

ساخت، بهینه سازی و ارزیابی الکتروکاتالیست آهن - کبالت بر روی بستر گرافن در واکنش آزادسازی هیدروژن

محمد ژیانی*، زیبا قاسمی شروودانی، سعیده کمالی

دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

چکیده: در این پژوهش، الکتروکاتالیست $FeCo/rGO$ با استفاده از روش حلال گرمایی (سولوترمال) ساخته شده و برای کاربرد در واکنش آزادسازی هیدروژن در محیط آلكالاین مورد ارزیابی قرار گرفت. درصد های گوناگون فلز های آهن و کبالت بر روی بستر گرافن در این نمونه مورد بررسی قرار گرفته و درصد بهینه ی این فلزات در آلیاژ مربوطه تعیین شد. فعالیت کاتالیست های آلیاژی آهن- کبالت به روش های گوناگون الکتروشیمیایی در محلول یک مولار پتاسیم هیدروکسید مورد ارزیابی قرار گرفت. بررسی نتیجه های ارزیابی های ولتامتری چرخه ای و روبش خطی الکتروکاتالیست های آهن - کبالت نشان داد که الکتروکاتالیست $Fe_{0.5}Co_{0.5}/rGO$ فعالیت الکتروشیمیایی بالاتری در واکنش آزادسازی هیدروژن دارد. این نمونه با نمایش پتانسیل مازاد آغازین برابر با -129 mV ، پتانسیل اضافه 245 mV در چگالی جریان 10 mA/cm^2 و شیب تافلی 165 mV/de دارای فعالیت بهتری نسبت به سایر نمونه ها می باشد. به منظور ارزیابی ساختاری این کاتالیست ها از فناوری های شناسایی XRD ، TEM و $FT-IR$ بهره گرفته شد که نشان داد ذرات آهن - کبالت در فاز کوبیک بوده و دارای ابعادی در حدود 36 nm می باشند.

واژه های کلیدی: الکتروکاتالیست؛ بستر گرافن؛ نانو ذره های آهن - کبالت؛ آزادسازی هیدروژن

KEYWORDS Electrocatalyst; Graphene support; Fe-Co nanoparticles; Hydrogen evolution.

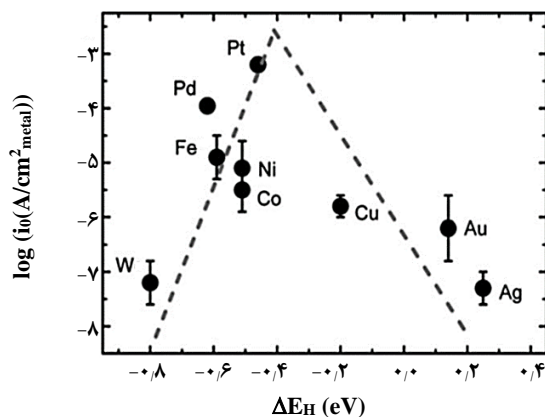
مقدمه

یک منبع بی پایان بوده و هیچ گونه تولید دی اکسید کربن نیز ندارند. در این بین هیدروژن به عنوان یکی از مهم ترین حامل های انرژی در نظر گرفته می شود، چراکه تولید انرژی به کمک هیدروژن از طریق مسیری پاک می تواند صورت بگیرد. در حال حاضر توسعه ی کاربرد هیدروژن به عنوان بهترین راه حل برای پاسخگویی به نیاز جهانی انرژی محسوب می شود که در شرایط دما و فشار استاندارد (0°C , 1atm) به شکل گازی بی بو، بی رنگ، بی مزه، غیر سمی و سبک تر از هوا اما پرخطر وجود دارد. [۲،۴]. به دلیل فعال بودن اتم هیدروژن، این عنصر در ترکیب با اکسیژن و کربن وجود دارد

افزایش جمعیت، تقاضا برای انرژی در آینده را به طور چشمگیری افزایش می دهد که تلاش برای پاسخ به این نیاز از زمینه های مهم پژوهشی تلقی می شود. بیشترین سهم مصرف انرژی در بخش حمل و نقل و گرمایش در حال حاضر از سوخت های فسیلی تأمین می شود. استفاده از سوخت های فسیلی باعث تولید گاز های گلخانه ای، پدیده گرم شدن هوا و آلاینده های زیست محیطی می شود، از سویی فراوانی و دسترسی به این نوع سوخت ها در همه جا یکسان نیست [۱-۳]. در نتیجه منابع انرژی تجدید پذیر مانند انرژی باد، خورشید، آبی و دیگر منابع بسیار مورد توجه قرار دارند. چرا که

* عهده دار مکاتبات

+E-mail: mohammad.zhani@gmail.com



شکل ۱- نمودار ولکانوی به دست آمده برای محیط الکالاین: وابستگی دانسیته‌ی جریان مبادله در واکنش HER به انرژی جذب هیدروژن بر روی فلز

