

ساخت و ارزیابی الکتروکاتالیست هیدروژن بر پایه نانوذرات نیکل بر بستر گرافن در الکترولیز آب

محمد ژیانی^{۱*}، جواد رضایی^۲ و سعیده کمالی^۳

۱- دانشیار، شیمی فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، m_zhiani@cc.iut.ac.ir

۲- کارشناس ارشد، شیمی فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، j.rezaei@ch.iut.ac.ir

۳- دکترا، شیمی فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، s.kamali@ch.iut.ac.ir

* نویسنده مخاطب

(تاریخ دریافت: ۹۷/۱/۲۱، دریافت آخرین اصلاحات: ۹۷/۳/۱۵ پذیرش: ۹۷/۴/۴)

چکیده: الکترولیز آب یکی از بهترین روش‌ها برای تولید هیدروژن با خلوص بالاست. یافتن کاتالیست‌های ارزان با پایداری زیاد و فعالیت خوب به جای فلزات نجیب، به‌عنوان الکتروکاتالیست هیدروژن، موضوع بسیاری از تحقیقات دنیاست. لذا، در این پژوهش، با هدف ساخت یک الکتروکاتالیست کارا برای تولید هیدروژن، نانوذرات نیکل بر روی بستر گرافن رشد داده شده و روی فوم نیکل لایه‌نشانی شده‌اند. ساختار این نانوذرات به‌وسیله تکنیک‌های مختلفی از جمله FT-IR، XRD و SEM مورد بررسی قرار گرفت. برای ارزیابی رفتار الکتروشیمیایی نانوذرات ساخته‌شده از تکنیک‌های الکتروشیمیایی ولتامتری چرخه‌ای و ولتامتری روبش خطی بهره برده شده است. نتایج نشان می‌دهد که فعالیت الکتروکاتالیستی نیکل با گذشت زمان بهبود می‌یابد، به‌گونه‌ای که پس از ۵۰۰ پیمایش محدوده پتانسیل، Ni/rGO دارای بیش پتانسیل ۲۸۱ mV- در چگالی جریان ۱۰ mAc² و شیب تافلی ۱۲۶ mVdec⁻¹ است که این پارامترها پس از ۵ پیمایش، به‌ترتیب، ۳۰۳- و ۱۴۹ mV dec⁻¹ هستند. برای مطالعه عملکرد این نانوذرات در فرایند تولید هیدروژن در شرایط واقعی، یک سل الکترولیزی غشایی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج این ارزیابی نشان می‌دهد که Ni/rGO در چگالی جریان ۲۰۰ mAc² دارای پتانسیل ۱/۹ ولت است که در مقایسه با فوم نیکل دارای عملکرد بهتری است.

کلیدواژه‌ها: الکترولیز آب، تولید هیدروژن، نانوکاتالیست نیکل، بستر گرافن، محیط آلکالین، HER

مقدمه

افزایش تقاضا برای سوخت‌های فسیلی و آلودگی‌های ناشی از مصرف آن‌ها موجب نگرانی‌هایی در مورد محیط زیست شده است. محدودیت منابع سوخت‌های فسیلی نیز موجب شده تحقیقات زیادی به‌منظور یافتن جایگزینی سازگار با محیط زیست برای سوخت‌های فسیلی صورت گیرد [۱]. هیدروژن تولیدی به‌وسیله الکترولیز آب به‌عنوان یک جایگزین ایدئال برای سوخت‌های فسیلی مطرح می‌شود [۲]. تولید الکتروشیمیایی مولکول‌های هیدروژن از آب در کاتد فرایند اصلی برای تولید هیدروژنی پاک با خلوص بالا در الکترولیزرهاست. به‌طور کلی، به‌دلیل بیش‌پتانسیل بالای هیدروژن، انرژی الکتریکی قابل توجهی برای انجام کل این فرایند مورد نیاز است. بنابراین، کاهش بیش‌پتانسیل کاتدی یکی از چالش‌های مورد توجه برای اقتصادی کردن این فرایند است. بهترین راه برای کاهش بیش‌پتانسیل کاتدی استفاده از الکتروکاتالیست‌های بهینه‌شده مانند پلاتین در کاتد برای انجام واکنش آزادسازی هیدروژن است [۳]. به‌طور کلی، محیط اسیدی بیش‌پتانسیل کمتری نسبت به محیط قلیایی دارد، اما قیمت بالای غشا و الکتروکاتالیست‌های پایدار در محیط خورنده اسیدی یکی از معایب این الکترولیزرهاست [۴].

همچنان، محیط قلیایی از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است، به ویژه در مورد استفاده از الکتروکاتالیست‌های غیرنجیب. الکترولیز قلیایی آب یک روش بسیار عالی برای تولید هیدروژن پاک با خلوص بالاست. این فناوری سازگار با محیط زیست بوده و هیچ دی‌اکسید کربنی آزاد نمی‌کند. پلاتین و آلیاژهای پایه پلاتین، به دلیل بیش‌پتانسیل فعالسازی کمی که دارند، عملکرد بسیار خوبی در واکنش آزادسازی هیدروژن^۱ نشان می‌دهند [۵]. چالش امروز پیدا کردن الکتروکاتالیست‌های غیرپلاتینی مدرن با فعالیت و پایداری بالا و قیمت پایین، مانند نیکل و کبالت، به عنوان جایگزین برای پلاتین است. معیار انتخاب فلزات غیرپلاتینی ویژگی‌هایی مانند بیش‌پتانسیل کم، چگالی جریان بالا، هدایت بالا، پایداری در محیط قلیایی و در دسترس بودن این فلزات با قیمتی پایین برای واکنش آزادسازی هیدروژن است. بنابراین، محققان تلاش خود را بر روی توسعه الکتروکاتالیست‌های جدید با قیمت کمتر، پایداری و فعالیت بیشتر متمرکز کرده‌اند تا بتوانند جایگزین پلاتین کنند. فلزات واسطه‌ی ۳d و یا آلیاژهای آن‌ها فعالیت الکتروکاتالیستی قابل مقایسه و حتی بهتری نسبت به پلاتین از خود نشان می‌دهند. در این زمینه، نیکل یا آلیاژهای پایه‌نیکلی و یا کامپوزیت‌های آن بهترین فلز، بعد از پلاتین، برای بهبود فعالیت الکتروکاتالیستی واکنش آزادسازی هیدروژن است. محققان، به دلیل مقاومت عالی نیکل نسبت به خوردگی در محیط غلیظ قلیایی و فعالیت بالای آن در این محیط نسبت به دیگر فلزات، علاقه زیادی به استفاده از این فلز در الکترولیز قلیایی آب دارند [۶].

