

بررسی اثر آنیون نمک نیکل و الکترولیت بر روی فعالیت الکتروکاتالیزوری لایه نازک

هیدروکسید نیکل در الکترواکسایش آب

مهران نوذری اسبمرز، ماندانا امیری*، ابوالفضل بضاعت پور، سیمین عرشی

اردبیل، دانشگاه محقق اردبیلی، دانشکده علوم، گروه شیمی

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۱/۲۷

تاریخ تصحیح: ۹۹/۰۱/۲۵

تاریخ دریافت: ۹۸/۱۰/۲۹

چکیده

در این تحقیق، یک روش لایه نشانی الکتروشیمیایی بسیار ساده، آسان و سریع برای ایجاد فیلم نازک هیدروکسید نیکل $Ni(OH)_2$ نشان داده شده است. این لایه نازک نیکل هیدروکسید، قادر است به عنوان کاتالیزور واکنش الکترواکسایش آب مورد استفاده قرار گیرد. ولتامتری چرخه‌ای و الکترولیز به روش کروئوآمپرومتری با فیلم $Ni(OH)_2$ در محلول آبی (pH ۱۰/۰) جریان کاتالیزوری خوبی را نشان می‌دهد. فیلم هیدروکسید نیکل با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS)، پراش پرتو X (XRD) و روش‌های ولتامتری مشخصه‌یابی شد. نتایج نشان داد که فیلم هیدروکسید نیکل یک کاتالیزور ناهمگن مناسب برای اکسایش آب است که در مدت زمان طولانی بدون از دست‌دادن بازده، عملکرد خوبی دارد. اثر پارامترهای مختلف الکترواستنتر هیدروکسید نیکل، مانند نوع نمک نیکل، الکترولیت پشتیبان، pH و زمان لایه نشانی الکتروشیمیایی هیدروکسید نیکل بر روی بازده اکسایش آب بررسی شد. این فیلم کاتالیزوری در الکترولیت پشتیبان بورات با جریان شروع به ترتیب در حدود ۱ میلی‌آمپر بر سانتیمتر مربع و ۱۰ میلی‌آمپر بر سانتیمتر مربع در pH ۱۰/۰ به ترتیب دارای اضافه پتانسیل ۶۰ میلی‌ولت و ۵۴۰ میلی‌ولت است. عملکرد کاتالیزوری مواد توسط الکترولیز طولانی مدت در پتانسیل ثابت ۱/۱ ولت در مقابل الکتروکاتود کالومل اشباع (SCE) با چگالی جریان پایدار ۴/۵ میلی‌آمپر بر سانتیمتر مربع برای pH ۱۰/۰ (حداقل برای ۵ ساعت) و راندمان فارادیک تقریباً ۹۷٪ به دست آمده است.

کلمات کلیدی: الکترواکسایش آب، فیلم هیدروکسید نیکل، تولید اکسیژن.

۱- مقدمه

توسعه سیستم‌های انرژی پایدار و تمیز، که می‌تواند جایگزینی برای سوخت‌های فسیلی باشد، به یکی از مهمترین مسائل روی زمین تبدیل شده است. منابع متعددی از جمله انرژی بادی و خورشیدی وجود دارد که می‌توانند جایگزین مناسبی برای سوخت‌های فسیلی محسوب شوند. با این حال، مشکل اصلی با ذخیره انرژی تولید شده توسط این منابع در مقیاس بزرگ همراه است [۱، ۲]. الکترولیز آب، یک روش امیدوارکننده به منظور ذخیره انرژی تجدیدپذیر است. اکسیژن و همچنین هیدروژن تولید شده از طریق اکسایش آب می‌توانند در سلول‌های سوخت برای تولید برق و آب ترکیب شوند و چرخه تبدیل انرژی را تکمیل کنند [۳]. شکافت آب حاوی دو نیم واکنش است: اکسایش آب به اکسیژن و کاهش آب به هیدروژن است که به وسیله‌ی واکنش اول که شامل انتقال چهار پروتون و چهار الکترون است، محدود می‌شود.

بنابراین، شکافت آب به اکسیژن و هیدروژن در شرایط ملایم‌تر و اضافه ولتاژ کمتر، نیازمند توسعه کاتالیزورهای مولکولی نیرومند و کم هزینه است [۴]. در همین راستا، طیف گسترده‌ای از کاتالیزورها بر پایه ترکیبات وانادیوم [۵] و کبالت [۶، ۷]، روتنیم [۸]، ایریدیم [۱۰]، نیکل [۱۱، ۱۲] و ترکیبات آهن [۱۳] ساخته شده است. یکی از روش‌های شکافت به وسیله فتوکاتالیزور می‌باشد که در مطالعه توسط گروه شریف‌نیا برای انجام شکافت آب از ترکیبات پروسکایت BFO که فتوکاتالیزور از نوع p می‌باشد، اتصال ناهمگون با دو فتوکاتالیزور از نوع n فعالیت بسیار خوبی در فرآیند شکافت آب از خود نشان داد [۱۴]. در بین این ترکیبات، کاتالیزورهای مبتنی بر نیکل به عنوان آند به دلیل مزایای استفاده از آنها، در الکترولیزهای قلیایی در مقیاس‌های بزرگ مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. در نتیجه، کاتالیزورهای بر پایه نیکل در سال‌های اخیر مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند. یک مطالعه انجام شده توسط گروه لی نشان می‌دهد فیلم معمولی نیکل اکسید دارای خاصیت کاتالیزوری برجسته و همچنین مقاومت فوق العاده خوبی در برابر خوردگی است. آنها به صورت الکتروشیمیایی کمپلکس‌های $[Ni(en)_3]Cl_2$ (en = etanediamine) را بر روی بستر اکسید قلع دوپ شده با فلئوئور (FTO) در الکترولیت محلول بافر فسفات قرار دادند. در طی اکسایش آب، دانسیته جریان ($8/5$ میلی‌آمپر بر سانتیمتر مربع) به مدت ۱۰ ساعت پایدار بود که از پتانسیل ثابت $1/3$ ولت استفاده شده است [۱۵]. نوع پیش ماده الکتروود بر فعالیت فیلم‌های اکسید نیکل تأثیر می‌گذارد. از این نظر، گروه سینگ از کمپلکس‌های مختلف نیکل - آمین به عنوان پیش ماده برای ساخت فیلم استفاده کرده است. این گروه لایه‌های نازک اکسید نیکل را از کمپلکس نیکل ایجاد کردند. $[Ni(OH)_2]_6(NO_3)_2$ (en = 1,2-diaminoethane), $[Ni(en)_3]Cl_2$ و $[Ni(OH)_2]_6(NO_3)_2$ با فرآیند لایه نشانی الکتروشیمیایی روی الکترودهای کربن شیشه‌ای (قطر ۳ میلی‌متر) یا فیلم‌های اکسید قلع دوپ شده با فلئوئور (FTO) لایه نشانی شد و سپس فعالیت کاتالیزوری فیلم‌ها در اکسایش آب مورد بررسی قرار گرفت. براساس نتایج، فیلم NiO حاصل از $[Ni(en)_3]Cl_2$ (en = 1,2-diaminoethane)، بهترین دانسیته جریان را نشان داده است. نتایج SEM اختلاف معنی‌داری در مورفولوژی فیلم‌های مختلف نشان داد [۱۶]. علاوه بر این، در کار انجام شده توسط گروه یوشیدا با استفاده از نمک نترات نیکل و اسیدهای آمینه مختلف از جمله گلیسین، آلانین و گلوتامین لایه‌های خوشه اکسید نیکل را به روش لایه نشانی الکتروشیمیایی بر روی اکسید قلع ایندیم (ITO) تشکیل شده است را با سایر پیش ماده‌هایی مانند اتیل‌آمین، استیل‌گلیسین و اسیداستیک مقایسه انجام شده است. طبق نتایج بدست آمده، خوشه‌های تهیه شده از اسیدهای آمینه به دلیل افزایش سطح تماس با محلول بهترین نتایج را نشان داده‌اند [۱۷]. علاوه بر استفاده انواع پیش‌ماده‌ها، پیش‌تیمار گرمایی اثرات قابل توجهی در فعالیت کاتالیزوری فیلم‌های اکسید نیکل دارند، که این اثر یک افزایش چشم‌گیر در فعالیت کاتالیزوری فیلم‌های لایه نشانی شده پس از عملیات حرارتی مشاهده شده است [۱۸، ۱۹].

