

## تولید نانو ذرات کربنی متخلخل از پیش ماده‌های نانوهیبرید گالات لایه‌ای روی و بررسی

### کاربرد آن به‌عنوان کاتالیست کاند پیل سوختی پلیمری

مرضیه آزادفلاح<sup>۱</sup>، محمد یگانه قطبی<sup>۲\*</sup> و سید صابر میرحسینی<sup>۳</sup>

#### چکیده

هیدروکسیدهای فلزی فاز آلفا ( $\alpha$ -LH) مواد لایه‌ای هستند که ساختاری شبیه به هیدروکسیدهای لایه‌ای معروف‌تر LDH دارند.  $\alpha$ -LH و نانوهیبریدهای آن‌ها پیش ماده‌های مناسبی برای ساخت نانوساختارهای اکسیدی فلزی دوپ شده و دوپ نشده، فلزات و آلیاژهای فلزی، همچنین، برای مواد کربنی و کامپوزیت‌های کربن و اکسید فلزات هستند. در این مقاله به روش سنتز هم رسوبی، نانو هیبرید آلی- معدنی هیدروکسیدی لایه‌ای فاز آلفا با استفاده از نیترات هیدروکسید روی ( $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$ ) تولید گردید و فلزات واسطه‌ای همچون  $Al^{3+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$  درون ساختار آن دوپ شد و منبع کربنی گالیک اسید بین لایه‌های آن افزوده شد، سپس نانوهیبرید ایجاد شده در دمای 1000 و 900 درجه سانتی‌گراد در اتمسفر خنثی نیتروژن، عملیات حرارتی شده و منجر به تولید مواد کربنی به همراه اکسیدهای فلزی گردید. در انتها برای از بین بردن اکسیدهای فلزی تولید شده، محصول اسید شویی شد. کاربرد ماده کربنی تولید شده به‌عنوان الکتروکاتالیست در کاند پیل سوختی پلیمری بررسی شد. در همه الکترودها به دلیل وجود کربن متخلخل و همچنین، نیتروژن موجود در ساختار کربن، انتقال الکترون بهتر و واکنش احیای اکسیژن سریع‌تر انجام شد. پتانسیل‌های مدار باز بدست آمده از آنالیز LSV مقادیری در رنج 0/9-1/1V برای همه کاتالیست‌های فلزی غیر گرانبها نشان داد. این مقادیر به مقدار تئوری احیای پتانسیل استاندارد اکسیژن (1/2V) بسیار نزدیک بوده است. دانسیته جریان تبدیلی برای تمامی الکترودها مضربی از  $10^{-4}$  یا  $10^{-5}$  و یا  $10^{-6}$  و همچنین، شیب تافلی بدست آمده برای بیش‌تر الکترودها در محدوده 100mv/dec تا 140 بوده که بسیار نزدیک به پلاتین می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** هیدروکسید لایه‌ای فاز آلفا، نانو هیبرید آلی- معدنی، پیل سوختی پلیمری، کاند، ولتامتری روبشی خطی.

1- ارشد مهندسی مواد- سرامیک، گروه مهندسی مواد، دانشگاه ملایر.

2- استادیار، عضو هیئت علمی گروه مهندسی مواد، دانشگاه ملایر

3- کارشناسی ارشد مهندسی مواد- شناسایی و انتخاب مواد مهندسی، گروه مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر اصفهان

\*-نویسنده مسئول مقاله: yeganeh105@yahoo.com

## پیشگفتار

فواصل فضای درون لایه‌ای و شکل‌گیری مواد جدید نانوهیبریدی می‌شود [7]. این آنیون‌ها می‌توانند به صورت تک‌لایه، دولایه یا چند لایه‌های منظم، که جهت‌گیری‌های افقی، عمودی یا مورب دارند شکل گرفته و بنابراین، نانوهیبرید بدست آید [1]. این نانوهیبریدها خواص را نسبت به دیگر مواد بهبود بخشیده و گسترش داده است [1].

مواد لایه‌ای و نانوهیبریدهای آن‌ها به‌عنوان پیش‌ماده برای تولید محصولات متنوع و جدید استفاده می‌شوند. با عملیات حرارتی مواد  $\alpha$ -LH دوپ شده و دوپ نشده به گونه پی در پی، می‌توان آن‌ها را به‌عنوان پیش‌ماده برای تولید نانو اکسیدهای فلزی مخلوط و نانوذرات سرامیکی در کاربردهای گوناگون استفاده کرد [8]. همچنین، مواد کربنی گوناگونی به وسیله عملیات حرارتی نانوهیبریدهای لایه‌ای آلی-معدنی گوناگون، تهیه می‌شود. بنابراین، نوع مواد لایه‌ای معدنی میزبان و آنیون خارجی جایگزین شده می‌توانند نقش خوبی در تعیین خواص تولیدات نهایی و اندازه مناسب ذرات ایفا کنند [8].

با توجه به تولید کربن‌های با ساختار و تخلخل گوناگون و راحتی دوپ کردن لایه‌ها به وسیله عناصر گوناگون در تولید  $\alpha$ -LH ها و نانوهیبریدهای‌شان، بر کربنی با قابلیت استفاده در پیل سوختی پلیمری به‌عنوان کاتالیست الکتروکاتود تهیه کرده تا جایگزین کاتالیست‌های پلاتینی شود. پیل‌های سوختی غشاء پروتون (پلیمری، PEMFC) از نقطه نظر طراحی و کارکرد یکی از جذابترین انواع پیل‌سوختی است. بتازگی PEMFC ها از فازهای صرفاً پژوهشی به فاز تجاری شدن نزدیک می‌شوند، اما هنوز چالش‌های کاهش قیمت و فناوری مرتفع نشده است [9]. کاتالیست بکار رفته در این پیل‌سوختی اغلب از جنس پلاتین بوده و قیمت بالای آن مانع از استفاده وسیع پیل سوختی می‌شود، پس باید این کاتالیست در هر دو الکتروکاتود پیل سوختی کاهش یافته و یا جایگزین شود. همچنین، جانشینی در کاتد تأثیر بیش‌تر و قابل مقایسه‌تری دارد زیرا واکنش احیای اکسیژن (ORR)<sup>7</sup> در این الکتروکاتود کند است و نیازمند پلاتین

هیدروکسیدهای فلزی فاز آلفا، مواد لایه‌ای هستند که ساختاری شبیه به هیدروکسیدهای لایه‌ای معروف‌تر  $\alpha$ -LDH دارند [1]. این مواد لایه‌هایی با بارهای مثبت دارند با کاتیون‌های دو بار مثبت که در داخل ورقه‌هایی بروسایت<sup>2</sup> مانند متبلور شده‌اند [1]. مواد هیدروکسیدی به طور وسیع در کاربردهای صنعتی و پزشکی استفاده می‌شوند [2-5].

$\alpha$ -LH ها مواد هیدروکسیدی لایه‌ای هستند که رفتار ساختاری آن‌ها شبیه به ماده بروسایت است [۲،۶]. در واقع، ساختارهای گوناگون  $\alpha$ -LH ها براساس اصلاح سازی ساختار بروسایت است. جانشینی جزئی گروه‌های هیدروکسیدی در هیدروکسیدهای معمولی فلزی (فاز  $\beta$ ) بوسیله مولکول‌های آب با آنیون‌های مناسب منجر به لایه‌های معدنی بار مثبت با فرمول  $M(OH)_{2-x}(A^{m-})_{x/m}.nH_2O$  می‌شود [1،6].  $A^{m-}$  آنیون مناسب یا آنیونی است که نیاز به خنثی شدن با بار مثبت ورقه‌های بروسایت-مانند دارند. این مسئله باید مد نظر قرار بگیرد که نوع آنیون‌ها در  $\alpha$ -LH ها می‌تواند روی پایه ساختارهای لایه‌ای اثر بگذارد [1].  $\alpha$ -LH ها موادی دوبعدی هستند، زیرا لایه‌های آن‌ها در جهت محور C در مقیاسی کمتر از یک نانومتر بوده و می‌توان آن‌ها را به دلیل دارا بودن یک بعد در مقیاس نانومتر در حوزه نانو مواد (نانورق‌ها) طبقه بندی کرد. این مواد با روش‌های رسوبی یا هم رسوبی، هیدروترمال، هیدرولیز و... سنتز می‌شوند [1].

