

## بررسی اثر مواد فعال سطحی بر فرآیند تولید الکتروشیمیایی هیدروژن

علی غفاری نژاد\*<sup>۱</sup>، اعظم طباطبایی<sup>۱</sup>، بهشته سهرابی<sup>۲</sup>، راضیه صلاح اندیش<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup>آزمایشگاه آنالیز نمونه‌های حقیقی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

<sup>۲</sup>آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی سطح، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۷/۲۳

تاریخ تصحیح: ۹۷/۰۳/۰۵

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۳/۱۶

### چکیده

یکی از مشکلات تولید هیدروژن به روش الکتروشیمیایی باقی ماندن حباب‌های هیدروژن بر روی سطح الکتروود می‌باشد که این مسئله موجب کاهش چشمگیر راندمان تولید هیدروژن می‌شود. هدف از این پروژه، بررسی اثر حضور مواد فعال سطحی در محلول الکتروولیت پیل الکتروولیز بر روی جدایش سریع این حباب‌ها و افزایش راندمان تولید الکتروشیمیایی هیدروژن می‌باشد. در این تحقیق از الکتروود رایج پلاتین به عنوان کاتد و جهت بررسی اثر مواد فعال سطحی از سه نوع ماده فعال سطحی آنیونی (سدیم دودسیل بنزن سولفونات؛ SDBS)، کاتیونی (ستیل تری متیل آمونیوم بروماید؛ CTAB) و خنثی (TritonX-100) استفاده شد و کارایی این مواد بر روی راندمان تولید هیدروژن از نظر چگالی جریان، پتانسیل آغازین، پایداری جریان و مقاومت انتقال بار با استفاده از روش‌های ولتامتری روبش خطی، نمودارهای تافل، کرنوآمپرومتری و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که تولید الکتروشیمیایی هیدروژن در محلول سولفوریک اسید ۰/۵ مولار شامل غلظت ۰/۵ میلی مولار از ماده‌ی فعال سطحی SDBS دارای بهترین راندمان در دمای محیط می‌باشد.

کلمات کلیدی: تولید الکتروشیمیایی هیدروژن، ماده ی فعال سطحی، الکتروود پلاتین.

### ۱- مقدمه

هیدروژن، حامل پاک انرژی با بالاترین چگالی انرژی به عنوان بهترین جایگزین برای سوخت‌های فسیلی می‌باشد [۱-۳]. امروزه ۹۶٪ هیدروژن از منابع هیدروکربنی مثل گاز طبیعی، نفت و زغال سنگ تهیه می‌شود. در نتیجه مقدار فراوانی از گاز گلخانه‌ای کربن دی اکسید در هوا آزاد شده و باعث آسیب رسیدن به محیط زیست می‌شود [۴]. هم‌چنین کربن مونو اکسید سمی موجود در هیدروژن تولید شده از منابع هیدروکربنی می‌تواند ویژگی مفید پیل‌های سوختی که انرژی شیمیایی هیدروژن را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند زیر سوال ببرد. یکی از روش‌های مناسب برای تولید هیدروژن، الکتروولیز آب می‌باشد [۵ و ۶].

تولید هیدروژن از آب (الکترولیز) مزایای زیادی از جمله خلوص بالا، سادگی فرآیند، عدم ایجاد آلودگی، فراوانی منابع آبی و ... دارد [۷-۱۱]. علی رغم این فواید، یکی از مشکلات این روش میزان پایین آزاد سازی گاز و مصرف بالای انرژی می باشد. عموماً نیاز به ۴/۵-۵ kWh انرژی به ازای تولید هر متر مکعب از  $H_2$  در الکترولیزورهای صنعتی رایج می باشد [۱۲]. بنابراین نیاز جدی به کاهش مصرف انرژی مورد نیاز که صرف الکترولیز شده، احساس می شود تا بتوان نیاز به تولید هیدروژن پایدار از طریق الکترولیز آب را تعدیل کرد.

یکی از عواملی که ایجاد اضافه ولتاژ و افت اهمی در پیل الکترولیز می کند و منجر به افزایش مصرف انرژی می شود، باقی ماندن حباب های گاز آزاد شده روی سطح الکتروود و اشغال کردن مکان های فعال الکتروود است که از دید ائتلاف انرژی را سبب می شود [۱۳ و ۱۴]. آلداس<sup>۱</sup> با بررسی عددی نشان داد که لایه ی حباب جذب شده روی الکتروود میزان آزادسازی گاز را به طور جدی کاهش می دهد [۱۵]. از روش های متداول کاهش ماندگاری حباب ها بر روی سطح الکتروود می توان استفاده از روش های میدان مغناطیسی [۱۶]، امواج التراسونیک [۱۷]، میدان ابرجاذبه [۱۸] یا روش های سنتی چرخاندن الکتروود و یا هم زدن محلول می توان نام برد.

یکی از راهکارهایی که می تواند بر میزان تشکیل حباب بر روی سطح الکتروود موثر باشد استفاده از مواد فعال سطحی می باشد. وی<sup>۲</sup> و همکارانش از ماده فعال سطحی کاتیونی هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید در محلول الکتروولیت اسیدی پیل الکترولیز که در آن جنس الکتروود کار از پارچه کربنی بود استفاده کردند و نتایج حاکی از تاثیر چشمگیر این ماده بر واکنش آزادسازی گاز اکسیژن بود و بدین طریق مصرف انرژی در فرآیند الکترولیز کاهش یافت [۱۹].

