

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

حامد کوثری<sup>۱</sup>، مهدی مهرپویا<sup>۲\*</sup> و فتح‌الله پورفیاض<sup>۲</sup>

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

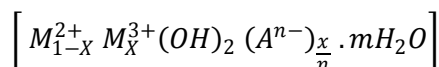
### مقدمه

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)<sup>۱</sup> 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<sup>۷</sup> 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<sup>۱</sup>، کربن نانوفیبرها (CNFs)<sup>۲</sup>، نانولوله‌های کربنی (CNTs)<sup>۳</sup> 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)<sup>۵</sup> 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 عامل‌دارشده (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<sup>۱</sup> برای بررسی فعالیت‌های الکتروشیمیایی با سل سه الکترودی متصل به دستگاه پتانسیواستات Metrohm مدل 302N AutoLab انجام شد. روش‌های الکتروشیمیایی آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای (CV)<sup>۲</sup>، آمپرولت‌سنجی روبشی خطی (LSV)<sup>۳</sup> و آمپرزمان‌سنجی<sup>۴</sup> 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 نگه‌داشته 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 آون 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 مسمویت 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 نیون 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 $\alpha$  با طول موج ۱٫۵۴۰۶ آنگستروم تهیه شد. گستره زاویه  $\theta$  2 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

تهیه گرافن اکسید کاهش یافته و دوبه شده با اتم‌های نیتروژن و سولفور (*N,S-rGO*)

برای دوبه کردن دوگانه با روش گرمایی و به‌طور هم‌زمان کاهش گرافن اکسید، ابتدا ۲۰ میلی‌گرم از GO در ۲۰ میلی‌لیتر از EG (اتیلن گلیکول) ریخته و به کمک فراصوت به مدت یک ساعت پراکنده و سپس، به محلول تیواوره (۱ میلی‌مولار) 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  $180^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت. پس از پایان واکنش، فراورده با گریزانه جمع‌آوری و سپس، به‌طور کامل با آب و الکل شسته شد. *N,S-rGO* به‌دست آمده در آن خلأ به مدت ۱۲ ساعت در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  خشک شد [۵۱].

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

برای تهیه ترکیب *ZnAl-LDH/N,S-rGO*، ۱۰۰ میلی‌گرم *N,S-rGO* به‌صورت آماده در ۵۰۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده به مدت ۶۰ دقیقه در حمام فراصوت، پراکنده شد. سپس،  $\text{ZnCl}_2$ ،  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و اوره به‌ترتیب به تعلیق یادشده افزوده تا غلظت نهایی تعلیق به ترتیب ۱۰، ۵ و ۳۵ میلی‌مولار برای هر کدام از این مواد شود. پس از چند دقیقه تکان دادن شدید، تعلیق تحت هم‌زدن با همزن مغناطیسی به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  بازروانی شد. فراورده سیاه به‌دست آمده صاف و سپس با آب یون‌زدوده شسته و در هوا خشک شد. ترکیب به‌دست آمده به اختصار *ZnAl-LDH/N,S-rGO* نامگذاری شد. در اینجا، اوره به‌عنوان عامل آب‌کافت برای تنظیم pH مورد استفاده قرار گرفت [۵۲].