در سال‌های اخیر، گرافن^۲، به دلیل کاربردهایی که در فناوری‌های وابسته به انرژی دارد، نگاه‌های زیادی را به سمت خود جلب کرده است [۷]. تحقیقات زیادی روی این ترکیبات در واکنش آزادسازی اکسیژن به عنوان بستر الکتروکاتالیست صورت گرفته است، ولی تعداد پژوهش‌های انجام شده روی آن‌ها در واکنش آزادسازی هیدروژن محدود است [۸]. گرافن شامل رینگ‌های شش‌گوشه کربنی با هیبریداسیون sp^2 است که در ساختاری دوبعدی و لانه زنبوری کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند. نانوذره‌های فلزی برپایه گرافن امروزه یکی از زمینه‌های مورد علاقه برای پژوهشگران است، چراکه گرافن به عنوان بستری فعال در این الکتروکاتالیست‌ها عمل می‌کند. در واکنش آزادسازی هیدروژن، گرافن به وسیله مهاجرت اتم‌های هیدروژن از کاتالیست فلزی به بستر، که اصطلاحاً فرایند نفوذ و انتشار هیدروژن^۳ نام دارد، باعث افزایش عملکرد الکتروکاتالیست می‌شود [۹]. پژوهش‌های بسیاری بر روی فعالیت فوم نیکل اصلاح شده به وسیله سیستم سه‌الکترودی صورت گرفته، اما کمتر عملکرد آن در سل الکترولیزی واقعی ارزیابی شده است [۱۰]. بنابراین، در این پژوهش، الکتروکاتالیست شامل نیکل برپایه گرافن اکسید احیاء شده روی فوم نیکل لایه‌نشانی شد و عملکرد آن در واکنش آزادسازی هیدروژن به وسیله سیستم سه‌الکترودی و سل الکترولیزی واقعی مورد ارزیابی قرار گرفت.

بخش تجربی

تهیه الکتروکاتود

کاتالیست استفاده شده در این پژوهش Ni/rGO است که بر روی فوم نیکل لایه نشانی شد و عملکرد آن به عنوان الکتروکاتود برای تولید هیدروژن در سل الکترولیزر قلیایی با فولاد ضدزنگ و فوم نیکل مقایسه شد. ۲۰ درصد وزنی از این کاتالیست را فلز و ۸۰ درصد وزنی از آن را بستر گرافنی تشکیل می‌داد. گرافن اکسید به روش اصلاح هامر^۴ آماده شد که در این روش برای ساخت بستر گرافن اکسید، ابتدا، مقدار ۱ گرم گرافیت وزن شد و در ۵۰ میلی‌لیتر اسیدسولفوریک ۹۸ درصد یکنواخت شده و به مدت ۱۵ دقیقه روی همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس، مقدار ۱ گرم سدیم‌نیترات به مخلوط اسید و گرافیت، که در حمام یخ زیر صفر درجه سانتی‌گراد نگهداری می‌شد، اضافه شد. در ادامه، بعد از ۳۰ دقیقه هم‌زدن، ۲۴ گرم پتاسیم پرمنگنات، به آرامی و طی مدت زمان حدوداً یک ساعت، به مخلوط اضافه شد. پس از ۲ ساعت هم‌زدن، مخلوط تا دمای ۳۵ درجه

1. Hydrogen evolution reaction
2. Graphene
3. Hydrogen spillover process
4. Hummers method

سانتی‌گراد حرارت داده شد تا حباب‌های بخار آب و دی‌اکسید کربن خارج شود. برای اکسایش بهتر، مخلوط به مدت ۲۴ تا ۷۲ ساعت و در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. پس از آن، با افزودن ۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه به مخلوط، رنگ قهوه‌ای پدیدار شد. پس از رساندن دما به ۹۰ درجه سانتی‌گراد، مخلوط موجود سرد شد و با افزودن ۵ الی ۷ میلی‌لیتر آب‌اکسیژنه، برای حذف پرمنگنات باقی‌مانده و تولید سولفات منگنز، مخلوط زردرنگی حاصل شد. در ادامه، مخلوط با ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه رقیق شد و پس از آن، با هیدروکلریدریک اسید ۵ درصد حجمی و آب مقطر تا رسیدن به اسیدیته خنثی شستشو داده شد. سپس، به مدت ۲ ساعت تحت امواج فراصوت قرار گرفت. در نتیجه، لایه‌های گرافیت اکسید به دست آمد. کاتالیست‌های به گرافن اکسید تبدیل شد. در نهایت، محلول در آن خلأ خشک شد و پودر گرافن اکسید به دست آمد. کاتالیست‌های استفاده‌شده در این پژوهش به وسیله اتوکلاو و اتیلن گلی‌کول به وسیله هیدرازین هیدرات طی روش احیای شیمیایی طبق مرجع [۱۱] ساخته شد [۱۱]. فوم نیکل استفاده‌شده به‌عنوان بستر قبل از استفاده در ۵ سی‌سی محلول آب مقطر و اتانول گذاشته شد و به مدت ۸ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت. در نتیجه، ناخالصی‌های سطح آن برطرف شد. ابعاد فوم نیکل استفاده‌شده به‌عنوان بستر $2/3 \times 2/3$ سانتی‌متر و ضخامت آن $0/8$ میلی‌متر بود. ۱۰ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع کاتالیست روی بستر فوم نیکل بارگذاری شد و برای محکم کردن کاتالیست بر روی بستر فوم نیکل از محلول نفیون^۱ ۱۵ درصد وزنی (محصول شرکت دوپونت^۲) استفاده شد. پس از اضافه کردن نفیون، کاتالیست‌ها در یک ظرف ریخته شد و به اندازه‌ای که به صورت یک خمیر درآید، قطره‌قطره ایزوپروپیل الکل اضافه شد. پس از آن، با نوک اسپاتول خمیر الکتروکاتالیست ساخته‌شده روی بستر فوم نیکل قرار گرفت. در نهایت، به مدت یک ساعت در آن و در دمای 80°C قرار داده شد تا خشک شود.