مواد هیدروکسیدی لایه‌ای به دلیل قابلیت آن‌ها برای جایگزین شدن یا تبادل یونی با آنیون‌های گوناگون، موادی مهم هستند [1]. انواع آنیون‌های گوناگون آلی و معدنی (همچون پروپیرن<sup>3</sup>، پپتاید<sup>4</sup>، دو دسیل سولفات<sup>5</sup>، گالات، بنزوات و...) می‌توانند درون فضاهای بین لایه‌ای  $\alpha$ -LH ها جایگزین آنیون‌های ساده اولیه نظیر نیترات، کلراید و... شوند [1]. این کار منجر به انقباض یا انبساط

<sup>1</sup>-Layered double hydroxide

<sup>2</sup>-Brucite

<sup>3</sup>-Porphyrin

<sup>4</sup>-Peptide

<sup>5</sup>-Dodecyl Sulfate

<sup>6</sup>-Proton Exchange Membrane Fuel Cell

<sup>7</sup>- Oxygen Reduction Reaction

بیش‌تری برای یک بستر کاتالیست پیل سوختی همچون هدایت پروتون داشته باشند [14].

پژوهش‌های اخیر به سمت جایگزینی پلاتین روی آورده است [10] که در کاتد از نانو ذرات کربنی دوپ شده با نیتروژن و فلزات واسطه و Fe و Co جهت تسهیل در انتقال الکترون و خاصیت کاتالیستی استفاده شده است [۹، ۱۵ و ۱۶]. در این پژوهش‌ها از نانو ذرات کربنی و پلیمره کردن پلی‌آنیلین به صورت یک ماده‌ی روکشی بر روی نانو کربن‌ها جهت دوپ کردن نیتروژن و نیز افزایش فلزات انتقالی با استفاده از نیترات کبالت (II) و یا کلرید آهن (III) به ترکیب حاصل و سپس عملیات حرارتی و در نهایت، اسید شویی نمونه جهت خارج کردن اکسیدهای فلزی آزاد استفاده شده است [9]. مواد کربنی دوپ شده با نیتروژن و عناصر Fe, Co فعالیت ORR (واکنش احیای اکسیژن) را تسهیل می‌کند و اتصالات آهن و کربن نیز موجب افزایش رادیکالی در فعالیت ORR و کاهش راندمان  $H_2O_2$  می‌شود [9 و 15]. در این روش به دلیل این که محلولی از نمک‌های فلزات تهیه می‌کنند و به نانوذرات کربن که به وسیله پلی‌آنیلین پلیمریزه شده می‌افزایند و سپس عملیات اکسید و احیا انجام می‌دهند، موجب پرشدن تخلخل‌ها و در نتیجه کاهش سطح و راندمان می‌شود. همچنین، امکان آگلومره شدن ذرات و نامناسب بودن پراکنش ذرات را سبب می‌شود و در مقابل راندمان بالای ماده حاصل، روش ساخت پیچیده و راندمان تولید کم و بنابراین، روش مورد استفاده گران بنظر می‌رسد. با وجود این که کارهای زیادی در زمینه کاهش یا جایگزینی مقدار پلاتین مصرفی در کاتد پیل سوختی پلیمری شده است، اما هیچ کدام نتوانسته قیمت پیل سوختی را به گونه شایان توجهی کاهش دهد و موجبات تجاری شدن آن را فراهم آورد. از این رو، روش‌های نوین تولید مواد کربنی و مواد مشابه نیاز به پژوهش بیش‌تر دارد.

هدف از این مطالعه تولید نانوذرات کربنی دوپ شده با فلزات واسطه و نیتروژن جهت تسهیل در انتقال الکترون و خاصیت کاتالیستی در کاتد پیل سوختی پلیمری بوده است. در این کار به روش سنتز هم رسوبی [17] نانو هیبرید آلی- معدنی هیدروکسیدی لایه‌ای فاز آلفا را با استفاده از نیترات هیدروکسید روی  $(Zn_5(OH)_8(NO_3)_2)$

بیش‌تری است [9-11]. در پیل‌های سوختی اولیه مقدار پلاتین استفاده شده 28 میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع بوده است، اما در سال‌های اخیر این استفاده تا 0/2 میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع کاهش یافته است [12]. با این حال هنوز هم سهم زیادی از قیمت نهایی پیل به قیمت پلاتین وابسته است [11]. امروزه از انواع گوناگون کربن به‌عنوان بستر پیل‌های سوختی پلیمری استفاده می‌شود. علت اصلی انتخاب کربن به عنوان بستر، ویژگی‌های بی‌نظیر این ماده است که از آن جمله می‌توان به قیمت ارزان، هدایت الکتریکی بالا و پایداری خوب شیمیایی اشاره کرد [12].

با پخش کردن پلاتین بر روی کربن، اندازه ذرات پلاتین نزدیک به 2 نانومتر یا کم‌تر می‌رسد [12]. در نتیجه، سطح تماس‌شان به گونه چشم‌گیری افزایش می‌یابد. افزون بر این، به علت واکنش‌های بین پلاتین و بستر، امکان دارد ساختار الکترونیکی اتم‌های پلاتین بهبود یابد که این امر باعث افزایش جزئی فعالیت کاتالیزوری می‌شود. همچنین، این برهمکنش‌ها، موجب می‌گردد که ذرات پلاتین روی بستر گیر کنند، بنابراین، ذرات پلاتین دیرتر آگلومره می‌شوند. کلوخه شدن ذرات پلاتین باعث کاهش سطح تماس آن‌ها می‌شود [12].

به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد نانولوله‌های کربنی، امروزه آن‌ها گزینه‌ای مناسب برای بستر پلاتین در پیل‌های سوختی پلیمری بشمار می‌روند. کاتالیزورهای پلاتین با اندازه ذرات کوچک که به گونه یکنواخت روی انواع زمینه‌های کربنی توزیع می‌شوند، با وجود مقدار رسوب کم‌تر فلز، فعالیت کاتالیزوری بالایی را از خود نشان می‌دهند [12].