در این تحقیق از نمک‌های مختلف نیکل برای لایه نشانی الکتروشیمیایی فیلم‌های نازک Ni(OH)_2 در سطح اکسید قلع ایندیم (ITO) استفاده شد. فیلم ایجاد شده توسط XPS، XRD، SEM مشخصه‌یابی شد. اثر pH و نوع الکترولیت، زمان رسوب و پتانسیل کاربردی فیلم نازک Ni(OH)_2 بر روی بازده اکسایش الکتروشیمیایی آب با موفقیت به کار رفته است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- دستگاه‌های مورد استفاده

گالوانواستات / پتانسیواستات $\mu\text{-Autolab3}$ برای آزمایش‌های ولتامتری استفاده شد. الکتروُد (ITO 15Ω) به عنوان الکتروُد کار، یک سیم Pt به عنوان الکتروُد کمکی و یک الکتروُد مرجع کالومل (SCE) اشباع شده با KCl در یک سیستم سه الکتروُد معمولی مورد استفاده قرار گرفت. الکتروُد های ITO در ابعاد ($1 \times 2 \text{ cm}^2$) به منظور شستشو در محلول استون و آب به مدت ۳۰ دقیقه تحت اولتراسونیک قرار گرفته و به دنبال آن در دمای اتاق خشک شده‌اند. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای با سرعت روبش پتانسیل ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه ثبت شده است. الکترولیز با پتانسیل کنترل شده (CPE) درون یک سل دو محفظه با اتصال شیشه‌ای انجام شده است. ITO به عنوان الکتروُد کار و SCE به عنوان الکتروُد مرجع در یک طرف از محفظه سل با ۴۰ میلی‌لیتر الکترولیت حاوی نمک نیکل غوطه‌ور شده‌اند و الکتروُد کمکی با ۲۰ میلی‌لیتر الکترولیت در یک طرف دیگر قرار گرفت. قبل از هر آزمایش، الکترولیت توسط دمیدن گاز نیتروژن با درصد خلوص بالا تحت همزدن مکانیکی اکسیژن‌زدایی شد. غلظت اکسیژن محلول در الکترولیت در طول الکترولیز با اکسیژن‌متر (Lutron DO-5510) اندازه‌گیری شد. مقدار تئوری اکسیژن تولید شده توسط سیستم الکترولیز با استفاده از قانون فارادی محاسبه می‌شود و بازده فارادایی (FE) با استفاده از معادله (1):

$$\text{Faradaic efficiency (FE)} = n_{\text{meas.O}_2} / n_{\text{calcd.O}_2} \times 100 \% \quad (1)$$

محلول‌های بافر به عنوان الکترولیت پشتیبان با استفاده از pH متر (Metrohm) تهیه شد. پراش سنج اشعه ایکس Xpert Philips با تابش $\text{Co K}\alpha$ با طول موج ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) برای به دست آوردن الگوهای پراش اشعه X (XRD) با سرعت روبش پتانسیل از $0.4^\circ/\text{sec}$ و دامنه 2θ از 10° تا 80° درجه، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) که با استفاده میکروسکوپ الکترونی ULTRA 55 (زایس، فرانسه) مجهز به یک انتشار دهنده میدان حرارتی و سه آشکارساز مختلف (آشکارساز EsB با فیلتر توری، دتکتور با راندمان بالا In-Lens SE و آشکارساز الکترون ثانویه Everhart-Thornley) می‌باشد.

۲-۲- مواد شیمیایی

$\text{Ni(NO}_3)_2$ ، NiCl_2 ، $\text{Ni(SO}_4)_2$ ، KOH ، H_3BO_3 ، CH_3COOK ، K_2HPO_4 تهیه شده از شرکت مرک آلمان و از نظر درجه خلوص گرید مخصوص آنالیز بودند. برای تهیه کلیه محلول‌ها از آب دوبار تقطیر استفاده شده است.