## نتیجه‌ها و بحث

### تصاویر FESEM

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

از ریخت شناسی سطح و ویژگی‌های فیزیکی کاتالیست‌ها در هر مرحله را نشان می‌دهد. در زیر تصاویر مربوط به نمونه‌های GO، *N,S-rGO*، *ZnAl-LDH/N,S-rGO* آورده شده است. تفاوت‌های ایجادشده در ساختار هر کدام نشان داده شده و مقایسه شده است. شکل ۱-الف تصویر FESEM نمونه GO را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشخص است، صفحه‌ها در مقایسه با گرافیت به‌خوبی از هم جدا شده‌اند و صفحه‌های کوچک‌تر و باریک‌تر با تعداد لایه کمتر و با فاصله بیشتر از همه قرار گرفته‌اند که این نوع ساختار لایه‌ای می‌تواند سطح مؤثر پایه کاتالیستی را افزایش داده و سبب توزیع بهتر و در نهایت عملکرد بهتر الکتروکاتالیستی نمونه شود. شکل ۱-ب تصویر FESEM نمونه *N,S-rGO* را نشان می‌دهد. در ریخت *N,S-rGO* به دلیل انجام عملیات فراصوت که سبب همگن شدن محلول می‌شود، صفحه‌ها ریزتر و به یکدیگر نزدیک‌تر شده‌اند که این را می‌توان به‌عنوان تفاوت اساسی بین دو ساختار GO و *N,S-rGO* بیان کرد. تصاویرهای FESEM از نمونه‌های *ZnAl-LDH* خالص و ترکیب *ZnAl-LDH/N,S-rGO* به ترتیب در شکل‌های ۱-ج و ۱-د آورده شده‌اند. مشاهده می‌شود که ماده خالص *ZnAl-LDH* شامل صفحه‌های شش ضلعی نازک با اندازه متوسط، ضخامت حدود ۸۰ نانومتر و میانگین قطر صفحه‌های حدود ۸۰۰ نانومتر است. در مقابل، نمونه *ZnAl-LDH/N,S-rGO* ساختاری با صفحه‌های شش ضلعی نامرتب‌تر و ریزتر نسبت به حالت خالص *ZnAl-LDH* دارد و شامل صفحه‌های موجی و پیچ‌داری است که مربوط به صفحه‌های *N,S-rGO* است. نتایج نشان می‌دهد که صفحه‌های *ZnAl-LDH* بر سطح نانوساختارهای گرافن رشد کرده‌اند تا در نهایت ترکیب *ZnAl-LDH/N,S-rGO* در طی روش آب‌کافت اوره شکل گیرد.

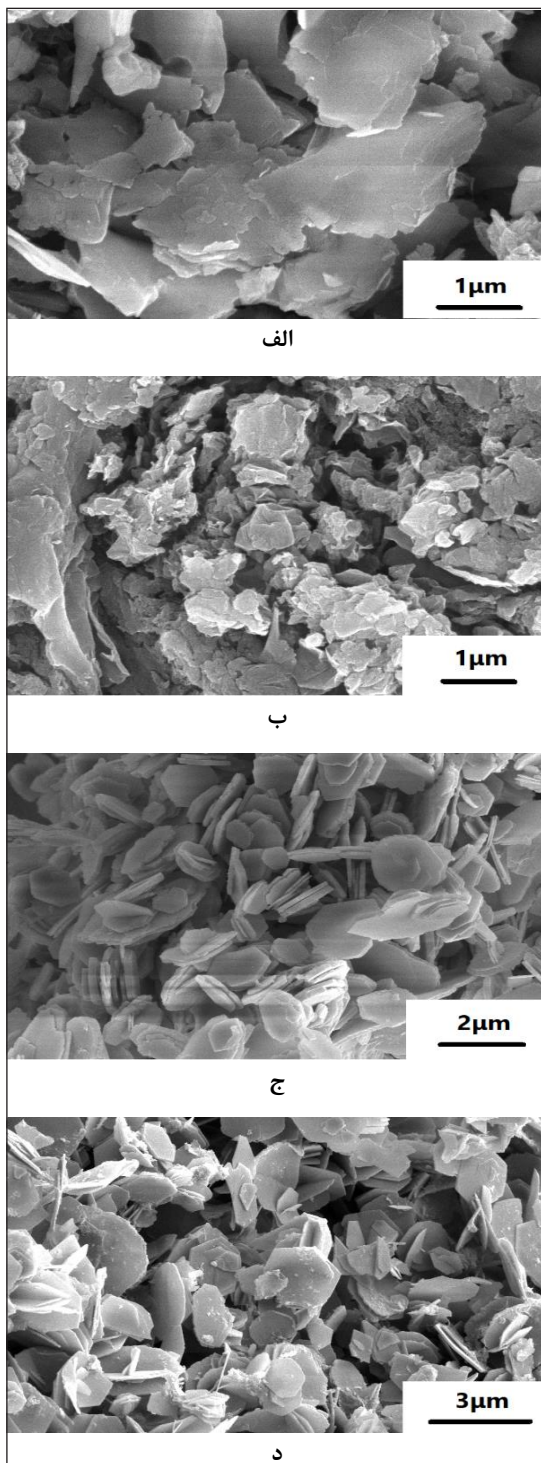
### الگوهای XRD

این الگوها اطلاعاتی از توده نمونه مورد آزمون را مشخص می‌کند 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 می‌دهد. پیک ۰۰۱ که مشخصه اصلی الگوی XRD گرافن اکسید است. مطابق با نمونه‌های مشابه در زاویه حدود ۱۲

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  $2\theta$  پایینتر نشان می‌دهد، که شباهت به ترکیبات هیدروتالسیت (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  $2\theta$  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 هیدروتالسیت‌های 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)