همچنین، نانوکامپوزیت‌های نانولوله‌های کربنی-کربن مزو متخلخل منظم<sup>1</sup> (OMC-CNT) تهیه شده و به‌عنوان بستر استفاده شدند [13]. برخی از پژوهشگران مواد بستری دیگری را همچون  $TiO_2$ ، اکسید قلع-آیندیوم، اکسید تنگستن، یا اکسید زیرکونیا بررسی کردند. این بسترها معمولاً رسانایی بالا، خواص مکانیکی بهتر و پایداری حرارتی بالاتر دارند و ممکن است مزایای

<sup>1</sup> - Ordered Mesoporous Carbon-Carbon Nanotube

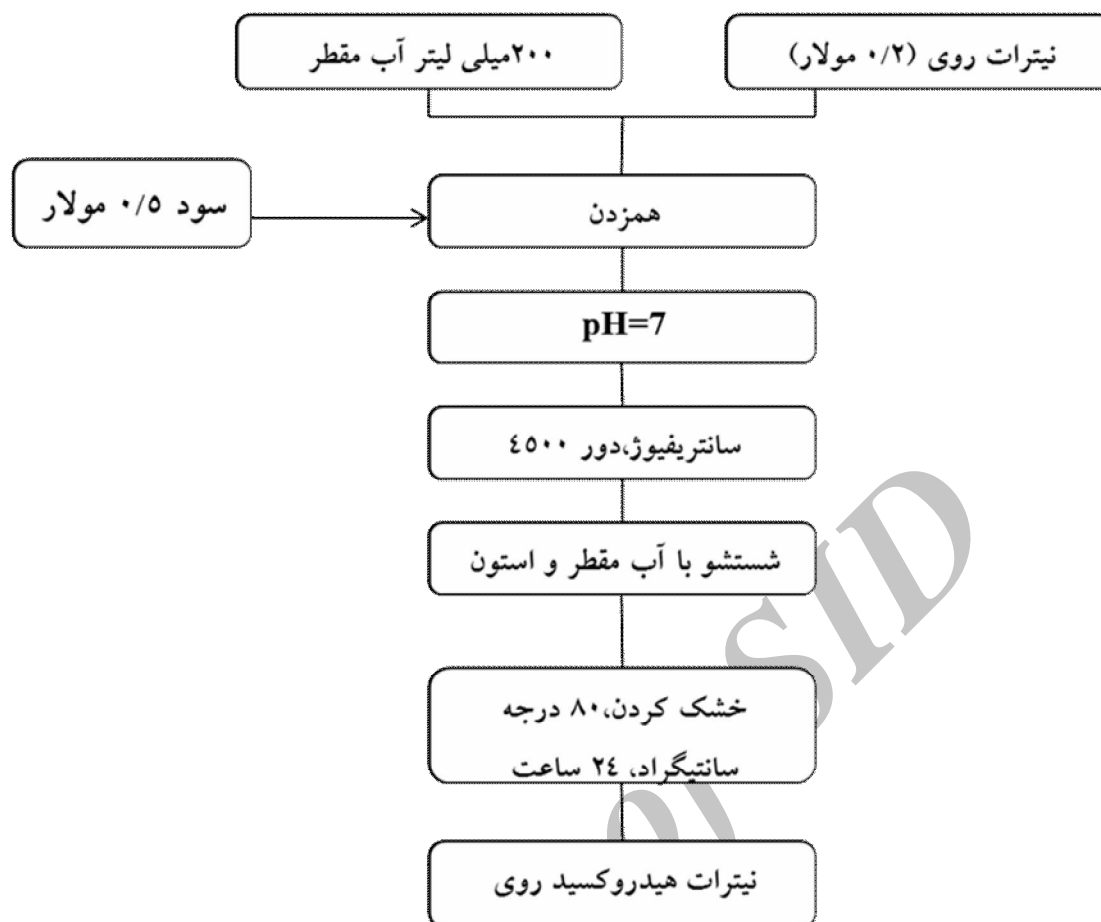
با افزودن قطره‌ای محلول  $0/5$  NaOH مولار (در حین همزدن)، pH محلول به  $7 \pm 0/05$  رسانده شده است. برای ZLH‌های دوپ شده با  $Al^{3+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$  نیز،  $Zn(NO_3)_2$  و نمک فلزات به مقدار مناسب به محلول اولیه افزوده شد. سپس روی رسوب تولید شده سانتیفریوژ شد و چندین بار با آب مقطر و استون شستشو داده و در خشک کن در دمای  $70-80^\circ C$  به مدت 24 ساعت قرار گرفت. فلوجارت این مرحله در شکل 1 مشاهده می‌شود. برای تهیه ZLG‌ها، ابتدا باید آنیون گالات تهیه شود، به این صورت که محلولی با  $0/2$  مولار گالیک اسید تهیه شد و سود 6 مولار را به صورت قطره‌ای به محلول اضافه کرده تا زمانی که مقدار pH محلول به عدد  $6 \pm 0/1$  برسد. در این مرحله 1 گرم از ZLH‌های تهیه شده را به محلول افزوده و 2 ساعت زمان داده تا به خوبی عملیات بین‌نشینی انجام شده و سپس شستشو داده و خشک شد. فلوجارت این مرحله نیز در شکل 2 مشاهده می‌شود [1 و 22]. پس از این مرحله پودرهای حاصله را در دماهای  $900$  و  $1000^\circ C$  با سرعت 5 درجه بر دقیقه و دبی گاز 100 میلی‌لیتر بر دقیقه تحت اتمسفر نیتروژن به مدت 1 ساعت در کوره تیوبی قرار داده و سرانجام تا دمای اتاق تحت اتمسفر نیتروژن سرد شد. برای تهیه ماده کربنی و از بین بردن اکسیدهای فلزی، ماده بدست آمده از عملیات حرارتی در دمای  $50^\circ C$  در  $1\ M\ HCl$  (0/5 گرم پودر / 100 میلی لیتر) به مدت 2 ساعت اسیدشویی شد و در نهایت، در خشک‌کن در دمای  $80^\circ C$  به مدت 24 ساعت قرار داده و خشک شد (شکل 3).

تولید کرده و یون‌های واسطه  $Al^{3+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$  را درون ساختار آن دوپ کرده و منبع کربنی گالیک اسید بین لایه‌های آن افزوده، سپس در دمای 1000 و 900 درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر خنثی نیتروژن عملیات حرارتی انجام داده و منجر به تولید مواد کربنی به همراه اکسیدهای فلزی شد. برای از بین بردن اکسیدهای فلزی بدست آمده، محصول اسید شویی شد. کاربرد ماده کربنی بدست آمده به‌عنوان الکتروکاتالیست در کاتد پیل سوختی پلیمری بررسی شد. سادگی ساخت، ارزان بودن و غیر سمی بودن مواد اولیه، امکان بارگذاری مقدار زیاد ماده‌ی کربنی و امکان تولید مقدار زیاد کربن متخلخل و یکنواخت از مزایای این روش می‌باشد که موجب کاهش قیمت پیل و افزایش کارایی خواهد شد و موجبات تجاری شدن پیل‌های سوختی پلیمری را فراهم خواهد کرد. تولید ماده کربنی دوپ شده با نیتروژن و یون‌های واسطه کبالت، آهن، نیکل و آلومینیوم به روشی نوین در این پژوهش، گامی بلند در راستای تجاری‌سازی پیل سوختی پلیمری و یک دستاورد بزرگ علمی در زمینه پژوهش‌های انرژی‌های نو نه تنها در ایران بلکه در دنیا می‌باشد.

