

تولید نانوذرات کربنی متخلخل از پیش ماده‌های نانوهیبرید بنزوات لایه‌ای روی و بررسی کاربرد آن به عنوان کاتالیست کاتد پیل سوختی پلیمری

مرضیه آزاد فلاح^۱، محمد یگانه قطبی^{۱*} و سید صابر میرحسینی^۲

۱- دانشگاه ملایر، گروه مهندسی مواد، ملایر، ایران

۲- دانشگاه صنعتی مالک اشتر، گروه مهندسی مواد، اصفهان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۳/۱۲/۱۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۰۱/۲۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۰۲/۰۸

چکیده

هیدروکسیدهای فلزی فاز آلفا (α -LH) مواد لایه‌ای هستند که ساختاری شبیه به هیدروکسیدهای لایه‌ای معروفتر LDH دارند. α -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 هم‌رسوبی، نانوهیبرید 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 Ni، Fe و Co درون ساختار آن دوپ شد و منبع کربنی نیتروبنزوئیک اسید به علت دارا بودن نیتروژن درون ساختار خود بین لایه‌های آن افزوده شد، سپس نانوهیبرید حاصله در دمای ۶۰۰ و ۷۰۰ °C تحت 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 حاصل، محصول اسیدشویی شد. کاربرد ماده کربنی حاصل به عنوان الکتروکاتالیست در کاتد پیل سوختی پلیمری بررسی شد. در همه الکترودها به علت 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 محدوده ۱ V-۰/۸۵ برای همه کاتالیست‌های فلزی غیر گرانبها نشان داد. این مقادیر به مقدار تئوری احیای پتانسیل استاندارد اکسیژن (۱/۲ V) بسیار نزدیک بوده است. دانسیته جریان تبادل برای اکثر الکترودها مضربی از 10^{-5} یا 10^{-6} و یا 10^{-7} و همچنین شیب تافلی بدست آمده برای تمامی الکترودها در محدوده ۷۰ تا ۱۰۰ mV/dec بوده که بسیار نزدیک به پلاتین می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: مزوپور کربنی، نانوکامپوزیت، جذب سطحی، Janus Green B، Ag/CMK-3.

۱- مقدمه

مواد لایه‌هایی با بارهای مثبت دارند با کاتیون‌های دو بار مثبت که در داخل ورقه‌هایی بروسایت (Brucite) مانند متبلور شده‌اند [۱]. مواد هیدروکسیدی بطور وسیع در کاربردهای صنعتی و پزشکی استفاده می‌شوند [۵-۲]. α -LH ها مواد هیدروکسیدی لایه‌ای هستند که رفتار

هیدروکسیدهای فلزی فاز آلفا، مواد لایه‌ای هستند که ساختاری شبیه به هیدروکسیدهای لایه‌ای معروفتر LDH (Layered double hydroxide) دارند [۱]. این

* عهده‌دار مکاتبات: محمد یگانه قطبی

نشانی: استان همدان، شهرستان ملایر، دانشگاه ملایر

تلفن: ۰۲۶-۴۵۳۴۳۴۸، دورنگار: ۰۲۱-۳۷۷۵۴۴۳، پست الکترونیکی: yeganehghotbi@gmail.com

لایه‌های منظم، که جهت‌گیری‌های افقی، عمودی یا مورب دارند شکل گرفته و بنابراین نانوهیبرید حاصل بدست آید [۱]. این نانوهیبریدها خواص را نسبت به دیگر مواد بهبود بخشیده و گسترش داده است [۱].

مواد لایه‌ای و نانوهیبریدهای آن‌ها به عنوان پیش‌ماده برای تولید محصولات متنوع و جدید استفاده می‌شوند. با عملیات حرارتی مواد α -LH دوپ شده و دوپ نشده بطور مکرر، می‌توان آن‌ها را به عنوان پیش‌ماده برای تولید نانوآکسیدهای فلزی مخلوط و نانوذرات سرامیکی در کاربردهای مختلف استفاده کرد [۷]. همچنین مواد کربنی مختلفی توسط عملیات حرارتی نانوهیبریدهای لایه‌ای آلی-معدنی مختلف، 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 [۷].

با توجه به تولید کربن‌ها با ساختار و تخلخل مختلف و راحتی دوپ کردن لایه‌ها توسط عناصر مختلف در تولید α -LH ها و نانوهیبریدهای آن‌ها، بر آن شدید کربنی با قابلیت استفاده در پیل سوختی پلیمری به عنوان کاتالیست الکتروکاتد تهیه کرده تا جایگزین کاتالیست‌های پلاتینی شود. پیل‌های سوختی غشاء پروتون نوع پلیمری (Proton Exchange Membrane Fuel Cell: PEMFC) از نقطه نظر طراحی و کارکرد یکی از جذاب‌ترین انواع پیل سوختی است. اخیراً PEMFCها از فازهای صرفاً تحقیقاتی به فاز تجاری شدن نزدیک می‌شوند، اما هنوز چالش‌های کاهش قیمت و فناوری مرتفع نشده است [۹]. کاتالیست مورد استفاده در این پیل سوختی اغلب از جنس پلاتین بوده و قیمت بالای آن مانع از استفاده وسیع پیل سوختی می‌شود، پس باید این کاتالیست در هر دو الکتروکاتد پیل سوختی کاهش یافته و یا جایگزین شود و همچنین جاننشینی در کاتد تاثیر بیشتر و قابل مقایسه‌تری دارد زیرا واکنش احیای اکسیژن (Oxygen Reduction Reaction: ORR) در این الکتروکاتد است و نیازمند پلاتین بیشتری است [۹-۱۱].

واکنش احیای اکسیژن (ORR) از قدیمی‌ترین و چالش برانگیزترین مطالعات واکنش‌های الکتروشیمیایی است. روند کند ORR مانع پیشرفت فناوری‌های معاصر برای الکتروشیمیست‌ها شد و به عنوان مانع تجاری شدن فناوری