در این پروژه اثر مواد فعال سطحی مختلف آنیونی، کاتیونی و خنثی درون محلول الکتروولیت پیل الکترولیز به منظور کاهش تجمع حباب های هیدروژن بر روی کاتد بررسی شده است. در این مطالعه بدون این که از روش های مکانیکی برای جدا کردن حباب ها استفاده شود، با استفاده از مواد فعال سطحی مختلف کمک قابل توجهی به جدایش حباب های هیدروژن از روی سطح الکتروود متداول پلاتین شد که در ادامه به تشریح آن پرداخته می شود.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- تولید هیدروژن بر روی سطح الکتروکاتالیست پلاتین در حضور مواد فعال سطحی

در این بخش مواد و تجهیزات مربوط به بررسی تولید هیدروژن بر روی الکتروود پلاتین در حضور مواد فعال سطحی آورده شده است. از آن جایی که پلاتین یکی از مواد معروف الکتروودی در نمونه های تجاری برای تولید الکتروشیمیایی هیدروژن می باشد [۱۹]، لذا در این تحقیق از این الکتروود به عنوان الکتروود کار استفاده شد.

<sup>1</sup> Aldas

<sup>2</sup> Wei

## ۲-۱-۱ مواد و تجهیزات مورد استفاده

تمامی مواد مورد استفاده در این مطالعه اعم از سولفوریک اسید، سود سوزآور، سدیم دودسیل بنزن سولفونات ( $> SDBS$ ، 99%)، ستیل تری متیل آمونیوم برماید (CTAB, 99%) و تریتون (Triton X-100, 98%) از شرکت مرک آلمان تهیه شد. در این پژوهش برای تهیه محلول‌ها و شست‌شوها از آب بدون یون (DI) استفاده شد. مطالعات کشش سطحی برای تعیین غلظت بحرانی مواد فعال سطحی با استفاده از دستگاه اندازه گیری کشش سطحی (تنسیومتر) مدل KSV سیگما ۷۰۰ انجام شد. مطالعات ولتامتری و کروماتوگرافی با استفاده از دستگاه  $\mu$ AutoLab (Type II) (Echo Chemie, B.V.) و اندازه گیری‌های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی به وسیله دستگاه Autolab PGATAT30 کنترل شده با نرم افزار Nova ۱/۷ انجام شد. آزمایشات الکتروشیمیایی مورد نظر در سامانه‌ای متشکل از سه الکتروده نقره/نقره کلرید (Ag/AgCl) /پرسیده با محلول ۳ M از KCl به عنوان الکتروده مرجع، الکتروده میله پلاتینی به عنوان الکتروده کمکی و الکتروده صفحه ای پلاتین (با قطر ۲ میلی متر) به عنوان الکتروده کار انجام شد. برای صیقل دادن سطح الکتروده پلاتین صفحه ای از پودر آلومینا استفاده شد. این الکترودها در سل‌های شیشه‌ای پر شده با الکترولیت شامل انواع مختلف مواد سطحی (کاتیونی، آنیونی و خنثی) به طور جداگانه قرار داده شد.

از دستگاه حمام ترموستات مدل Wise Circu WCB-22 (ساخت شرکت Witeg) برای کنترل دمای محلول الکترولیت استفاده شد.

## ۲-۱-۲ تعیین غلظت بحرانی مواد فعال سطحی

برای تعیین غلظت بحرانی میسلی شدن از روش اضافه نمودن محلول غلیظ ماده فعال سطحی به آب استفاده شد. برای این منظور ابتدا ظرف اندازه گیری کشش سطحی با ۲۵ میلی لیتر آب یون زدایی شده پر شد و کشش سطحی آن اندازه گیری شد. پس از آن هر بار با استفاده از میکرو سرنگ حجم مشخصی از محلول مادر ماده فعال سطحی که غلظت آن حدوداً خیلی بالاتر از نقطه CMC است به ظرف اضافه شد. محلول به مدت دو دقیقه روی همزن هم زده شد و کشش سطحی آن بعد از آن که به مدت یک دقیقه به تعادل رسید، اندازه گیری شد. این کار تا جایی ادامه داده می شود که کشش سطحی تقریباً ثابت بماند. بعد از آن می توان غلظت بحرانی میسلی شدن را از طریق رسم تغییرات کشش سطحی بر حسب لگاریتم غلظت به دست آورد.

## ۲-۱-۲-۱ مراحل اندازه گیری کشش سطحی و تعیین غلظت بحرانی میسلی شدن

- ۱- حلقه آزمایش بر بالای سطح مایع قرار گرفته و تعادل برقرار می‌شود.
- ۲- حلقه بر روی سطح مایع قرار گرفته و با این کار نیروی مثبتی بر سطح آن وارد می‌شود.
- ۳- هنگامی که حلقه بر روی سطح مایع فشار آورد و وارد آن گردید نیروی منفی ایجاد می‌شود.
- ۴- به دلیل تر شدن شدن میله عمودی حلقه، نیروهای مثبت هم‌چنان باقی می‌ماند.

۵- هنگامی که حلقه با پایین راندن محفظه نمونه‌گیری از مایع خارج گردید، سطح فوقانی حلقه وارد مایع شده و نیروهای مزبور افزایش می‌یابد.

۶- جلوگیری نیروی کششی سطحی مایع از ایجاد ارتعاش بر روی سطح است.

۷- هنگامی که فشار به حداکثر میزان ممکن خود رسید مقداری از مایع به سطح حلقه می‌چسبد. در این مقطع حجم مایع خارج شده توسط حلقه به حداکثر میزان خود رسیده و باعث می‌گردد که حلقه از مایع جدا گردد.