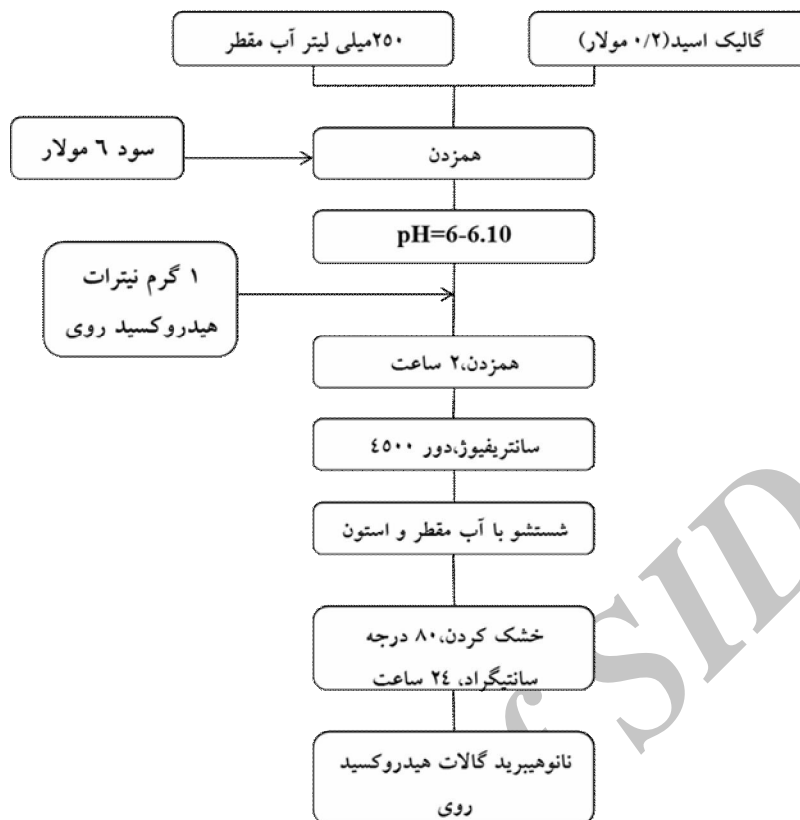
## مواد و روش‌ها

### تهیه ماده کربنی

در این کار از مواد مصرفی با خلوص بالا استفاده شده است و همه محلول‌ها با استفاده از آب مقطر تهیه شده است. نیترات هیدروکسید روی (ZLH) با استفاده از محلول رقیق 0/2 مولار  $Zn(NO_3)_2$  سنتز شده است [22].



شکل ۱- فلوچارت تهیه پودر نترات هیدروکسید روی [1].



شکل ۲- فلوجارت تهیه پودر نانوهیبرید گالات هیدروکسید روی [1 و 22].



شکل ۳- فلوجارت تهیه پودر کربنی از نانوهیبرید گالات هیدروکسید روی [1 و 22].

آب و ایزوپروپانول الکل (به نسبت حجمی 1 به 2) مخلوط شد و برای پراکنش مواد در حلال به مدت 30 دقیقه تحت تابش امواج فرا صوت قرار گرفت. سپس جوهر تهیه شده را با روش پاشش روی ورقه کربنی با سطح برش داده شده اسپری کرده و در آن به مدت 30 دقیقه در دمای

#### تهیه الکتروود کاتد

برای تهیه الکتروود کاتد، ابتدا ورقه کربنی دایره ای شکل با سطح مقطع به قطر 1/3 سانتی متر برش داده شد. برای تهیه لایه کاتالیست با در نظر گرفتن مقدار بارگذاری  $3\text{mg/cm}^2$  پودر کربنی تهیه شده با 30% نافیون در محلول

1460-24) [19]. اندازه ضخامت صفحات بر اساس نمودار XRD بر اساس معادله دبای شرر (1)، قابل محاسبه می‌باشد. همچنین تعداد لایه‌های ماده حاصل نیز از فرمول (2) قابل محاسبه می‌باشد [20].

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

$$N = D / B.S \quad (2)$$

در رابطه (1)، D میانگین ضخامت صفحات مواد لایه‌ای بر حسب نانومتر،  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس بر حسب نانومتر،  $\beta$  پهنای بلندترین پیک در نصف ارتفاع بر حسب رادیان و  $\theta$  زاویه تفرق بلندترین پیک بر حسب درجه می‌باشد [20]. در رابطه (2-3)، D میانگین ضخامت لایه‌ها، B.S فضای بنیادی ماده لایه‌ای و N تعداد لایه‌ها می‌باشد. با توجه به روابط (1) و (2)، میانگین ضخامت صفحات برای نیترات هیدروکسید روی حدود 50 نانومتر و تعداد لایه‌های این ماده حدود 52 لایه می‌باشد. زاویه پراش پیک‌های پراش بنیادی برای نمونه ZLG نسبت به همان پیک در ZLH کاهش یافته و در  $2\theta = 9^\circ$  فضای بنیادی حدود 8/8 آنگستروم می‌باشد. همچنین، هیچ اثری از پیک فضای اصلی مربوط به ماده اولیه ZLH دیده نمی‌شود. این نشان می‌دهد که فرآیند تعویض یونی بین نیترات‌ها در لایه‌های ZLH به گونه کامل انجام شده است. به دلیل اینکه ضخامت ورقه بروسایت-مانند 4/8 آنگستروم است [4] در نتیجه، ضخامت حلقه بنزنی 3/7 آنگستروم بوده [21] و این نشان می‌دهد که آنیون‌های گالات به صورت مسطح با حلقه هیدروژن فنولیک عمودی، بین لایه‌ها قرار گرفته‌اند [19]. میانگین ضخامت صفحات برای ZLG حدود 16 نانومتر و تعداد لایه‌های این ماده حدود 18 لایه می‌باشد.

شکل 5 الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های ZLGA9، ZLGA9، ZLGA9 را پس از اسیدشویی نشان می‌دهد. که همه نمونه‌ها یک پیک خیلی پهن در اطراف  $2\theta$  درجه نشان می‌دهند. این پیک پهن نشان می‌دهد که مواد کربنی به گونه برجسته آمورفاند و صفحات 002 ساختار گرافیتی مختل شده را بازتاب می‌کند [۲،۳].

80 درجه سانتی‌گراد قرار داده تا خشک شود. برای ساده سازی اسامی نمونه‌ها، برخی اختصارات در جدول 1 شرح داده شد.

در این کار آنالیز پراش اشعه ایکس برای شناخت فازها به وسیله دستگاه XRD مدل Philips PW3710 با منبع تابش تک پرتو Cu K $\alpha$ ، طول موج 1/54 آنگستروم، سرعت 2 درجه بر دقیقه و جریان 30 mA در محدوده مورد نظر انجام شد. جهت بررسی خواص ساختاری، پیوندهای شیمیایی و واکنش‌های شیمیایی از دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) مدل Spectrum RXI ساخت Perkin Elmer استفاده شد و هر نمونه در محدوده عدد موج  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  مورد ارزیابی قرار گرفت. برای مشاهده ریخت‌شناسی از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA\TESCAN-XMU با بیشینه ولتاژ 15KV استفاده شد و آنالیز عنصری به وسیله آنالیزکننده EDS همین دستگاه انجام گرفت. آنالیز LSV<sup>1</sup> برای بررسی کارایی الکترودهای ساخته شده و کارکرد آن‌ها در یک سامانه سه الکترودی با دستگاه آزمون EG&G مدل A273 انجام شد. در انجام همه آزمون‌ها الکترولیت، محلول اسید سولفوریک (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0/5M اشباع از گاز اکسیژن می‌باشد. سیستم سه الکترودی شامل الکترود مرجع Ag/AgCl(KCl(s)) با محلول KCl اشباع و الکترود کمکی از جنس ورقه پلاتینی و الکترود تهیه شده به‌عنوان الکترود کار می‌باشد [18].

