

ایجاد نانوساختارهای نیکل - فسفید به روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی و بررسی خواص الکتروکاتالیستی آن جهت واکنش OER

امیرحسین سلطانی^۱، محمود حاجی صفری^{۲*}

۱ کارشناسی ارشد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی یزد، یزد، ایران
 ۲ استادیار، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی یزد، یزد، ایران

* نویسنده مسئول: hajisafari1001@iauyazd.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۱/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۴/۲۰

چکیده

تولید الکتروکاتالیست‌های مقرون به صرفه که با استفاده از آن‌ها بتوان هیدروژن با هزینه کمتر و خلوص بالاتر تولید کرد، از اهمیت بسزایی برخوردار است. در این مطالعه، الکتروکاتالیست‌های نانوساختار Ni-P با استفاده از روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی ولتامتری سیکلی بر روی مس ایجاد شد و فعالیت الکتروکاتالیستی آن برای واکنش‌های تصاعد اکسیژن بررسی شد. از میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی نشر میدانی جهت بررسی‌های ریزساختاری استفاده شد و از آزمون‌های الکتروشیمیایی به منظور بررسی رفتار الکتروکاتالیستی استفاده شد. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که تعداد سیکل‌های پوشش‌دهی بر ریزساختار و مورفولوژی پوشش تاثیرگذار می‌باشد و با افزایش تعداد سیکل‌های پوشش‌دهی از ۱۵ تا ۲۵ و سپس تا ۴۰ سیکل سطح نانوساختار تقریباً از بین می‌رود و یک سطح صاف ایجاد می‌شود. نتایج بررسی فعالیت الکتروکاتالیستی نشان داد که با افزایش تعداد سیکل‌های پوشش‌دهی ابتدا رفتار الکتروکاتالیستی بهبود می‌یابد و سپس با افزایش بیشتر در تعداد سیکل‌ها فعالیت کاهش می‌یابد و بهترین فعالیت الکتروکاتالیستی مربوط به نمونه ایجاد شده در تعداد سیکل ۲۵ می‌باشد که در آن برای ایجاد چگالی جریان ۱۰ به مقدار ۲۳۰ میلی‌ولت اورپتانسیل نیاز است که دلیل آن افزایش مساحت فعال سطحی، بدون چسب بودن روش ایجاد، کاهش مقاومت حباب، بهبود فعالیت ذاتی الکتروکاتالیستی و بهبود مساحت فعال سطحی بیان شد. همچنین بررسی‌های OER نشان داد که الکتروکاتالیست ایجاد شده در مقایسه با سایر الکتروکاتالیست‌های گزارش شده در مراجع رفتار عالی از خود نشان می‌دهد.

کلیدواژه: واکنش تصاعد اکسیژن، انرژی‌های نو، فعالیت الکتروکاتالیستی

Formation of Ni-P Nanostructures by Electrochemical Deposition Method and Evaluation of Electrocatalytic Activity for OER Reaction

A. Soltani¹, M. Hajisafari^{1*}

¹ MSc, Faculty of Engineering, Yazd Islamic Azad University, Yazd, Iran

² Assistant Professor, Faculty of Engineering, Yazd Islamic Azad University, Yazd, Iran

* Corresponding Author: hajisafari1001@iauyazd.ac.ir

Submission: 2022, 04, 04 Acceptance: 2022, 07, 11

Abstract

It is important to produce cost-effective electrocatalysts that can produce hydrogen at a lower cost and higher purity. In this study, nanostructure Ni-P electrocatalysts were generated by cyclic voltammetry electrochemical deposition method on copper sheet and its electrocatalytic activity was investigated for oxygen evolution reactions. FESEM were used for microstructural investigations and electrochemical tests were used to study the electrocatalytic behavior. The results of this study showed that the number of coating cycles is effective on microstructural and coating morphology and with increasing the number of coating cycles from 15 to 25 and then up to 40 nanostructured surface cycles are almost eliminated and flat surface is created. The results of electrocatalytic activity analysis showed that by increasing the number of coating cycles the electrocatalytic behavior is improved first and then by further increase in the number of cycles the activity decreases and the best electrocatalytic activity of the sample created in the number of cycles. 25, which requires an overpotential of 230 mV to produce a current density of 10 mA.cm⁻² due to improved surface active area and improvement of intrinsic electrocatalytic activity. OER reactions also showed that the electrode produced showed excellent behavior compared to other electrodes reported in references.

Keywords: Oxygen evolution reaction, Renewable energy, Electrocatalytic activity

۱ - مقدمه

پیش‌بینی‌های اخیر نشان داده است که جمعیت جهان از ۷/۲ میلیارد نفر در سال ۲۰۱۵ تا مقدار ۹/۶ و ۱۲/۳ میلیارد نفر در سال ۲۱۰۰ افزایش می‌یابد. بنابراین فراهم کردن انرژی برای این مقدار جمعیت یکی از اصلی‌ترین چالش‌های پیش رو می‌باشد. با مصرف سریع سوخت‌های فسیلی پیدایش منابع انرژی پایدار و تجدیدپذیر از نگرانی‌های جهانی می‌باشد. از بین سوخت‌های تجدیدپذیر، هیدروژن به عنوان یک سوخت شیمیایی پاک و پایدار، به عنوان یک جایگزین امید بخش برای سوخت‌های فسیلی در آینده شناخته شده است. با مقایسه راه‌های تولید هیدروژن، روش الکترولیز آب یکی از راه‌های پایدار برای تولید هیدروژن است که در آن هیدروژن تولید شده خلوص بسیار زیادی دارد و همچنین از آب به عنوان یک منبع پایدار برای تولید هیدروژن استفاده می‌شود و همچنین در این روش کمترین میزان آلودگی به محیط زیست وارد می‌شود. هیدروژن را می‌توان با روش‌های مختلفی ایجاد کرد که در بین آن‌ها الکترولیز الکتروشیمیایی آب از محبوبیت ویژه‌ای برخوردار است. یکی از مهم‌ترین چالش‌های پیش رو جهت استفاده از الکترولیز آب برای تولید هیدروژن کاهش مقدار انرژی الکتریسته جهت تولید هیدروژن می‌باشد. جهت واکنش تجزیه آب و تولید هیدروژن در الکترولیز آب باید بر موانع متعددی غلبه کرد. دو تا از مهم‌ترین این موانع، مقاومت پلاریزاسیون (مقاومتی که مانع جریان یافتن و حرکت الکترون‌ها یا یون‌ها می‌شود) و مقاومت ایجاد شده ناشی از ایجاد حباب بر روی سطح می‌باشد. به صورت کلی می‌توان با انتخاب کاتدهایی با فعالیت الکتروکاتالیستی بالا، انرژی مورد نیاز جهت تولید هیدروژن را کاهش داد [۱].