۸- حداکثر نیروی لازم برای خروج حلقه از مایع، بستگی به کشش سطحی مایع و نیروهای بین مولکولی آن دارد. هر قدر نیروی بین مولکولی مایع قوی تر باشد نیروی لازم برای خروج حلقه از مایع افزایش خواهد یافت در نتیجه میزان کشش سطحی نیز افزایش می‌یابد.

### ۲-۱-۳ آماده سازی سطح الکتروود کار پلاتین

به منظور حذف اثرات حافظه و ناخالصی‌ها در ابتدای کار سطح الکتروود را با پودر آلومینا صیقل داده و بعد از آن در محلول  $H_2SO_4$  ۰/۵ مولار به مدت ۵ دقیقه و در دستگاه حمام فراصوت قرار داده سپس توسط آب بدون یون شسته شد. سپس در محلول ۱:۱ اتانول و آب DI در حمام فراصوت به مدت ۵ دقیقه قرار داده شد. در نهایت الکتروود با آب DI شسته و قبل از استفاده در هوای اتاق خشک شد.

### ۲-۱-۴ بررسی‌های الکتروشیمیایی جهت آزاد سازی گاز هیدروژن

ابتدا سل شیشه‌ای از الکتروولیت مورد نظر پر شد و الکتروود کار پس از صیقل دادن در سیستم سه الکتروودی درون الکتروولیت غوطه ور شده و بر روی الکتروود کار ولتامتری روبش خطی (LSV) در پتانسیل‌های ۰ تا -۱ ولت با سرعت روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه اعمال شد. چگالی جریان و کمترین اضافه ولتاژ آغازین تولید هیدروژن که دو عامل اساسی برای مقایسه راندمان الکتروودها در تولید الکتروشیمیایی هیدروژن می‌باشند، مورد بررسی قرار گرفت. برای مقایسه چگالی‌های جریان و بررسی پایداری سطح الکتروودها، آزمایش‌های کروئومپرومتری با پله پتانسیل ۰/۶- ولت و مدت ۱۸۰ ثانیه نیز انجام شد.

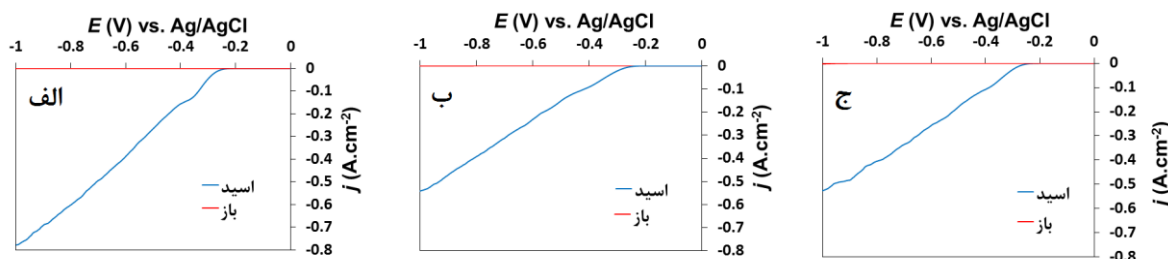
### ۳- نتایج و بحث

در این بخش از پژوهش نتایج مربوط به بررسی اثر دسته‌های مختلف مواد فعال سطحی بر روی راندمان تولید الکتروشیمیایی هیدروژن ارائه و بحث می‌گردد. برای این منظور سه ماده فعال سطحی SDBS، Triton-X100 و CTAB به عنوان نماینده‌هایی از سه گروه آنیونی، خنثی (غیر یونی) و کاتیونی مورد بررسی قرار گرفتند. در ابتدا عملکرد تولید هیدروژن بر روی الکتروود معروف پلاتین و در دو الکتروولیت اسیدی و بازی با استفاده از روش ولتامتری روبش خطی بررسی شد. سپس به منظور تعیین غلظت بحرانی مواد فعال سطحی از روش اندازه‌گیری کشش سطحی استفاده شد. جهت بررسی آزادسازی الکتروشیمیایی هیدروژن

مطالعات ولتامتری روبش خطی، کروئوآمپرومتری و مطالعات تافل انجام شد. برای بررسی مقاومت انتقال بار تولید هیدروژن در محلول‌های حاوی مواد فعال سطحی مطالعات طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی انجام شد. همچنین کارایی ماده فعال سطحی برتر تعیین شده از مراحل قبل در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

### ۳-۱ بررسی اثر pH بر روی آزادسازی هیدروژن

در ابتدا به منظور انتخاب الکترولیت مناسب آزمایشات ولتامتری روبش خطی برای مواد فعال سطحی CTAB، SDBS، Triton X با غلظت‌های به ترتیب ۰/۵، ۰/۳۵ و ۰/۲۵ میلی مولار در دو محلول اسید سولفوریک ۰/۵ مولار و سود ۰/۱ مولار از پتانسیل ۰ تا -۱ ولت با سرعت روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه انجام شد. که نتایج آن در شکل ۱ قابل مشاهده است. بهترین نتایج از نظر جریان و پتانسیل آغازین تولید هیدروژن در محلول اسیدی مشاهده شد.