۲-۳- لایه نشانی الکتروشیمیایی فیلم نازک Ni(OH)_2

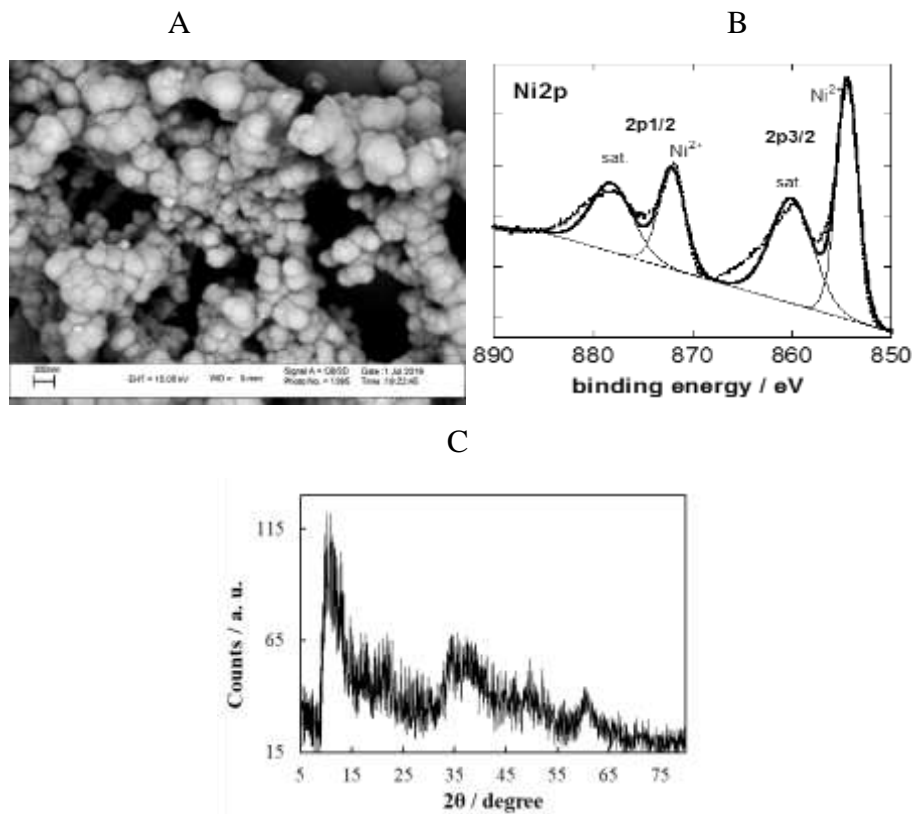
فیلم نازک هیدروکسید نیکل بر روی الکتروُد ITO به روش الکتروشیمیایی، لایه نشانی شد. قبل از لایه نشانی الکتروشیمیایی، باید الکتروُد ITO در محلول استون و آب کاملاً شستشو شود، به این منظور تحت امواج اولتراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه برای پاک کردن آلودگی‌ها از سطح قرار گرفت. لایه نشانی الکتروشیمیایی با استفاده از $\mu\text{-Autolab3}$ ، مترواهم فرانسه در یک سیستم سه الکتروُد با استفاده از یک اکسید قلع ایندیم ITO (مقاومت سطحی = 15Ω) به عنوان الکتروُد کار با مساحت سطح یک سانتیمتر مربع، یک سیم Pt به عنوان الکتروُد کمکی و الکتروُد کالومل (SCE) اشباع شده با KCl به عنوان الکتروُد مرجع و یک محلول آبی حاوی $0/5$ میلی‌مولار نمک نیکل، درون الکترولیت کربنات پتاسیم $0/2$ میلی‌مولار $10/0$ pH به عنوان الکترولیت. انجام آزمایش اکسایش آب توسط روش کروئوآمپرومتری با پتانسیل ثابت (CPE) در پتانسیل $1/1$ ولت در مقابل (SCE) به مدت ۱ ساعت انجام شد. پس از اتمام لایه نشانی الکتروشیمیایی، الکتروُد ITO که با ترکیب تیره پوشانده و سپس با آب مقطر کاملاً شسته شد.

۳-۳- بحث و نتیجه‌گیری

۱-۳-۳- مشخصه‌یابی فیلم‌های هیدروکسید نیکل

مورفولوژی سطح فیلم نازک هیدروکسید نیکل توسط روش SEM (شکل A ۱) مورد بررسی قرار گرفت. فیلم نازک Ni(OH)_2 توسط روش لایه نشانی الکتروشیمیایی در محلول کربنات پتاسیم $10/0$ pH حاوی $0/5$ میلی‌مولار از نمک NiCl_2 بر روی الکتروُد ITO تحت الکترولیز در پتانسیل ثابت $1/1$ ولت در مقابل SCE به مدت ۱ ساعت انجام شد. پس از این، یک لایه کاتالیزور ضخیم بر روی الکتروُد ITO با مورفولوژی سطح دانه‌ی و توده‌های میکرومتر آنها مشاهده شد (شکل A ۱). به منظور ارزیابی فاز کریستالی و ترکیب شیمیایی فیلم لایه نشانی شده، پراش پرتوی ایکس (XRD) و همچنین طیف سنجی فوتوالکترون پرتوی ایکس (XPS) استفاده شد، وضعیت ظرفیت نیکل توسط XPS با وضوح بالا مورد بررسی قرار گرفت. پیک‌های $872/5$ با پیک پیرو $879/1$ الکترون‌ولت و پیک $854/4$ با پیک پیرو $860/3$ الکترون‌ولت به ترتیب به $\text{Ni}2p_{3/2}$ و $\text{Ni}2p_{1/2}$ مربوط می‌شوند و تفکیک اسپین - انرژی $17/6$ الکترون‌ولت فاز Ni(OH)_2 را نشان می‌دهد [۲۰].

الگوی XRD از فیلم لایه نشانی شده الکتروشیمیایی (شکل C ۱) ثابت شده است که پیک‌های پراش در حدود زاویه‌های $11/3$ ، $33/5$ ، $59/6$ می‌توانند در صفحات (۱۱۰)، (۰۱۲)، (۰۰۳) ایندکس شوند که به ترتیب مشخصه‌یابی فاز $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ را نشان می‌دهند [۲۲، ۲۱]. به نظر می‌رسد مقدار کمی از $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ و NiO نیز وجود داشته باشد.