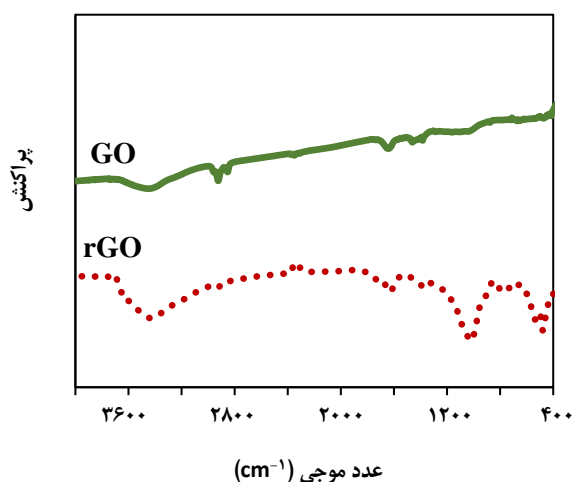
الکتروکاتالیست‌های غیر نجیب و ارزان با عملکرد مناسب و پایداری بالا می‌باشد. توسعه الکتروکاتالیست‌های فلزی غیرنجیب اغلب مستلزم ساخت مواد جدیدی است که همه ویژگی‌های یک الکتروکاتالیست خوب (جذب واکنش‌دهنده‌ها، انتقال الکترون و واجذب فرآورده‌ها) را دارا باشد. با مطالعه‌های گسترده‌ای که امروزه انجام شده، فلزهای غیر نجیبی چون آهن، نیکل و کبالت با توجه به ساختار الکترونی مناسب خود به عنوان گزینه‌های مناسبی معرفی و نتیجه‌های الکتروشیمیایی خوبی را نشان داده‌اند [۷-۱۱]. در این پژوهش، نخست کاتالیست Fe/rGO با انتخاب فلز آهن به عنوان یک فلز ارزان، در دسترس و دارای فعالیت الکتروشیمیایی مناسب به همراه بستر گرافن احیاشده به دلیل دارا بودن ویژگی‌های چشمگیری چون هدایت الکترونی، گرمایی، مکانیکی و نوری خوب ساخته شد [۱۵-۱۲]. پس از آن با هدف بهبود فعالیت کاتالیست (کاهش پتانسیل فزونی آغازین)^۱ فلز آهن با فلز کبالت آلیاژ و الکتروکاتالیست FeCo/rGO ساخته شد. این نمونه به کمک آزمون‌های سه الکترودی گوناگون مورد ارزیابی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که آلیاژسازی در بهبود پتانسیل فزونی آغازین مؤثر بوده است. سپس درصد‌های گوناگونی از دو فلز آهن و کبالت مورد بررسی قرار گرفت که بهترین نتیجه‌های الکتروشیمیایی مربوط به نسبت یک‌به‌یک از این دو فلز بود.

بخش تجربی

گرافن اکسید به روش اصلاح‌شده‌ی هامر آماده شد [۱۶]. پس از آن مقدار ۵۰ میلی‌گرم پودر گرافن اکسید در ۴۰ میلی‌لیتر

که نیاز است با مصرف انرژی، پیوندهای هیدروژن با سایر عنصرها شکسته شده تا گاز هیدروژن تولید شود [۵، ۱]. هیدروژن را می‌توان از منابع گوناگون انرژی مانند سوخت‌های فسیلی (تجدیدناپذیر) و همچنین منابع تجدید پذیر تولید کرد. یکی از رایج‌ترین روش‌های صنعتی تولید هیدروژن، تبدیل متان به حالت گازی می‌باشد. پالایش بخار متان به عنوان اقتصادی‌ترین روش تولید هیدروژن شناخته می‌شود. ولی روش‌های مبتنی بر تولید هیدروژن با سوخت‌های فسیلی باعث نگرانی‌هایی همچون نشر آلاینده‌ها، محدودیت منابع و تولید گازهای گلخانه‌ای می‌شود. به عنوان یک روش مناسب در تولید هیدروژن می‌توان از الکترولیز یا شکافت آب به کمک جریان الکتریکی نام برد [۶]. با توجه به مصرف انرژی الکتریسیته برای شکافت آب، استفاده از راه‌کارهایی برای کاهش میزان مصرف و تولید با صرفه اقتصادی دارای اهمیت می‌باشد. بدین منظور از کاتالیست‌های آندی و کاتدی مرسوم در این الکتروکاتالیست‌ها برای کاهش پتانسیل مازاد مصرفی و افزایش چگالی جریان استفاده می‌شود. کاتالیست‌های گروه پلاتین بهترین نوع کاتالیست‌ها در واکنش آزادسازی هیدروژن می‌باشند. کاتالیست ماده‌ای است که انرژی فعال‌سازی واکنش را کاهش و سرعت واکنش را افزایش می‌دهد. فعالیت کاتالیست بستگی به ویژگی‌های ذاتی و مساحت سطح آن دارد. پلاتین، پالادیوم، رودیوم و طلا از جمله‌ی مرسوم‌ترین الکتروکاتالیست‌های مصرفی و مطالعه شده در سمت کاتد الکتروکاتالیست‌ها هستند که نقش آن‌ها تسریع جذب اتم‌های هیدروژن در سطح و آزادسازی آنها به صورت مولکول هیدروژن بوده و باعث کاهش انرژی مازاد مصرفی در فرآیند الکترولیز می‌شوند. توانایی جذب هیدروژن به ویژگی‌های ذاتی سطح و توانایی آن در ایجاد پیوند با هیدروژن بستگی دارد. اگر انرژی پیوند M-H بیش از حد قوی باشد H_{ads} مکان‌های موجود در سطح را اشغال می‌کنند و مانع از انجام مرحله دوم واکنش یعنی آزاد شدن مولکول‌های هیدروژن می‌شود. بنابراین بهترین الکتروکاتالیست باید انرژی جذب متوسطی داشته باشد. نمودار دانسیته‌ی جریان مبادله بر حسب انرژی جذب هیدروژن بر روی فلز در شکل ۱ نمایش داده شده است. این نمودار که به نمودار ولکانو معروف است نشان می‌دهد که بهترین و فعال‌ترین فلز در HER فلز پلاتین می‌باشد. با این وجود، این مواد به دلیل گران‌قیمت و کمیاب بودن، قابلیت بهره‌وری گسترده‌ای ندارند. روش‌های متنوعی برای کاهش قیمت الکتروکاتالیست‌ها در کنار حفظ و یا بهبود سطح عملکرد این مواد وجود دارد. از جمله این روش‌ها کاهش مقدار فلزهای نجیب در ساختار الکتروکاتالیست و یا ساخت

(۱) η_{onset}



شکل ۲- طیف FT-IR مربوط به گرافن اکسید و گرافن اکسید احیا شده

بهره گرفته شد. برای ثبت ولتاموگرامها و سایر اطلاعات از دستگاه پتانسیواستات/کالوانواستات SAMA 500 استفاده شد. در همه آزمایشها از سامانه سه الکترودی شامل الکترود کار کربن شیشه با سطح 0.314 cm^2 ، الکترود پلاتین به عنوان الکترود همراه و الکترود مرجع Ag/AgCl (Sat. KCl) استفاده شد. سایر دستگاههای استفاده شده در این پژوهش شامل گرماساز همزن مغناطیسی مدل MS300HS ساخت شرکت TOPS برای رساندن دمای محلول به دمای موردنظر، دستگاه پروب دار متعلق به شرکت بندلین برای یکنواخت کردن کاتالیستها در محلول، کوره AZAR FURNACES مدل FT5-1250 برای احیا کردن کاتالیستها می باشند.