## نتایج و بحث

### آنالیز XRD

شکل 4 الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) پودر ZLH و نانوهیبرید آن با آنیون گالات (ZLG) را نشان می‌دهد. در ZLH یک ساختار بروسایت-مانند با بلورینگی بالا با پیک‌های بازتاب با پهنای خیلی کم مشاهده می‌شود و در محدوده  $2\theta = 10^\circ$  فضای بنیادی در حدود 9/7 آنگستروم دارد و در لایه‌هایی به فرم شبکه مونوکلینیک با ترکیب  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  می‌باشد (شماره کارت

<sup>1</sup>-Linear Sweep Voltammetry





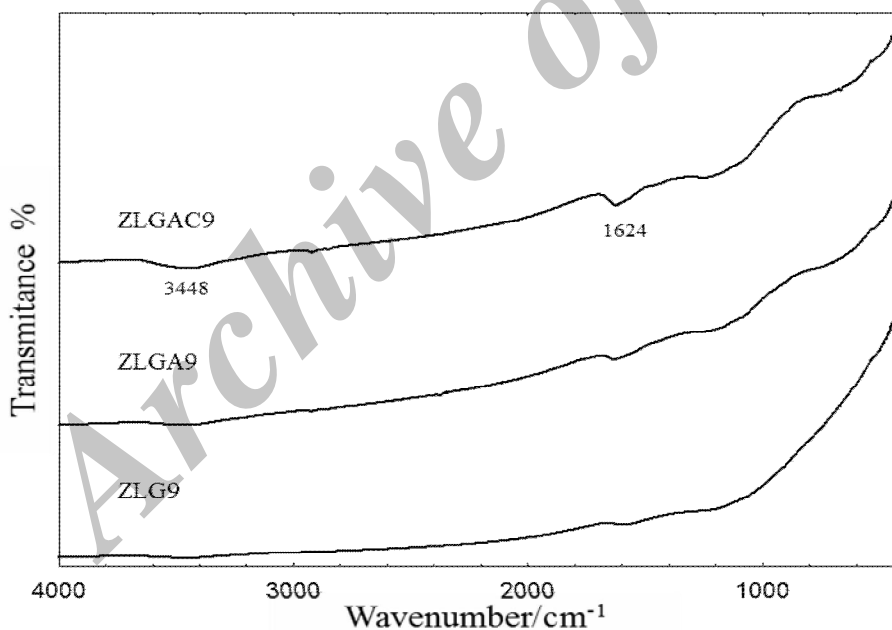
## آنالیز FTIR

FTIR نمونه ZLGAC9 دارای پیوند در  $1624\text{cm}^{-1}$  و  $3448$  مربوط به آب جذب سطحی شده می‌باشد [22] و همانند ZLG9، ZLGA9، پیک‌های جذبی اکسید فلز و احیا و دیگر گروهها دیده نمی‌شود.

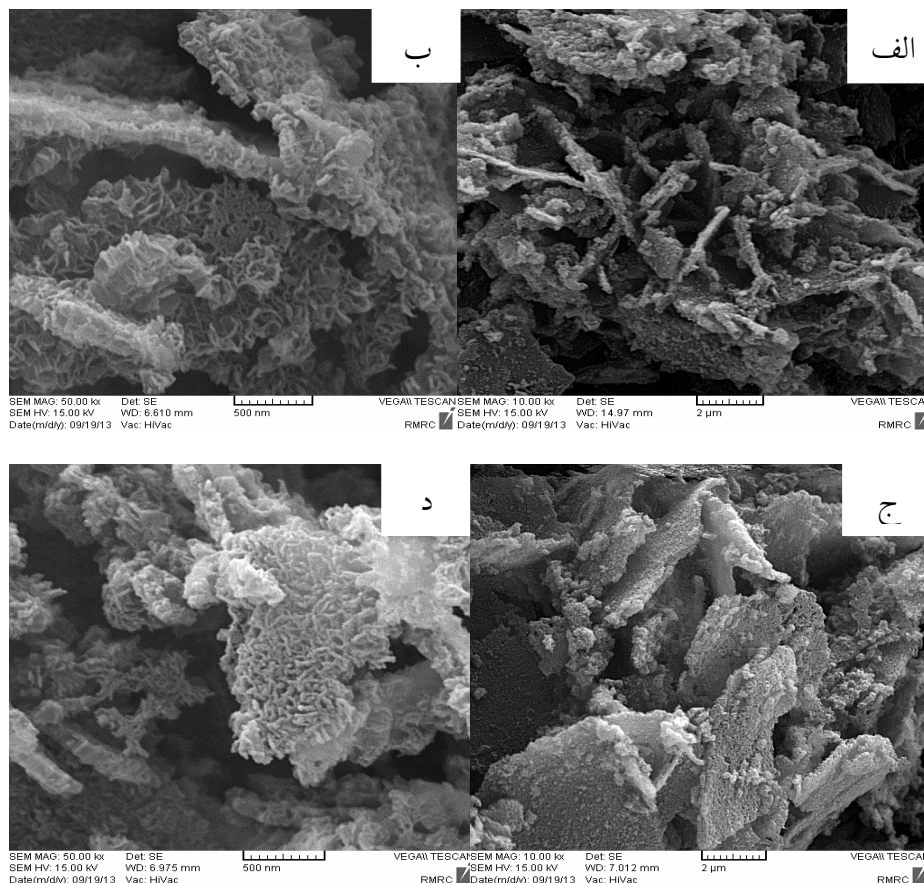
## آنالیز SEM

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ZLG9، ZLGAC9 عملیات حرارتی شده در دمای  $900$  درجه سانتی‌گراد در شکل 7 نشان داده شده است. شکل 7، الف و ج لایه‌ای بودن کربن تهیه شده را نشان می‌دهد و شکل 7 ب و د کربن با ساختار متخلخل و حاوی مقدار زیادی حفرات نانوسایز و میکرو سایز را نشان می‌دهد و صفحات با سطح زبر و کوچک‌تر از  $100$  نانومتر به گونه کامل مشهود است.

شکل 6، طیف FTIR ماده کربنی تهیه شده پس از اسید شویی را برای سه نمونه ZLGA9، ZLG9، ZLGAC9، نشان می‌دهد که برای نمونه‌های ZLG9، ZLGA9، پیک‌های جذبی اکسید فلز و احیا و دیگر گروهها دیده نمی‌شود چون فرآیند عملیات حرارتی در بالای  $750^\circ\text{C}$  باعث تبخیر ZnO در روی کربن می‌شود [7] و اسیدشویی دیگر اکسیدهای فلزی را خارج می‌کند. همچنین، به دلیل خالص بودن کربن آمورف هیچ گونه پیوند شیمیایی با دیگر مواد برقرار نشده و در نتیجه، در طیف FTIR پیکی مشاهده نمی‌شود. طیف‌های FTIR این مواد به خوبی اثبات می‌کند که عواملی که در ادامه در آنالیز EDS این مواد مشاهده می‌شوند به حالت عنصری در ساختار کربن وارد شده‌اند و به صورت گروههای اکسیدی و غیراکسیدی مجزا در ساختار قرار ندارند. طیف



شکل ۶- طیف مادون قرمز (FTIR) نمونه‌های عملیات حرارتی شده و اسید شویی شده.



شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف) نمونه ZLG9 و (ب) نمونه ZLG9 در بزرگنمایی بیش تر ، (ج) نمونه ZLGAC9 و (د) نمونه ZLGAC9 در بزرگنمایی بیش تر .

### آنالیز EDS

شکل 8 نشان دهنده آنالیز عنصری نمونه‌های (الف) ZLG9، (ب) ZLGA9 و (ج) ZLGAC9 می‌باشد و جدول 2 نیز مربوط به درصد وزنی ناشی از آنالیز EDS این نمونه‌ها می‌باشد. همان گونه که مشاهده می‌شود، بیش‌ترین درصد، مربوط به عنصر کربن می‌باشد و مقدار کربن در این نمونه‌ها به ترتیب %84/27، %84/40 و %84 است. افزون بر کربن، عنصر نیتروژن نیز با درصد وزنی حدود 5% در هر سه نمونه حضور داشته و همان گونه که انتظار می‌رفت کربن تهیه شده حاوی نیتروژن بوده که برای تسهیل واکنش ORR در الکتروکاتد پیل سوختی پلیمری نیاز بود. در نمونه ZLGAC9 مقدار بسیار کمی عنصر کبالت نیز افزون بر آلومینیوم که به عنوان دوپنت در این نمونه استفاده شده، مشاهده می‌شود که به احتمال قوی ناشی از تشکیل کربید کبالت یا ناخالصی می‌باشد.