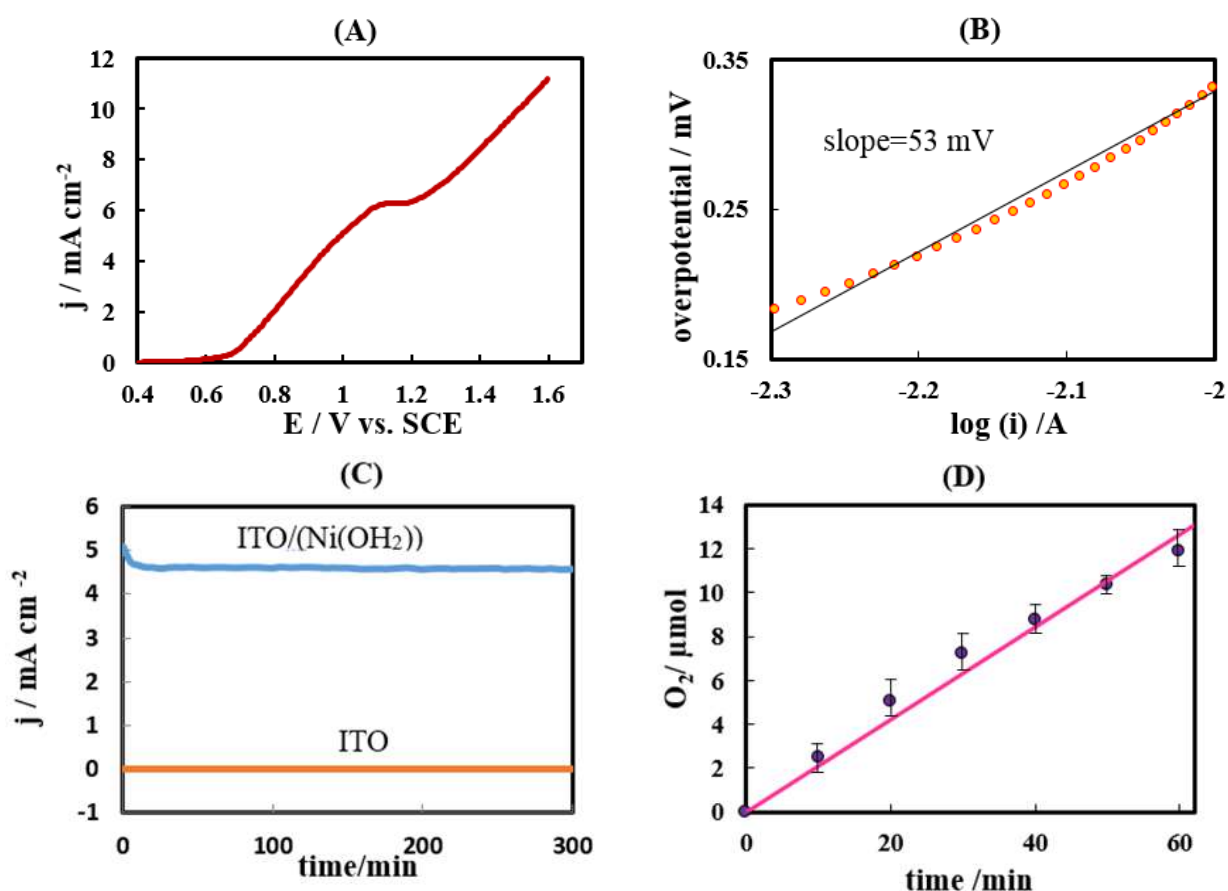


شکل ۱- (A). تصویر SEM از فیلم کاتالیزوری بر پایه نیکل بر روی یک بستر ITO اصلاح شده با فیلم نازک کاتالیزوری هیدروکسید نیکل به روش لایه نشانی الکتروشیمیایی که به وسیله الکترولیز در پتانسیل ثابت ۱/۱ ولت به مدت ۱ ساعت (بزرگنمایی کوچک). (B). طیف XPS از Ni2p و (C). الگوی XRD برای فیلم نازک Ni(OH)₂.

۲-۳- اکسایش آب

با توجه به بررسی فعالیت الکتروکاتالیزوری الکترودهای ITO / Ni(OH)₂ تشکیل شده، اکسایش آب در الکترولیت پتاسیم بورات ۱۰/۰ pH در پتانسیل ثابت ۱/۱ ولت انجام شد، الکتروده اصلاح نشده فعالیت کاتالیزوری OER قابل توجه را نشان نمی‌دهد، در حالی که ولتاژمتری روبش خطی با استفاده از الکتروده ITO / Ni(OH)₂ ثبت شده، رفتار کاتالیزوری بسیار خوبی (شکل A ۲)، با اضافه پتانسیل ۶۰ میلی‌ولت برای دانسیته جریان ۱ میلی‌آمپر بر سانتیمتر مربع و ۵۴۰ میلی‌ولت برای دانسیته جریان ۱۰ میلی‌آمپر بر سانتیمتر مربع نشان داد (همه در مقابل SCE). جالب توجه است، در نزدیکی پتانسیل تولید اکسیژن، یک پیک ردوکس متفاوت مربوط به اکسایش نیکل از Ni²⁺ به Ni³⁺ به طور واضح بین ۱ تا ۱/۲ ولت مشاهده شد، که این نتیجه توسط مطالعات دیگر نیز مشاهده شده است [۱۳، ۲۳]. سینتیک واکنش OER با آنالیز نمودار تافل (شکل B ۲)، که برای ترسیم نمودار از لگاریتم دانسیته جریان به عنوان تابعی از اضافه پتانسیل مورد مطالعه قرار گرفت. شیب نمودار تافل ۵۳ میلی‌ولت است که نشان می‌دهد مرحله تعیین کننده سرعت یک فرآیند انتقال تک الکترون است. کروئوآمپرومتری برای بررسی پایداری الکتروده ITO / Ni(OH)₂ به عنوان آند برای اکسایش آب انجام شد. با استفاده از اعمال پتانسیل ثابت ۱/۱ ولت در مقابل SCE

، دانسیته جریان ثابت ۴/۶ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع در الکترولیت پتاسیم بورات ۰/۲ M، pH ۱۰/۰، طی مدت ۵ ساعت (شکل ۲ C) حاصل شد. بازده فارادیک فیلم کاتالیزوری توسط یک سنسور اکسیژن متر اندازه گیری شد و نتایج در (شکل ۲ D) نشان داده شده است. علاوه براین، برای محاسبه مقدار تئوری اکسیژن تولید شده با داشتن مقدار جریان و نیز فرض اینکه جریان ناشی از اکسایش آب متعلق به ۴ الکترون برای تولید اکسیژن باشد، عملکرد نظری اکسیژن محاسبه می شود. با توجه به نتیجه، مقدار اکسیژن تولیدی اندازه گیری شده عملی با مقدار تئوری بسیار مطابقت دارد، که مربوط به یک بازده فارادی در حدود ۹۷٪ \approx است، زمینه ساز فعالیت زیاد کاتالیزور در سیستم اکسایش آب برای تولید اکسیژن است.