ساختاری آن‌ها شبیه به ماده بروسایت است [۲،۶]. در واقع ساختارهای مختلف α -LHها بر اساس اصلاح‌سازی ساختار بروسایت است. جاننشینی جزئی گروه‌های هیدروکسیدی در هیدروکسیدهای معمولی فلزی (فاز β) 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 [۱،۶]. A^{m-} آنیون مناسب یا آنیونی است که نیاز به خنثی شدن با بار مثبت ورقه‌های بروسایت مانند دارند. این مساله باید مد نظر قرار بگیرد که نوع آنیون‌ها در α -LHها می‌تواند روی پایه ساختارهای لایه‌ای اثر بگذارد [۱]. α -LHها موادی دو بعدی 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 نانومواد (نانورقه‌ها) طبقه‌بندی کرد. این مواد با روش‌های رسوبی یا هم‌رسوبی، هیدروترمال، هیدرولیز و غیره سنتز می‌شوند [۱]. نمک نیترات هیدروکسید روی یک هیدروکسید تک لایه‌ای است و ساختار آن‌ها شبیه به LDH است که ساختاری بروسایت مانند دارند، در لایه‌هایی به فرم شبکه مونوکلینیک با ترکیب $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2.2H_2O$ می‌باشند [۷]. در هر لایه، یک چهارم اتم‌های روی از حفره‌های اکتاهدرال خارج شده و در حفره‌های تتراهدرال در بالا و پایین اکتاهدرال‌ها قرار می‌گیرند. بر روی هر دو کناره‌ها موقعیت‌های تتراهدرال بوسیله سه OH^- و یک مولکول H_2O احاطه شده‌اند. در نیترات هیدروکسید روی آنیون‌های نیترات در فضای بین لایه‌ای بطور آزاد قرار دارند [۷]. نیترات هیدروکسید روی، فضای بنیادی (Basal Spacing) در حدود ۹/۷ آنگستروم دارد.

مواد هیدروکسیدی لایه‌ای به علت قابلیت آن‌ها برای جایگزین شدن یا تبادل یونی با آنیون‌های مختلف، مواد مهمی هستند [۱]. انواع آنیون‌های مختلف آلی و معدنی (همچون پروپیرین (Porphyrin)، پپتاید (Peptide)، دودسیل سولفات (dodecyl sulfate)، گالات، بنزوات و غیره) می‌توانند درون فضاهای بین لایه‌ای α -LHها جایگزین آنیون‌های ساده اولیه نظیر نیترات، کلراید و غیره شوند [۱]. این کار منجر به انقباض یا انبساط فواصل فضای درون لایه‌ای و شکل‌گیری مواد جدید نانوهیبریدی می‌شود [۸]. این آنیون‌ها می‌توانند به صورت تک لایه، دو لایه یا چند

ممکن است مزایای بیشتری برای یک بستر کاتالیست پیل سوختی همچون هدایت پروتون داشته باشند [۱۶]. تحقیقات اخیر به سمت جایگزینی پلاتین روی آورده است [۱۰] که در کاتد از نانوذرات کربنی دوپ شده با نیتروژن و فلزات واسطه Fe و Co جهت تسهیل در انتقال الکترون و خاصیت کاتالیستی استفاده شده است [۶،۹،۱۷،۱۸]. از عوامل مهم جهت بهبود فعالیت الکتروکاتالیستی حضور نیتروژن در مقادیر بالا، تخلخل بالا و حضور گروه‌های عاملی مانند اکسید، هیدروکسید و غیره و علاوه بر این حضور برخی از فلزات واسطه بر روی سطح کربن است [۱۹]. در این تحقیقات از نانوذرات کربنی و پلیمره کردن پلی‌آنیلین به صورت یک ماده روکشی بر روی نانوکربن‌ها 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 اسیدشویی نمونه جهت خارج کردن اکسیدهای فلزی آزاد استفاده شده است [۹]. مواد کربنی دوپ شده با نیتروژن و عناصر Fe و Co فعالیت ORR را تسهیل می‌کند و اتصالات آهن و کربن نیز موجب افزایش رادیکالی در فعالیت ORR و کاهش راندمان H_2O_2 می‌شود [۹،۱۷]. در این روش به دلیل اینکه محلولی از نمک‌های فلزات تهیه می‌کنند و به نانوذرات کربن که توسط پلی‌آنیلین پلیمریزه شده می‌افزایند و سپس عملیات اکسید و احیاء انجام می‌دهند، موجب پر شدن 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 به نظر می‌رسد. با وجود اینکه کارهای زیادی در زمینه کاهش یا جایگزینی میزان پلاتین مصرفی در کاتد پیل سوختی پلیمری شده است اما هیچ کدام نتوانسته قیمت پیل سوختی را بطور قابل ملاحظه‌ای کاهش دهد و موجبات تجاری شدن آن را فراهم آورد. از این‌رو، روش‌های جدید تولید مواد کربنی و مواد مشابه نیاز به تحقیق 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

پیل سوختی معرفی شد. با کوچک کردن ذرات فلزی در ابعاد نانو عملکرد قابل مقایسه و بسیار بهتری نسبت به حالت بالک مشاهده شد [۱۲].

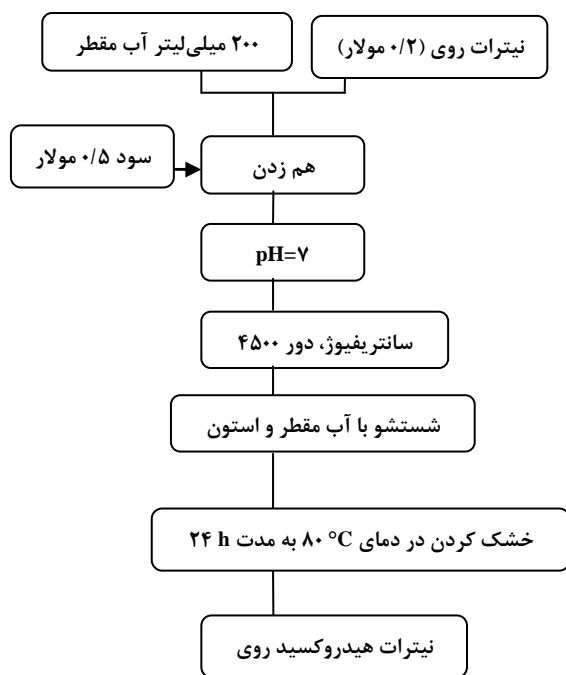
در پیل‌های سوختی اولیه مقدار پلاتین استفاده شده 28 mg/cm^2 بوده است، اما در سال‌های اخیر این استفاده تا 0.2 mg/cm^2 کاهش یافته است [۱۳]. با این حال هنوز هم سهم زیادی از قیمت نهایی پیل به قیمت پلاتین وابسته است [۱۱]. برای افزایش سطح ویژه فعالیت الکتروشیمیایی، کاتالیست‌ها بر روی مواد با سطح ویژه بالا نشانده می‌شوند [۱۴].

امروزه از انواع مختلف کربن به عنوان بستر پیل‌های سوختی پلیمری استفاده می‌شود. علت اصلی انتخاب کربن بعنوان بستر، ویژگی‌های بی‌ظنیر این ماده است که از آن جمله می‌توان به قیمت ارزان، هدایت الکتریکی بالا، مقاومت زیاد در برابر خوردگی و پایداری خوب شیمیایی اشاره کرد [۱۳].