شکل ۱. نمودار ولتامتری روبش خطی در دو محلول سود ۰/۱ مولار و اسید سولفوریک ۰/۵ مولار حاوی ماده فعال سطحی (الف) SDBS، (ب) CTAB و (ج) Triton X-100 (میانگین سه بار آزمایش با سرعت روبش  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ )

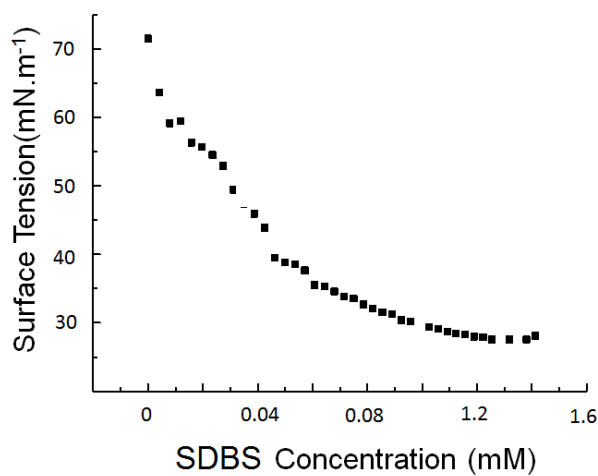
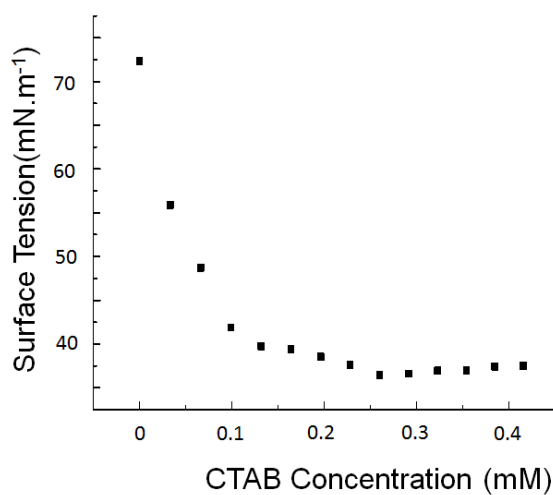
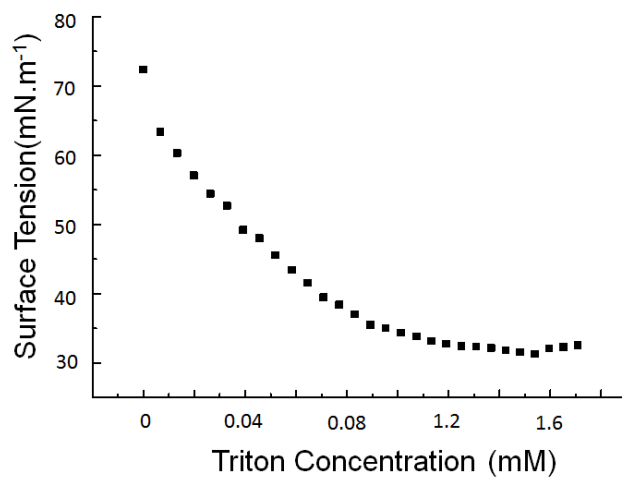
همان طور که در شکل ۱ دیده می‌شود، برای هر سه ماده فعال سطحی تفاوت قابل ملاحظه‌ای در چگالی جریان تولیدی هیدروژن در دو محیط اسیدی و بازی وجود دارد. بنابراین ادامه‌ی آزمایش‌ها جهت بررسی تاثیر عوامل دیگر بر میزان آزاد سازی گاز هیدروژن در الکترولیت اسیدی انجام گرفت.

### ۳-۲ بررسی اثر تغییر غلظت مواد فعال سطحی بر روی آزادسازی گاز هیدروژن

جهت به دست آوردن محدوده‌ای مناسب برای تغییر غلظتی ماده فعال سطحی و دست یافتن به غلظت بهینه‌ی مواد فعال سطحی برای آزادسازی گاز هیدروژن تعیین غلظت بحرانی میسلی شدن، که مشخصه‌ای برای هر ماده فعال سطحی محسوب می‌شود به عنوان نقطه‌ی شروع ادامه‌ی پژوهش در دستور کار قرار گرفت.

غلظت بحرانی میسلی شدن سه ماده فعال سطحی در محیط ۰/۵ مولار اسید سولفوریک با استفاده از دستگاه کشش سنج و توسط روش تعیین کشش سطحی به دست آمد که مقدار آن برای SDBS، Triton X-100 و CTAB به ترتیب ۰/۱۵، ۰/۲۵ و ۰/۲۵ میلی مولار به دست آمد.

با توجه به غلظت‌های بحرانی می‌سلی شدن برای سه نوع ماده، غلظت‌های آن‌ها در محدوده غلظت‌های بحرانی و هم‌چنین در فاصله‌های دورتر از آن به طوری که در ادامه خواهد آمد، تغییر داده شد و برای هر کدام غلظت بهینه به دست آمد (شکل ۲).