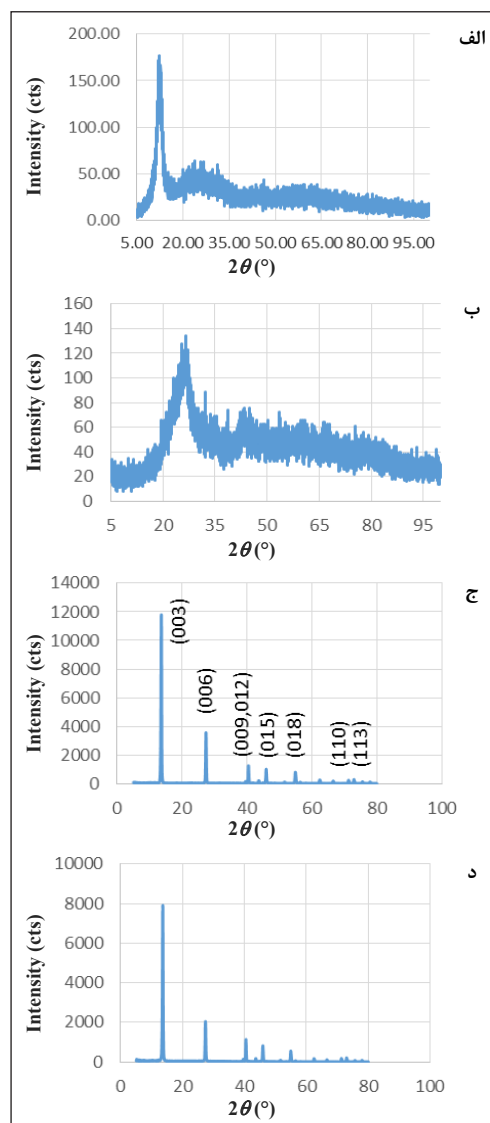
نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی

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

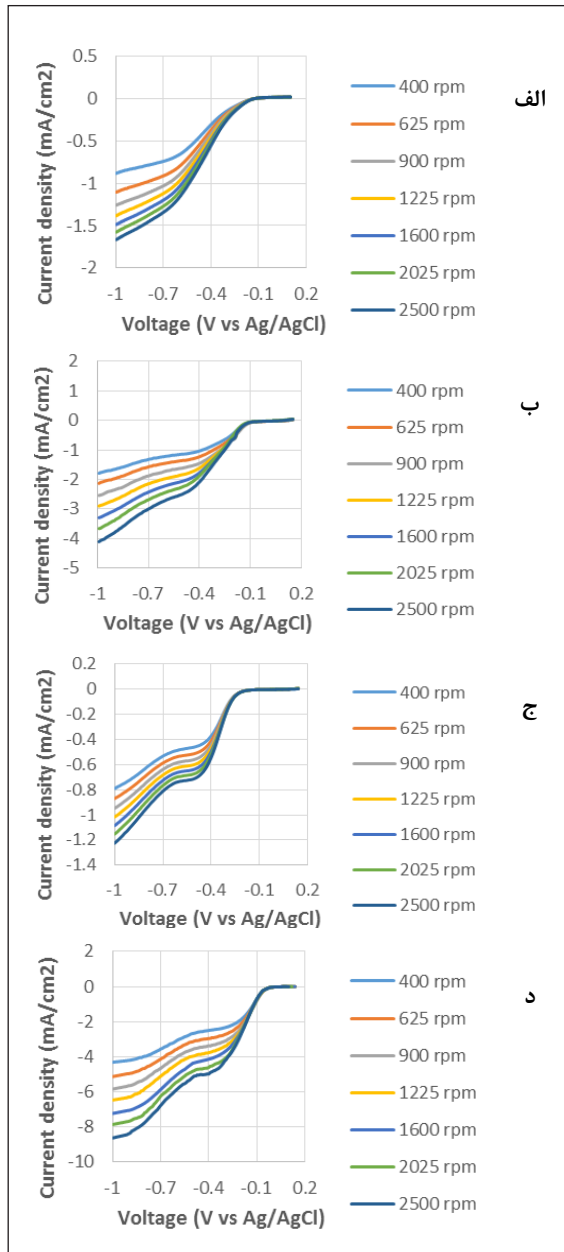
شکل ۲-د الگوی XRD نمونه ZnAl-LDH/N,S-rGO را نشان می‌دهد. این الگو نشان می‌دهد که پیک‌های بازتابی مشابه با نمونه خالص LDH است با این تفاوت که شدت پیک‌ها کاهش پیدا کرده است. حضور ZnAl-LDH به‌طور موثری از فرارگیری صفحه‌های گرافن روی هم و توده‌شدن جلوگیری کرده است و با فرارگیری مابین صفحه‌های گرافن کاهش‌یافته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