آزمون‌های الکتروشیمی

در سیستم سه‌الکترودی از الکتروود کربن شیشه با سطح $0/314$ سانتی‌متر مربع به‌عنوان الکتروود کار، صفحه ۱ سانتی‌متر مربعی از پلاتین به‌عنوان الکتروود کمکی و الکتروود $\text{Ag/AgCl (Sat. KCl)}$ به‌عنوان الکتروود مرجع استفاده شد. آزمایش‌های سه‌الکترودی در یک سل شیشه‌ای، که با محلول ۱ مولار از KOH پر شده بود، اندازه‌گیری شد. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای و روبش خطی در محدوده پتانسیل $-0/6$ تا $-1/7$ ولت نسبت به Ag/AgCl و به ترتیب با سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه و ۳ میلی‌ولت بر ثانیه صورت گرفت.

پتانسیل مازاد برای واکنش آزادسازی هیدروژن طبق معادله (۱) محاسبه شد:

$$\eta = E_{app} + E_{ref} - E^0 \quad (1)$$

در این معادله، $E_{applied}$ پتانسیل به‌کاررفته، E_{ref} پتانسیل الکتروود مرجع ($0/197$ ولت برای Ag/AgCl) و E_0 پتانسیل واکنش آزادسازی هیدروژن ($-0/828$ ولت) است.

نمودار تافل از برازش ولتاموگرام روبش خطی و معادله تافل (معادله ۱) به دست آمد:

$$\eta = a + b \log j \quad (2)$$

در این معادله، a و b و j به ترتیب ضریب تجربی، شیب تافل و چگالی جریان‌اند. با مساوی صفر قراردادن η می‌توان چگالی جریان مبادله‌ای (j_0) را به دست آورد [۱۲].

در قسمت دوم ارزیابی‌های الکتروشیمیایی، از یک سل الکترولیزی غشایی برای بررسی عملکرد کاتدهای ساخته‌شده بهره برده شد. الکترودهای ساخته‌شده در این پژوهش روی فوم نیکل با مساحت سطح فعال ۵ سانتی‌متر مربع لایه‌نشانی شده و برای واکنش آزادسازی هیدروژن در این سل آزمایش شد. از یک الکتروود تجاری با مساحت سطح فعال مشابه و ضخامت $0/1$ میلی‌متر و در همه مراحل آزمایش به‌عنوان آند در سل الکترولیزی قلیایی بهره‌برداری شد. الکترودهای کاتد و آند و غشای

1. Nafion
2. DuPont

مبادله‌کننده آنیون بین دو بدنه سل الکترولیزی یکتایی با مساحت سطح ۵ سانتی‌متر مربع (شرکت دانش‌بنیان دانش نوین هیدروژن آسیا-ساخت ایران)، قرار گرفت. طی این آزمون محلول ۴ مولار از KOH، که دمای آن توسط گرماساز تنظیم شده بود، به‌وسیله پمپ با سرعت ۱۰ میلی‌لیتر بر دقیقه در سل به‌گردش درآمد.

شناسایی و ارزیابی الکتروشیمیایی

شناسایی الکتروکاتالیست

ساختار Ni/rGO به‌وسیله آزمون‌های مختلفی از جمله طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه، طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت.

برای ارزیابی رفتار الکتروشیمیایی نانوذرات ساخته‌شده از آزمون‌های الکتروشیمیایی، نظیر ولتامتری چرخه‌ای و ولتامتری روبش خطی، بهره برده شد.

شکل ۱ نتایج طیف مادون قرمز از گرافن و گرافن اکساید است. پیک جذبی پهن مشاهده‌شده در ناحیه 3400 cm^{-1} به‌دلیل حرکات ارتعاشی خمشی پیوند O-H است. در طیف گرافن اکسید، پیوندهای کششی C=O، ارتعاشات ساختمانی C=C آروماتیک و کششی C-O (مربوط به گروه‌های آلکوکسی) به‌ترتیب در طول موج‌های ۱۷۲۶، ۱۶۳۱ و 1028 cm^{-1} مشاهده می‌شوند [۱۳].

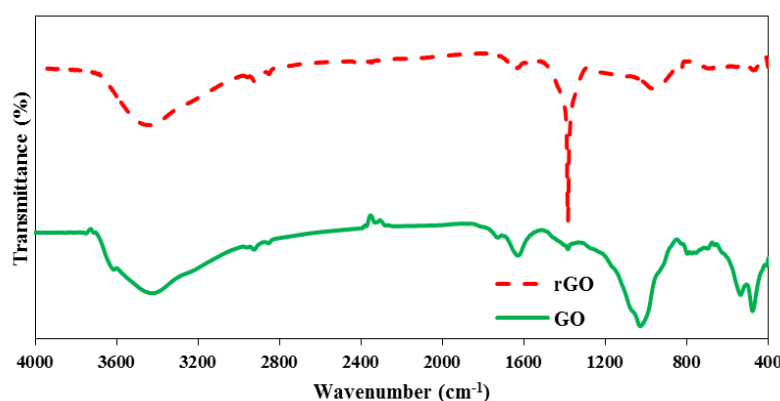


Figure 1- FT-IR spectra of GO and rGO

شکل ۱- نمودار طیف‌سنجی زیرقرمز گرافن و گرافن اکسید کاهش‌یافته

شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس ترکیب‌های گرافن اکسید، گرافن اکسید کاهش‌یافته و نانوذرات نیکل بر روی گرافن اکسید کاهش‌یافته را نشان می‌دهد. پیک مشاهده‌شده در حدود $2\theta = 10/3^\circ$ در الگوی پراش اشعه ایکس گرافن اکسید مربوط به صفحه با اندیس میلر (۰۰۱) آن است که ثابت می‌کند لایه‌های گرافیت در حضور گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار از هم باز شدند. این الگوی اشعه ایکس گرافن اکسید احیاء شده مشاهده نمی‌شود که حاصل کاهش‌یافتن گرافن اکسید است. پیک‌هایی که در $44/6^\circ$ ، $52/07^\circ$ و $76/6^\circ$ در الگوی پراش اشعه ایکس نیکل برپایه گرافن اکسید کاهش‌یافته مشاهده می‌شود به‌ترتیب مربوط به صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) فاز مکعبی نیکل با کد مرجع (JCPDS no. 04-0850) هستند [۱۴].

پس از انجام ارزیابی‌های ساختاری بر روی الکتروکاتالیست‌های ساخته‌شده، به ارزیابی سطح کاتالیست‌ها پرداخته شد. تصاویر مربوط به آزمون میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FE-SEM) برای الکتروکاتالیست‌های Ni/rGO در شکل ۳ دیده می‌شود.