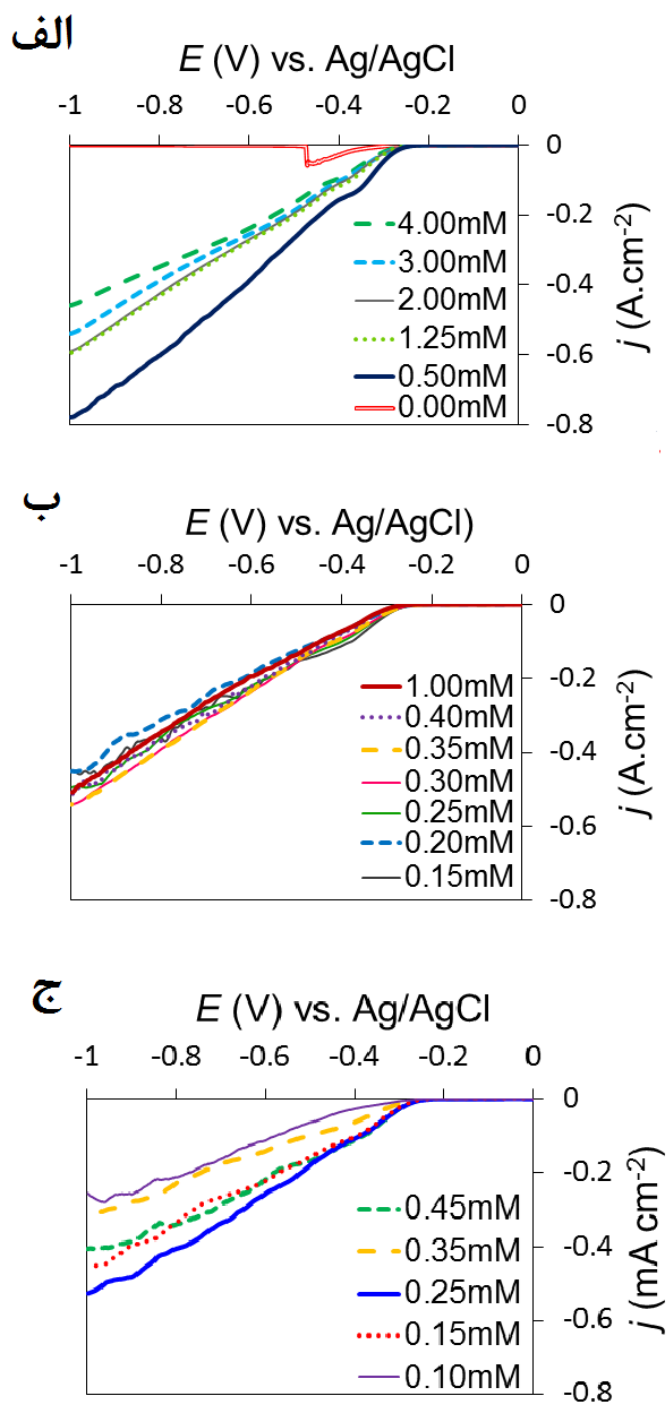
شکل ۲. نمودار کشش سطحی بر حسب غلظت سه ماده فعال سطحی

## ۳-۲-۱ تعیین غلظت بهینه مواد فعال سطحی

برای بررسی اثر هر کدام از مواد فعال سطحی و همچنین یافتن غلظت بهینه این مواد از روش LSV با سرعت روبش بسیار پایین در حد ۱ میلی ولت بر ثانیه در محدوده پتانسیل ۰ تا ۱- ولت استفاده شد. در ابتدا به منظور بررسی واکنش آزاد سازی هیدروژن (HER<sup>۳</sup>)، غلظت‌های مختلف ۰/۵، ۱/۲۵، ۲، ۳ و ۴ میلی مولار از SDBS، ۰/۱۵، ۰/۲۰، ۰/۲۵، ۰/۳۰، ۰/۳۵، ۰/۴ و ۱ میلی مولار از CTAB و ۰/۱۰، ۰/۱۵، ۰/۲۵، ۰/۳۵ و ۰/۴۵ میلی مولار از Triton X-100 در محلول اسید سولفوریک ۰/۵ مولار مورد مطالعه قرار گرفتند. به دلیل تصادفی بودن تولید حباب‌های هیدروژن بر روی سطح الکتروود، شکل ۳ نمودار حاصل از سه بار تکرار هر آزمایش در پنج روز متوالی می‌باشد.

هر چه پتانسیل شروع تولید هیدروژن مثبت تر و چگالی جریان مربوطه بیش تر باشد، به نفع راندمان HER خواهد بود. بهترین نتایج از نظر چگالی جریان و پتانسیل آغازین تولید هیدروژن در مورد مواد فعال سطحی SDBS، CTAB و Triton X-100 به ترتیب در غلظت ۰/۵، ۰/۳۵ و ۰/۲۵ میلی مولار به دست آمد. با افزایش غلظت ماده فعال سطحی تا غلظت بهینه به دلیل اثر کاهش کشش سطحی حباب‌های ریزتری روی سطح الکتروود ایجاد و سریع‌تر از روی سطح جدا شده و جریان تولید هیدروژن افزایش می‌یابد. اما در غلظت‌های بیش تر از مقدار بهینه به دلیل تشکیل لابه‌ای از مولکول‌های ماده فعال سطحی و افزایش محدودیت انتقال جرم و جذب سطحی مواد فعال سطحی و ممانعت از تماس راحت‌تر یون‌های هیدروژن به سطح الکتروود جریان تولید هیدروژن کاهش می‌یابد. نکته‌ی دیگری که می‌توان به آن اشاره کرد این است که در غلظت‌های کمتر از غلظت بهینه نویز و اغتشاش نمودار بیشتر است که نشان دهنده‌ی وجود حباب می‌باشد. همچنین مقایسه غلظت‌های بهینه هر سه ماده فعال سطحی با غلظت بحرانی میسلی شدن آنها نشان می‌دهد برای ماده فعال سطحی SDBS نسبت به دو ماده فعال سطحی دیگر، غلظت بهینه کمتر از غلظت بحرانی میسلی شدن است. علت این تفاوت آنیونی بودن این ماده فعال سطحی و جذب یون هیدرونیوم توسط گروه سر قطبی آن می‌باشد که منجر به افزایش راندمان تولید گاز هیدروژن در غلظت پایین این ماده فعال سطحی می‌شود.