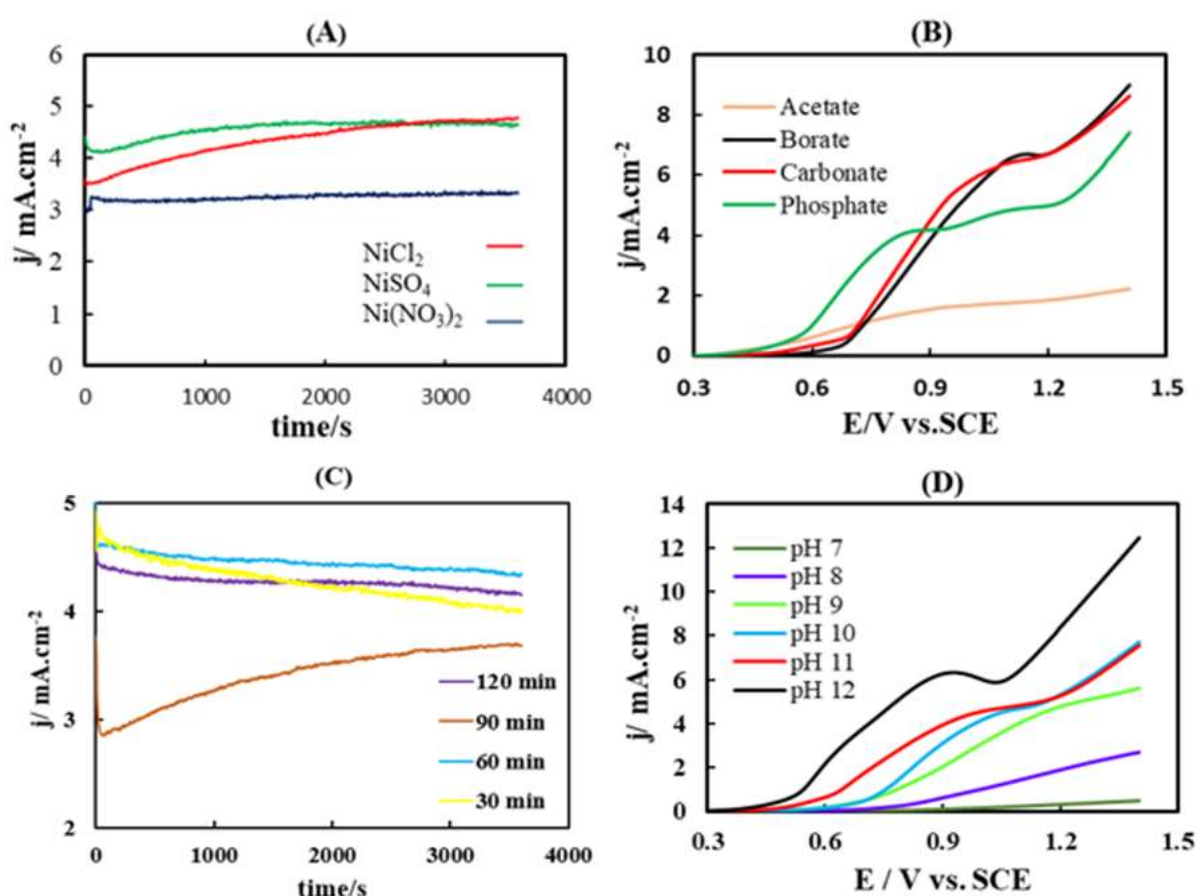
شکل ۲- (A) منحنی پلاریزاسیون الکتروکاتالیزور ITO / (Ni(OH)₂) در الکترولیت پتاسیم بورات ۰/۲ M و pH ۱۰/۰ با سرعت اسکن ۰/۱ ولت بر ثانیه. (B) منحنی تافل الکتروکاتالیزور ITO / (Ni(OH)₂) بدست آمده از منحنی پلاریزاسیون. (C) اکسایش آب برای مدت زمانی طولانی با استفاده الکتروکاتالیزور تازه تهیه شده ITO / Ni(OH)₂ (خط آبی) و یک الکتروکاتالیزور ITO بدون پوشش کاتالیزور (خط نارنجی) با روش کروئوآمپرومتری با پتانسیل ثابت ۱/۱ ولت بر روی الکترودهای موجود در الکترولیت پتاسیم بورات ۰/۲ M و pH ۱۰/۰ به مدت ۵ ساعت. (د) مقدار تئوری (خط صورتی) و مقدار تجربی تولید اکسیژن (نقاط بنفش) با استفاده از روش کروئوآمپرومتری با پتانسیل ثابت ۱/۱ ولت بر روی الکترودهای ITO / Ni(OH)₂ در الکترولیت پتاسیم بورات ۰/۲ M و pH ۱۰/۰.