در بین همه کاتدها پلاتین کم‌ترین انرژی فعالسازی جهت تولید هیدروژن را دارد ولی متأسفانه به دلیل منابع محدود و قیمت بالای این فلز استفاده از آن با محدودیت مواجه است [۲ و ۳]. پس تولید یک کاتد با قیمت پایین و فعالیت

الکتروکاتالیستی بالا می‌تواند موجب افزایش بازده تولید هیدروژن در الکترولیزکننده آب باشد. به صورت کلی استراتژی‌های افزایش فعالیت الکتروکاتالیستی شامل: افزایش مساحت فعال سطحی، افزایش فعالیت الکتروکاتالیستی ذاتی زیاد و همچنین افزایش پایداری الکتروکاتالیستی می‌باشد [۴]. در این میان نیکل و آلیاژهای آن [۵-۷] به خاطر فعالیت الکتروکاتالیستی بالا جهت تولید هیدروژن شناخته شده‌اند. همچنین جهت افزایش بیشتر فعالیت الکتروکاتالیستی تلاش‌هایی نیز صورت پذیرفته است که شامل ایجاد نانو وایرها [۸ و ۹] و ایجاد نانو صفحات [۱۰] بوده است.

در بین فسفیدهای فلزات انتقالی، اخیراً فسفیدهای نیکل (Ni₃P) به عنوان کاندید عالی برای واکنش احیا هیدروژن توجه زیادی را به خود جلب نموده است [۱۱]. اخیراً سولفیدها، فسفیدها و هیدروکسیدهای فلزات انتقالی مانند نانوسیم‌ها، نانورادها، نانورق‌ها و نانوذرات به عنوان واکنش تصاعد اکسیژن (OER) و واکنش تصاعد هیدروژن (HER^۲) به کار گرفته شده‌اند [۱۶-۱۲].

در بعضی از منابع کاتالیست‌های گزارش شده به عنوان الکتروکاتالیست دو کاره به کار رفته‌اند که در آن‌ها اورپتانسیل واکنش الکترولیز کلی آب کاهش یافته است. به عنوان مثال Sivanantham و همکارانش [۱۲] نشان دادند که NiCo₂S₄ برای ایجاد جریان ۱۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع در سیستم دو الکترودی به ۱/۶۳ ولت نیاز دارد و همچنین Tang و همکارانش [۱۷] نشان دادند که در سیستم دو الکترودی Ni-P Alloy Nanoparticle برای ایجاد جریان ۱۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع به ۱/۶۷ ولت احتیاج است. همچنین مقادیر ولتاژهای ۱/۷ ولت و ۱/۶۳ ولت برای ایجاد جریان ۱۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع در واکنش تجزیه آب به ترتیب بر روی فیلم‌های Ni₅P₄ و Ni₂P گزارش شده است [۱۸، ۱۹]. با وجود پیشرفت‌ها و تلاش‌های بسیار زیاد در زمینه پیدایش الکتروکاتالیست‌های

^۲Hydrogen evolution reaction^۲Oxygen evolution reaction

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Philips XL30 با ولتاژ شتاب ۹ KV استفاده شد. با توجه به مقیاس نانومتری پوشش های ایجاد شده و نیاز به دسترسی به بزرگنمایی های بسیار بالا، در بررسی ریزساختاری پوشش ها از تصاویر به دست آمده به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل TESCAN MIRA3-XMU با ولتاژ ۱۵KV استفاده شد. در این تحقیق تصویربرداری از روش حالت الکترون ثانویه استفاده شد تا بهترین اطلاعات از سطح پوشش ها به دست آید و تصاویر واضح تری حاصل شود. همچنین به دلیل بالا رفتن میزان نویز در بزرگنمایی های بالا، نمونه ها پیش از تصویربرداری با طلا پوشش داده شد تا الکترون های تجمع یافته بر روی سطح نمونه پوشش داده شده تخلیه شود. برای مطالعه ترکیب شیمیایی پوشش ها، از طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مدل TESCAN MIRA3-XMU مجهز به تحلیل گر طیف سنجی پراش انرژی پرتو X استفاده شد.