<sup>3</sup> Hydrogen Evolution Reaction

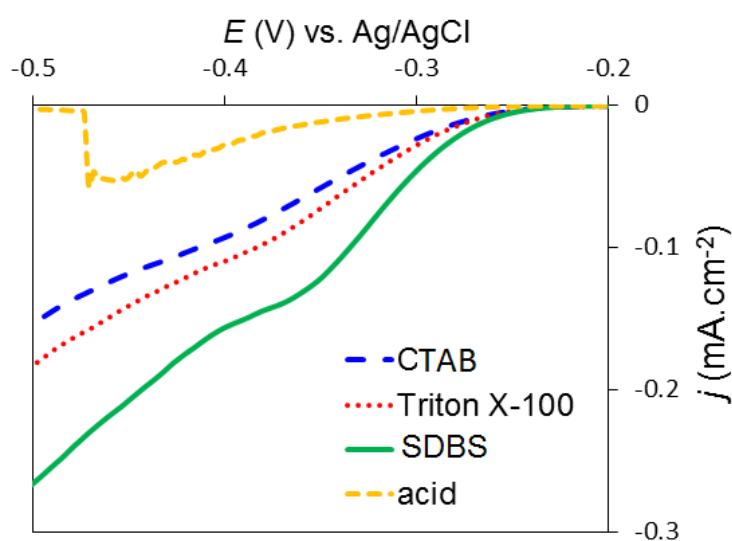


شکل ۳. LSV در غلظت‌های مختلف‌های مختلف الف) SDBS، ب) CTAB و ج) Triton X-100 (سرعت روبش  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ )



## ۳-۲-۲ مقایسه‌ی کارایی HER برای سه ماده فعال سطحی

با توجه به شکل ۴ بین سه ماده فعال سطحی چگالی جریان HER و اضافه ولتاژ واکنش HER برای SDBS از دو ماده فعال سطحی دیگر به ترتیب بیشتر و کمتر می‌باشد. دلیل آن را آنیونی بودن آن و برقراری جاذبه‌ی الکتروستاتیکی با یون هیدرونیوم می‌توان دانست، هم‌چنین ماده Triton X-100 در ساختار خود اتم‌های اکسیژن دارد که می‌توانند پروتونه شوند و در نتیجه جذب یون هیدرونیوم روی آنها صورت می‌گیرد.



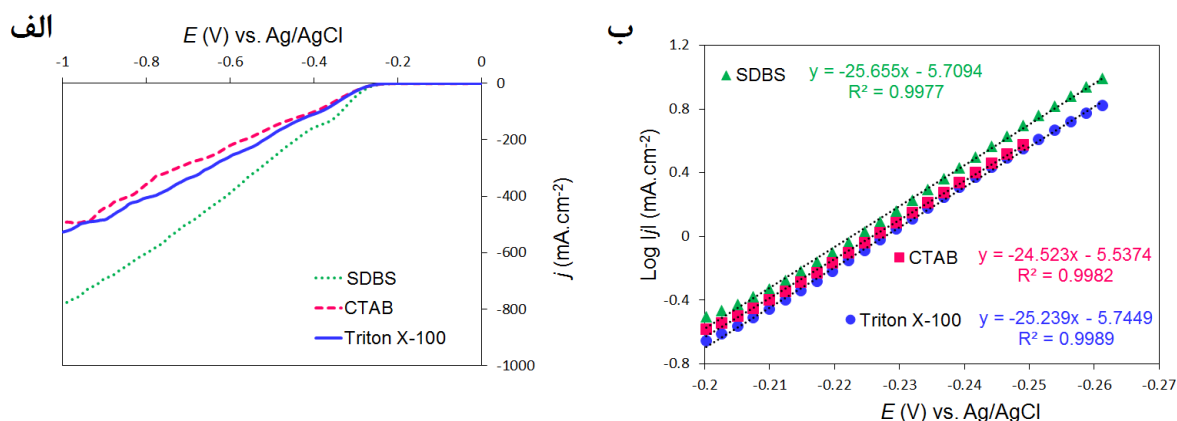
شکل ۴. ولتاموگرام‌های محلول‌های الکترولیت در غلظت بهینه سه ماده فعال سطحی و الکترولیت فاقد ماده فعال سطحی

## ۳-۲-۳ بررسی سینتیک تولید هیدروژن بر روی الکترود پلاتین با استفاده از نمودارهای تافل

جهت بررسی سینتیک انجام واکنش بر روی الکترودهای اصلاح‌شده از نمودار تافل استفاده شد. برای رسم نمودار تافل باید ابتدا نمودار LSV مربوط به هر یک از الکترودهای مورد آزمایش رسم گردد. برای رسم نمودار LSV از سرعت روبش بسیار پایین ( $1 \text{ mV.s}^{-1}$ ) در محدوده پتانسیل ۰ تا -۱ ولت استفاده شد. شکل ۵ نمودار ولتامتری روبش خطی الکترود پلاتین را در الکترولیت‌های مختلف نشان می‌دهد. با توجه به این شکل میزان تولید هیدروژن بر روی الکترود پلاتین قرار داده شده در محلول الکترولیت حاوی ماده فعال سطحی SDBS از مواد دیگر بیشتر است. در بررسی قطبش حالت پایا با این روش مشاهده شد که رابطه خطی بین اضافه ولتاژ و لگاریتم چگالی جریان وجود دارد. برای بررسی سینتیک واکنش نمودار لگاریتم قدر مطلق چگالی جریان برحسب پتانسیل در محدوده‌ای که رابطه بین آن‌ها خطی است، رسم شد که نتایج آن در شکل ۵ ب آمده است. با توجه به نمودارها و معادله تافل (معادله ۱)، مقادیر  $\alpha$ ،  $j_0$  و  $b$  که به ترتیب ضریب انتقال، چگالی جریان تبادل و شیب تافلی نامیده می‌شوند، محاسبه و نتایج آن در جدول ۱ آمده است. از  $\alpha$  برای بیان تقارن واکنش استفاده می‌کنند و مقادیر آن در همه واکنش‌ها بین صفر تا ۱ می‌باشد. از  $b$  در مواردی برای بیان مکانیسم واکنش‌ها استفاده می‌شود و با استفاده از چگالی جریان تبادل ( $j_0$ )