تأثیر پارامترهای مختلفی بر روی لایه نشانی الکتروشیمیایی هیدروکسید نیکل مورد بررسی قرار گرفت، زیرا آنها می توانند فعالیت الکتروکاتالیزوری فیلم رسوب شده در سیستم اکسایش آب را تحت تأثیر قرار دهند. به منظور نشان دادن فعالیت کاتالیزوری

فیلم‌های Ni(OH)_2 با پیش ماده‌های مختلف، فیلم‌های تهیه شده از نمک‌های NiCl_2 (۰/۵ mM) یا NiSO_4 (۰/۵ mM) و $\text{Ni(NO}_3)_2$ (۰/۵ mM) در الکترولیت پتاسیم بورات ۰/۲ M و pH ۱۰/۰ بدون منبع نیکل (II) کروئوآمپرومتری برای مدت زمان ۱ ساعت با ثابت کردن پتانسیل در ۱/۱ ولت در مقابل SCE، برای این فیلم‌ها ثبت گردید (شکل A ۳). همانطور که نشان داده شده است، فیلم Ni(OH)_2 - NiCl_2 با پایداری خوب در دانسیته جریان ۴/۶ میلی‌آمپر بر سانتیمتر مربع بهترین مقاومت را نشان داد در حالی که فیلم Ni(OH)_2 حاصل از $\text{Ni(NO}_3)_2$ فقط ۳ میلی‌آمپر بر سانتیمتر مربع تولید می‌کند. علاوه بر این، یک جریان ناپایدار برای فیلم Ni(OH)_2 تشکیل شده از NiSO_4 بدست آمد. بالاترین چگالی جریان اندازه‌گیری شده برای فیلم Ni(OH)_2 حاصل از NiCl_2 مشاهده شد، که نشانگر ارزش بالای استفاده از نمک NiCl_2 به عنوان پیش‌ماده برای تهیه فیلم Ni(OH)_2 با بهترین اثر کاتالیزوری است. علاوه بر این، ثابت شده است که فعالیت کاتالیزوری فیلم‌های Ni(OH)_2 به یون کمکی مورد استفاده در الکترولیت بستگی دارد [۲۴]. بنابراین، بررسی کاتالیزور در الکترولیت‌های پشتیبان مختلف از جمله استات، بورات، کربنات و فسفات با ولتامتری روبش خطی انجام شده است (شکل B ۳). بافر پتاسیم بورات منجر به افزایش دانسیته جریان OER شد. پتاسیم بورات یک لیگاند دهنده اکسیژن سخت است که برای تبدیل نیکل (II) به نیکل (III) و نیز کمک به OER مناسب است. علاوه بر این، قدرت بافری الکترولیت که در اثر آن باعث تشکیل فاز فعال کاتالیزوری هیدروکسید نیکل می‌شود، که قبل از این توسط دیگران بررسی شده بود [۱۶، ۲۵]. همچنین زمان لایه نشانی الکتروشیمیایی هیدروکسید نیکل نیز تاثیر قابل توجهی بر فعالیت کاتالیزوری فیلم نشان داد (شکل C ۳). همانطور که نشان داده شده، بالاترین دانسیته جریان برای فیلم Ni(OH)_2 تهیه شده در مدت زمان ۶۰ دقیقه به دست آمد. زمان لایه نشانی الکتروشیمیایی اثر برجسته‌ای بر مورفولوژی و نیز ضخامت سطح فیلم‌های رسوب شده داشته است، که تاثیر بر ویژگی‌های الکتروشیمیایی کاتالیزور دارد، همانطور که با مطالعات مختلف ثابت شده است [۲۶]. بنابراین ۶۰ دقیقه زمان لایه نشانی الکتروشیمیایی باعث مورفولوژی مناسب، بهترین ضخامت سطح و پاسخ الکتروشیمیایی شد. از آنجا که، pH الکترولیت، فعالیت کاتالیزوری الکتروکاتالیزور مبتنی بر نیکل را نسبت به [۲۶] OER تحت تاثیر قرار می‌دهد، بنابراین اثر آن بر فعالیت الکتروشیمیایی فیلم Ni(OH)_2 بررسی شده است (شکل D ۳). ثابت شد که فیلم هیدروکسید نیکل به افزایش مقدار pH وابسته است و علاوه بر این، جریان قابل قبولی در pH ۱۰/۰ حاصل شد. در نتیجه، ثابت می‌کند که تشکیل گونه‌های اکسیژن فعال یک عامل مهم در سیستم اکسایش آب است که فقط در الکترولیت قلیایی قوی رخ می‌دهد و از این طریق رابطه روشن و قطعی بین کاتالیزور و الکترولیت نشان

داده می‌شود که در مطالعات دیگر نیز مورد بررسی قرار گرفته است [۲۶]. علاوه بر این، اثر pH لایه نشانی برای تهیه فیلم‌های Ni(OH)_2 مورد بررسی قرار گرفت. فیلم‌های تهیه شده در ۱۲/۰ و ۱۱/۰ pH بسیار ناپایدار بودند.

لایه رسوب شده در ۱۰/۰ pH، پایداری قابل قبولی را نشان می‌داد، بنابراین ۱۰/۰ pH به عنوان pH بهینه لایه نشانی الکتروشیمیایی تعیین شد. مقادیر شامل شیب تافل، اضافه ولتاژ و pH با سایر کاتالیزورهای بر پایه نیکل و نیز مبتنی بر فلزات نجیب برای سیستم OER مقایسه شده است (جدول ۱). مطابق جدول ۱، شیب تافل کاتالیزور بر پایه نیکل در این مطالعه با سایر کاتالیزورهای OER ذکر شده در جدول ۱، قابل مقایسه یا کوچکتر است. علاوه بر این، اضافه پتانسیل ۶۰ میلی‌ولت در دانسیته جریان ۱ میلی‌آمپر بر سانتیمتر مربع و ۵۴۰ میلی‌ولت در دانسیته جریان ۱۰ میلی‌آمپر بر سانتیمتر مربع در ۱۰/۰