### آنالیز LSV

برای بررسی رفتار سینتیکی الکترودهای تهیه شده در واکنش احیای اکسیژن از آنالیز ولتامتری روبشی خطی (LSV) استفاده شد. شکل‌های 9 و 10 به ترتیب منحنی LSV الکترودهای ساخته شده با کربن تهیه شده از عملیات حرارتی نانوهیبرید گالات روی دوپ نشده و دوپ شده با عناصر واسطه در دو دمای °C 900 و 1000 را نشان می‌دهد. پتانسیل جریان باز ثغوری (OCV) احیای استاندارد پتانسیل اکسیژن پلاتین نسبت به یک الکترودهیدروژن استاندارد در 298 K و فشار اکسیژن 1/0 اتمسفر  $E = 1/229V$  می‌باشد. مشخصه اساسی رفتار الکتروده، دانسیته جریان تبدلی است، که می‌توان آن را به عنوان سرعت واکنش اکسایش و کاهش در نظر گرفت. دانسیته جریان تبدلی ( $i_0$ ) و شیب

واکنش ORR شده و هم‌چنین، مقاومت اهمی نسبت به دیگر نمونه‌ها کاهش یافته است. برای نمونه‌های دوپ شده با فلزات آهن و کبالت و نیکل نیز عملکرد الکتروشیمیایی بهتری نسبت به نمونه‌های بدون دوپنت مشاهده می‌شود. برای نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  دانسیته جریان تبدلی بالاتر و شیب Tafلی پایین‌تر و در نتیجه عملکرد الکتروشیمیایی بهتر نسبت به نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  مشاهده می‌شود که نشان دهنده این می‌باشد که کربن تهیه شده در دماهای بالاتر کارایی بهتری در پیل‌های سوختی پلیمری دارد.

### نتیجه‌گیری

- 1- بر اساس نتایج XRD پودر مورد نظر سنتز شده و ماده کربنی متخلخل تهیه شده است.
- 2- تصاویر SEM شاهدی بر لایه‌ای بودن و متخلخل بودن کربن تهیه شده و دارا بودن مقدار زیادی حفرات نانوسایز و میکرو سایز بوده و صفحات کوچک‌تر از 100 نانومتر در آن به گونه کامل مشهود است.
- 3- بر اساس نتایج EDS، افزون بر حضور مقدار بالای کربن، مقدار کمی عنصر نیتروژن نیز در نمونه‌ها وجود داشته و در واقع کربن تهیه شده حاوی نیتروژن بوده که برای تسهیل واکنش ORR در الکتروکاتد پیل سوختی پلیمری نیاز بود.
- 4- از کربن تهیه شده به دلیل تخلخل بالا و یکنواختی، هم‌زمان هم به عنوان کاتالیست و هم لایه نفوذ در الکترودهای کاتد پیل سوختی پلیمری استفاده شده و موجب کاهش قیمت پیل و حذف شدن یکی از اجزا شده است. دوپ کردن عناصر فلزی و نیتروژن به صورت هم‌زمان و در ابتدا موجب پراکنش یکنواخت این مواد و هم‌چنین، جلوگیری از پر کردن تخلخل‌ها شده و کربنی با تخلخل بسیار بالا و یکنواخت تهیه می‌شود.

تافل  $\frac{2.303RT}{anF}$  با استفاده از معادله تافل محاسبه شده

و نتایج آن در جدول 3 آورده شده است. برای بررسی معادله تافل (رابطه 3-3) نمودار E (پتانسیل الکتروکاتود) بر حسب  $\log i$  رسم می‌شود.

$$\eta = \frac{2.303RT}{anF} \log \left( \frac{i}{i_0} \right) \quad (3)$$

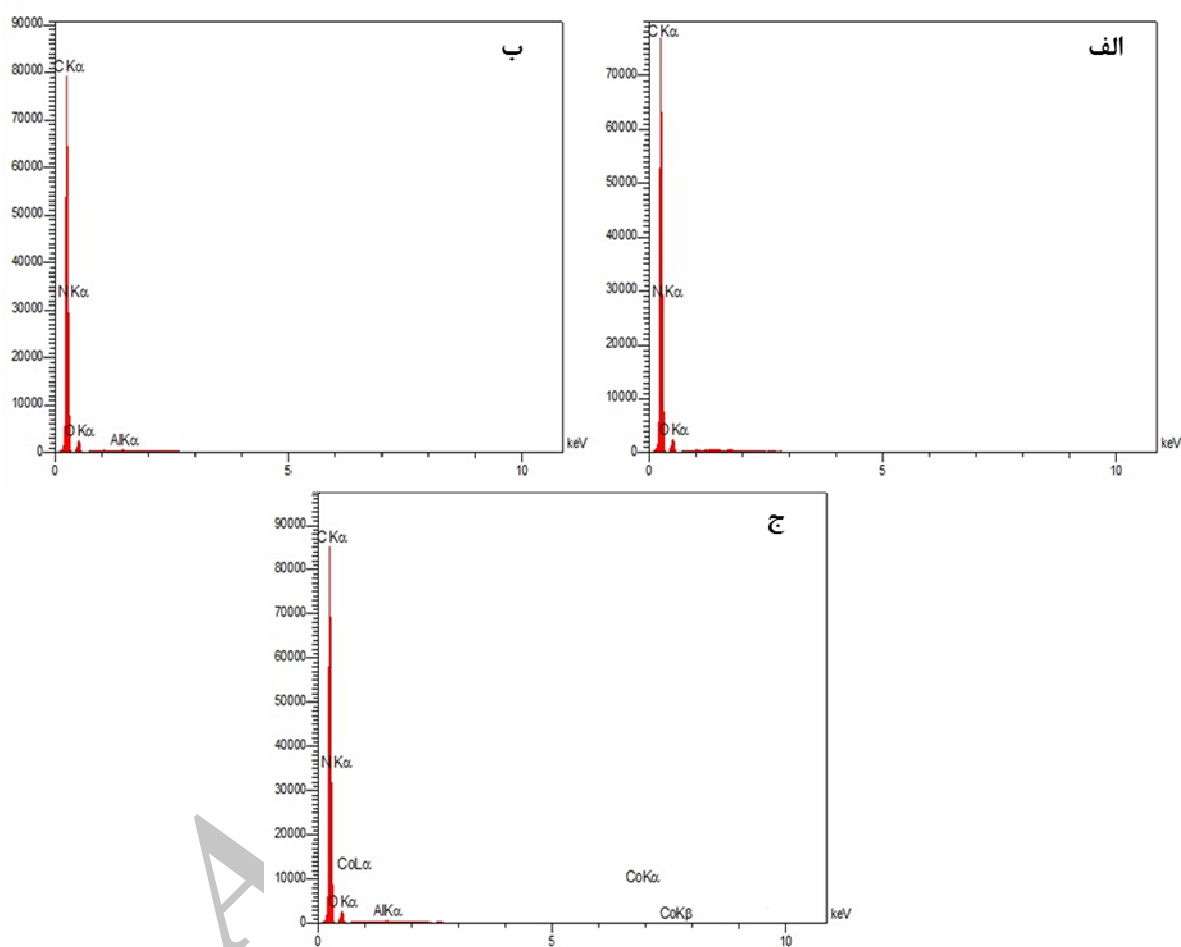
در رابطه بالا  $\eta$  پتانسیل مازاد، T دمای مطلق، R ثابت گازها،  $\alpha$  ضریب انتقال یا فاکتور تقارن و  $i_0$  دانسیته جریان و دانسیته جریان تبدلی است [18 و 23].