بررسی های الکتروشیمیایی توسط دستگاه پتانسیو استات Auto lab انجام شده است. در مواردی که نیاز به تغییر مرجع برای اعلام پتانسیل الکترودها بود، طبق محاسبات زیر پتانسیل های مورد بررسی در این پژوهش بر حسب الکترو د بر گشت پذیر هیدروژن (RHE) محاسبه و اعلام شد. در محاسبات انجام شده، مقدار مقاومت محلول جبران ناپذیر در نظر گرفته شد و تمامی نمودارها و داده های اعلام شده، به صورت پتانسیل اصلاح شده ($E_{corrected}$) گزارش شده است:

$$E_{RHE} = 0.242 + 0.059 \text{ pH} + E_{SCE} \quad (1)$$

$$E_{RHE} = 0.242 + (0.059) \times (14) + E_{SCE} \quad (2)$$

$$E_{corrected} = E_{RHE} - iR_{drop} \quad (3)$$

دو کاره، عملکرد بسیاری از آن ها هنوز پایین تر از noble metal-based catalysts می باشد [۲۰]. بنابراین چالش های بسیار زیادی در مورد پیدایش کاتالیست های نجیب با فعالیت الکتروکاتالیستی بسیار بالا و پایداری بسیار بالا باقی می ماند. با توجه به مطالب بیان شده، هدف از انجام این مطالعه ایجاد نانوساختارهای پایه فسفیدی جهت واکنش OER می باشد.

۲- مواد و روش تحقیق

در پژوهش حاضر، تولید نانو ساختارهای آلیاژی Ni-P به روش رسوب دهی الکتروشیمیایی با استفاده از روش ولتامتری چرخه ای و در حمام پایه آبی متشکل از نمک نیکل بر روی سطح مس صورت گرفت. زیر لایه در پژوهش حاضر ورق مس با خلوص تجاری (۹۹/۵٪) انتخاب شد. ورق فلزی به صورت نمونه های ۱×۵ سانتی متری برش داده و سپس با استفاده از اتانول در حمام اولتراسونیک به مدت ۶ دقیقه چربی گیری شد. در مرحله ی بعد نمونه ها ابتدا با آب دی یونیزه شسته شد و پیش از فرآیند پوشش دهی با استفاده از محلول اسید هیدروکلریک ۲۰ درصد اسید شویی شد. در نهایت پیش از بسته شدن در سل، نمونه با میزان کافی آب شسته شده که از ورود عوامل اسیدی به حمام الکترولیت جلوگیری شود. حمام پوشش دهی برای ایجاد پوشش Ni-P شامل سولفید نیکل ۶ آبه ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) به مقدار M05/0، سدیم هیپوفسفات تک آبه ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) به مقدار M5/0 و تری سدیم سیترات به مقدار M 1/0 بود. ولتاژ رسوب دهی CV بین ۰/۳ تا ۰/۳۷-، نسب به الکترو د کالومل اشباع بود و همچنین نرخ روبش برای ایجاد پوشش ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ بود. متغیر مورد استفاده در این پوشش ها، تعداد سیکل پوشش دهی بود که پوشش هایی با تعداد سیکل ۱۵، ۲۵ و ۴۰ سیکل ایجاد شدند. پس از توزین نمک ها جهت به حجم رساندن محلول، از آب دی یونیزه استفاده شد. لازم به ذکر است که تمامی مواد مورد استفاده در این پژوهش، با خلوص آزمایشگاهی بود و بدون هیچ گونه خالص سازی ثانویه مورد استفاده قرار گرفت. در این پژوهش، برای بررسی مورفولوژی پوشش های ایجاد شده بر روی سطح فوم، از

در روش پوشش‌دهی به روش ولتامتری سیکلی، ولتاژ سطح نمونه به صورت دوره‌های تغییر می‌کند و به صورت مثبت و منفی می‌شود بنابراین متغیرهای تاثیرگذار بر مورفولوژی و ریزساختار پوشش و در نتیجه بر ویژگی‌های الکتروکاتالیستی پوشش می‌تواند نرخ روبش اعمالی و تعداد سیکل‌های پوشش‌دهی باشد. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی می‌توان دید که تعداد سیکل‌های پوشش‌دهی بر ریزساختار و مورفولوژی پوشش تاثیرگذار است. با افزایش تعداد سیکل‌های پوشش‌دهی، دیده می‌شود.

که تداخل پوشش کاهش می‌یابد و در نتیجه سطح موثر پوشش نیز کاهش می‌یابد. کاهش تداخل و در نتیجه سطح موثر پوشش در اثر افزایش تعداد سیکل‌های پوشش‌دهی را می‌توان ناشی از این واقعیت دانست که با افزایش تعداد سیکل‌های پوشش‌دهی مقدار نشست پوشش افزایش می‌یابد و در نتیجه این امر ضخامت پوشش نیز افزایش می‌یابد و سطح از نانوساختار بودن خارج می‌گردد. در تعداد سیکل‌های کم پوشش‌دهی دیده می‌شود که سطح به صورت نانوساختار می‌باشد. این نانوساختار بودن سطح ناشی از نوع روش رسوب‌دهی است که در آن پتانسیل سطح به صورت منفی و مثبت تغییر می‌یابد. این تغییرات منجر به نشست و جدا شدن پوشش از سطح می‌گردد که این امر منجر به نانوساختار شدن سطح می‌گردد.