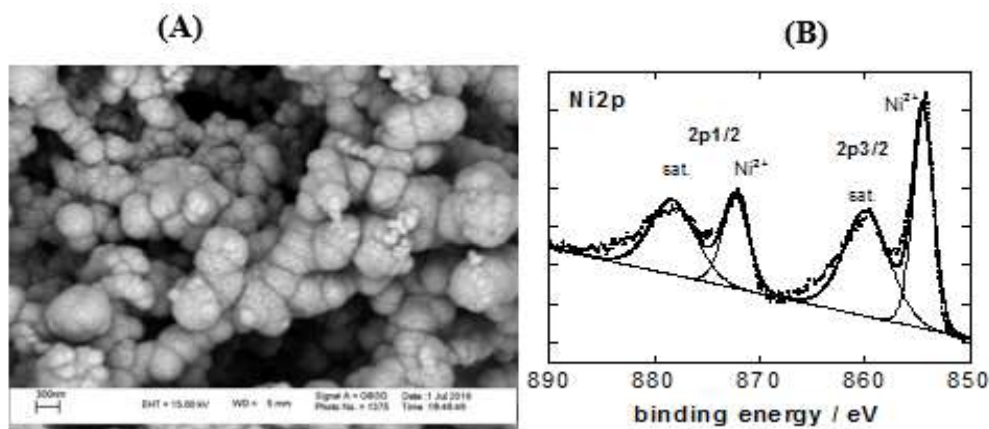


شکل ۳- (A) تأثیر نمک Ni^{2+} (۰/۵ میلی‌مولار) در الکترولیت پتاسیم بورات ۰/۲ M و ۱۰/۰ pH بر روی الکترودهای ITO با اعمال پتانسیل ۱/۱ ولت. (B) تأثیر الکترولیت پشتیبان با بافرهای مختلف (۰/۲ M، ۱۰/۰ pH) بر روی الکترودهای ITO / Ni(OH)_2 با سرعت اسکن ۰/۱ ولت در ثانیه بود. (C) تأثیر زمان لایه نشانی الکتروشیمیایی برای تهیه Ni(OH)_2 در الکترولیت پتاسیم بورات ۰/۲ M و ۱۰/۰ pH. بر روی الکترودهای ITO با استفاده از روش کروئوآمپرومتری با پتانسیل ثابت ۱/۱ ولت. (D) اثر pH بر روی الکترولیز اکسایش آب در الکترولیت پتاسیم بورات ۰/۲ M و ۱۰/۰ pH بر روی الکترودهای ITO با سرعت روبش پتانسیل ۰/۱ ولت در ثانیه بود.

pH بود، که از سایر کاتالیزورهای ذکر شده بهتر است.

۳-۳- مشخصه‌یابی فیلم Ni(OH)_2 پس از واکنش OER

مورفولوژی سطح $\text{ITO} / \text{Ni(OH)}_2$ پس از OER توسط SEM مورد بررسی قرار گرفت که در (شکل A ۴) نشان داده شده است، دیده می‌شود که سطح فیلم کاتالیزوری تقریباً تغییر شکل نمی‌دهد و نشانگر این واقعیت است که پس از ۵ ساعت فرآیند OER، این فیلم هنوز هم دارای سایت‌های فعال قابل قبولی است. علاوه بر این، XPS به دلیل اثبات بیشتر فعالیت بالای فیلم کاتالیزوری مورد استفاده قرار گرفت. طیف سطح هسته XPS با وضوح بالا از Ni2p از سطح الکتروود $\text{ITO} / \text{Ni(OH)}_2$ پس از OER در (شکل B ۴) دیده می‌شود. همانطور که نشان داده شده است، XPS تقریباً همان نتایج XPS قبل از واکنش OER نشان می‌دهد، که اثبات فعالیت زیاد فیلم‌های لایه نشانی الکتروشیمیایی شده حتی پس از واکنش OER است.



شکل ۴- مشخصه‌یابی سطح $\text{ITO} / \text{Ni(OH)}_2$ پس از OER به مدت ۵ ساعت در پتانسیل ثابت ۱/۱ ولت. (A) عکس و تصویر SEM (بزرگنمایی بزرگ). (B) XPS با وضوح بالا از Ni2p از فیلم Ni(OH)_2 .

جدول ۱. اضافه ولتاژ (نسبت به NHE) واکنش OER برای کاتالیزورهای مختلف هتروژن برپایه نیکل

مرجع	pH □□ mV □ at 1 mAc ^{m-2} , □□ mV (at 10 □ mAc ^{m-2})	شیب تافل (mV)	الکتروود	الکتروکاتالیزور
[27]),(-)۴۲۵), (۹/۲(۵۹	ITO	NiO
[12])۳۰۵), (-), (۱۳/۴(۴۰	FTO	NiO
]۲۸[)۳۳۱), (-), (۱۳(۴۲	GC	$\alpha\text{-Ni(OH)}_2$
[15]),(-)۳۷۵), (۱۱(۴۶	FTO	NiO
[29])۲۸۰(-), (-), (۵۵	nickel foam	oxide-nickel Ni nanoarray
[19])۳۱۰(-), (-), (۵۴	nickel foam	NiO
[30]),(-)۵۶(-), (۷۳	nickel foam	Ni/NiO
[31])۳۳۰(-), (-), (۴۲	GC	NiO _x
]۳۲[)۳۱۵), (-), (۱۳/۶(۹۵	nickel foam	NiS _x P _y
[33])۳۲۰(-), (-), (۸۳/۹	Cu foil	O ₂ _Ni-Ni(OH) ₂

[13]	(۳۹۷),(-),(۱۳/۴۳(۳۷	Au/QCM crystals	Fe _{0.1} Ni _{0.9} O
[34]),(-)۳۹۵),(۱۳(۶۵		NiO
کار حاضر)۵۴۰),(۶۰),(۱۰(۵۳	ITO	(Ni(OH) ₂)

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، روشی آسان، ساده و کارآمد برای اکسایش آب با استفاده از فیلم‌های لایه نشانی الکتروشیمیایی هیدروکسید نیکل معرفی شد. این فیلم کاتالیزوری در الکترولیت پشتیبان بورات با جریان شروع به ترتیب در حدود ۱ میلی‌آمپر بر سانتیمتر مربع و ۱۰ میلی‌آمپر بر سانتیمتر مربع در pH ۱۰/۰ به ترتیب دارای اضافه پتانسیل ۶۰ میلی‌ولت و ۵۴۰ میلی‌ولت است. عملکرد کاتالیزوری مواد توسط الکترولیز طولانی مدت در پتانسیل ثابت ۱/۱ ولت در مقابل الکتروکاتود کالومل اشباع (SCE) با چگالی جریان پایدار ۴/۵ میلی‌آمپر بر سانتیمتر مربع برای pH ۱۰/۰ (حداقل برای ۵ ساعت) و راندمان فارادیک تقریباً ۹۷٪ به دست آمده است. در این تحقیق، نشان داده شد که منبع نمک نیکل و آنیون الکترولیت هر دو بر راندمان اکسایش آب تأثیر می‌گذارد، که به نظر می‌رسد این اثر در اثر تغییر در مورفولوژی و تبلور فیلم‌های Ni(OH)₂ می‌باشد.

۵- تقدیر و تشکر

با تشکر از حمایت این اثر توسط معاونت پژوهشی دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران. با تشکر از پروفسور سابین زونریتر از دانشگاه لیل فرانسه برای انجام و تفسیر طیف های XPS.

