گذاشت و عملکرد بسیار نزدیک به کاتالیست تجاری Pt/C ۲۰٪ را نشان داد. با توجه به بررسی‌های صورت‌گرفته، هیبرید ZnAl-LDH/N,S-rGO برای نخستین بار به‌عنوان یک نانوالکتروکاتالیست کارآمد بررسی شد. ترکیب ZnAl-LDH با N,S-rGO ویژگی‌های الکتروکاتالیستی و اکسایش کاهش اکسیژن را بهبود بخشید. با توجه به نتایج به‌دست آمده می‌توان دریافت که هیدروکسیدهای دولایه (LDHs)، فلزهایی هستند که پس از ترکیب با پایه‌های کربنی در نسبت‌های مناسب، ویژگی‌های الکتروکاتالیستی رسانایی الکتریکی، فعالیت الکتروکاتالیستی، سطح فعال، پایداری و مقاوت را برای واکسایش کاهش اکسیژن در محیط قلیایی بهبود می‌دهند. همچنین، با توجه به هزینه کم در ساخت می‌توانند، جایگزین مناسبی برای الکتروکاتالیست‌های فلزی و گران قیمتی از جمله پلاتین باشند.

الکتروکاتالیست جدید برای واکسایش کاهش اکسیژن (ORR) با روش آب‌گرمایی تهیه شد. در این روش، گرافن اکساید (GO) با اتم‌های نیتروژن و گوگرد به‌طور هم‌زمان کاهش‌یافت و دوبه‌شد. سپس با هیدروکسید دولایه آلومینیم و روی (ZnAl-LDH) ترکیب شد. فعالیت الکتروکاتالیستی ORR برای چهار نمونه گرافن اکساید (GO)، گرافن اکساید کاهش‌یافته و سپس عامل‌دارشده با نیتروژن و سولفور (N,S-rGO)، هیدروکسیدهای دولایه آلومینیم و روی (ZnAl-LDH) و هیبرید ZnAl-LDH/N,S-rGO مقایسه شد. پایداری و مقاومت الکتروکاتالیستی در ORR برای همه نمونه‌ها مناسب بود. با مقایسه نمونه‌ها، هیبرید ZnAl-LDH/N,S-rGO فعالیت ORR بهتری در محلول قلیایی نشان داد. ترکیب ZnAl-LDH/N,S-rGO مقدار پتانسیل آغاز قابل توجه و چگالی

مراجع

- [1] Liu, B.; Bard, A.J.; J. Phys. Chem. B. 106, 12801–12806, 2002.
- [2] Zhang, J.; Science & Business Media 1387, 1 - 1137, 2008.
- [3] Raghuvver, Y.; Viswanathan, B.; IJEMS. 09, 137-140, 2002.
- [4] Lim, B.R.; Bull. Korean Chem. Soc. 31, 1577–1582, 2010.
- [5] Kongkanand, A; Kuwabata, S.; Girishkumar, G.; Kamat, P.; Langmuir 22, 2392–2396, 2006.
- [6] Meng, H.; Zeng, D.; Xie, F.; Catalysts 5, 1221–1274, 2015.
- [7] Wang, X.M.; Wang, M.E.; Zhou, D.D.; Xia, Y.Y.; Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 13594–13597, 2011.
- [8] Ozoemena, K.I.; RSC Adv. 6, 89523–89550, 2016.
- [9] Choi, H.J.; Jung, S.M.; Seo, J.M.; Chang, D.W.; Dai, L.; Baek, J.B.; Nano Energy 1, 534–551, 2012.
- [10] Usgaocar, A.R.H.; Chong, M.H.; De Groot, C.H.; J. Nanosci. 14, 118-127, 2014.
- [11] Villers, D.S.H.; Sun, A.M.; Serventi, J.P.; Desilets, S.; J. Phys. Chem. B. 51, 25916–25925, 2006.
- [12] Khotseng, L.; Applications, Performance and Technology 13, 1-50, 2017.
- [13] Motsoeneng, R.G.; Modibedi, R.M.; Mathe, M.K.; Khotseng, L.E.; Ozoemena, K.I.; Int. J. Hydrogen Energy 40, 16734–16744, 2015.
- [14] Sharma, S.; Pollet, B.G. J. Power Sources, 208, 96–119, 2012.
- [15] Yaldagard, M.; Jahanshahi, M.; Seghatoleslami, N.; World J. Nano Sci. Eng. 3 (4), 121-153, 2013.
- [16] Tian, H.; J. Mater. Chem. A. 6, 10354–10360, 2018.
- [17] Remona, A.M.; Phani, K.L.N.; Fuel cells 11, 385–393, 2011.