با پخش کردن پلاتین بر روی کربن، اندازه ذرات پلاتین به حدود 2 nm یا کمتر می‌رسد [۱۳]. در نتیجه سطح تماس‌شان بطور چشم‌گیری افزایش می‌یابد. علاوه 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. به علاوه، این برهمکنش‌ها، موجب می‌گردد که ذرات پلاتین بر روی بستر گیر کنند، بنابراین ذرات پلاتین دیرتر آگلومره می‌شوند. کلوخه شدن ذرات پلاتین باعث کاهش سطح تماس آن‌ها می‌شود [۱۳].

به علت ویژگی‌های منحصر بفرد نانولوله‌های کربنی، امروزه آن‌ها گزینه‌ای مناسب برای بستر پلاتین در پیل‌های سوختی پلیمری به شمار می‌روند. کاتالیزورهای پلاتین با اندازه ذرات کوچک که بطور یکنواخت بر روی انواع زمینه‌های کربنی توزیع می‌شوند، با وجود مقدار رسوب کمتر فلز، فعالیت کاتالیزوری بالایی را از خود نشان می‌دهند [۱۳].

همچنین نانوکامپوزیت‌های نانولوله‌های کربنی-کربن مزو متخلخل منظم (OMC-CNT) تهیه شده و به عنوان بستر استفاده شدند [۱۵]. تعدادی از محققان مواد بستری دیگری را همچون TiO_2 ، اکسید قلع-ایندیوم، اکسید تنگستن، یا اکسید زیرکونیا بررسی کردند. این بسترها معمولاً رسانایی بالا، خواص مکانیکی بهتر و پایداری حرارتی بالاتر دارند و



شکل ۱: فلوجارت تهیه پودر نیترات هیدروکسید روی.

برای تهیه ZLNها، ابتدا باید آنیون نیتروبنزنوئات تهیه شود، به این صورت که محلولی با ۰/۲ مولار نیتروبنزنوئیک اسید تهیه شد و سپس سود ۴ مولار را به صورت قطره‌ای به محلول اضافه کرده تا زمانی که مقدار pH محلول به عدد ۷-۷/۵ برسد. در این مرحله ۱ گرم از ZLHهای تهیه شده را به محلول افزوده و ۸ ساعت زمان داده تا به خوبی عملیات بین‌نشینی انجام شده و سپس شستشو داده و خشک شد. پودر تهیه شده نانوهیبرید نیتروبنزنوئات هیدروکسید روی می‌باشد. فلوجارت این مرحله در شکل ۲ مشاهده می‌شود. پس از این مرحله پودرهای حاصله را در دماهای ۶۰۰ و ۷۰۰ °C با سرعت ۵ درجه بر دقیقه و دبی گاز ۱۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه تحت اتمسفر نیتروژن به مدت یک 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 حاصل از عملیات حرارتی تحت دمای ۵۰ °C در ۱ HCl مولار به مدت ۲ ساعت اسیدشویی شد و در نهایت در خشک‌کن تحت دمای ۸۰ °C به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفته و خشک شد (شکل ۳). قابل ذکر می‌باشد که عملیات حرارتی پودرهای حاصله از مرحله دوم در دمای ۸۰-۹۰۰ °C نیز صورت گرفت و مشاهده شد که در این دما فلزات احیا شدند و مقدار کربن حاصله بسیار

کار به روش سنتز هم‌رسوبی [۲۰] نانوهیبرید آلی-معدنی هیدروکسیدی لایه‌ای فاز آلفا را با استفاده از نیترات هیدروکسید روی $(Zn_5(OH)_8(NO_3)_2)$ تولید کرده و فلزات واسطه Fe^{2+} ، Co^{2+} ، Ni^{2+} را درون ساختار آن دوپ کرده و منبع کربنی نیتروبنزنوئیک اسید به علت دارا بودن نیتروژن درون ساختار خود بین لایه‌های آن بین‌نشین شد، سپس نانوهیبرید حاصل در دماهای ۶۰۰ و ۷۰۰ °C تحت اتمسفر خنثی نیتروژن عملیات حرارتی شده و منجر به تولید مواد کربنی به همراه اکسیدهای فلزی شد. برای از بین بردن اکسیدهای فلزی حاصل، محصول اسیدشویی شد. کاربرد ماده کربنی دوپ شده با نیتروژن به عنوان الکتروکاتالیست در کاتد پیل سوختی پلیمری بررسی شد. سادگی ساخت، ارزان بودن، غیرسمی بودن مواد اولیه، امکان بارگذاری مقدار زیاد ماده 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 فلزات واسطه کبالت، آهن و نیکل به روشی نوین در این تحقیق، گامی بلند در جهت تجاری‌سازی پیل سوختی پلیمری و یک دستاورد بزرگ علمی در زمینه تحقیقات انرژی‌های نو نه تنها در ایران بلکه در دنیا می‌باشد.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- تهیه مواد 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 ۰/۲ مولار $Zn(NO_3)_2$ سنتز شده است. با افزودن قطره‌ای محلول NaOH ۰/۵ مولار (در حین هم زدن)، pH محلول به 7 ± 0.5 رسانده شده است. برای ZLHهای دوپ شده با Fe^{2+} و Co^{2+} ، Ni^{2+} نیز، $Zn(NO_3)_2$ و نمک فلزات به میزان مناسب به محلول اولیه اضافه شد. سپس بر روی رسوب حاصله سانتریفیوژ شد و چندین بار با آب مقطر و استون شستشو داده و در خشک‌کن تحت دمای ۸۰-۷۰۰ °C به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. فلوجارت این مرحله در شکل ۱ مشاهده می‌شود.