1. Field Emission Scanning Electron Microscopes

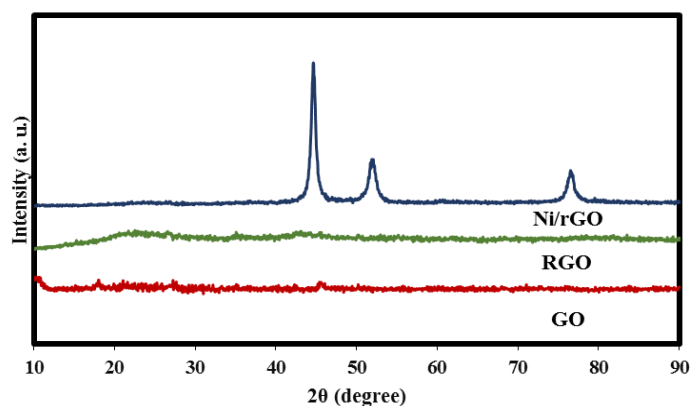


Figure 2- XRD patterns of Ni/rGO, graphene oxide (GO), and reduced graphene oxide (rGO)

شکل ۲- مقایسه الگوی پراش پرتوی ایکس گرافن اکسید، گرافن اکسید کاهش یافته و نیکل بر پایه گرافن اکسید کاهش یافته

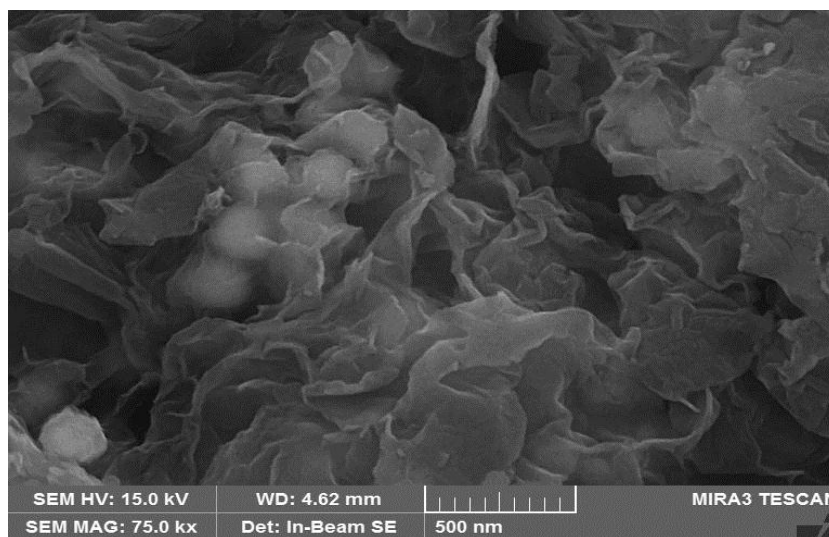


Figure 3- SEM image of Ni/rGO

شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی نانوکاتالیست‌های نیکل بر پایه گرافن اکسید کاهش یافته با مقیاس ۵۰۰ نانومتر

در شکل ۳، نانوذرات نیکل بر روی بستر ابرمانند گرافن اکسید به وضوح دیده می‌شود. شکل نانوذرات گل کلم مانند است که نشان‌دهنده سطح زیاد در دسترس برای واکنش آزادسازی هیدروژن است و همچنین بر این نکته نیز تاکید می‌کند که روش ساخت این کاتالیست روش بسیار خوبی است.

ارزیابی الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست

در ابتدا، کاتالیست نیکل بر بستر گرافن اکسید کاهش یافته به همراه محلول نفیون، آب دوبار تقطیر شده و اتانول به صورت جوهر در آمد و پس از یکنواخت‌سازی این الکتروکاتالیست به وسیله همزن به مدت هفت ساعت روی سطح الکتروود کربن شیشه نشانده شد و در سیستم سه‌الکترودی ارزیابی شد که نتایج آن در شکل‌های ۴ و ۵ مشاهده می‌شود. برای بررسی دقیق‌تر الکتروکاتالیست‌ها، نتایج حاصل از ولتامتری روبش خطی آن‌ها با معادله تافل تطبیق داده شد که نتایج به دست آمده به صورت جدول در ادامه این پژوهش گزارش می‌شود.

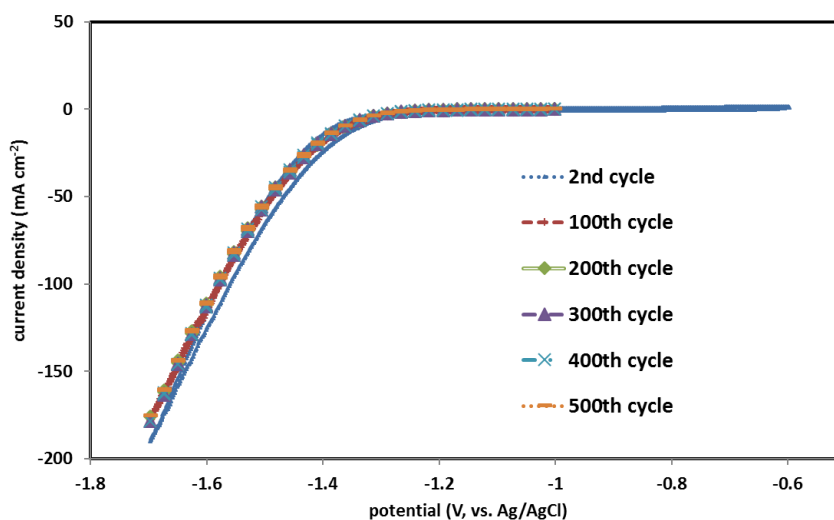


Figure 4- Cyclic voltammetric curves of HER for Ni/rGO in 1 M KOH at 298 K with a scan rate of 50 mV s^{-1}
 شکل ۴- نمودار ولتاموگرام چرخه‌ای نیکل بر پایه گرافن اکسید کاهش یافته با پیمایش‌های ۲، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ با سرعت روبش 50 mV s^{-1} و در محلول ۱ مولار KOH