نتیجه‌ها و بحث

تعیین ویژگی‌های کاتالیست

شکل ۲ طیفهای FT-IR گرافن اکسید (GO) و گرافن اکسید احیا شده (rGO) را نشان می دهد. در طیف GO پیکهای مربوط به پیوند کشش C=O، ارتعاشی C=C، و کششی C-O (آلکوکسی) را می توان به ترتیب در اعداد موجی 1726 cm^{-1} ، 1631 و 1028 یافت. پیک شدید موجود در 3400 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه OH⁻ می باشد. حذف پیکهای آلکوکسی و کربوکسیل و کاهش شدت پیک های موجود در طیف گرافن احیا شده در مقایسه با گرافن اکسید نشان دهنده ی کاهش یافتن گرافن اکسید می باشد.

اتیلن گلیکول به طور یکنواختی پخش شد. در مرحله بعد ۱۸۰ میلی گرم از آهن (III) نترات نه آبه نیز در ۱۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول حل شده و به محلول بالا افزوده شد. مخلوط به مدت ۶ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و پس از آن در شرایط بازروانی در جو نیتروژن در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس مقدار ۱۰ میلی لیتر از محلول ۸۰ درصد وزنی هیدرازین هیدرات به آرامی به این ترکیب افزوده شد. دوباره این ترکیب به مدت ۶ ساعت در این شرایط دمایی روی همزن مغناطیسی هم زده شد. در مرحله دوم هم زمان باهم خوردن محلول، دما تا ۱۸۰ درجه سلسیوس افزایش یافت. پس از آن مرحله های شستشو و خنثی سازی کاتالیست انجام گرفت و پس از خشک شدن نمونه ها در آون، به منظور بهبود ساختار بلوری و احیای کامل کاتالیست، نمونه ها به مدت ۹۰ دقیقه در کوره احیایی تحت جریان گاز نیتروژن و دمای ۸۵۰ درجه سلسیوس (با سرعت ۳ درجه سلسیوس بر دقیقه) گرما داده شد.

کاتالیستهای $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}/\text{rGO}$ ، $\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.75}/\text{rGO}$ و $\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}/\text{rGO}$ به روش یاد شده در بالا با نسبت های گوناگون از نمک های آهن (III) نترات نه آبه و کبالت (II) نترات شش آبه ساخته می شوند.

روش های تعیین ویژگی ها

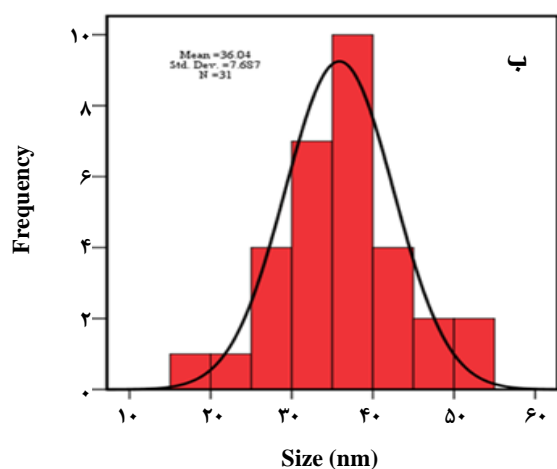
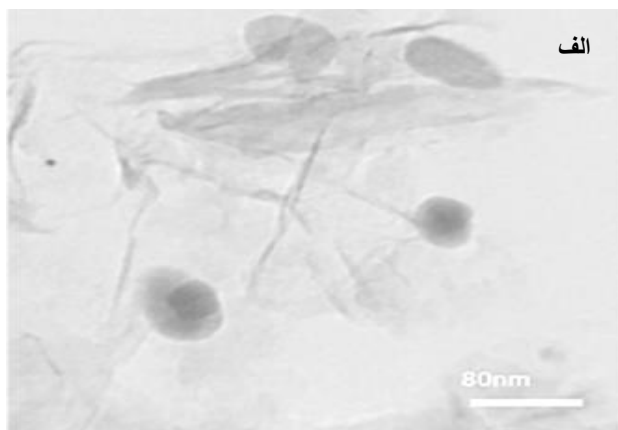
طیف های زیرقرمز تبدیل فوریه^(۱) (FT-IR) با قرص تهیه شده از KBr به وسیله ی دستگاه طیفسنج جاسکو - ۶۸۰^(۲)، در بازه ی $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ با تفکیک پذیری 4 cm^{-1} ثبت شدند. به منظور شناسایی فازهای تشکیل شده آزمون پراش پرتو ایکس مدل X-Pert-MPD ساخت شرکت فیلیپس^(۳) انجام گرفت. آزمون پراش پرتو ایکس با استفاده از پرتو تکفام $\text{Cu } \alpha$ با طول موج 1.5406 \AA ، آنگستروم در ولتاژ 40 kV و جریان 30 mA انجام گرفت. پراش در محدوده ی 2θ بین ۱۰ تا ۸۰ با اندازه گام 0.05 درجه و زمان توقف ۱ ثانیه انجام شد. به منظور مطالعه، بررسی پراکندگی و ساختار نانوذره ها تهیه شده بر روی بستر گرافن، از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Philips CM 120 (Netherlands) تحت ولتاژ ۱۵۰ کیلو ولت استفاده شد. دستگاه فراصوت^(۴) مدل MISONIX ultrasonic XL-2000 SERIES برای تهیه ی گرافن اکسید استفاده شد. امواج فراصوت از طریق نوک پروب دستگاه به طور مستقیم در محلول وارد شد دستگاه فراصوت (شرکت فاین - ساخت ایران) برای تهیه ی جوهرهای کاتالیستی استفاده شد. برای رسم نمودارها از نرم افزار Excel