۲-۲- تهیه الکتروود کاند

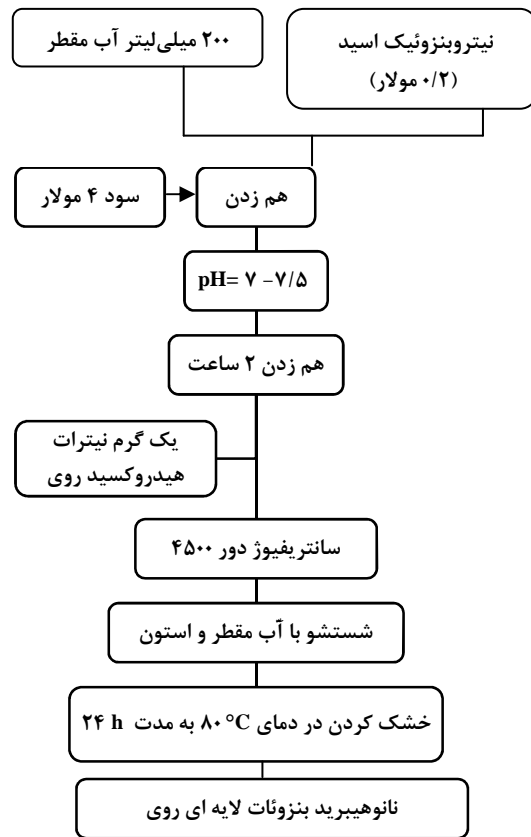
برای تهیه الکتروود کاند، ابتدا ورقه کربنی با سطح مقطع به قطر $1/3$ cm برش داده شد. برای تهیه لایه کاتالیست با در نظر گرفتن میزان بارگذاری 3 mg/cm^2 پودر کربنی تهیه شده با 30% نافیون در محلول آب و ایزوپروپانول الکل (به نسبت حجمی ۱ به ۲) مخلوط شد و برای پراکنش مواد در حلال به مدت ۳۰ دقیقه تحت تابش امواج مافوق صوت قرار گرفت. سپس جوهر تهیه شده را با روش پاشش روی ورقه کربنی با سطح $1/3 \text{ cm}^2$ اسپری کرده و در آن به مدت ۳۰ دقیقه تحت دمای 80°C قرار داده تا خشک شود. برای ساده‌سازی اسامی نمونه‌ها، برخی اختصارات در جدول ۱ شرح داده شد.

جدول ۱: شرح برخی اختصارات به کار برده شده در مقاله.

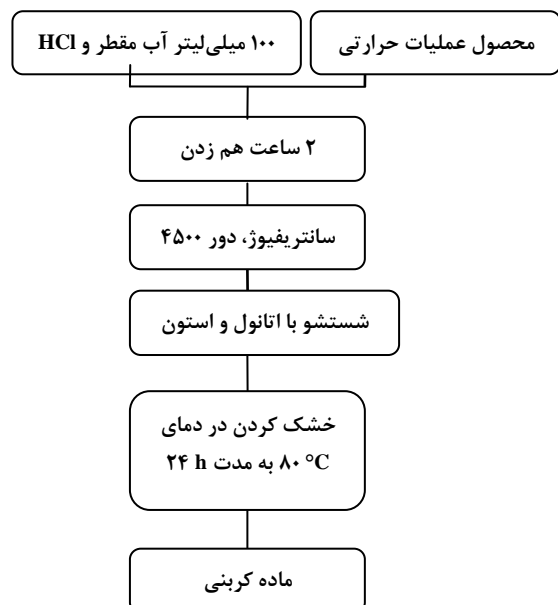
علامت اختصاری	نام نمونه
ZLH	نیترات هیدروکسید روی
ZLN	نیترات هیدروکسید روی بین‌نشین شده با نیتروبنزوئیک اسید
ZLN6	نانوهیبرید بنزونات روی عملیات حرارتی شده در دمای 600°C
ZLNC6	نانوهیبرید بنزونات روی دوپ شده با کبالت و عملیات حرارتی شده در دمای 600°C

در این کار آنالیز پراش اشعه ایکس برای شناخت فازها توسط دستگاه XRD مدل Philips PW3710 با منبع تابش تک پرتو $\text{CuK}\alpha$ با طول موج $1/54$ آنگستروم با سرعت ۲ درجه بر دقیقه و جریان ۳۰ mA در محدوده مورد نظر انجام شد. جهت بررسی خواص ساختاری، پیوندهای شیمیایی و واکنش‌های شیمیایی از دستگاه طیف‌سنجی تبدیل فوریبه مادون قرمز (FTIR) مدل Spectrum RXI ساخت Perkin Elmer استفاده شد و هر نمونه در محدوده عدد موج $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ مورد ارزیابی قرار گرفت. برای مشاهده مورفولوژی از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA/TESCAN-XMU با حداکثر ولتاژ ۱۵ kV استفاده شد و آنالیز عنصری توسط آنالیزکننده EDS همین دستگاه انجام شد. آنالیز LSV برای بررسی کارایی الکترودهای ساخته شده و عملکرد آن‌ها در یک سامانه سه

ناچیز بود. در نتیجه از مواد حاصله در این دما در قسمت‌های بعدی استفاده نشد.

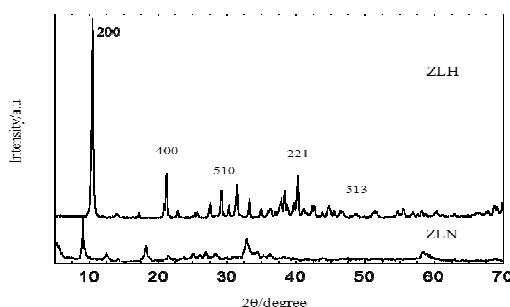


شکل ۲: فلوجارت تهیه پودر نانوهیبرید بنزونات روی.



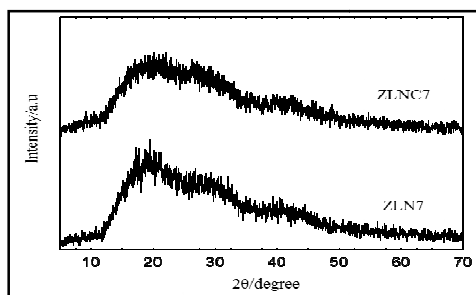
شکل ۳: فلوجارت تهیه پودر کربنی از نانوهیبرید بنزونات لایه‌ای روی.

آنگستروم و در $2\theta=5/3$ فضای بنیادی حدود $16/6$ آنگستروم در نانوهیبرید مشاهده می‌شود [۴]. 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 بطور کامل انجام شده است [۴]. با توجه به روابط ۱ و ۲، میانگین ضخامت صفحات برای ZLN حدود 20 nm و تعداد لایه‌های این ماده حدود ۲۱ لایه می‌باشد.



شکل ۴: الگوی پراش اشعه ایکس پودر ZLN و ZLH

کاتالیست‌های کربنی دوپ شده با نیتروژن با درصد‌های مختلف نیتروژن با استفاده از عملیات حرارتی نانوهیبریدها با انجام واکنش شیمیایی بین نیترات و گروه‌های آلی که در بین لایه‌های معدنی کپسوله شده‌اند، تولید می‌شود. شکل ۵ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های ZLN7 و ZLNC7 را پس از عملیات حرارتی و اسیدشویی نشان می‌دهد. همه نمونه‌ها یک پیک خیلی پهن در اطراف 21 درجه نشان می‌دهند. این پیک پهن نشان می‌دهد که مواد کربنی بطور برجسته آمورفاند و صفحات (۰۰۲) ساختار گرافیتی مختل شده را بازتاب می‌کند [۲،۳] که منجر به افزایش جاهای فعال برای تسهیل اتصال نیتروژن با ساختار کربن می‌شود [۱۹].



شکل ۵: الگوی پراش اشعه ایکس XRD نمونه‌های عملیات حرارتی شده و اسیدشویی شده.