- [18] Lv, D.; Kang, H.Y.; Markovic, N.M.; Stamenkovic, V.R.; Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 7, 509–532, 2016.
- [19] Kim, J.H.A.; Ishihara, S.; Mitsushima, N.; Ota, K.I.; Electrochim. Acta 52, 2492–2497, 2007.
- [20] Thompsett, D.; Catalysts for the Proton Exchange Membrane Fuel Cell, in: "Fuel Cell Technology Handbook", Chap. 6, CRC Press LLC, London, 2003.
- [21] Gotoh, K.; Kawabata, K.; Fujii, E.; Morishige, K.; Kinumoto, T.; Miyazaki, Y.; Ishida, H.; Carbon 47(8), 2120–2124, 2009.
- [22] Du, S.; Lu, Y.; Steinberger-Wilckens, R.; Carbon N.Y. 79, 346–353, 2014.
- [23] Kou, R.; Electrochem. Commun. 11, 954–957, 2009.
- [24] Mo, Z.; Zheng, R.; Peng, H.; Liang, H.; Liao, S.; J. Power Sources. 245, 801–807, 2014.
- [25] Zhan, T.; Liu, X.; Lu, S.; Hou, W.; Appl. Catal. B Environ. 205, 551–558, 2017.
- [26] Xu, X.; Yan, X.; Zhong, Z.; Kang, L.; Yao, J.; Carbon N.Y. 145, 311–320, 2019.
- [27] Jeon, I.Y.; J. Am. Chem. Soc. 135, 1386–1393, 2012.
- [28] Chen, S.J.; Jaroniec, M.; Qiao, S.Z.; Angew. Chemie Int. Ed. 52, 13567–13570, 2013.
- [29] Osmieri, L.; Pezzolato, L.; Specchia, S.; Curr. Opin. Electrochem. 9, 240–256, 2018.
- [30] Guo, J.; Shu, J.; Nie, J.; Ma, G.; J. Colloid Interface Sci. 560, 330–337, 2020.
- [31] Trotochaud, L.; Ranney, J.K.; Williams, K.N.; Boettcher, S.W.; J. Am. Chem. Soc. 134, 17253–17261, 2012.
- [32] Smith, R.D.L.; Science 340(6128), 60–63, 2013.
- [33] Gao, M.; J. Am. Chem. Soc. 136(19), 7077–7084, 2014.
- [34] Changwen, H.U.; Danfeng, L.; Yihang, G.; Enbo, W.; Chinese Sci. Bull. 46, 1061–1066, 2001.
- [35] Rives, V.; Ulibarri, M.A.; Coord. Chem. Rev. 181, 61–120, 1999.
- [36] Vaccari, A.; Catal. Today 41, 53–71, 1998.
- [37] Long, X.; Angew. Chemie Int. Ed. 53, 7584–7588, 2014.
- [38] Youn, D.H.; Bin Park, Y.; Kim, J.Y.; Magesh, G.; Jang, Y.J.; Lee, J. S.; J. Power Sources. 294, 437–443, 2015.
- [39] Feng, Y.; Zhang, H.; Zhang, Y.; Li, X.; Wang, Y.; ACS Appl. Mater. Interfaces. 7, 9203–9210, 2015.
- [40] Gong, M.; J. Am. Chem. Soc. 135, 8452–8455, 2013.
- [41] Huang, L.; Zou, Y.; Chen, D.; Wang, S.; Chinese Journal of Catalysis 40, 1822–1840, 2019.
- [42] Sun, W.; Du, L.; Du, C.; Gao, Y.; Yin, G.; Appl. Surf. Sci. 485, 41–47, 2019.
- [43] Zhang, S.; Carbon N.Y. 107, 162–170, 2016.
- [44] Zhou, D.; Adv. Energy Mater. 8, 1701905–1701915, 2018.
- [45] Carrasco, J.A.; Sanchis-Gual, R.; Seijas-Da Silva, A.; G. Abellan, and E. Coronado, Chem. Mater 31, 6798–6807, 2019.
- [46] Mota, L.; FEMS Microbiol. Lett. 2529(1), 1–20, 2005.
- [47] He, S.; An, Z.; Wei, M.; Evans, D.G.; Duan, X.; Chem. Commun. 49, 5912–5920, 2013.
- [48] Cao, Y.; Li, G.; Li, X.; Chem. Eng. J. 292, 207–223, 2016.
- [49] Bi, X.; Zhang, H.; Dou, L.; Pharmaceutics 6, 298–332, 2014.
- [50] Liu, X.; Hu, W.; RSC Adv. 6, 29848–29854, 2016.

Improvement of oxygen reduction reaction in the fuel cell by using aluminum and zinc layered double hydroxide nanoelectrocatalysts

Hamed Kowsari¹, Mehdi Mehrpooya^{2,*}, Fathollah Pourfayaz²

1. M.Sc. student in energy system engineering, Department of Renewable Energies and Environment, Faculty of New Sciences and Technologies, University of Tehran, Tehran, Iran.
2. Associate Prof., Department of Renewable Energies and Environment, Faculty of New Sciences and Technologies, University of Tehran, Tehran, Iran.

Received: September 2019, Revised: November 2019, Accepted: December 2019

Abstract: In order to develop efficient and low-cost non-metallic electrocatalysts for oxygen reduction reaction, in this study, a combination of carbon-based layered double hydroxide has been utilized. Thus, graphene oxide (GO) firstly was reduced and functionalized with nitrogen and sulfur atoms (N,S-rGO). Then, aluminum and zinc layered double hydroxide (ZnAl-LDH) were deposited on graphene oxide by use of the hydrothermal method. The structure, composition, morphology, and electrocatalytic activity of ZnAl-LDH/N,S-rGO compound were investigated in oxygen reduction reaction (ORR) by employing physical and electrochemical analyses. The results were compared with the electrocatalytic performance of commercial 20% Pt/C catalyst in the oxygen reduction reaction. According to the results of the physical experiments, in addition to the uniformity and the correct depositing of the synthesized electrocatalyst, the particle size also reached the nanometer range. According to the electrochemical results, the ZnAl-LDH/N,S-rGO electrocatalyst had significant electrochemical activity and its function was very close to the commercial Pt/C 20% catalyst. These results indicate a good synergistic effect between N,S-rGO, and ZnAl-LDH. The onset of this sample was -0.01 V. The electrocatalytic stability was favorable in the alkaline medium. It can be concluded that hybrids of layered double hydroxide (LDHs) and carbon bases improve the electrical conductivity, electrocatalytic activity, active surface, and stability for the oxygen reduction reaction.

Keywords: Oxygen reduction reaction (ORR), Non-metallic electrocatalysts, Layered double hydroxides (LDH), Graphene oxide functionalization