(۱) Fourier-transform infrared spectroscopy

(۳) Philips

(۲) Jasco-680 (Tokyo, Japan) spectrometer

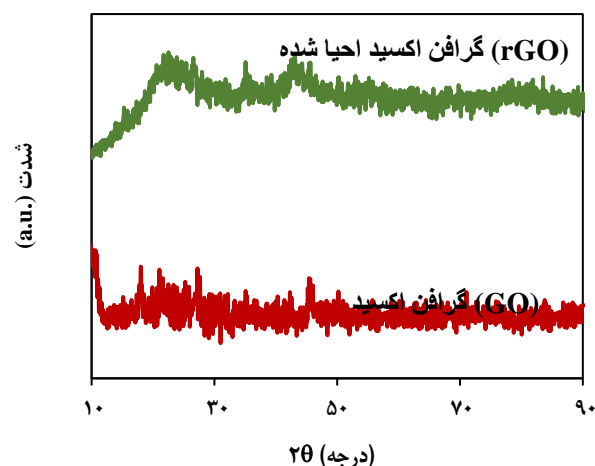
(۴) Ultrasound



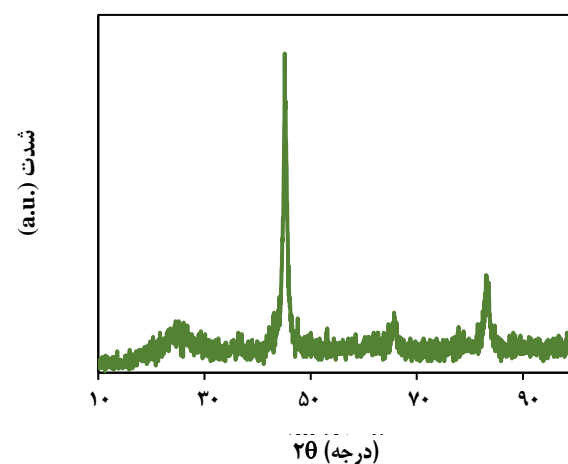
شکل ۵- (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری الکتروکاتالیست Fe_{0.5}Co_{0.5}/rGO در بزرگنمایی ۸۰ نانومتر (ب) نمودار هیستوگرام توزیع ذره‌های الکتروکاتالیست Fe_{0.5}Co_{0.5}/rGO محاسبه شده از تصویر (الف)

روی بستر گرافن اکسید احیا شده (JPCDS no.50-0795) می‌باشد. جابه‌جایی پیک‌های فلز آهن (JPCDS no.85-1410) به سمت 2θ های بزرگ‌تر نشانه وارد شدن اتم کبالت با شعاع اتمی کوچک‌تر در شبکه کریستالی آهن می‌باشد [۸].

الکتروکاتالیست Fe_{0.5}Co_{0.5}/rGO توسط فناوری میکروسکوپ الکترونی عبوری با بزرگنمایی ۸۰ نانومتر مورد ارزیابی قرار گرفت. همان‌گونه که در شکل ۵- (الف) دیده می‌شود، صفحه‌های گرافن اکسید احیا شده که نقش بستر را بازی می‌کند به صورت ورقه‌هایی پرده مانند و دارای چین و چروک ظاهر شده‌اند. این تصویرها به خوبی حضور و توزیع ذره‌های نانو کاتالیستی آهن - کبالت را تأیید می‌کند. در شکل ۵ - (ب) نمودار هیستوگرام توزیع اندازه‌ی نانو ذره‌های آهن و کبالت در نمونه‌ی Fe_{0.5}Co_{0.5}/rGO نمایش داده شده است.



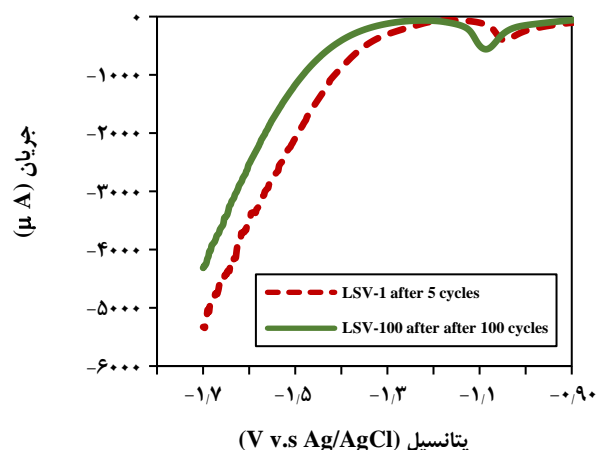
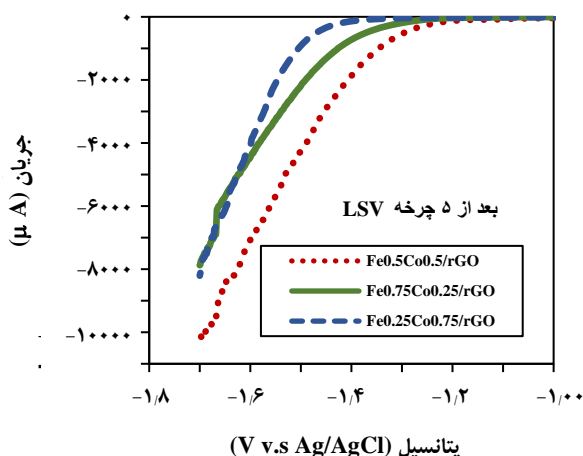
شکل ۳- الگوی پراش اشعه‌ی ایکس بستر GO و rGO