الکترودی با دستگاه تست EG&G مدل A273 انجام شد. در انجام همه تست‌ها الکترولیت، محلول اسید سولفوریک 0.5 M (H_2SO_4) 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 به عنوان الکترود کار می‌باشد [۲۱].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز XRD

شکل ۴ الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) پودر ZLH و نانوهیبرید آن با آنیون نیتروبنزوات (ZLN) را نشان می‌دهد. در ZLH یک ساختار بروسایت مانند با بلورینگی بالا با پیک‌های بازتاب با پهنای خیلی کم مشاهده می‌شود و در محدوده $2\theta=10$ فضای بنیادی در حدود $9/7$ آنگستروم دارد و در لایه‌هایی به فرم شبکه مونوکلینیک با ترکیب $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ می‌باشد (شماره کارت ۱۴۶۰-۲۴) [۲۲]. اندازه ضخامت صفحات بر اساس نمودار XRD طبق معادله دبای شرر ۱ قابل محاسبه می‌باشد. همچنین تعداد لایه‌های ماده حاصل نیز از فرمول ۲ قابل محاسبه است [۲۳].

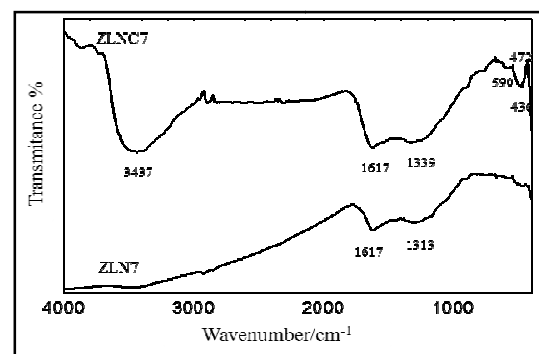
$$D = K\lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

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

در رابطه ۱، D میانگین ضخامت صفحات مواد لایه‌ای بر حسب نانومتر و λ طول موج اشعه ایکس بر حسب نانومتر و β پهنای بلندترین پیک در نصف ارتفاع بر حسب رادیان و θ زاویه تفرق بلندترین پیک بر حسب درجه می‌باشد [۲۳]. در رابطه ۲، D میانگین ضخامت لایه‌ها و $B.S$ فضای بنیادی ماده لایه‌ای و N تعداد لایه‌ها می‌باشد. با توجه به روابط ۱ و ۲، میانگین ضخامت صفحات برای نیترات هیدروکسید روی حدود 50 nm و تعداد لایه‌های این ماده حدود 52 لایه می‌باشد. در نمونه ZLN نیترات با آنیون‌های با اندازه بزرگتر نیتروبنزوات جایگزین شده و زاویه پراش پیک‌های پراش بنیادی برای نمونه ZLN نسبت به همان پیک در ZLH کاهش یافته و در $2\theta=9/13$ فضای بنیادی حدود $9/6$

۳-۲- آنالیز FTIR

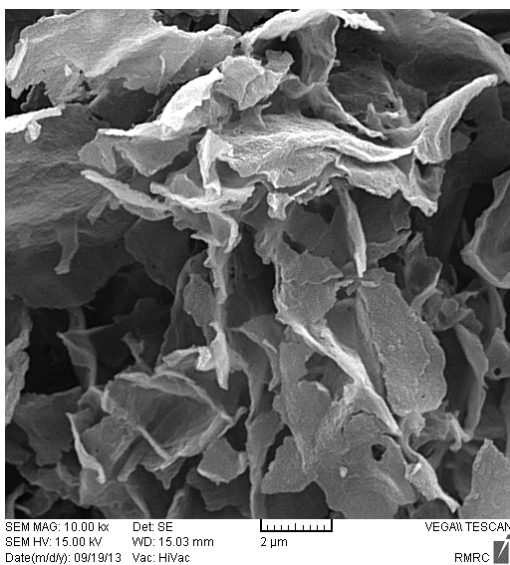
شکل ۶، طیف FTIR ماده کربنی تهیه شده پس از اسیدشویی را برای نمونه‌های ZLN7 و ZLNC7 نشان می‌دهد که در طیف FTIR نمونه ZLN7 پیوندی در حدود 1313 cm^{-1} مربوط به گروه‌های $\text{C}\equiv\text{N}$ مشاهده می‌شود [۶] و در حدود 1617 cm^{-1} پیوندی مربوط به آب جذب سطحی شده مشاهده می‌شود [۲۴]. طیف FTIR نمونه ZLNC7 دو پیوند در 436 و 477 cm^{-1} را نشان می‌دهد که به ارتعاش‌های شبکه Zn-O نسبت داده می‌شود. پیوند در 590 cm^{-1} به ارتعاش‌های شبکه Zn-OH نسبت داده می‌شود [۲۵]. جذب‌های با شدت بسیار کم در حدود 1300 cm^{-1} مربوط به گروه‌های $\text{C}\equiv\text{N}$ می‌باشند [۶]. پیوند در 1617 و 3437 cm^{-1} مربوط به آب جذب سطحی شده می‌باشد. این نشان می‌دهد که در 700°C اکسید فلز ZnO هنوز در سیستم وجود دارد که البته بسیار اندک است و همین عامل باعث شده است که جذب سطحی آب نیز در این نمونه بیشتر باشد. پیک‌های جذبی دیگر اکسیدهای فلز و احیاء و دیگر گروه‌ها دیده نمی‌شود، زیرا عملیات اسیدشویی مابقی اکسیدهای فلزی را خارج می‌کند. همانطور که انتظار می‌رفت نیتروژن موجود در ساختار نیتروبنزوئیک اسید با کربن پیوند سه گانه تشکیل داده است که این پیوندها جاهای فعال و یا تسهیل کننده واکنش ORR بوده و منجر به انتقال الکترون بهتر شده‌اند. طیف‌های FTIR این مواد به خوبی اثبات می‌کند که عواملی که در ادامه در آنالیز EDS این مواد مشاهده می‌شوند بطور عنصری در ساختار کربن وارد شده‌اند و به صورت گروه‌های اکسیدی و غیراکسیدی مجزا در ساختار قرار ندارند.