۶- مراجع

- [1] B.J. Trzeźniewski, O. Diaz-Morales, D.A. Vermaas, A. Longo, W. Bras, M.T. Koper, W.A. Smith, *Journal of the American Chemical Society*, **137** (2015) 15112.
- [2] N. Atar, T. Eren, M.L. Yola, H. Karimi-Maleh, B. Demirdögen, *RSC Advances*, **5** (2015) 26402.
- [3] M.E. Lyons, R.L. Doyle, M.P. Browne, I.J. Godwin, A.A. Rovetta, *Current Opinion in Electrochemistry*, **1** (2017) 40.
- [4] P.D. Tran, M. Nguyen, S.S. Pramana, A. Bhattacharjee, S.Y. Chiam, J. Fize, M.J. Field, V. Artero, L.H. Wong, J. Loo, *Energy & Environmental Science*, **5** (2012) 8912.
- [5] K. Fan, H. Chen, Y. Ji, H. Huang, P.M. Claesson, Q. Daniel, B. Philippe, H. Rensmo, F. Li, Y. Luo, *Nature communications*, **7** (2016) 1.
- [6] J. Wang, W. Cui, Q. Liu, Z. Xing, A.M. Asiri, X. Sun, *Advanced materials*, **28** (2016) 215.
- [7] Y.R. Zheng, M.R. Gao, Q. Gao, H.H. Li, J. Xu, Z.Y. Wu, S.H. Yu, *Small*, **11** (2015) 182.
- [8] T. Wada, K. Tsuge, K. Tanaka, *Angewandte Chemie International Edition*, **39** (2000) 1479.
- [9] S. Lin, Y. Pineda-Galvan, W.A. Maza, C.C. Epley, J. Zhu, M.C. Kessinger, Y. Pushkar, A.J. Morris, *ChemSusChem*, **10** (2017) 514.

- [10] K.S. Joya, N.K. Subbaiyan, F. D'Souza, H.J. de Groot, *Angewandte Chemie International Edition*, **51** (2012) 9601.
- [11] K. Xu, P. Chen, X. Li, Y. Tong, H. Ding, X. Wu, W. Chu, Z. Peng, C. Wu, Y. Xie, *Journal of the American Chemical Society*, **137** (2015) 4119.
- [12] K. Fominykh, J.M. Feckl, J. Sicklinger, M. Döblinger, S. Böcklein, J. Ziegler, L. Peter, J. Rathousky, E.W. Scheidt, T. Bein, *Advanced Functional Materials*, **24** (2014) 3123.
- [13] K. Fominykh, P. Chernev, I. Zaharieva, J. Sicklinger, G. Stefanic, M. Döblinger, A. Müller, A. Pokharel, S. Böcklein, C. Scheu, *ACS nano*, **9** (2015) 5180.
- [14] S. Hadith, Sh. Nia. Shahram, *J. Of Applied Chemistry*, **29** (1398) 140, in Persian.
- [15] F. Li, H. Li, Y. Zhu, J. Du, Y. Wang, L. Sun, *Chinese Journal of Catalysis*, **38** (2017) 1812.
- [16] A. Singh, S.L. Chang, R.K. Hocking, U. Bach, L. Spiccia, *Energy & Environmental Science*, **6** (2013) 579.
- [17] M. Yoshida, S. Onishi, Y. Mitsutomi, F. Yamamoto, M. Nagasaka, H. Yuzawa, N. Kosugi, H. Kondoh, *The Journal of Physical Chemistry C*, **121** (2017) 255.
- [18] F. Basharat, U. Rana, M. Shahid, M. Serwar, *RSC Advances*, **5** (2015) 86713.
- [19] P. Babar, A. Lokhande, M. Gang, B. Pawar, S. Pawar, J.H. Kim, *Journal of industrial and engineering chemistry*, **60** (2018) 493.
- [20] C. Jiang, B. Zhao, J. Cheng, J. Li, H. Zhang, Z. Tang, J. Yang, *Electrochimica Acta*, **173** (2015) 399.
- [21] J. Wu, J. Subramaniam, Y. Liu, D. Geng, X. Meng, *Journal of Alloys and Compounds*, **731** (2018) 766.
- [22] Y. Zhang, Y. Liu, Y. Guo, Y.X. Yeow, H. Duan, H. Li, H. Liu, *Materials Chemistry and Physics*, **151** (2015) 160.
- [23] Z. Wu, Z. Wang, F. Geng, *ACS applied materials & interfaces*, **10** (2018) 8585.
- [24] R.D. Smith, R.S. Sherbo, K.E. Dettelbach, C.P. Berlinguette, *Chemistry of Materials*, **28** (2016) 5635.
- [25] D.K. Bediako, B. Lassalle-Kaiser, Y. Surendranath, J. Yano, V.K. Yachandra, D.G. Nocera, *Journal of the American Chemical Society*, **134** (2012) 6801.
- [26] A. Mahmood, F. Tezcan, G. Kardaş, *International Journal of Hydrogen Energy*, **42** (2017) 2368.
- [27] M. Dincă, Y. Surendranath, D.G. Nocera, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **107** (2010) 10337.
- [28] M. Gao, W. Sheng, Z. Zhuang, Q. Fang, S. Gu, J. Jiang, Y. Yan, *Journal of the American Chemical Society*, **136** (2014) 7077.
- [29] Z. Yue, W. Zhu, Y. Li, Z. Wei, N. Hu, Y. Suo, J. Wang, *Inorganic chemistry*, **57** (2018) 4693.
- [30] X. Han, Y. Yu, Y. Huang, D. Liu, B. Zhang, *ACS Catalysis*, **7** (2017) 6464.
- [31] L. Tong, W. Wu, K. Kuepper, A. Scheurer, K. Meyer, *ChemSusChem*, **11** (2018) 2752.

- [32] H.Q. Fu, L. Zhang, C.W. Wang, L.R. Zheng, P.F. Liu, H.G. Yang, *ACS Energy Letters*, **3** (2018) 2021.
- [33] M. Gao, C. Sun, H. Lei, J. Zeng, Q. Zhang, *Nanoscale*, **10** (2018) 17546.
- [34] P.W. Menezes, A. Indra, O. Levy, K. Kailasam, V. Gutkin, J. Pfrommer, M. Driess, *Chemical Communications*, **51** (2015) 5005.