به بیان سینتیک واکنش‌ها می‌پردازند؛ که هر چه مقدار آن بیشتر باشد، واکنش دارای سینتیک سریع‌تری می‌باشد. با توجه به نتایج به دست آمده سینتیک مبادله الکترون بر روی الکتروود پلاتین که در محلول الکتروولیت حاوی SDBS قرار داده شد از الکتروولیت‌های دیگر بیشتر بود.

$$\eta = \frac{2.3 RT}{anF} \log j_0 - \frac{2.3 RT}{anF} \log j \quad \text{معادله ۱}$$



شکل ۵. الف) منحنی‌های LSV و ب) نمودار تافل مربوط به آن برای مواد فعال سطحی

جدول ۱. محاسبات مربوطه به نمودار تافل برای سه ماده فعال سطحی مختلف

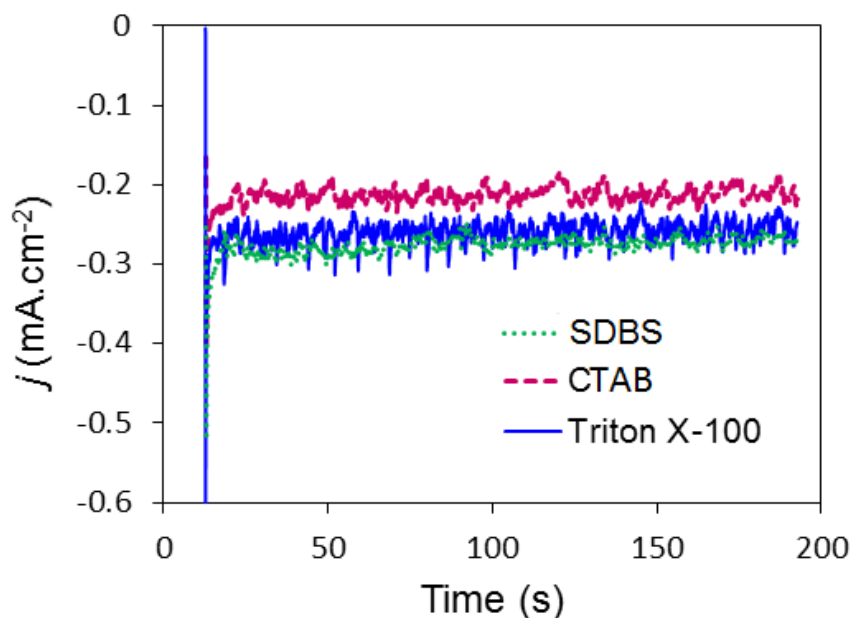
	Acid	Triton X-100	SDBS	CATB
$b$ (mV.dec <sup>-1</sup> )	-42.1	-39.6	-39.0	-40.8
$j_0$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$4.32 \times 10^{-7}$	$1.80 \times 10^{-6}$	$1.95 \times 10^{-6}$	$2.90 \times 10^{-6}$
$\alpha$	0.70	0.75	0.76	0.72

با توجه به داده‌های به دست آمده از جدول ۱، در حضور مواد فعال سطحی میزان  $j_0$  افزایش یافته است که این یک اثر مثبت بر سینتیک واکنش می‌باشد. اما میزان شیب تافل تقریباً ثابت است که این می‌تواند بیانگر عدم تغییر در مکانیزم تولید هیدروژن باشد. هم‌چنین در حضور مواد فعال سطحی اگر چه مقدار  $j_0$  برای CTAB بهتر شده است؛ اما این کمیت نشان‌گر سینتیک بهتر می‌باشد در حالی که علاوه بر سینتیک، جدایش حباب‌ها از سطح هم بسیار مهم می‌باشد. لذا این‌گونه می‌توان جمع‌بندی کرد که اگر چه سینتیک در حضور CTAB از سایر مواد فعال سطحی بهتر شده است اما اثر SDBS در جدایش حباب‌ها بهتر بوده است.

### ۳-۲-۴ مطالعات کرومپرومتری

در این مرحله از آزمایش‌ها برای بررسی پایداری سطح الکتروود در الکتروولیت‌های مختلف و هم‌چنین مقایسه‌ی چگالی جریان‌ها از روش کرومپرومتری استفاده شد. پایداری الکتروود پلاتین در محلول‌های شامل مواد فعال سطحی مختلف و در غلظت‌های

بهینه مواد فعال سطحی در پتانسیل  $-0.6$  ولت و به مدت  $180$  ثانیه مورد بررسی قرار گرفت که نمودارهای مربوطه در شکل ۶ آورده شده است.