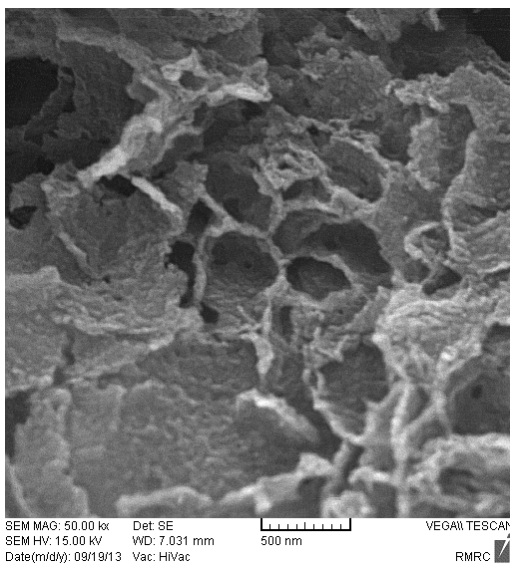
شکل ۶: طیف مادون قرمز (FTIR) نمونه‌های عملیات حرارتی شده و اسیدشویی شده.

۳-۳- آنالیز SEM

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ZLN7 عملیات حرارتی شده در دمای 700°C ، پس از اسیدشویی در شکل ۷ نشان داده شده است. شکل ۷ الف در بزرگنمایی $10000\times$ ، لایه‌ای بودن کربن تهیه شده را نشان می‌دهد و شکل ۷ ب در بزرگنمایی $50000\times$ ، کربن با ساختار متخلخل و حاوی مقدار زیادی حفرات نانوسایز و میکروسایز را نشان می‌دهد و صفحات با سطح زبر و کوچکتر از 100 nm بطور کامل مشهود است.



(الف)

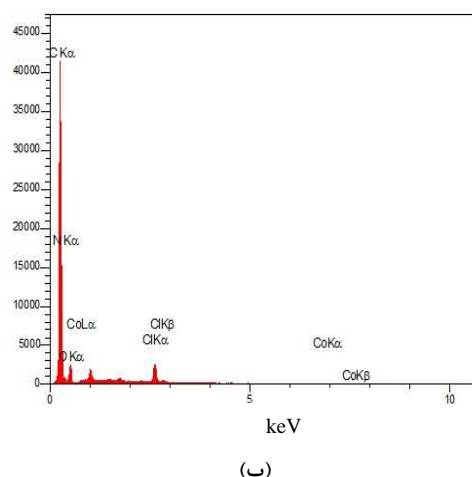
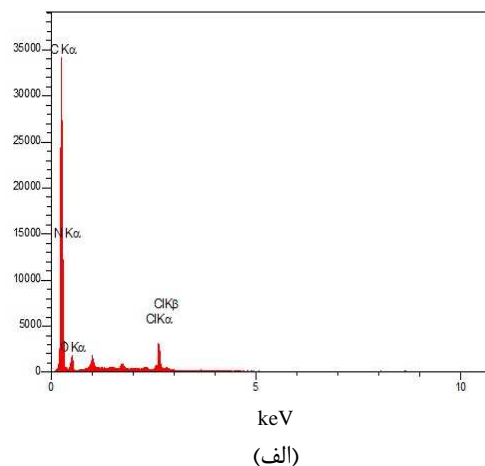


(ب)

شکل ۷: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه ZLN7 (الف) در بزرگنمایی $10000\times$ و (ب) $50000\times$.

۳-۴- آنالیز EDS

شکل ۸ نشان دهنده آنالیز عنصری نمونه‌های الف) ZLN7 و ب) ZLNC7 می‌باشد و جدول ۲ نیز مربوط به درصد وزنی حاصل از آنالیز EDS این نمونه‌ها می‌باشد.



شکل ۸: آنالیز عنصری نمونه الف) ZLN7 و ب) ZLNC7

عنصر اکسیژن مشاهده می‌شود که احتمالاً ناشی از واکنش نمونه با هوا و یا عدم خلوص گاز نیتروژن در حین عملیات حرارتی بوده است. در نمونه ZLNC7 حدود ۳۰٪ نیز عنصر کبالت که به عنوان دوپنت در این نمونه استفاده شده در نمونه کربنی ظاهر شده است که از مشارکت عنصر کبالت در لایه هیدروکسیدی اولیه به کربن وارد شده است. در هر دو نمونه حدود ۱٪ نیز عنصر کلر مشاهده می‌شود که مربوط به اسید کلریدریک استفاده شده در حین مرحله اسیدشویی می‌باشد.

جدول ۲: درصد عناصر نمونه‌های ZLN7 و ZLNC7 حاصل از آنالیز EDX

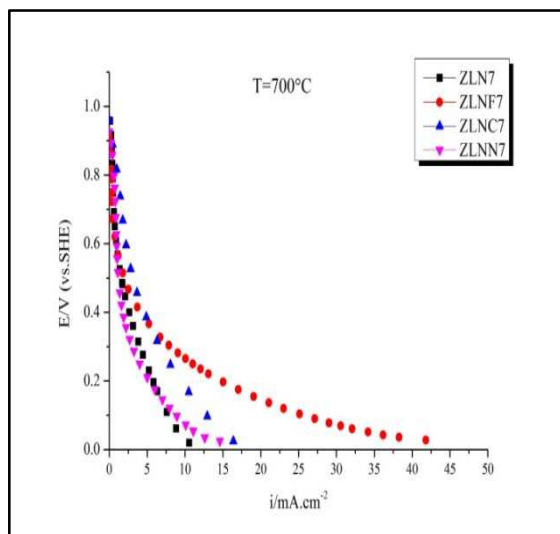
نام عنصر	نام نمونه	ZLN7 (%)	ZLNC7 (%)
C		۷۱/۷۰	۷۰/۱۶
O		۱۱/۶۶	۱۱/۱۰
N		۱۵/۰۶	۱۵/۶۶
Co		۰	۰/۳۰
Cl		۱/۱۴	۱/۴۷
سایر عناصر		۰/۴۴	۱/۳۱

۳-۵- آنالیز LSV

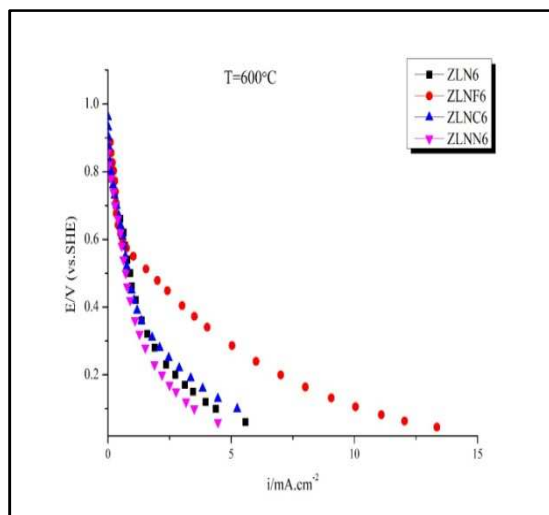
برای بررسی رفتار سینتیکی الکترودهای تهیه شده در واکنش ORR از آنالیز ولتامتری روبشی خطی (Linear Sweep Voltammetry: LSV) استفاده شد. شکل‌های ۹ و ۱۰ به ترتیب منحنی LSV الکترودهای ساخته شده با کربن تهیه شده از عملیات حرارتی نانوهیبرید بنزوئات روی دوپ نشده و دوپ شده با عناصر واسطه در دو دمای ۶۰۰ °C و ۷۰۰ °C را نشان می‌دهد. پتانسیل جریان باز تئوری (OCV) احیای استاندارد پتانسیل اکسیژن پلاتین نسبت به یک الکترودهیدروژن استاندارد در ۲۹۸ K و فشار اکسیژن ۱ اتمسفر $E = \frac{2.303 RT}{\alpha n F} = 1.229 V$ می‌باشد. مشخصه اساسی رفتار الکتروده، دانسیته جریان تبادلی است، که می‌توان آن را به عنوان سرعت واکنش اکسایش و کاهش در نظر گرفت. دانسیته جریان تبادلی (i_0) و شیب تافل با استفاده از