همان گونه که از شکل‌های 9 و 10 برداشت می‌شود و در جدول 3 آورده شده است، در مقیاس الکتروکاتود هیدروژن استاندارد<sup>1</sup> (SHE) مقدار OCV برای تمامی نمونه‌ها حدود 900-1100 میلی ولت می‌باشد. تفاوت در OCV نمونه‌ها ممکن است به علت تفاوت در فعال سازی سطح که به اندازه و توزیع نانوذرات مربوط می‌شود، باشد OCV برای نمونه ZLGAC10 بالاترین مقدار است که در واقع بیش‌ترین فعالیت کاتالیزوری را در بین نمونه‌ها داشته است. مقدار شیب Tafلی نیز برای بیش‌تر نمونه‌ها در محدوده 100-140mv/dec می‌باشد که عددی نزدیک به شیب Tafلی پلاتین (بین 60-120mv/dec) می‌باشد [9]. دانسیته جریان تبدلی تمامی نمونه‌ها نیز مضربی از  $10^{-4}$  یا  $10^{-5}$  یا  $10^{-6}$  می‌باشد که عددی در رنج دانسیته جریان تبدلی پلاتین (مضربی از  $10^{-5}$  یا  $10^{-6}$ ) می‌باشد [23]. نمونه ZLGA10 کم‌ترین شیب Tafلی و بیش‌ترین دانسیته جریان تبدلی را داشته و در واقع بیش‌ترین فعالیت کاتالیزوری را در میان نمونه‌ها دارا بوده است. در همه الکترودها به علت تخلخل و سطح ویژه بالای کربن استفاده شده و هم‌چنین، نیتروژن موجود در ساختار کربن، انتقال بار بهتر و واکنش احیای اکسیژن سریع‌تر انجام می‌شود، ولی همان گونه که از شکل‌ها مشخص است نمونه‌های آلومینیوم دار (ZLGA9, ZLGAC9, ZLGAF9, ZLGAN9, ZLGA10, ZLGAN10, ZLGAC10, ZLGAF10) به دلیل وجود هم‌زمان آلومینیوم در کنار نیتروژن در مقایسه با دیگر الکترودها شیب Tafلی کم و دانسیته جریان تبدلی به نسبت بالایی دارند که موجب تسهیل حرکت الکترون‌ها و

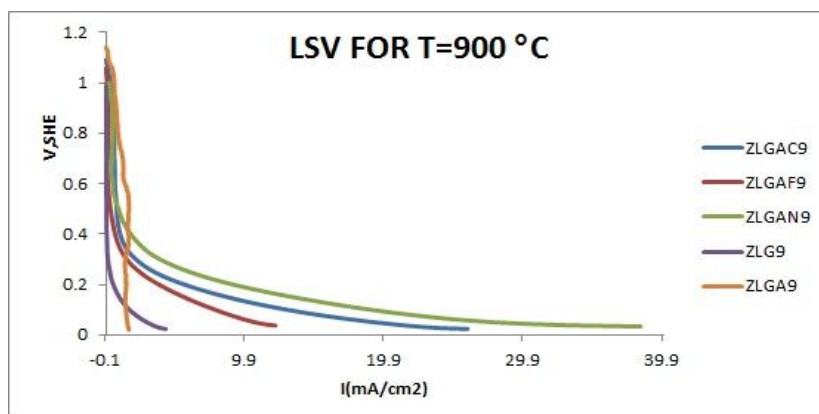
<sup>1</sup> - Standard Hydrogen Electrode

جدول ۲- درصد عناصر نمونه‌های ZLG9, ZLGA9 و ZLGAC9 حاصل از آنالیز EDX.

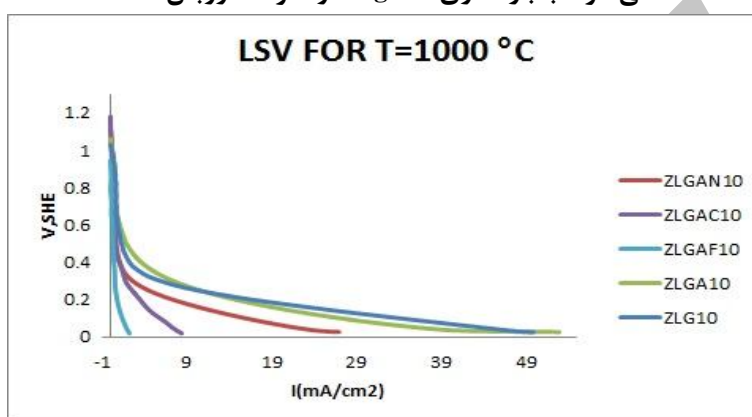
نام عنصر نام نمونه	C%	N%	Al%	Co%	سایر عناصر
ZLG9	84/27	5/14	0	0	0/27
ZLGA9	84/40	5/20	0/12	0	0/17
ZLGAC9	84	5/69	0/14	0/05	0/19



شکل ۸- آنالیز عنصری نمونه الف (ZLG9, ب) ZLGA9 و ج) ZLGAC9.



شکل ۹- منحنی ولتامتری روبشی خطی الکترودهای ZLG9 های عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد با بارگذاری  $3 \text{ mg/cm}^2$  و سرعت روبش  $5 \text{ mv/s}$ .



شکل ۱۰- منحنی ولتامتری روبشی خطی الکترودهای ZLG10 های عملیات حرارتی شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد با بارگذاری  $3 \text{ mg/cm}^2$  و سرعت روبش  $5 \text{ mv/s}$ .

جدول ۳- دانسیته جریان، شیب تافل، پتانسیل مدار باز در الکترودها با بارگذاری  $3 \text{ mg/cm}^2$ .

الکترودها	OCV (mv)	دانسیته جریان تبادلی ( $A/cm^2$ ) $I_0$	شیب تافل (b) $mv/dec$
ZLG9	986	$2/58 * 10^{-5}$	121
ZLGA9	1140	$6/65 * 10^{-6}$	143
ZLGAC9	1090	$9/73 * 10^{-5}$	108
ZLGAF9	1056	$1/66 * 10^{-4}$	118
ZLGAN9	1000	$2/88 * 10^{-4}$	115
ZLG10	1029	$1/36 * 10^{-4}$	104
ZLGA10	1056	$1/53 * 10^{-4}$	102
ZLGAN10	1118	$6/98 * 10^{-5}$	90
ZLGAC10	1180	$7/10 * 10^{-6}$	131
ZLGAF10	945	$17/10 * 10^{-6}$	55

نمونه ZLGA10 کم‌ترین شیب Tafel و بیش‌ترین دانسیته جریان تبدالی را داشته و در واقع بیش‌ترین فعالیت کاتالیزوری را ما بین نمونه‌ها داشته است.

6- در همه الکترودها به دلیل وجود کربن متخلخل و هم‌چنین، نیتروژن موجود در ساختار کربن، انتقال بار بهتر و واکنش احیای اکسیژن سریع‌تر انجام می‌شود، ولی نمونه های آلومینیوم دار به دلیل وجود همزمان آلومینیوم در کنار نیتروژن در مقایسه با دیگر الکترودها کارایی بهتری دارند. هم‌چنین، برای نمونه‌های دوپ شده با فلزات آهن و کبالت و نیکل نیز عملکرد بهتری نسبت به نمونه‌های بدون دوپنت مشاهده می‌شود. کربن تهیه شده در دماهای بالاتر نیز کارایی بهتری در پیل‌های سوختی پلیمری دارد.

7- راحتی ساخت، ارزان بودن و غیر سمی بودن مواد اولیه، امکان بارگذاری مقدار زیاد ماده کربنی و امکان تولید مقدار زیاد کربن متخلخل موجب کاهش قیمت پیل و افزایش کارایی خواهد شد و موجبات تجاری شدن پیل‌های سوختی پلیمری را فراهم خواهد کرد.