همچنین یکی دیگر از مهمترین متغیرهای تاثیرگذار و حاکم بر پوشش‌دهی با استفاده از روش رسوب‌دهی ولتامتری سیکلی، نرخ روبش اعمالی می‌باشد. با توجه به شکل ۲ نیز ملاحظه می‌گردد که نرخ روبش بر مورفولوژی تاثیرگذار می‌باشد. در این قسمت، تعداد سیکل‌های پوشش‌دهی برابر با ۲۵ سیکل در نظر گرفته شد و نرخ‌های روبش مورد استفاده

که در این روابط E_{RHE} پتانسیل برحسب الکتروکاتالیست پذیر هیدروژن، E_{SCE} پتانسیل خوانده شده برحسب الکتروکاتالیست مرجع کالومل، iR_{drop} افت پتانسیل ناشی از مقاومت جبران‌ناپذیر محلول و $E_{corrected}$ پتانسیل نهایی اصلاح‌شده برحسب RHE است. جهت بررسی فعالیت الکتروشیمیایی الکترودهای تولیدشده، از آزمون ولتامتری روبش خطی (LSV) با نرخ روبش پتانسیل 5 mV/s به کمک یک سل الکتروشیمیایی سه الکترودی به حجم 250 mL میلی‌لیتر حاوی محلول یک مولار KOH ($\text{pH}=14$) استفاده شد. در این سامانه سه الکترودی، الکتروکاتالیست تولید شده به عنوان الکتروکاتالیست کار، الکتروکاتالیست استاندارد کالومل (SCE) به عنوان الکتروکاتالیست مرجع و الکتروکاتالیست به عنوان الکتروکاتالیست کمکی به کار گرفته شد. آزمون در دمای محیط و بدون هیچ‌گونه تلاطم و به هم خوردن محلول صورت گرفت.

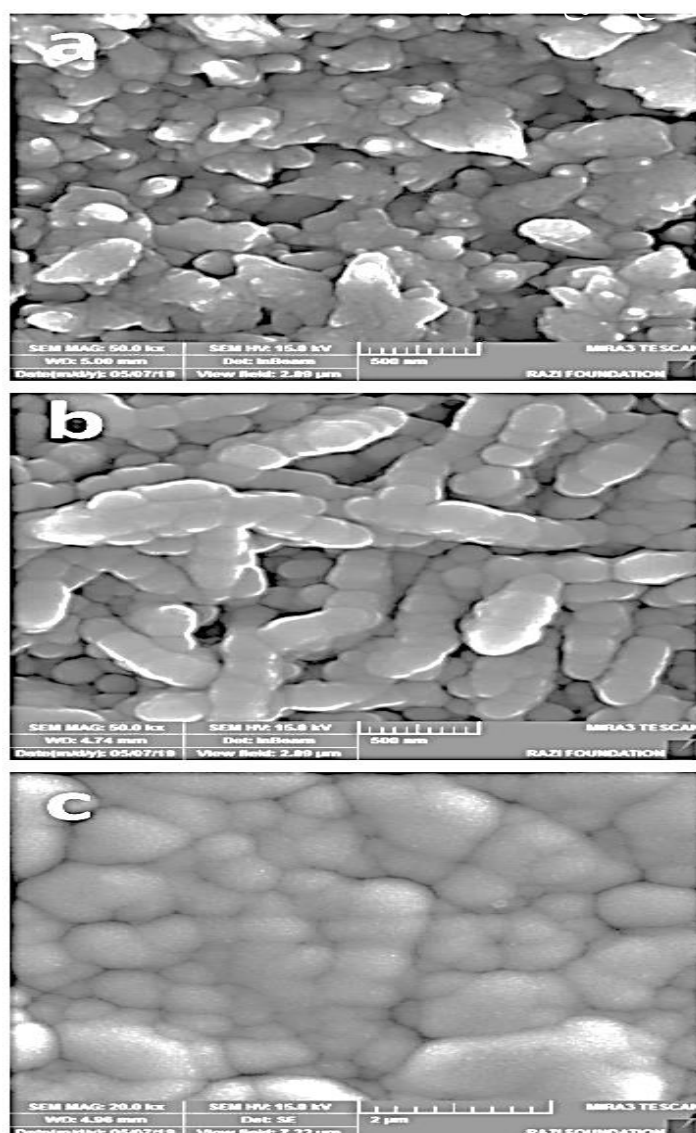
به منظور بررسی پایداری الکتروکاتالیستی پوشش‌ها از آزمون ولتامتری چرخه‌ای (CV) در محلول ۱ مولار KOH و به کمک یک سامانه سه الکترودی استفاده شد. سطح نمونه‌ها با سرعت 100 mV/s از پتانسیل $-1/1$ تا $-1/4$ ولت برحسب SCE به مدت 500 چرخه بدون وقفه روبش شد. در این آزمون قبل و بعد از 500 چرخه روبش، آزمون LSV انجام و نتایج به دست آمده مورد بررسی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

ریزساختار و مورفولوژی پوشش‌های ایجاد شده در این پژوهش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی بررسی شد. تصاویر FESEM مربوط به پوشش‌های Ni-P ایجاد شده در شرایط نرخ‌های روبش و تعداد سیکل‌های متفاوت به ترتیب در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است.