همانطور که مشاهده می‌شود بیشترین درصد مربوط به عنصر کربن می‌باشد و میزان کربن در این نمونه‌ها به ترتیب ۷۱/۷۰ و ۷۰/۱۶٪ می‌باشد. علاوه بر کربن، عنصر نیتروژن نیز با درصد وزنی حدود ۱۵٪ در هر دو نمونه حضور داشته که این نیتروژن ناشی از گروه‌های نیترات آنیون آلی نیتروبنزوئیک اسید و همچنین ناشی از اتمسفر نیتروژن موجود در حین عملیات حرارتی می‌باشد و همانطور که انتظار می‌رفت کربن تهیه شده حاوی نیتروژن بوده که برای تسهیل واکنش ORR و افزایش پایداری در الکتروده کاتد پیل سوختی پلیمری نیاز بود. مقداری نیز

تبادلی به نسبت بالایی دارند که موجب تسهیل حرکت الکترون‌ها و واکنش ORR شده است. برای نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای 700°C دانسیته جریان تبدلی بالاتر و شیب تافلی پایین‌تر و در نتیجه عملکرد الکتروشیمیایی بهتر نسبت به نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای 600°C مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده این می‌باشد که در دماهای بالاتر کارایی بهتری در پیل‌های سوختی پلیمری دارد.



شکل ۹: منحنی ولتامتری روبشی خطی الکترودهای ZLN6 عملیات حرارتی شده در دمای 600°C با بارگذاری 3 mg/cm^2 و سرعت روبش 5 mV/s .



شکل ۱۰: منحنی ولتامتری روبشی خطی الکترودهای ZLN6 عملیات حرارتی شده در دمای 700°C با بارگذاری 3 mg/cm^2 و سرعت روبش 5 mV/s .

معادله تافل محاسبه شده و نتایج آن در جدول ۳ آورده شده است. برای بررسی معادله تافل (رابطه ۳) نمودار E (پتانسیل الکتروود) برحسب $\log i$ رسم می‌شود.

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

در رابطه فوق η پتانسیل مازاد، T دمای مطلق، R ثابت گازها و α ضریب انتقال یا فاکتور تقارن می‌باشد. همینطور i_0 دانسیته جریان و دانسیته جریان تبدلی است [۲۶]. همانطور که از شکل‌های ۹ و ۱۰ و جدول ۳ مشخص است در مقیاس الکتروود هیدروژن استاندارد (SHE) مقدار OCV برای تمامی نمونه‌ها حدود $850-990\text{ mV}$ می‌باشد. تفاوت در OCV نمونه‌ها ممکن است به علت تفاوت در فعال‌سازی سطح مربوط به اندازه و توزیع نانوذرات باشد. OCV برای نمونه ZLNN7 بالاترین مقدار است که در واقع بیشترین فعالیت کاتالیزوری را در بین نمونه‌ها داشته است. مقدار شیب تافلی نیز برای اکثر نمونه‌ها در محدوده $70-100\text{ mV/dec}$ می‌باشد که عددی نزدیک به شیب تافلی پلاتین (بین $60-120\text{ mV/dec}$) می‌باشد [۹]. مقادیر کوچک شیب تافلی به سینتیک بسیار سریع انتقال الکترون‌ها بر روی سطوح کاتالیست نسبت داده می‌شود. دانسیته جریان تبدلی اکثر نمونه‌ها نیز مضربی از 10^{-5} یا 10^{-6} و یا 10^{-7} A/cm^2 می‌باشد که عددی نزدیک به محدوده دانسیته جریان تبدلی پلاتین (مضربی از 10^{-5} یا 10^{-6} A/cm^2) می‌باشد [۲۶].

بیشترین دانسیته جریان تبدلی مربوط به نمونه ZLNN7 بوده و در واقع بیشترین فعالیت کاتالیزوری را در میان نمونه‌ها داشته است. در همه الکترودها به علت تخلخل و سطح ویژه بالای کربن استفاده شده و همچنین نیتروژن موجود در ساختار کربن و بهبود فعالیت الکتروکاتالیستی، انتقال بار بهتر و واکنش ORR سریع‌تر انجام می‌شود. ولی همانطور که از شکل‌ها و نتایج مشخص است نمونه‌های دوپ شده با فلزات آهن و کبالت و نیکل عملکرد الکتروشیمیایی بهتری نسبت به نمونه‌های بدون دوپنت به دلیل خاصیت کاتالیستی فلزات انتقالی داشته و در نتیجه شیب تافلی کم و دانسیته جریان

جدول ۳: دانسیته جریان، شیب تافل، پتانسیل مدار باز در الکترودها با بارگذاری ۳ mg/cm^2 .

الکتروده	OCV (mV)	دانسیته جریان تبدالی I_0 (A/cm^2)	شیب تافل (b) (mV/dec)
ZLN6	857	1.23×10^{-6}	89
ZLNN6	869	3.6×10^{-10}	72
ZLNF6	915	9.75×10^{-7}	94
ZLNC6	961	9.19×10^{-7}	82
ZLN7	958	5.10×10^{-6}	74
ZLNN7	982	4.023×10^{-5}	86
ZLNF7	912	5.70×10^{-6}	71
ZLNC7	960	2.96×10^{-6}	86

مربوط می‌شود، می‌باشد. OCV برای نمونه ZLNN7 بالاترین مقدار است که در واقع بیشترین فعالیت کاتالیزوری را در بین نمونه‌ها داشته است. مقدار شیب تافلی نیز برای اکثر نمونه‌ها در محدوده $۷۰-۱۰۰ \text{ mV/dec}$ می‌باشد که عددی نزدیک به شیب تافلی پلاتین (بین $۶۰-۱۲۰ \text{ mV/dec}$) می‌باشد. دانسیته جریان تبدالی تمامی نمونه‌ها نیز مضربی از $۱۰^{-۵}$ یا $۱۰^{-۶}$ و یا $۱۰^{-۷} \text{ A/cm}^2$ می‌باشد که عددی نزدیک به محدوده دانسیته جریان تبدالی پلاتین (مضربی از $۱۰^{-۵}$ یا $۱۰^{-۶} \text{ A/cm}^2$) می‌باشد. نمونه ZLNN7 کمترین شیب تافلی و بیشترین دانسیته جریان تبدالی را داشته و در واقع بیشترین فعالیت کاتالیزوری را در میان نمونه‌ها داشته است.