شکل ۴- الگوی پراش اشعه‌ی ایکس الکتروکاتالیست Fe_{0.5}Co_{0.5}/rGO

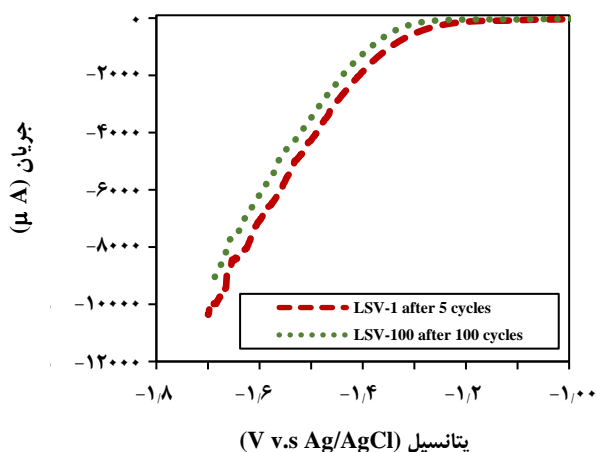
شکل ۳ طیف‌های XRD گرافن اکسید و گرافن اکسید احیا شده را نشان می‌دهد. همان‌گونه که می‌توان دیده نمود پیک موجود در $2\theta = 11.9^\circ$ مربوط به صفحه‌ی کریستالی (۰۰۱) گرافن اکسید و متعلق به گره‌های عاملی اکسیژن دار می‌باشد. در طیف مربوط به گرافن اکسید احیا شده برآمدگی کوهان مانند موجود در $2\theta = 22^\circ$ به شبکه گرافن اکسید احیا شده نسبت داده می‌شود که ورقه‌ای شدن و احیا شدن گرافن اکسید را نشان می‌دهد [۸].

شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس الکتروکاتالیست دوتایی Fe_{0.5}Co_{0.5}/rGO را نشان می‌دهد. پیک دیده شده در 83.5° ، 65.72° ، $45.16^\circ = 2\theta$ به ترتیب متعلق به صفحه‌های بلوری (۱۱۰)، (۲۰۰) و (۲۱۱) از فاز مکعبی آلیاژ آهن - کبالت



شکل ۷- نمودار مقایسه‌ای از ولتامتری روبش خطی الکتروکاتالیست‌های FeCo/rGO با درصد فلزهای گوناگون و با نرخ روبش ۳ mV/s در محلول ۱ مولار KOH

شکل ۶- نمودار مقایسه‌ای ولتامتری روبش خطی با نرخ روبش ۳ mV/s برای الکتروکاتالیست Fe/rGO



شکل ۸- نمودار مقایسه‌ای ولتامتری روبش خطی الکتروکاتالیست Fe_{0.5}Co_{0.5}/rGO پس از ۵، ۱۰۰ و ۵۰۰ پیمایش با نرخ روبش ۳ mV/s در محلول ۱ مولار KOH

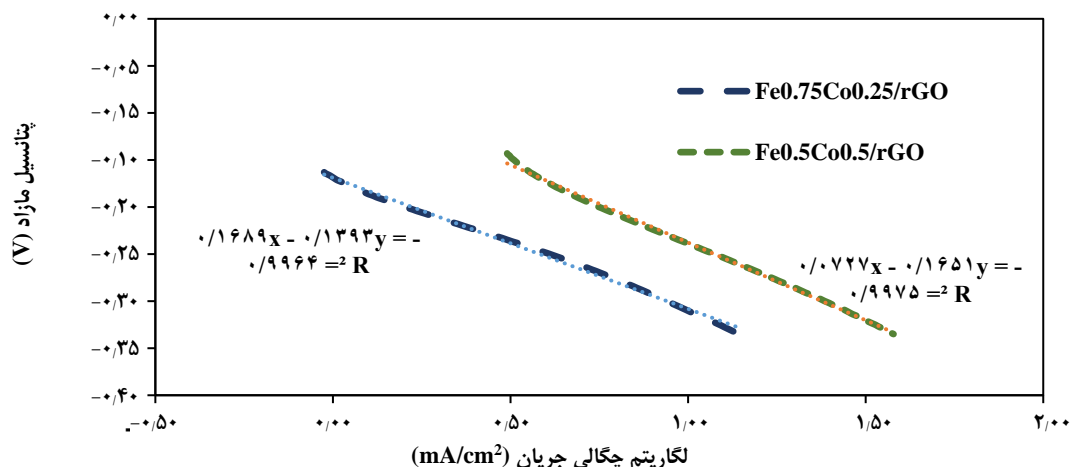
این دو فلز در نمودار ولکانو است. به این صورت که این دو فلز تقریباً در میانه‌ی نمودار نزدیک به یکدیگر و به ویژه فلز پلاتین قرار دارند. بنابراین از نظر انرژی پیوند مقدار متوسطی داشته و هنگام جذب اتم هیدروژن روی سطح و یا واجذب مولکول هیدروژن به سادگی این عمل انجام می‌گیرد. این موضوع باعث می‌شود آلیاژ این دو فلز به‌طور موفقیت آمیزی ساخته شود و فعالیت مناسبی نیز در محیط قلیایی داشته باشد. برخی منابع، بهتر شدن فعالیت Fe_{0.5}Co_{0.5}/rGO نسبت به Fe/rGO را تنها به افزایش مساحت سطح ناشی از افزودن کبالت به کاتالیست

این نمودار نشان می‌دهد که اندازه‌ی این نانوذرات در حدود متوسط ۳۶ نانومتر می‌باشد.

عملکرد کاتالیست‌ها

همان‌گونه که در بخش تجربی ذکر شد، الکتروکاتالیست Fe/rGO ساخته شد و با فناوری‌های ولتامتری چرخه‌ای و روبش خطی مورد ارزیابی قرار گرفت. همان‌گونه که به‌خوبی در شکل ۶ مشخص است، الکتروکاتالیست Fe/rGO با وجود این که فعالیت خوبی در واکنش آزادسازی هیدروژن در محیط قلیایی از خود نشان داده است، رفتاری پایدار را نشان نمی‌دهد و پس از طی صد چرخه دچار افت فعالیت می‌شود.