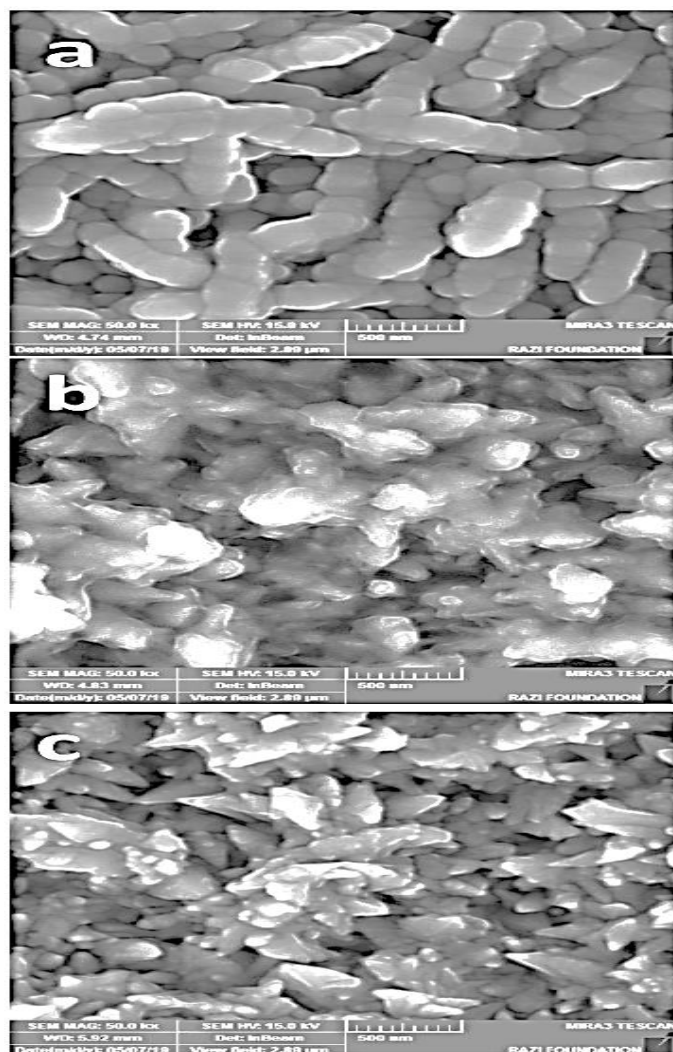
می‌یابد. دلیل نانوساختار شدن سطح در نرخ‌های روبش بالا را می‌توان ناشی از سریع عوض شدن پلاریته سطح الکتروود دانست. با افزایش نرخ روبش پتانسیل سطح الکتروود به سرعت عوض می‌شود. این تغییر سریع پتانسیل سطح منجر به رسوب و جدا شدن سریع پوشش از سطح می‌گردد و در نتیجه منجر به نانوساختار شدن سطح می‌گردد.

برابر با ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی ولت بر ثانیه انتخاب شد. با توجه به تصاویر میکروسکوپی دیده می‌شود که با افزایش نرخ‌های روبش اعمالی در تعداد سیکل‌های ثابت، سطح به صورت نانوساختار ایجاد می‌شود و با افزایش بیشتر تا نرخ روبش ۳۰ میلی ولت بر ثانیه، سطح الکتروود کاملاً به صورت نانوساختار ایجاد می‌گردد و در نتیجه مساحت فعال سطحی بیشتر افزایش

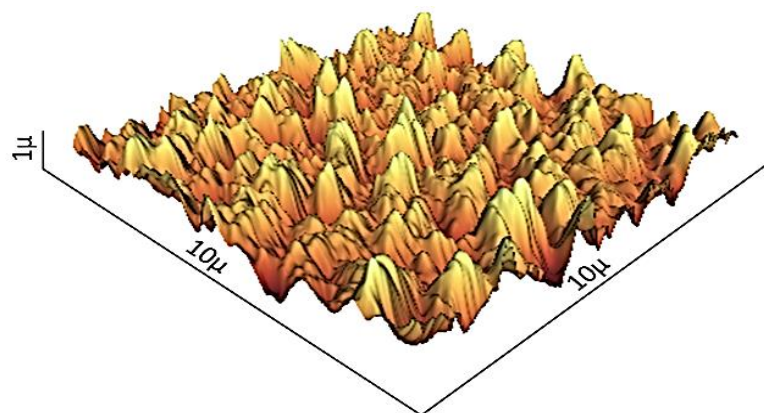


شکل (۱) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی از سطح پوشش‌های ایجاد شده در تعداد سیکل‌های مختلف:

(a) ۱۵، (b) ۲۵ و (c) ۴۰ سیکل.



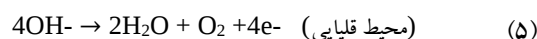
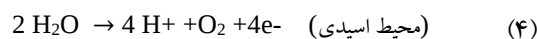
شکل ۲) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح نمونه های ایجاد شده در نرخ های روبش متفاوت: (a) ۱۰، (b) ۲۰ و (c) ۳۰ میلی ولت بر ثانیه.



شکل ۳) تصویر AFM مربوط به پوشش ایجاد شده در تعداد سیکل ۲۵ و نرخ روبش ۳۰

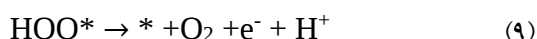
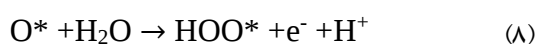
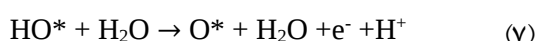
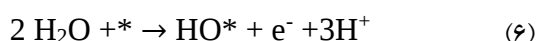
همچنین تصویر AFM مربوط به پوشش ایجاد شده تعداد سیکل‌های ۲۵ و نرخ روبش ۳۰ در شکل ۳ آورده شده است که دقیقاً الگوی مربوط به FESEM را دنبال می‌کند. جهت بررسی بیشتر در ترکیب شیمیایی پوشش‌های ایجاد شده از آنالیز EDS استفاده شد. طیف EDS مربوط به پوشش تشکیل شده در تعداد سیکل ۲۵ و نرخ روبش ۳۰ در شکل ۴ آورده شده است. با توجه به تصویر EDS مشخص است که عناصر اصلی تشکیل دهنده شامل نیکل، فسفر، طلا و اکسیژن می‌باشد. عنصر طلا ناشی از پوشش طلا قبل از تصویر گیری با استفاده از FESEM می‌باشد و همچنین عنصر اکسیژن هم می‌تواند ناشی از اکسیژن جذب شده از محیط باشد. حضور فسفر و نیکل تایید کننده این است که این عناصر با موفقیت در تشکیل پوشش شرکت داشته اند و پوشش Ni-P تشکیل شده است.