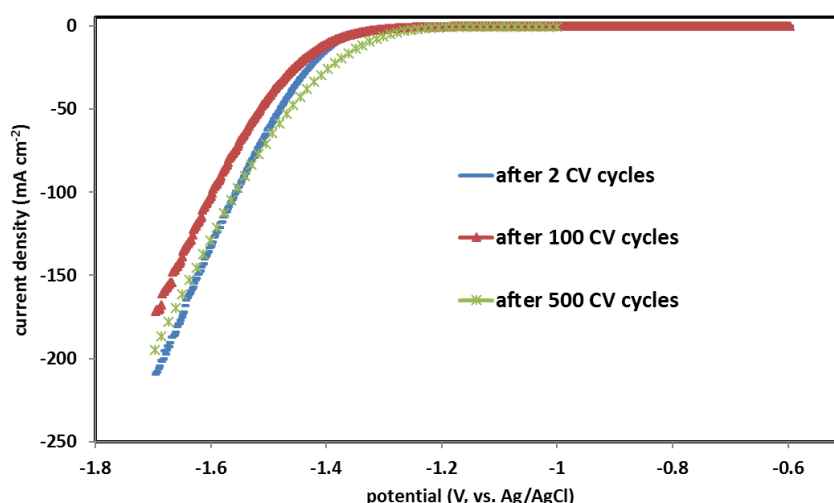


Figure 5- LSV of HER curves for Ni/rGO (10, 20, and 30) in 1 M KOH at 298 K with a scan rate of 3 mV s^{-1}
 شکل ۵- نمودار ولتاموگرام روبش خطی نیکل بر پایه گرافن اکسید کاهش یافته بعد از ۲، ۱۰۰ و ۵۰۰ پیمایش محدوده پتانسیل با سرعت روبش 3 mV s^{-1} و در محلول ۱ مولار KOH

همان‌طور که در شکل‌های ۴ و ۵ دیده می‌شود، فعالیت و بیش‌پتانسیل آغازین الکتروکاتالیست Ni/rGO پس از ۵۰۰ پیمایش نه‌تنها افتی نداشت، بلکه بهبود نیز یافت. مقایسه نتایج جدول ۱ نیز بهبود عملکرد این کاتالیست را پس از ۵۰۰ پیمایش نشان می‌دهد. دلیل آن را می‌توان به لایه اکسید نیکل در سطح الکتروود مربوط دانست که با روبش محدوده پتانسیل به نیکل فلزی تبدیل می‌شود. در نتیجه، سطح فعال جدید برای تولید هیدروژن به‌وجود می‌آید [۱۳]. ترکیب کردن گرافن با فلز یا اکسید فلز یک راه مناسب برای افزایش فعالیت الکتروکاتالیستی است. گرافن نه‌تنها سطح فعال زیادی دارد، بلکه هدایت الکتریکی خوبی نیز دارد. از این رو، باعث افزایش پذیرنده‌های فعال و سرعت انتقال بار در الکتروودها می‌شود. از آنجایی که نیکل بر روی بستر گرافن اکسید کاهش‌یافته به‌کار رفته است، فرایند نفوذ و انتشار هیدروژن به‌راحتی صورت می‌گیرد و

الکتروکاتالیست نسبت به الکتروکاتالیست بدون گرافن فعالیت بالایی خواهد داشت، چرا که این فرایند باعث خالی شدن سطح نیکل و جذب دوباره ی دو هیدروژن اتمی می شود [۱۵-۱۶]. همان طور که در جدول ۱ دیده می شود، شیب تافلی برای کاتالیست بیشتر از ۱۰۴ به دست آمد و این نشان دهنده این است که واکنش از مکانیسم ولمر-هیروفسکی^۱ پیش می رود و مرحله تعیین کننده سرعت مرحله ولمر خواهد بود [۱۷].

جدول ۱- پارامترهای الکتروشیمیایی نیکل بر پایه گرافن اکسید احیاء شده حاصل از ولتاموگرام روبش خطی پس از ۵ و ۵۰۰ پیمایش محدوده پتانسیل در محلول ۱ مولار

Table 1- HER electrocatalytic parameters of Ni/rGO electrodes after 5 and 500 CV cycles at 298 K in 1 M KOH

Ni/rGO	j_0 (mA cm ⁻²)	-b (mV dec ⁻¹)	η_{10} (mV)	η_{onset} (mV)
After 5 CV cycles	0.094	149	-303	-167
After 500 CV cycles	0.059	126.8	-281	-164

الکتروکاتالیست ساخته شده برای استفاده در مقیاس صنعتی نیاز به آزمایش در یک محیط شبیه سازی شده دارد. بدین منظور، یک سل الکترولیزی غشایی با مساحت ۵ سانتی متر مربع تهیه و مجموعه الکترو-غشا با استفاده از لایه نشانی کردن الکتروکاتالیست Ni/rGO روی فوم نیکل به عنوان کاتد، یک غشای مبادله کننده آنیون و یک آند تجاری ساخته شد و این سل در شرایط عملیاتی شامل محلول ۴ مولار KOH و دمای محیط، ۴۰ و ۶۰ °C مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج این آزمایش ها در ادامه این پژوهش به صورت نمودار و جدول و تفسیر آن ها ارائه شده است.

همان طور که در شکل ۶ (a و b) مشاهده می شود، الکتروکاتالیست Ni/rGO لایه نشانی شده بر بستر فوم نیکل در سل الکترولیزی غشایی نیز عملکرد الکتروشیمیایی بهتری از خود، نسبت به فولاد ضد زنگ و فوم نیکل بدون کاتالیست، در دمای محیط نشان می دهد. سل ساخته شده با این الکتروکاتالیست، در چگالی جریان ۲۰۰ mA cm⁻²، پتانسیل ۲/۱ ولت نشان می دهد، در حالی که این پارامتر برای فولاد ضد زنگ و نیکل فوم بدون کاتالیست به ترتیب ۲/۳ و ۲/۲ ولت است.