افزون بر این، کار جدیدی انجام داده و در مقابل نیتروژن که ایجاد الکترون اضافی در سیستم می‌کند با افزودن عنصر آلومینیوم به عنوان دوپنت ایجاد حفره اضافی کرده تا موجب رسانایی بهتر سیستم شده و واکنش احیای اکسیژن تسهیل یابد.

5- در مقیاس الکترودهیدروژن استاندارد (SHE) مقدار OCV برای همه الکترودها در رنج 0/9 تا 1/1 ولت می‌باشد. تفاوت در OCV نمونه‌ها ممکن است به دلیل تفاوت در فعال‌سازی سطح که به اندازه و توزیع نانو ذرات مربوط می‌شود، می‌باشد. OCV برای نمونه ZLGAC10 بالاترین مقدار است که در واقع بیش‌ترین فعالیت کاتالیزوری را در بین نمونه‌ها داشته است. مقدار شیب Tafel نیز برای بیش‌تر نمونه‌ها در محدوده 100-140mv/dec می‌باشد که عددی نزدیک به شیب Tafel پلاتین (بین 60-120mv/dec) می‌باشد. دانسیته جریان تبدالی تمامی نمونه‌ها نیز مضربی از  $10^{-4} \text{ A/cm}^2$  یا  $10^{-5}$  و یا  $10^{-6}$  می‌باشد که عددی در رنج دانسیته جریان تبدالی پلاتین (مضربی از  $10^{-6}$  یا  $10^{-5}$ ) می‌باشد.

## References

- 1- M. Y. Ghotbi, " $\alpha$ -Phase Layered Hydroxides, Synthesis, Types, Nanohybrids in: A. C. Carillo and D. A. Griego (ED.), Hydroxides: Synthesis, Types and Applications", Nova Science Publishers, New York, pp.141-168, 2012.
- 2- P. S. Braterman, Z. P. Xu, F. Yarberr, "Handbook of Layered Materials", Editor, S. M. Auerbach and K. A. Carrado and P. K. Dutta, Marcel Dekker, New York, NY, USA, 2004.
- 3- G. G. C. Arizaga, K. G. Satyanarayana, and F. Wypych, "Layered Hydroxide Salts: Synthesis, Properties and Potential Applications", Solid State Ionics, 178, pp.1143-1162, 2007.
- 4- F. Cavani, F. Trifiro, and A. Vaccari, "Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications". Catal, 11, pp. 173-301, 1991.
- 5- M. Z. B. Hussein, M. Y. Ghotbi, A. H. Yahaya, and M. Z. Abd Rahman, "The Effect of Polymers onto the Size of Zinc Layered Hydroxide Salt and its Calcined Product", Solid State Sci, 11, pp. 368-375, 2009.

- 6- G. Wua, Z. Chena, K. Artyushkovab, F. H. Garzona, and P. Zelenaya, "Polyaniline derived Non-Precious Catalyst for the Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathode", The Electrochemical Society, 16, pp.159-170, 2008.
- 7- M. Y. Ghotbi, M. Z. b. Hussein, A. H. Yahaya, and M. Z. Abd Rahman, "Thermal Decomposition Pathway of Undoped and Doped Zinc Layered Gallate Nanohybrid to Produce Mesoporous and High Pore Volume Carbon Material", Solid State Sci, 11, pp.2125-2132, 2009.
- 8- A. Yasutake, S. Aisawa, S. Takahashi, H. Hirahara and E. Narita, "Synthesis of Biopolymer Intercalated Inorganic-Layered Materials: Intercalation of Collagen Peptide and Soybean Peptide into Zn-Al Layered Double Hydroxide and Layered Zinc Hydroxide", Phys. Chem. Solids, 69, pp.1542-1546, 2008.
- 9- S. P. Newman, and w. Jones, "Comparative Study of Some Layered Hydroxide Salts Containing Exchangeable Interlayer Anions", Solid State Chem, 148, pp.26-40, 1999.

- 10-J.S. Hu, W.J. Jiang, Y.P. Xiao, Z.D.Wei, and L.J. Wan, "Nanostructuring Catalysts to Enhance Electrocatalytic Performance for Fuel Cell Applications", The Electrochemical Society, pp.12-19, 2014.
- 11-U. S. Ozkan, K. Mamtani, D. Singh, J. Tian and J. T. Miller, "Nitrogen-Containing Carbon Nanostructures (CN) Iron-Nitrogen-Carbon(Fe-N-C) as Non-Noble Metal Catalysts for Oxygen Reduction Reaction (ORR) in Acidic Media", The Electrochemical Society, 26, pp. 1533-1533, 2014.
- 12-م. قرطاول، "رسوب دهی الکتروشیمیایی نانوذرات پلاتین بروی نانولوله‌های کربنی"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد مهندسی خوردگی و حفاظت مواد، دانشگاه صنعتی شریف، 1389.
- 13-J. Y. Cheon, ChiyeongAhn, D. J. You, Ch. Pak, and Et. al, "Ordered Mesoporous Carbon-Carbon Nanotube Nanocomposites as Highly Conductive and Durable Cathode Catalyst Supports for Polymer Electrolyte Fuel Cells", Mater. Chem. A, 46, pp 2034-2045, 2013.
- 14-R. D. Braun, "Introduction to Instrumental Analysis", Chem. Educ, 65, pp. 336-337, 1988.
- 15-G. Wu, Ch. Dai, D. Wang, D. Li and N. Li, "Nitrogen-Doped Magnetic Onion-Like Carbon as Support for Pt Particles in a Hybrid Cathode Catalyst for Fuel Cells", Materials Chemistry, 20, pp.3059-3068, 2010.
- 16-G. Wu, and P. Zelenay, "Mn-Based Non-Precious Catalyst for the Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathode", 21, pp. 951-951, 2014.
- 17- ا.حیدری، م.جعفری و ع.صفر تلوری، سنتز و مشخصه یابی کامپوزیت های نانوکریستالی اکسید روی با سطح ویژه بالا نشانده شده در زمینه سیلیکا- آلومینا به روش سل-ژل، مجله مواد نوین، جلد 4، شماره 1، پاییز 1392.
- 18- الاعتضادی، م.نصر اصفهانی و اصائب نوری، "بازدارندگی از خوردگی مس به وسیله فیلم های لایه نازک خود مجموعه ساز شیف باز در محیط های اسیدی"، مجله مواد نوین، جلد 5، شماره 1، پاییز 1393.
- 19-M. Z. b. Hussein, M. Y. Ghotbi, A. H. Yahaya, and M. Z. AbdRahman, "Synthesis and Characterization of (Zinc-Layered-Gallate) Nanohybrid Using Structural Memory Effect", Mater. Chem. Phys, 113, pp.491-496, 2009.
- 20-G. Wua, K. L. More, Ch. M. Jahnston, and P. Zelenaya, "High Performance Electrocatalysts for Oxygen Reduction Drived from Polyaniline, Iron and Cobalt", Science, pp.443-447, 2011.
- 21-Z. P. Xu and H. C. Zeng, "Control of surface area and Porosity of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Via intercalation of Oxidative or Nonoxidative Anions in Hydrotalite-like Precursors", Phys. Chem, 12, pp.3450-3465, 2000.
- 22-M. Y. Ghotbi, M. Z. b. Hussein, A. H. Yahaya, and M. Z. AbdRahman, "Thermal Decomposition Pathway of Undoped and Doped Zinc Layered Gallate Nanohybrid With  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  to Produce Mesoporous and High Pore Volume Carbon Material", Solid State Sci, 11, pp.2125-2132, 2009.
- 23-R. S. Hsu, "Nanostructured Non-Precious Metal Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cell", A thesis Presented to the University of Waterloo in Chemical Engineering Waterloo, Ontario, Canada, 2010.