در هنگام واکنش تجزیه کلی آب به روش الکتروشیمیایی، در سطح کاتد تصاعد هیدروژن و در سطح آنود تصاعد اکسیژن را خواهیم داشت. واکنش OER یک واکنش الکتروشیمیایی است که به این دلیل که شامل ۴ مرحله انتقال الکترون و پروتون می‌باشد، از لحاظ ترمودینامیکی و سنتیکی پیچیده تر از واکنش HER می‌باشد. بنابراین در واکنش کلی الکترولیز آب، واکنش OER واکنش کندتر می‌باشد. واکنش‌های شامل الکترون و پروتون در فرآیند OER حضور دارند که در سطح کاتالیست به منظور تولید اکسیژن رخ می‌دهند. از نقطه نظر ترمودینامیکی، می‌توان واکنش‌های OER در محیط‌های اسیدی و قلیایی را به صورت زیر بیان نمود:

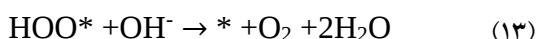
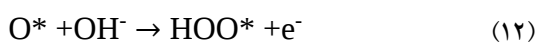
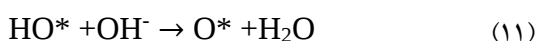


هر یک از این واکنش‌ها در مراحل مختلفی می‌تواند رخ دهند. مکانیزم کلی و جامعی در مورد مراحل مختلف تصاعد اکسیژن هنوز به صورت کامل و جامع فهمیده نشده است و مطالعات زیادی در حال انجام بر روی فهم مکانیزم است، اما می‌توان یک مکانیزم کلی پذیرفته شده تا الان را به صورت زیر پیشنهاد داد [۲۱]:

در محیط اسیدی:

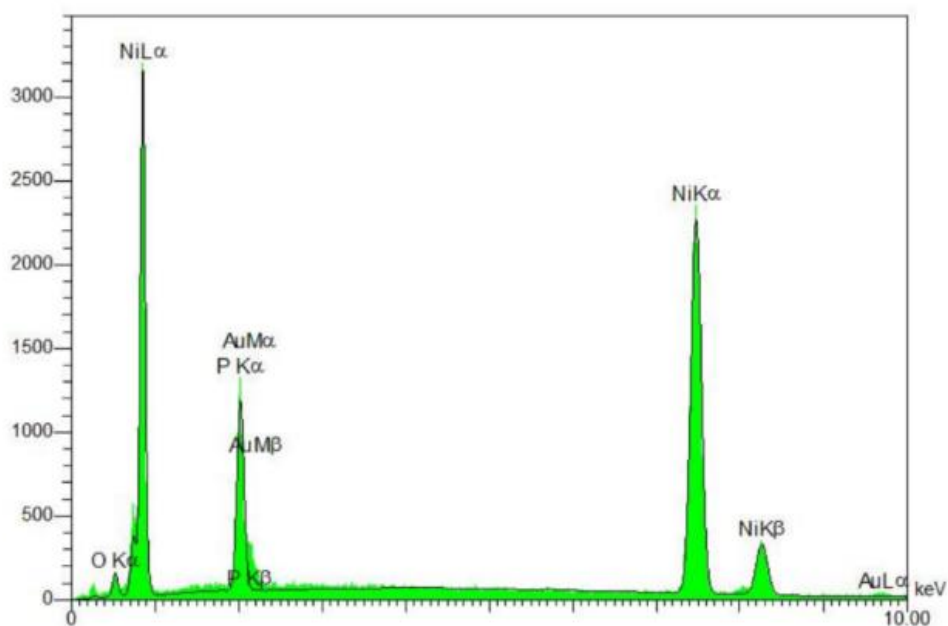


در محیط قلیایی:

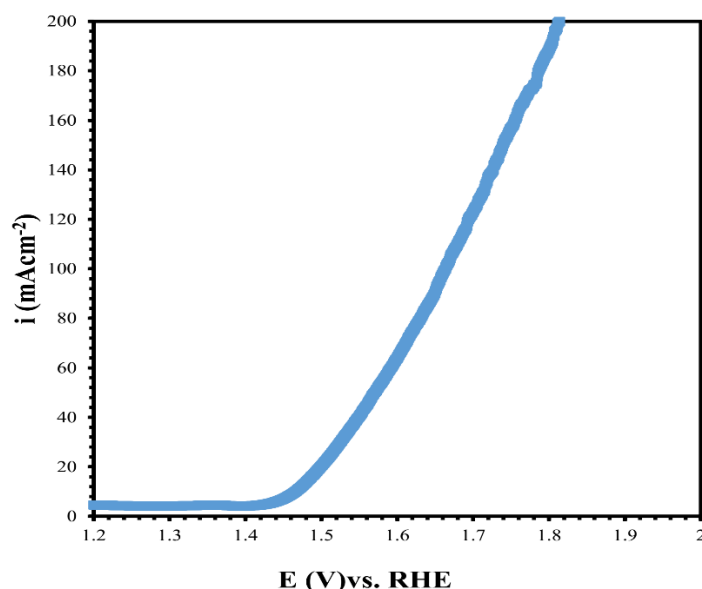


برای ایجاد چگالی جریان ۱۰ میلی آمپر بر سانتی‌متر مربع برای این نمونه برابر با ۲۳۰ میلی ولت می‌باشد و همچنین با افزایش اورپتانسیل چگالی جریان به شدت افزایش یافته و برای ایجاد جریان ۲۰ و ۱۰۰ میلی آمپر بر سانتی‌متر مربع به ترتیب به اورپتانسیل‌های ۲۶۹ و ۴۳۴ میلی‌ولت نیاز است که در مقایسه با سایر الکترودهای مطالعه شده در منابع رفتار خوبی را از خود نشان می‌دهد (مقایسه در جدول ۱ انجام شده است). دلیل بهبود رفتار برای واکنش OER، افزایش مساحت فعال سطحی، بدون چسب بودن روش ایجاد پوشش، کاهش مقاومت حباب و بهبود فعالیت ذاتی الکتروکاتالیستی می‌باشد.