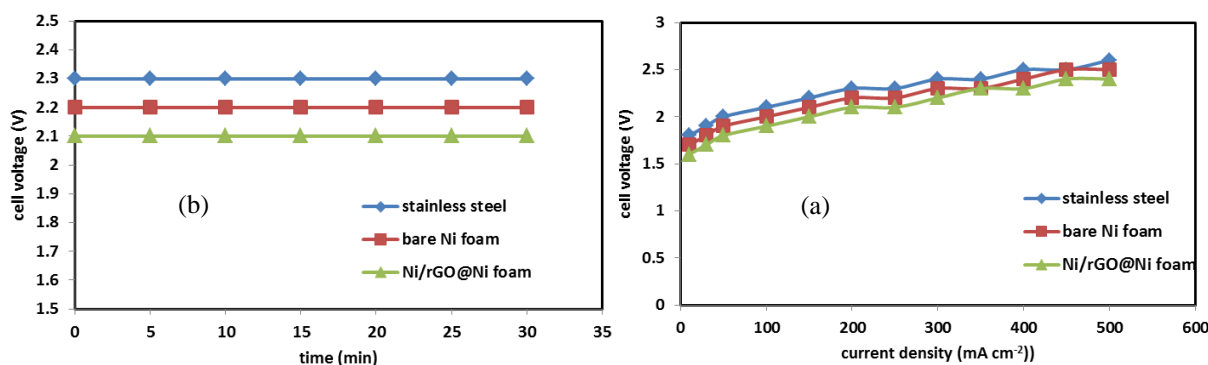


Figure 6- (a) Potential (RHE) vs. current plots for the alkaline anion exchange membrane water electrolyzer cell with various electrodes (stainless steel, bare Ni foam, Ni/rGO@Ni foam as the cathode, and commercial electrode as anode) and 4 M KOH at 298 K. (b) Potential (RHE) vs. time plots at the current density of 200 mA cm⁻²

شکل ۶- (الف) نمودار جریان-پتانسیل برای سل الکترولیزی غشایی با غشای مبادله کننده آنیون، کاتدهای مختلف (نیکل بر پایه ی گرافن اکسید احیا شده بر روی بستر فوم نیکل، فوم نیکل بدون کاتالیست و فولاد ضد زنگ) و آند تجاری در محلول ۴ مولار و دمای محیط (ب) نمودارهای پتانسیل-زمان در دانسیته جریان ۲۰۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع

عملکرد الکتروشیمیایی مجموعه الکترو-غشا ساخته شده با Ni/rGO بر روی بستر فوم نیکل، فوم نیکل بدون کاتالیست و فولاد ضد زنگ به عنوان کاتد، غشای مبادله کننده آنیون و آند تجاری در سل الکترولیزی غشایی مورد ارزیابی قرار گرفت که نتیجه

1. Volmer-Heyrofskey

آن در شکل‌های ۶ تا ۸ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل‌ها دیده می‌شود، الکتروکاتالیست Ni/rGO بر پایه گرافن اکسید کاهش یافته در چگالی جریان 200 mA cm^{-2} و در دمای 60°C دارای پتانسیل $1/9 \text{ V}$ است که نسبت به دیگر الکتروکاتالیست‌های ساخته شده عملکرد بسیار بهتری دارد (جدول ۲). پتانسیل سل در این چگالی جریان برای فوم نیکل بدون کاتالیست و فولاد ضدزنگ، به ترتیب، ۲ و $2/1$ ولت است.

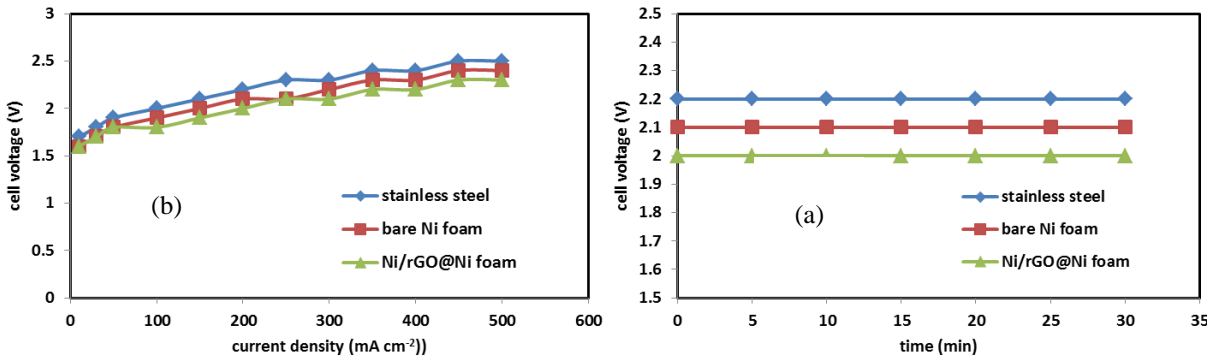


Figure 7- Potential (RHE) vs. current plots for the alkaline anion exchange membrane water electrolyzer cell with various electrodes (stainless steel, bare Ni foam, Ni/rGO@Ni foam as the cathode, and commercial electrode as anode) and 4 M KOH at 313 K. (b) Potential (RHE) vs. time plots at the current density of 200 mA cm^{-2}

شکل ۷- (الف) نمودار جریان-پتانسیل برای سل الکترولیزی قلیایی با غشای مبادله کننده آنیون، کاتدهای مختلف (نیکل بر پایه گرافن اکسید کاهش یافته بر روی بستر فوم نیکل، فوم نیکل بدون کاتالیست و فولاد ضدزنگ) و آند تجاری در محلول ۴ مولار و دمای 313 K (ب) نمودارهای پتانسیل-زمان در دانسیته جریان 200 میلی آمپر بر سانتی متر مربع

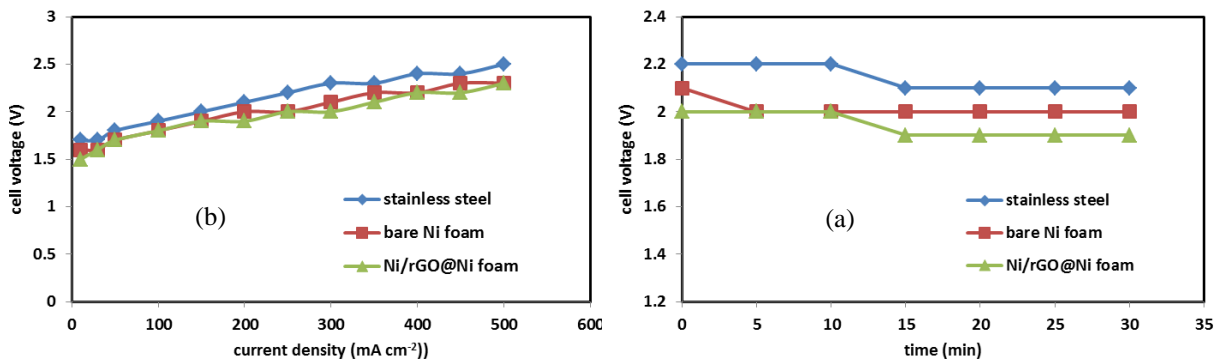


Figure 8- Potential (RHE) vs. current plots for the alkaline anion exchange membrane water electrolyzer cell with various electrodes (stainless steel, bare Ni foam, Ni/rGO@Ni foam as the cathode, and commercial electrode as anode) and 4 M KOH at 333 K. (b) Potential (RHE) vs. time plots at the current density of 200 mA cm^{-2}