- در همه الکترودها به علت وجود کربن متخلخل و همچنین نیتروژن موجود در ساختار کربن، انتقال بار بهتر و واکنش ORR سریع‌تر انجام می‌شود ولی نمونه‌های دوپ شده با فلزات آهن و کبالت و نیکل به دلیل خاصیت کاتالیستی فلزات انتقالی عملکرد بهتری نسبت به نمونه‌های بدون دوپنت از خود نشان می‌دهند. کربن تهیه شده در دماهای بالاتر نیز کارایی بهتری در پیل‌های سوختی پلیمری دارد.

- راحتی ساخت، ارزان بودن و غیرسمی بودن مواد اولیه، امکان بارگذاری مقدار زیاد ماده‌ی 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.

مراجع

- [1] M.Y. Ghotbi, " α -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, 2012, 141.
- [2] P.S. Braterman, Z.P. Xu, F. Yarberry, "In Handbook of Layered Materials", Editor, S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta, Marcel Dekker, New York, 2004.
- [3] G.G.C. Arizaga, K.G. Satyanarayana, F. Wypych, *Solid State Ionics*, **178**, 2007, 1143.
- [4] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catal*, **11**, 1991, 173.
- [5] M.Z.b. Hussein, M.Y. Ghotbi, A.H. Yahaya, M.Z. Abd-Rahman, *Solid State Sci.*, **11**, 2009, 368.
- [6] G. Wua, Z. Chena, K. Artyushkovab, F.H. Garzona, P. Zelenaya, *The Electrochemical Society*, **16**, 2008, 159.
- [7] M.Y. Ghotbi, M.Z. Hussein, A.H. Yahaya, *Solid State Sci.*, **11**, 2009, 2125.
- [8] A. Yasutake, S. Aisawa, S. Takahashi, H. Hirahara, E. Narita, *Phys. Chem. Solids*, **69**, 2008, 1542.
- [9] S.P. Newman, W. Jones, *Solid State chem.*, **148**, 1999, 26.

۴- نتیجه‌گیری

- طبق نتایج XRD پودر مورد نظر سنتز شده و ماده کربنی متخلخل تهیه شده است.

- طبق نتایج EDS، علاوه بر حضور مقدار بالای کربن، مقدار کمی عنصر نیتروژن نیز در نمونه‌ها حضور داشته و در واقع کربن تهیه شده حاوی نیتروژن بوده که برای تسهیل واکنش احیای اکسیژن (ORR) و افزایش پایداری در الکتروده کاند پیل سوختی پلیمری نیاز بود.

- از کربن تهیه شده به دلیل تخلخل بالا و یکنواخت، همزمان هم به عنوان کاتالیست و هم لایه نفوذ در الکترودهای کاند 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. علاوه بر این کار جدیدی انجام داده و در مقابل نیتروژن که ایجاد الکترون اضافی در سیستم می‌کند با افزودن عنصر Al به عنوان دوپنت ایجاد حفره اضافی کرده تا موجب رسانایی بهتر سیستم شده و واکنش ORR تسهیل یابد.

- در مقیاس الکتروده هیدروژن استاندارد (SHE) مقدار OCV برای همه الکترودها در محدوده $۰/۸۵$ تا ۱ V می‌باشد. تفاوت در OCV نمونه‌ها ممکن است به علت تفاوت در فعال‌سازی سطح که به اندازه و توزیع نانوذرات

- [۲۰] علی عسجدی، بابک رئیس، امیر مقصودی پور، احسان مرزبان‌راد، "سنتر و بررسی ویژگی‌های نانوبلورک $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ به روش هم‌رسوبی"، مجله نانومواد، شماره ۴، ۱۳۸۸، ۲۲۸-۲۳۱.
- [۲۱] سیدرضا جعفرپور رضائی، محمود پاکشیر، "ارزیابی ساختار، خواص مکانیکی و خوردگی نانو کامپوزیت زمینه آلومینیومی تقویت شده با نانو ذرات سرامیکی SiC"، نشریه نانومواد، دوره ۵، شماره ۱۵، ۱۳۹۲، ۱۹۵-۱۸۷.
- [22] M.Z.B. Hussein, M.Y. Ghotbi, A.H. Yahaya, M.Z.A. Rahman, *Mater. Chem. Phys.*, **113**, 2009, 491.
- [23] G. Wua, K.L. More, C.M. Jahnston, P. Zelenaya, *Science*, **332**, 2011, 443.
- [24] A.C.T. Cursino, F. Wypych, *Colloid Interface Sci.*, **347**, 2010, 49.
- [25] W. Stahlin, H.R. Oswald, *Acta Crystallogr B*, **26**, 1970, 860.
- [26] 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
- [10] W. Ding, Z. Wei, S. Chen, X. Qi, T. Yang, J. Hu, L. Li, *Angewandte Chemie*, **125**, 2013, 11971.
- [11] U.S. Ozkan, K. Mamtani, D. Singh, J. Tian, J.T. Miller, *The Electrochemical Society*, **26**, 2014, 1533.
- [12] Y. Holade, N.E. Sahin, K. Servat, T.W. Napporn, K.B. Kokoh, *Catalysts*, **5**, 2015, 310.
- [۱۳] هاجر مکرمی قرطاول، "رسوب‌دهی الکتروشیمیایی نانوذرات پلاتین بروی نانولوله‌های کربنی"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ۱۳۸۹.
- [14] E. Negroa, R. Latsuzbaiaa, M. Diecib, I. Boshuizena, *Applied Catalysis B: Environmental*, **166**, 2015, 155.
- [15] J.Y. Cheon, D.J. You, C. Pak, S.H. Hur, J. Kim, S.H. Joo, *J. Mater. Chem. A*, **46**, 2013, 2034.
- [16] R.D. Braun, *Chem. Educ.*, **65**, 1988, 336.
- [17] G. Wu, C. Dai, *Materials Chemistry*, **20**, 2010, 3059.
- [18] G. Wu, P. Zelenay, *The Electrochemical Society*, **21**, 2014, 951.
- [19] H. Shi, Y. Shen, F. He, Y. Li, A. Liu, Y. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 2014, 15704.