در این واکنش‌ها، * نشان‌دهنده مکان فعال در سطح کاتالیست می‌باشد. O* جدید تشکیل شده پس از واکنش به دلیل سد ترمودینامیکی بسیار زیاد نمی‌تواند با یکدیگر وارد واکنش شده و گاز اکسیژن تولید کنند [۲۲، ۲۳]. منحنی LSV مربوط به پوشش ایجاد شده در تعداد سیکل ۲۵ و نرخ روبش ۳۰ در شکل ۵ نشان داده شده است. پتانسیل تعادلی واکنش تصاعد اکسیژن برابر با ۱/۲۳ ولت بر حسب RHE می‌باشد. پس بنابراین به منظور محاسبه اورپتانسیل چگالی جریان، باید پتانسیل نشان داده شده در منحنی را از ۱/۲۳ کم کنیم. با توجه به شکل دیده می‌شود که اورپتانسیل مورد نیاز



شکل ۴) الگوی EDS مربوط به پوشش تشکیل شده در تعداد سیکل ۲۵ و نرخ روبش ۳۰.



شکل ۵) منحنی آزمون ولتامتری روبش خطی (LSV) مربوط به نمونه بهینه برای واکنش OER

جدول ۱) مقایسه رفتار الکتروکاتالیستی الکتروکاتالیست‌ها حاضر در این مطالعه با سایر مطالعات برای واکنش OER

Catalyst	Electrolyte	η_{10} (mV vs. RHE)	η_{20} (mV vs. RHE)	η_{100} (mV vs. RHE)	Ref
Ni-P	1.0 M KOH	230	269	434	This work
NiCoP/rGO	1.0 M KOH	270			[24]
NiCoP	1.0 M KOH	310			[25]
Ni ₅ P ₄	1.0 M KOH	290			[18]
FeP NRs	1.0 M KOH	350			[26]
Ni-P film	1.0 M KOH	344			[27]
Ni ₂ P nanowires	1.0 M KOH	400			[28]
Co-P film	1.0 M KOH	345			[29]
Fe ₁₀ Co ₄₀ Ni ₄₀ P nanosheet	1.0 M KOH	250	277	295	[30]
Ni _{1.5} Fe _{0.5} P/CF	1.0 M KOH	264	279	293	[31]
Co _{0.7} Fe _{0.3} P/CNT nanoparticle	1.0 M KOH	243	270		[32]
Fe _{1.1} Mn _{0.9} P	1.0 M KOH	440			[33]
FeCoP nanoarray	1.0 M KOH	230	290	310	[34]
NiCoP nanoplate	1.0 M KOH	280	350		[35]
CoP mesoporous	1.0 M KOH	290	330	370	[36]

نتیجه گیری

در این مطالعه با استفاده از روش رسوب دهی الکتروشیمیایی ولتامتری سیکلی پوشش های Ni-P بر روی ورق مس ایجاد شد و رفتار الکتروکاتالیستی آن برای واکنش های OER بررسی شد. نتایج حاصل از این پژوهش را می توان به صورت زیر بیان نمود: تعداد سیکل های پوشش دهی بر ریز ساختار و مورفولوژی پوشش تاثیر گذار می باشد و با افزایش تعداد سیکل های پوشش دهی از ۱۵ تا ۲۵ و سپس تا ۴۰ سیکل سطح نانو ساختار تقریباً از بین می رود و یک سطح صاف ایجاد می شود. همچنین نرخ روبش نیز بر ریز ساختار و مورفولوژی تاثیر گذار می باشد و با افزایش نرخ روبش سطح نانو ساختار تر می شود که دلیل آن تغییرات سریع پلاریته سطح می باشد.

نتایج بررسی فعالیت الکتروکاتالیستی نشان داد که با افزایش تعداد سیکل های پوشش دهی ابتدا رفتار الکتروکاتالیستی بهبود می یابد و سپس با افزایش بیشتر در تعداد سیکل ها فعالیت کاهش می یابد و بهترین فعالیت الکتروکاتالیستی مربوط به نمونه ایجاد شده در تعداد سیکل ۲۵ می باشد که برای ایجاد چگالی جریان ۱۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع به ۲۳۰ میلی ولت اورپتانسیل نیاز است که دلیل آن افزایش مساحت فعال سطحی، بدون چسب بودن روش ایجاد، کاهش مقاومت حباب و بهبود فعالیت ذاتی الکتروکاتالیستی می باشد. همچنین با افزایش اورپتانسیل چگالی جریان به شدت افزایش یافته و برای ایجاد جریان ۲۰ و ۱۰۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع به ترتیب به اورپتانسیل های ۲۶۹ و ۴۳۴ میلی ولت نیاز است.

همچنین بررسی های OER و واکنش تجزیه آب نیز نشان داد که الکتروکاتالیست ایجاد شده در مقایسه با سایر الکتروکاتالیست های گزارش شده در مراجع رفتار عالی از خود نشان می دهد.