شکل ۸- نمودار جریان-پتانسیل برای سل الکترولیزی قلیایی با غشای مبادله کننده آنیون، کاتدهای مختلف (نیکل بر پایه گرافن اکسید کاهش یافته بر روی بستر فوم نیکل، فوم نیکل بدون کاتالیست و فولاد ضدزنگ) و آند تجاری در محلول ۴ مولار و دمای 333 K (ب) نمودارهای پتانسیل-زمان در دانسیته جریان 200 میلی آمپر بر سانتی متر مربع

جدول ۲ یک مقایسه بین سل‌های ساخته شده با غشای مبادله کننده آنیون در سایر پژوهش‌ها و سل ساخته شده در این پژوهش با الکتروکاتالیست نیکل بر پایه گرافن اکسید کاهش یافته لایه نشانی شده بر روی فوم نیکل است. این نتایج بازده خوب استفاده از این الکتروکاتالیست را به عنوان کاتد نشان می‌دهد. مقایسه رفتار الکتروشیمیایی آن با دیگر الکتروکاتالیست‌ها نشان می‌دهد که اگرچه آند استفاده شده در این پژوهش یک آند تجاری با فعالیت نه چندان بالاست، ولی پتانسیل سل نسبت به دیگر سل‌ها کمتر است.

جدول ۲ مقایسه‌ای کلی بین عملکرد الکتروکاتالیست‌ها با غشای مبادله‌کننده آنیون در سایر پژوهش‌ها

Table 2- An overview of the reported AAEM electrolyzers properties in the literature

Cathode materials	Cath. Catalyst loading (mg cm ⁻²)	Anode material	Electrolyte solution	Tem. (°C)	Cell voltage (V)	Current density (mA cm ⁻²)	Ref.
Ni plate	-	Ni plate	30 wt% KOH	80	2	200	[18]
Ni/Carbon paper	0.0085	Ni/Carbon paper	1 M KOH	70	1.9	280	[19]
Ni nano powder	2	Li _{0.21} Co _{2.79} O ₄	Water	20	2.2	300	[20]
Ni/rGO@Ni foam	10	Commercial electrode	4 M KOH	60	1.9	200	This study

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، از فوم نیکل به‌عنوان بستر کاتالیست نیکل برپایه گرافن اکسید کاهش‌یافته استفاده شد و به‌عنوان کاتد در سل الکترولیزی غشایی به‌کار رفت. ساختار این الکتروکاتالیست به‌وسیله آزمایش‌های طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی و عملکرد الکتروشیمیایی آن نیز به‌وسیله آزمایش‌های ولتاژمتری چرخه‌ای و ولتاژمتری روبش خطی در محلول ۱ مولار KOH مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز نشان‌دهنده موفقیت در ساخت گرافن اکسید و کاهش یافتن آن و در نتیجه تولید گرافن اکسید کاهش‌یافته است. نتایج الگوی پراش پرتوی ایکس نیز نشان از موفقیت در ساخت الکتروکاتالیست نیکل برپایه گرافن اکسید کاهش‌یافته است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی نیز شکل گل‌کلم‌مانند الکتروکاتالیست‌ها بر روی بستر لایه‌ای گرافن اکسید کاهش‌یافته را نشان می‌دهد که حاکی از سطح زیاد در دسترس برای انجام واکنش آزادسازی هیدروژن است. ارزیابی‌های الکتروشیمیایی نیز نشان می‌دهند که بیش‌پتانسیل آغازین، بیش‌پتانسیل در چگالی جریان ۱۰ mA cm⁻² و شیب تافل این الکتروکاتالیست، با گذشت زمان و روبش محدوده پتانسیل، بهبود یافته است. بیش‌پتانسیل آغازین این الکتروکاتالیست، ابتدا، ۱۶۷- میلی‌ولت بود که پس از ۵۰۰ روبش محدوده پتانسیل به ۱۶۴- میلی‌ولت رسید. شیب تافل برای این کاتالیست نیز پس از ۵۰۰ روبش محدوده پتانسیل از ۱۴۹ به ۱۲۶/۸ mV dec⁻¹ رسید. همچنین، پارامتر η_{10} نیز برای این الکتروکاتالیست از ۳۰۳- میلی‌ولت به ۲۸۱- میلی‌ولت، پس از طی این محدوده پتانسیل، رسید. عملکرد Ni/rGO بر بستر فوم نیکل نیز در سل الکترولیزی غشایی با استفاده از غشای مبادله‌کننده آنیون و آند تجاری نیز بررسی شد که سل ساخته‌شده با این مجموعه الکتروکاتالیست در چگالی جریان ۲۰۰ mA cm⁻² دارای پتانسیل ۱/۹ V بود.