برای برطرف کردن مشکل ناپایداری و کاهش پتانسیل فزونی مصرفی الکتروکاتالیست Fe/rGO، فلزهای آهن و کبالت با نسبت درصدهای گوناگون (Fe_{0.25}Co_{0.75}/rGO، Fe_{0.5}Co_{0.5}/rGO و Fe_{0.75}Co_{0.25}/rGO) آلیاژ شد. ارزیابی‌های الکتروشیمیایی موجود در شکل ۷ مربوط به نمودارهای ولتامتری روبش خطی الکتروکاتالیست‌های آهن - کبالت با نسبت درصدهای گوناگون از فلزها در طی ۱۰۰ پیمایش می‌باشد. طی این ارزیابی‌ها هر سه الکتروکاتالیست FeCo/rGO، فعالیت الکتروشیمیایی بهتری نسبت به Fe/rGO نشان دادند و این موضوع بیانگر تأثیر مثبت آلیاژسازی بر فعالیت الکتروکاتالیستی نمونه می‌باشد. دلیل این موضوع افزایش تخلخل الکتروکاتالیست ساخته‌شده توسط فلز آهن و پایداری خوب فلز کبالت در محیط بازی است. از دیگر دلایل فعالیت الکتروکاتالیستی این دو فلز، مناسب بودن جایگاه



شکل ۹- نمودار تافل الکتروکاتالیست‌های Fe/rGO, Fe_{0.5}Co_{0.5}/rGO, Fe_{0.75}Co_{0.25}/rGO, Fe_{0.25}Co_{0.75}/rGO در محلول ۱ مولار KOH

جدول ۱- مقایسه نتیجه‌های حاصل از نمودارهای روبش خطی با نرخ روبش ۳ mV/s¹ و نمودار تافل کلیه الکتروکاتالیست‌ها در محلول ۱ مولار KOH

کاتالیست	پتانسیل فزونی آغازین (mV) ^۶	پتانسیل مازاد (mV) ^۵ در چگالی جریان ۱۰ mA/cm ²	پتانسیل مازاد (mV) ^۴ در چگالی جریان ۲۰ mA/cm ²	پتانسیل مازاد (mV) ^۳ در چگالی جریان ۵۰ mA/cm ²	شیب تافل (mV dec ⁻¹) ^۲	دانسیته جریان (mA/cm ²) ^۱
Fe/rGO	-۱۶۴	-۲۹۰	-۳۴۳	-۴۳۹	۱۷۱	۰/۲۶۱
Fe _{0.75} Co _{0.25} /rGO	-۱۷۰	-۳۱۲	-۳۶۶	-۴۴۴	۱۴۰	۰/۰۶۱
Fe _{0.5} Co _{0.5} /rGO	-۱۲۹	-۲۴۵	-۳۰۴	-۳۷۴	۱۶۵	۰/۳۶۲
Fe _{0.25} Co _{0.75} /rGO	-۲۸۵	-۴۲۲	-۴۵۶	-۵۰۷	۱۷۶	۰/۰۳۳

شکل ۹ نمودار مربوط به محاسبه‌ی شیب تافل الکتروکاتالیست‌های Fe_{0.25}Co_{0.75}/rGO و Fe_{0.75}Co_{0.25}/rGO و Fe_{0.5}Co_{0.5}/rGO در محلول ۱ مولار KOH در دما و فشار محیط می‌باشد. در بین سه الکتروکاتالیست Fe_{0.5}Co_{0.5}/rGO با شیب تافل ۱۶۵ mV/dec و دارای فعالیت الکتروکاتالیستی بالاتری نسبت به Fe_{0.75}Co_{0.25}/rGO, Fe_{0.25}Co_{0.75}/rGO با چگالی جریان‌های مبادله به ترتیب ۰/۰۳۳ و ۰/۰۶۱ mA cm⁻² می‌باشد.

طبق داده‌های جدول ۱ به خوبی دریافت می‌شود که با آلیاژ کردن آهن و کبالت فعالیت الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست‌های آهن دارای فلز کبالت نسبت به الکتروکاتالیست Fe/rGO بهبود پیدا کرده است. در این بین، الکتروکاتالیست Fe_{0.5}Co_{0.5}/rGO

به خاطر کوچک‌تر بودن اندازه ذرات کبالت نسبت به آهن نسبت داده‌اند [۱۷]. شکل ۸ ارزیابی پایداری فعالیت الکتروشیمیایی نمونه‌ی Fe_{0.5}Co_{0.5}/rGO را طی پانصد چرخه‌ی ولتامتری نشان می‌دهد. از این شکل می‌توان دریافت که الکتروکاتالیست Fe_{0.5}Co_{0.5}/rGO با نسبت یک‌به‌یک از فلزهای آهن و کبالت دارای پایداری دلخواه در محیط قلیایی است و نمودار ولتامتری روبش خطی ثبت شده برای این الکترود پس از پانصد چرخه‌ی ولتامتری بر نمودار ثبت شده پس از پنج چرخه منطبق می‌باشد. گرچه در مورد این الکتروکاتالیست می‌توان افت فعالیت را پس از صد پیمایش دید، اما چنان‌که دیده می‌شود پس از آن کاتالیست به پایداری عملکرد رسیده است و پس از ۵۰۰ پیمایش، افت پتانسیل دیده نمی‌شود.

(۱) j₀ (mA cm⁻²)

(۳) η₅₀ (mV)

(۵) η₁₀ (mV)

(۲) -b (mV dec⁻¹)

(۴) η₂₀ (mV)

(۶) η_{onset} (mV)

جدول ۲- مقایسه نتیجه‌های حاصل از نمودارهای روبش خطی با نرخ روبش 3 mV s^{-1} و نمودار تافل $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}/\text{rGO}$ در محلول ۱ مولار KOH

$\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}/\text{rGO}$ کاتالیست	پتانسیل فزونی آغازین ^۵	پتانسیل مازاد (mV) ^۲ در چگالی جریان 10 mA/cm^2	پتانسیل مازاد ^۲ (mV) در چگالی جریان 20 mA/cm^2	شیب تافل (mV/dec^{-1}) ^۳	دانسیتته جریان (mA/cm^2) ^۱
پس از ۵ پیمایش	-۱۳۹	-۲۴۵	-۳۰۴	۱۶۵	۰/۳۶۲
پس از ۱۰۰ پیمایش	-۱۷۵	-۲۹۷	-۳۳۳	۱۱۹	۰/۰۳۲
پس از ۵۰۰ پیمایش	-۱۷۵	-۲۹۷	-۳۳۳	۱۲۳	۰/۱۹۵