مراجع

- [1] T.-H. Lu, C. J. Chen, M. Basu, C.-G. Ma, R.-S. Liu, The CoTe 2 nanostructure: an efficient and robust catalyst for hydrogen evolution, *Chemical Communications*, 51, 2015, 17012-17015.
- [2] Y. Hara, N. Minami, H. Matsumoto, H. Itagaki, New synthesis of tungsten carbide particles and the synergistic effect with Pt metal as a hydrogen oxidation catalyst for fuel cell applications, *Applied Catalysis A: General*, 332, 2007, 289-296.
- [3] X. Ren, Q. Ma, H. Fan, L. Pang, Y. Zhang, Y. Yao, X. Ren, S.F. Liu, A Se-doped MoS 2 nanosheet for improved hydrogen evolution reaction, *Chemical Communications*, 51, 2015, 15997-16000.
- [4] N.F. Atta, A. Galal, S.M. Ali, The Catalytic Activity of Ruthenates ARuO₃ (A= Ca, Sr or Ba) for the Hydrogen Evolution Reaction in Acidic Medium, *Int. J. Electrochem. Sci*, 7, 2012, 725-746.
- [5] L. Yu, T. Lei, B. Nan, Y. Jiang, Y. He, C. Liu, Characteristics of a sintered porous Ni-Cu alloy cathode for hydrogen production in a potassium hydroxide solution, *Energy*, 97, 2016, 498-505.
- [6] A.A. Ensafi, M. Jafari-Asl, A. Nabiyan, B. Rezaei, Ni 3 S 2/ball-milled silicon flour as a bi-functional electrocatalyst for hydrogen and oxygen evolution reactions, *Energy*, 116, 2016, 392-401.
- [7] I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, L. Vázquez-Gómez, V. Pérez-Herranz, Double-template fabrication of three-dimensional porous nickel electrodes for hydrogen evolution reaction, *international journal of hydrogen energy*, 37, 2012, 2147-2156.
- [8] J.K. Lee, Y. Yi, H.J. Lee, S. Uhm, J. Lee, Electrocatalytic activity of Ni nanowires prepared by galvanic electrodeposition for hydrogen evolution reaction, *Catalysis Today*, 146, 2009, 188-191.
- [9] C. Hsu, H.-B. Lee, C. Lin, C. Lee, Study on the electrodeposition of Ni-P nanowires and their electrocatalytic properties, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 41, 2010, 768-774.
- [10] M. Gao, C. Yang, Q. Zhang, Y. Yu, Y. Hua, Y. Li, P. Dong, Electrochemical fabrication of porous Ni-Cu alloy nanosheets with high catalytic activity for hydrogen evolution, *Electrochimica Acta*, 215, 2016, 609-616.
- [11] S. Wang, L. Zhang, X. Li, C. Li, R. Zhang, Y. Zhang, H. Zhu, Sponge-like nickel phosphide-carbon nanotube hybrid electrodes for efficient hydrogen evolution over a wide pH range, *Nano Research*, 10, 2017, 415-425.
- [12] A. Sivanantham, P. Ganesan, S. Shanmugam, Hierarchical NiCo₂S₄ nanowire arrays supported on Ni foam: an efficient and durable bifunctional electrocatalyst for oxygen and hydrogen evolution reactions, *Advanced Functional Materials*, 26, 2016, 4661-4672.
- [13] C. Tang, N. Cheng, Z. Pu, W. Xing, X. Sun, NiSe nanowire film supported on nickel foam: an efficient and stable 3D bifunctional electrode for full water splitting, *Angewandte Chemie*, 127, 2015, 9483-9487.
- [14] Y. Jin, H. Wang, J. Li, X. Yue, Y. Han, P.K. Shen, Y. Cui, Porous MoO₂ Nanosheets as Non noble

- Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting, *Advanced Materials*, 28, 2016, 3785-3790.
- [15] X. Wang, W. Li, D. Xiong, D.Y. Petrovykh, L. Liu, Bifunctional nickel phosphide nanocatalysts supported on carbon fiber paper for highly efficient and stable overall water splitting, *Advanced Functional Materials*, 26, 2016, 4067-4077.
- [16] M. Kuang, P. Han, Q. Wang, J. Li, G. Zheng, CuCo hybrid oxides as bifunctional electrocatalyst for efficient water splitting, *Advanced Functional Materials*, 26, 2016, 8555-8561.
- [17] C. Tang, A.M. Asiri, Y. Luo, X. Sun, Electrodeposited Ni-P Alloy Nanoparticle Films for Efficiently Catalyzing Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions, *ChemNanoMat*, 1, 2015, 558-561.
- [18] M. Ledendecker, S. Krick Calderón, C. Papp, H.P. Steinrück, M. Antonietti, M. Shalom, The Synthesis of Nanostructured Ni₅P₄ Films and their Use as a Non-Noble Bifunctional Electrocatalyst for Full Water Splitting, *Angewandte Chemie*, 127, 2015, 12538-12542.
- [19] L.-A. Stern, L. Feng, F. Song, X. Hu, Ni₂P as a Janus catalyst for water splitting: the oxygen evolution activity of Ni₂P nanoparticles, *Energy & Environmental Science*, 8, 2015, 2347-2351.
- [20] J. Tian, N. Cheng, Q. Liu, X. Sun, Y. He, A.M. Asiri, Self-supported NiMo hollow nanorod array: an efficient 3D bifunctional catalytic electrode for overall water splitting, *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 2015, 20056-20059.
- [21] Lu, M. Zhou, Y. Zhou, X. Zeng, First row transition metal based catalysts for the oxygen evolution reaction under alkaline conditions: basic principles and recent advances, *Small*, 13 (2017) 1701931.
- [22] J.K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, S. Bahn, L.B. Hansen, M. Bollinger, H. Bengaard, B. Hammer, Z. Sljivancanin, M. Mavrikakis, Universality in heterogeneous catalysis, *Journal of catalysis*, 209 (2002) 275-278.
- [23] J. Rossmeisl, Z.-W. Qu, H. Zhu, G.-J. Kroes, J.K. Nørskov, Electrolysis of water on oxide surfaces, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 607 (2007) 83-89.