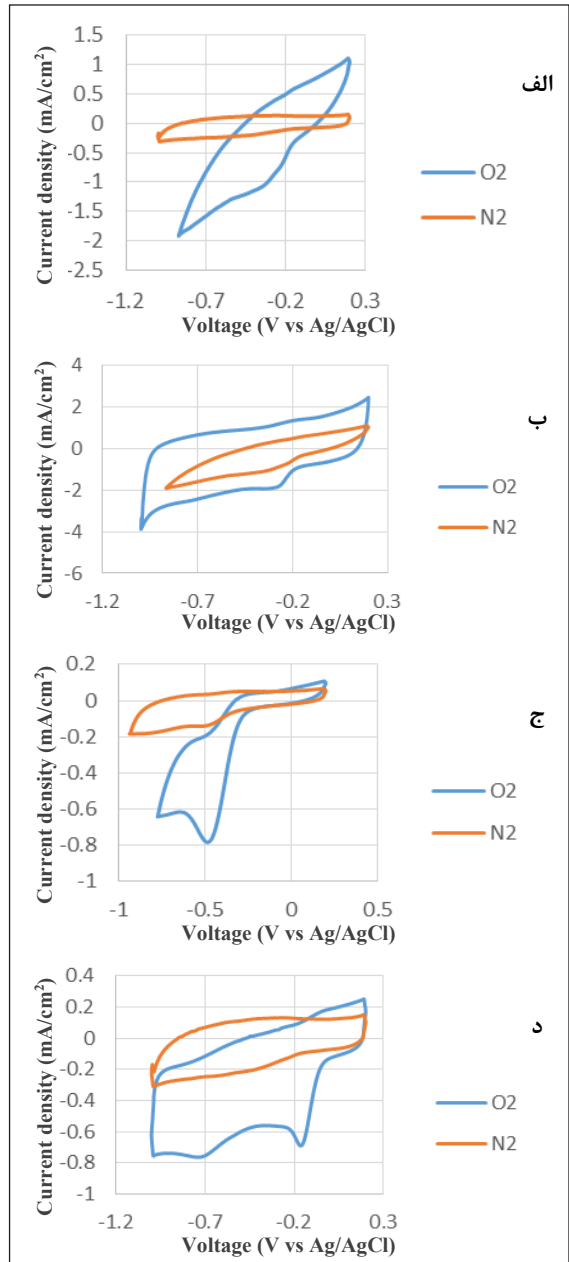
شکل ۲ الگوهای XRD برای نمونه‌های GO (الف)، N,S-rGO (ب)، ZnAl-LDH/N,S-rGO (ج) و Al-LDH (د)  
 نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

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)

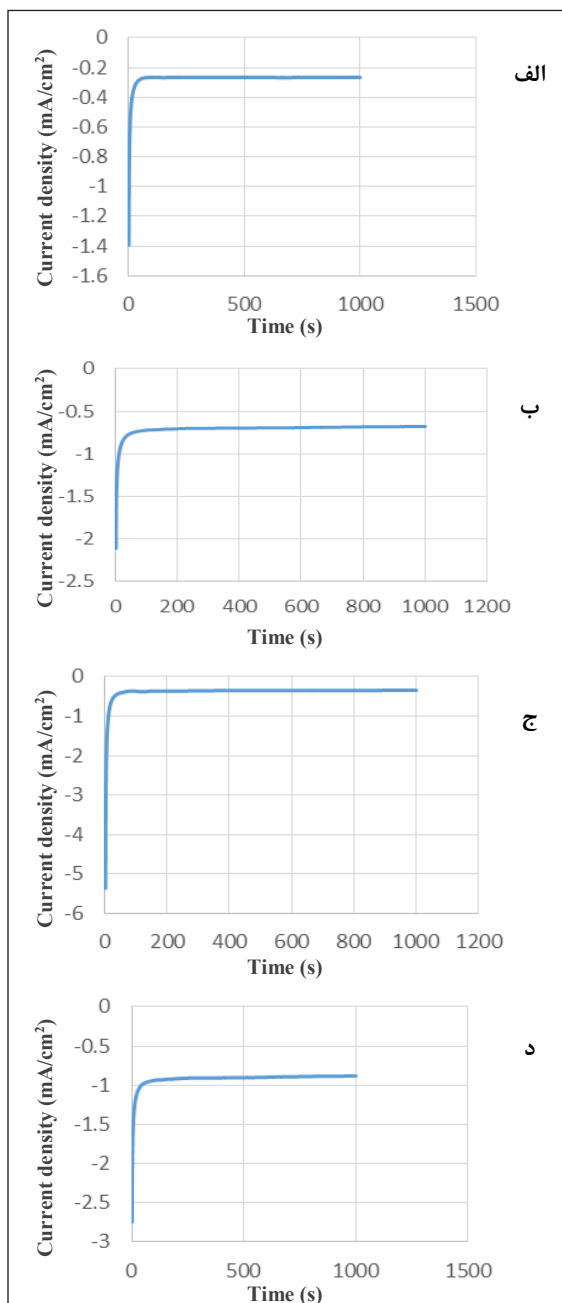
جدول ۱ مقایسه عامل‌های چگالی جریان در یک ولتاژ ثابت و مقادیر پتانسیل آغاز برای تمام نمونه‌ها