جدول ۳- جدول مقایسه‌ای نتیجه‌های این پژوهش با کارهای همانند

کاتالیست	الکترولیت	پتانسیل فزونی (mV)	چگالی جریان (mA/cm^2)	مراجع
NiO/Ni-CNT	1 M KOH	۸۰	۱۰	[۱۸]
Ni@NiO-Cr ₂ O ₃	1 M KOH	۱۱۵	۱۰۰	[۱۹]
Ni-Mo nanopowder	2 M KOH	۷۰	۲۰	[۲۰]
2-Cycle NiFeOx	1 M KOH	۲۲۰	۱۰۰	[۲۱]
Pt/C	1 M KOH	۵۰	۱۰۰	[۱۸]
Fe (crystalline)	1 M KOH	۴۸۰	۳۰۰	[۲۲]
$\text{Fe}_{60}\text{Co}_{20}\text{Si}_{10}\text{B}_{10}$ (amorphous)	1 M KOH	۳۶۰	۳۰۰	[۲۲]
N, P doped graphene	0.1 M KOH	۴۲۲	۱۰	[۲۳]
N, P doped carbon	0.5 M H ₂ SO ₄	۲۰۴	۱۰	[۲۴]
PdNiFeCo/ C-Ceria-NF	1 M KOH	۱۱۶	۵۰	[۲۵]
Fe/rGO	1 M KOH	۱۶۴	۱۰	در این پژوهش
$\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}/\text{rGO}$	1 M KOH	۱۲۹	۱۰	در این پژوهش

با اختلاف ناچیز در حدود 4 mV dec^{-1} ، در محیط قلیایی پایدار است. جدول ۳ مروری بر الکترودهای ساخته شده برای واکنش آزادسازی هیدروژن در محیط قلیایی می‌باشد. در این پژوهش‌ها بسترهای متنوع و انواع نانو ذره‌های نشانده شده بر روی بستر مورد ارزیابی قرار گرفته است. طبق این بررسی‌ها می‌توان دریافت که نانو ذره‌های غیر نجیب به‌ویژه آهن، نیکل و کبالت در ساخت الکتروکاتالیست‌های واکنش آزادسازی هیدروژن در محیط قلیایی بسیار کارآمد بوده است. همچنین دیده می‌شود که نانو ذره‌های فلزهای غیر نجیب بر روی بسترهای کربنی گوناگون همچون گرافن و نانولوله‌ی کربنی نیز مورد بررسی قرار گرفته‌اند. بهترین نتیجه‌ها در مقایسه با کاتالیست Pt/C مربوط به بسترهای گرافنی اصلاح شده با هترواتم‌ها و دارای آلیاژهای فلزی از سه فلز نیکل، کبالت و آهن می‌باشد. جدول ۳ نشان می‌دهد که نتیجه‌های به دست آمده

با نسبت یک‌به‌یک از فلزهای آهن و کبالت که دارای پتانسیل فزونی آغازین 129 mV و پتانسیل فزونی در دانسیته جریان 10 mA/cm^2 با مقدار 245 mV می‌باشد، بهترین عملکرد را نسبت به سایر کاتالیست‌های آهن - کبالت با درصد‌های گوناگون از این فلزها، دارا می‌باشد. داده‌های جدول ۲ مقایسه‌ای از نتیجه‌های ولتامتری روبش خطی با نرخ روبش 3 mV s^{-1} بعد از ۵ و ۵۰۰ پیمایش برای نمونه‌ی $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}/\text{rGO}$ می‌باشد. این الکتروکاتالیست با گذشت زمان فعالیت الکتروکاتالیستی خود را از دست نداده و پس از صد پیمایش به فعالیت پایداری رسیده است. بدین صورت که پس از ۱۰۰ و ۵۰۰ پیمایش با پتانسیل فزونی آغازین یکسان و برابر با 175 mV ، پتانسیل مازاد در چگالی جریان 10 mA/cm^2 و 20 mA/cm^2 یکسان به ترتیب برابر با 297 mV و 333 mV و همچنین شیب‌های تافلی

(۱) $j_0 (\text{mA cm}^{-2})$ (۳) $\eta_{20} (\text{mV})$ (۵) $\eta_{\text{onset}} (\text{mV})$ (۲) $-b (\text{mV dec}^{-1})$ (۴) $\eta_{10} (\text{mV})$

جهت شناسایی ساختاری کاتالیست‌ها از فناوری‌های XRD، TEM و FT-IR بهره گرفته شد. با توجه به نتایج ارزیابی‌های ولتامتری چرخه‌ای و روبش خطی انجام گرفته، فعالیت الکتروشیمیایی آلیاژ آهن - کبالت در واکنش آزادسازی هیدروژن مورد تأیید قرار گرفت. نمونه‌ی $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}/\text{rGO}$ با نمایش پتانسیل مازاد آغازین -129 mV ، پتانسیل فزونی -245 mV در چگالی جریان 10 mA/cm^2 و همچنین شیب Tafel برابر با 165 mV/dec می‌تواند به‌عنوان یک الکتروکاتالیست مناسب برای جایگزینی الکتروکاتالیست‌های نجیب و پلاتینی در واکنش آزادسازی هیدروژن مورد استفاده قرار گیرد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۱/۲۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۲/۳۱

در این پژوهش با نتیجه‌های گزارش شده از کارهای پیشین قابل مقایسه می‌باشد.

نتیجه‌گیری

به‌منظور جایگزینی کاتالیست‌های پرهزینه و کمیاب، می‌توان از فلزهای غیر نجیبی مانند آهن، کبالت و آلیاژهای آن‌ها بر روی بستر گرافن اشاره کرد. در این پژوهش، بستر گرافن اکسید احیا شده انتخاب و سری کاتالیست‌های FeCo/rGO با درصدهای فلزهای گوناگون ساخته شد. این کاتالیست‌ها در واکنش آزادسازی هیدروژن در محیط بازی مورد ارزیابی‌های الکتروشیمیایی قرار گرفتند.