منابع

- X. Xu, Y. Ge, M. Wang, Z. Zhang, P. Dong, R. Baines, M. Ye and J. Shen, "Cobalt-doped FeS₂-rGO as highly active and stable electrocatalysts for hydrogen evolution reactions," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 2016, pp. 18036-18042.
- L. Jin, C. Lv, J. Wang, H. Xia, Y. Zhao and Z. Huang, "Co₉S₈ nanotubes as an efficient catalyst for hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyte," *Am. J. Anal. Chem.*, 7, 2016, pp. 210-218.
- S. Peng, N. Li, X. Han, W. Sun, M. Srinivasan, S. G. Mhaisalkar, F. Cheng, Q. Yan, J. Chen and S. Ramakrishna, "Cobalt sulfide nanosheet/graphene/carbon nanotube nanocomposites as flexible electrodes for hydrogen evolution," *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 2014, pp. 12594-12599.
- M. Gong, D. Y. Wang, C. C. Chen, B. J. Hwang and H. Dai, "Highly active and stable hybrid catalyst of cobalt-doped FeS₂ nanosheets-carbon nanotubes for hydrogen evolution reaction," *Nano Res.*, 9, 2016, pp. 28-46.
- A. B. Laursen, K. R. Patraju, M. J. Whitaker, M. Retuerto, T. Sarkar, N. Yao, K. V. Ramanujachary, M. Greenblatt and G. C. Dismukes, "Nanocrystalline Ni₅P₄: a hydrogen evolution electrocatalyst of exceptional efficiency in both alkaline and acidic media," *Energy Environ. Sci.*, 8, 2015, pp. 1027-1034.
- B. Cao, G. M. Veith, J. C. Neufeld, R. R. Adzic and P. G. Khalifah, "Mixed close-packed cobalt molybdenum nitrides as non-noble metal electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction," *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 2013, pp. 19186-19192.
- S. Sarkar and S. Sampath, "PdPS and its reduced graphene oxide composite for efficient electrocatalytic hydrogen evolution," *Chem. Commun.*, 50, 2014, pp. 7359-7362.
- D. Chanda, J. Hnat, A. S. Dobrota, I. A. Pašti, M. Paidar and K. Bouzek, "The effect of surface modification by reduced graphene oxide on the electrocatalytic activity of nickel towards the hydrogen evolution reaction," *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, No. 40, 2015, pp. 26864-26874.
- L. Wang, U. Stimming and M. Eikerling, "Kinetic model of hydrogen evolution at an array of Au-supported catalyst nanoparticles," *Electrocatalysis*, 1, No. 1, 2010, pp. 60-71.

10. M. Zhiani, F. Jalili, S. Kamali, "In situ cathode polarization measurement in alkaline anion exchange membrane water electrolyzer equipped with a PdNiFeCo/C-Ceria hydrogen evolution electrocatalyst," *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, No. 43, 2017, pp. 26563-26574.
11. S. Kamali, *Synthesis and evaluation of Non-precious catalysts based on nickel and its alloys on the graphene- hybrids, for Hydrogen evolution reaction in alkaline media*, PhD Thesis, Department of chemistry, Isfahan University of technology, Isfahan, 2018. (In Persian)
12. M. Zhiani, and S. Kamali, "Preparation and evaluation of nickel nanoparticles supported on the polyvinylpyrrolidone-graphene composite as a durable electrocatalyst for HER in alkaline media," *Electrocatalysis*, 7, No. 6, 2016, pp. 466-476.
13. G. Liu, Y. Wang, F. Qiu, L. Li, L. Jiao and H. Yuan, "Synthesis of porous Ni@ rGO nanocomposite and its synergetic effect on hydrogen sorption properties of MgH₂," *Journal of Materials Chemistry*, 22, No. 42, 2012, pp. 22542-22549.
14. F. M. Sapountzi, J. M. Gracia, H. O. Fredriksson, and J. H. Niemantsverdriet, "Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas," *Progress in Energy and Combustion Science*, 58, 2017, pp. 1-35.
15. Liu, X., Liu, W., Ko, M., Park, M., Kim, M.G., Oh, P., Chae, S., Park, S., Casimir, A. and Wu, G., "Metal (Ni, Co)-Metal Oxides/Graphene Nanocomposites as Multifunctional Electrocatalysts," *Advanced Functional Materials*, 25, No. 36, 2015, pp. 5799-5808.
16. W. Zhang, Y. Li, X. Zeng and S. Peng, "Synergetic effect of metal nickel and graphene as a cocatalyst for enhanced photocatalytic hydrogen evolution via dye sensitization," *Scientific Reports*, Vol. 5, Article number 10589, 2015.
17. S. Saha, K. Ojha, M. Sharma and A. K. Ganguli, "Ni₃Co/G alloy as an earth-abundant robust and stable electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction," *New Journal of Chemistry*, 41, 2017, pp. 5916-5923.
18. D. Aili, M. K. Hansen, R. F. Renzaho, Q. Li, E. Christensen, J. O. Jensen, and N. J. Bjerrum, "Heterogeneous anion conducting membranes based on linear and crosslinked KOH doped polybenzimidazole for alkaline water electrolysis," *J Membr Sci*, 447, 2013, pp. 424-432.
19. S. H. Ahn, B. S. Lee, I. Choi, S. J. Yoo, H. J. Kim, E. Cho, D. Henkensmeier, S. W. Nam, S. K. Kim and J. H. Jang, "Development of a membrane electrode assembly for alkaline water electrolysis by direct electrodeposition of nickel on carbon papers," *Applied Catalysis B: Environmental*, 154, 2014, pp.197-205.
20. X. Wu, and K. Scott, "A Li-doped Co₃O₄ oxygen evolution catalyst for non-precious metal alkaline anion exchange membrane water electrolyzers," *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, No. 8, 2013, pp. 3123-3129.

English Abstract

Preparation and evaluation of hydrogen electrode based on nickel nanoparticles on the graphene in water electrolysis

Mohammad Zhiani^{1*}, Javad Rezaei² and Saeedeh Kamali³

1- Department of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran, m_zhiani@cc.iut.ac.ir

2- Department of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran, j.rezaei@ch.iut.ac.ir

3- Department of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran, s.kamali@ch.iut.ac.ir

*Corresponding author

(Received: 2018.04.10, Received in revised form: 2018.06.05, Accepted: 2018.06.25)

Water electrolysis is one of the best methods for high purity Hydrogen (and Oxygen) production. Using nonprecious and durable electrocatalysts with low overpotential and high activity instead of noble metals as cathode is one of the most investigated subjects. In this project, Nickel nanoparticles have been grown on the reduced graphene oxide support and deposited on Nickel foam substrate to employ as HER catalyst. The structures of this catalyst were investigated by various techniques such as FT-IR, XRD, and SEM. These techniques showed that applied method for synthesis of a porous and homogeneous electrocatalyst was successful. To evaluate the electrochemical behavior of this nanocatalyst, cyclic voltammetry and linear sweep voltammetry were applied. The electrocatalytic activity of Ni/rGO was improved after 500 CV cycles. The observed overpotential of Ni/rGO would be -281 mV at the current density of 10 mA cm⁻² and Tafel slope of -126 mV dec⁻¹. Whereas, these parameters for Ni/rGo after 5 CV cycles are -303 mV and -149 mV dec⁻¹, respectively. Finally to study the performance of these nanoparticles in a real condition, an alkaline electrolysis cell was used. Ni/rGO exhibited the cell voltage of 1.9 V at the current density of 200 mA cm⁻².

Keywords: Water electrolysis, Hydrogen production, Ni nanoparticles, Graphene substrate, Alkaline medium, HER