چگالی جریان در ولتاژ ثابت ۱- ولت (mA/cm <sup>2</sup> )	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 به عنوان تابعی از زمان رسم شده است. از محلول ۰,۱ مولار پتاسیم هیدروکسید در شرایط اشباع از گاز نیتروژن، به عنوان الکترولیت و در دمای محیط استفاده شده است. شکل‌های ۵-الف تا ۵-د نتایج به دست 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.



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 به عنوان یک



جريان بالا را به نمايش گذاشت و عملکرد بسيار نزديك به كاتاليسـت تجاري Pt/C ۲۰٪ را نشان داد. با توجه به بررسي‌هاي صورت‌گرفته، هيبريد ZnAl-LDH/N,S-rGO براي نخستين بار به‌عنوان يك نانوالكتروكاتاليسـت كارآمد بررسي شد. تركيب ZnAl-LDH با N,S-rGO ويژگي‌هاي الكتروكاتاليسـتي واكنش كاهش اكسيژن را بهبود بخشيد. با توجه به نتايج به‌دست آمده مي‌توان دريافت كه هيدروكسيدهاي دولايه (LDHs)، فلزهاي هستند كه پس از تركيب با پايه‌هاي كربني در نسبت‌هاي مناسب، ويژگي‌هاي الكتروكاتاليسـتي رسنابي الكتريكي، فعاليت الكتروكاتاليسـتي، سطح فعال، پايداري و مقاوت را براي واكنش كاهش اكسيژن در محيط قليايي بهبود مي‌دهند. همچنين، با توجه به هزينه كم در ساخت مي‌توانند، جايزگزين مناسبـي براي الكتروكاتاليسـت‌هاي فلزي و گران قيمتي از جمله پلاتين باشند.

الـكتروكاتاليسـت جديد براي واكنش كاهش اكسيژن (ORR) با روش آب‌گرمايي تهيه شد. در اين روش، گرافن اكسايـد (GO) با اتم‌هاي نيتروژن و گوگرد به‌طور هم‌زمان كاهش‌يافت و دويهـد. سپس با هيدروكسيـد دولايه آلومينيـم و روي (ZnAl-LDH) تركيب شد. فعاليت الـكتروكاتاليسـتي ORR براي چهار نمونه گرافن اكسايـد (GO)، گرافن اكسايـد كاهش‌يافته و سپس عامل‌دارشده با نيتروژن و سولفور (N,S-rGO)، هيدروكسيدهاي دولايه آلومينيـم و روي (ZnAl-LDH) و هيبريد ZnAl-LDH/N,S-rGO مقايسه شد. پايداري و مقاومت الـكتروكاتاليسـتي در ORR براي همه نمونه‌ها مناسب بود. با مقايسه نمونه‌ها، هيبريد ZnAl-LDH/N,S-rGO فعاليت ORR بهتري در محلول قليايي نشان داد. تركيب ZnAl-LDH/N,S-rGO مقدار پتانسيل آغاز قابل توجه و چگالي

## 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] Raghuvеer, 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 Kowsari<sup>1</sup>, Mehdi Mehrpooya<sup>2,\*</sup>, Fathollah Pourfayaz<sup>2</sup>

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