مراجع

- [1] Gupta R.B., "Hydrogen Fuel: Production, Transport, and Storage", CRC Press (2008).
- [2] Taylor J.R., "Risk Analysis for Process Plant, Pipelines and Transport", Routledge (2003).
- [3] Luo Q., Peng M., Sun X., Luo Y., Asiri A.M., Efficient Electrochemical Water Splitting Catalyzed by Electrodeposited NiFe Nanosheets Film, *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**(21): 8785-8792 (2016).
- [4] Godula-Jopek A., "Hydrogen Production: by Electrolysis", John Wiley & Sons, Inc. (2015).
- [5] Wietschel M., Ball M. and Seydel P., "Hydrogen Today, The Hydrogen Economy". Cambridge University Press, Cambridge, 254-270 (2009).
- [6] Lueking A.D., Yang R.T., Hydrogen Spillover to Enhance Hydrogen Storage—Study of the Effect of Carbon Physicochemical Properties, *Applied Catalysis A: General*, **265**(2): 259-268 (2004).
- [7] Bardal E., "Corrosion and Protection", Springer Science & Business Media (2007).
- [8] Zhiani M., Kamali S., Preparation and Evaluation of Nickel Nanoparticles Supported on the Polyvinylpyrrolidone-Graphene Composite as a Durable Electrocatalyst for HER in Alkaline Media, *Electrocatalysis*, **7**(6): 466-476 (2016).
- [9] Fan X., Peng Z., Ye R., Zhou H., Guo X., M3C (M: Fe, Co, Ni) Nanocrystals Encased in Graphene Nanoribbons: an Active and Stable Bifunctional Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Hydrogen Evolution Reactions, *ACS Nano*, **9**(7): 7407-7418 (2015).
- [10] Li S., Wang Y., Peng S., Zhang L., Al-Enizi, A.M., Zhang, H., Sun, X. and Zheng, G., Co-Ni-Based Nanotubes/Nanosheets as Efficient Water Splitting Electrocatalysts, *Advanced Energy Materials*, **6**(3): (2016).

[11] قنبرلو، ح؛ روشن ضمیر، س؛ پرنبان، م ج؛ مقایسه فعالیت کاتالیست‌های دو فلزی NG/Co-Fe و MWCNT/Co-

Fe برای واکنش احیای اکسیژن در کاتد پیل‌های سوختی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۶:

۱۶۲-۱۵۱ (۱۳۹۶).

- [12] کوشکی، ع؛ روشن ضمیر، س؛ بهینه سازی لایه ی کاتالیست کتدی در پیل‌های سوختی غشای تبادل پروتون، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۴: ۲۱-۳۰ (۱۳۹۴).
- [13] Zhou W., Jia J., Lu J., Yang L., Hou D., Li G. Chen S., [Recent Developments of Carbon-Based Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction](#), *Nano Energy*, **28**: 29-43 (2016).
- [14] Ma W., Ma R., Wang C., Liang J., Liu X., Zhou K. Sasaki T., [A Superlattice of Alternately Stacked Ni-Fe Hydroxide Nanosheets and Graphene for Efficient Splitting of Water](#), *ACS Nano*, **9**(2): 1977-1984 (2015)
- [15] Yan Y., Xia B.Y., Zhao B., Wang X., [A Review on Noble-Metal-Free Bifunctional Heterogeneous Catalysts for Overall Electrochemical Water Splitting](#), *Journal of Materials Chemistry A*, **4**(45): 17587-17603 (2016).
- [16] Hummers Jr, W.S. and Offeman R.E., [Preparation of Graphitic Oxide](#), *Journal of the American Chemical Society*, **80**(6): 1339-1339 (1958).
- [17] Zeng K., Zhang D., [Evaluating the Effect of Surface Modifications on Ni Based Electrodes for Alkaline Water Electrolysis](#), *Fuel*, **116**: 692-698 (2014).
- [18] Gong M., Zhou W., Tsai M.-C., Zhou J., Guan M., Lin M.-C., Zhang B., Hu Y., Wang D.-Y., Yang J., [Nanoscale Nickel Oxide/Nickel Heterostructures for Active Hydrogen Evolution Electrocatalysis](#), *Nature Communications*, **5**: 4695 (2014).
- [19] Gong M., Zhou W., Kenney M.J., Kapusta R., Cowley S., Wu Y., Lu B., Lin M.C., Wang D.Y. and Yang J., [Blending Cr₂O₃ into a Ni₀-Ni Electrocatalyst for Sustained Water Splitting](#), *Angewandte Chemie*, **127**(41): 12157-12161 (2015).
- [20] McKone J.R., Sadtler B.F., Werlang C.A., Lewis N.S., Gray H.B., [Ni-Mo Nanopowders for Efficient Electrochemical Hydrogen Evolution](#), *ACS Catalysis*, **3**(2): 166-169 (2013).
- [21] Wang H., Lee H.-W., Deng Y., Lu Z., Hsu P.-C., Liu Y., Lin D., Cui Y., [Bifunctional Non-Noble Metal Oxide Nanoparticle Electrocatalysts Through Lithium-Induced Conversion for Overall Water Splitting](#), *Nature Communications*, **6**: (2015).
- [22] Müller C.I., Rauscher T., Schmidt A., Schubert T., Weißgärber T., Kieback B., Röntzsch L., [Electrochemical Investigations on Amorphous Fe-Base Alloys for Alkaline Water Electrolysis](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**(17): 8926-8937 (2014).
- [23] Zheng Y., Jiao Y., Li L.H., Xing T., Chen Y., Jaroniec, M., Qiao S.Z., [Toward Design of Synergistically Active Carbon-Based Catalysts for Electrocatalytic Hydrogen Evolution](#), *ACS Nano*, **8**(5): 5290-5296 (2014).
- [24] Wei L., Karahan H.E., Goh K., Jiang W., Yu D., Birer Ö., Jiang R., Chen Y., [A High-Performance Metal-Free Hydrogen-Evolution Reaction Electrocatalyst from Bacterium Derived Carbon](#), *Journal of Materials Chemistry A*, **3**(14): 7210-7214 (2015).
- [25] Zhiani M., Jalili F., Kamali S., [In Situ Cathode Polarization Measurement in Alkaline Anion Exchange Membrane Water Electrolyzer Equipped with a Pd/nifeco/C-Ceria Hydrogen Evolution Electrocatalyst](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**(43): 26563-26574 (2017).