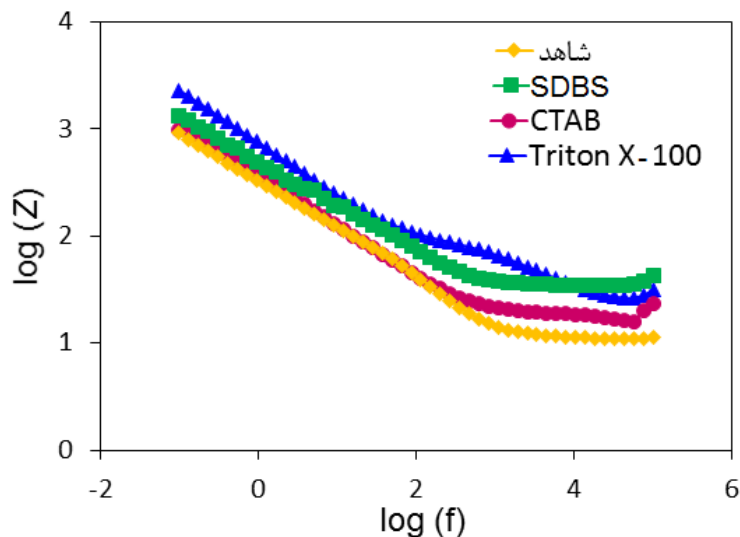
شکل ۶. بررسی پایداری HER بر روی الکتروود پلاتین در غلظت های بهینه از SDBS، CTAB و Triton X-100

همان طور که در شکل مشاهده می شود در غلظت  $0.5$  مولار SDBS چگالی جریان بیش تر است که با نتایج حاصل از LSV تطابق دارد. همچنین الکتروود پایداری بیش تری در مقایسه با دو ماده فعال سطحی دیگر نشان می دهد. در غلظت  $0.25$  میلی مولار از Triton X-100 چگالی جریان بیشتر از غلظت  $0.35$  میلی مولار از CTAB می باشد که با نتایج آزمایشات ولتامتری روبش خطی تطابق دارد. لازم به ذکر است پایداری الکتروود هنگامی که در محلول الکتروولیت حاوی Triton X-100 و CTAB قرار دارد نسبت به وقتی که در محلول الکتروولیت حاوی SDBS قرار دارد کمتر است.

### ۳-۲-۵ مطالعات امپدانس

در شرایط بهینه، طیف امپدانس الکتروشیمیایی هر یک از مواد فعال سطحی مورد مطالعه در این پژوهش در پتانسیل اعمالی ثابت  $-0.23$  ولت با بزرگی نوسان  $0.01$  V و در دامنه فرکانس  $100$  kHz -  $100$  mHz بررسی شده و نتایج با طیف امپدانس محلول اسید تنها مقایسه شدند. شکل ۷ نمودارهای بُد (Bode) مربوط به واکنش HER را در ولتاژ  $-0.23$  V در چهار محلول مذکور را نشان می دهد. علت انتخاب این ولتاژ، اطمینان از انجام واکنش HER در تمام حالت های مورد مطالعه بود. در این نمودارها، ارتفاع موج نشان دهنده میزان مقاومت انتقال بار ( $R_{ct}$ ) می باشد؛ به طوری که هر چه ارتفاع این موج بیش تر باشد، نشان گر مقاومت بیش تر در برابر انتقال بار بر روی سطح الکتروود برای واکنش مورد مطالعه (در این جا HER) است. همان گونه

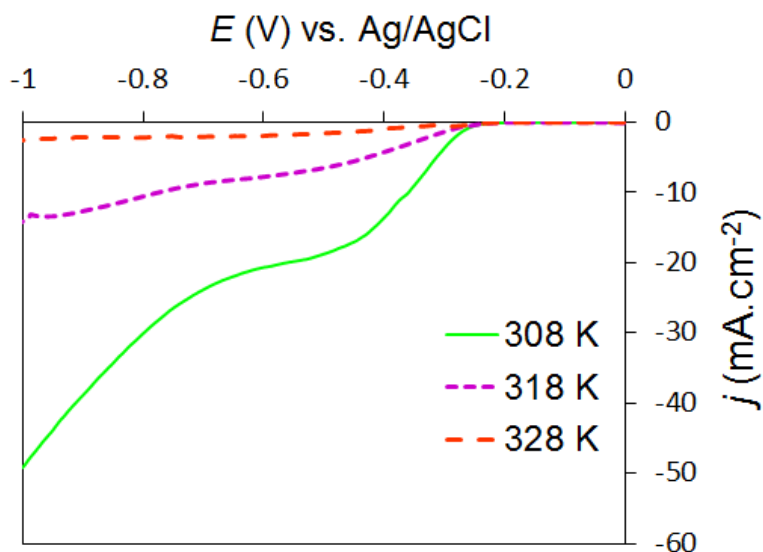
که در این شکل مشاهده می‌شود کم‌ترین  $R_{ct}$  مربوط به SDBS بوده و بیش‌ترین مربوط به محلول بدون ماده فعال سطحی (شاهد) است؛ که این نتایج با نتایج به دست آمده از مطالعات ولتامتری مطابقت دارد.



شکل ۷. نمودارهای Bode مربوط به طیف‌های امپدانس الکتروشیمیایی HER در محلول‌های سولفوریک اسید ۰/۵ M تنها (شاهد) و نیز محتوی مواد فعال سطحی SDBS، CTAB و Triton X-100 در غلظت‌های بهینه‌ی هر کدام

### ۳-۲-۶ بررسی تاثیر دما

آزمایش‌ها نشان داده‌اند که افزایش دما در حدود ۵۰٪ در پوشش توپ‌حباب هنگامی که دما از ۲۵ به ۵۰ درجه سانتیگراد تغییر کند، مشاهده می‌شود [۲۰]. در این قسمت تاثیر تغییر دما بر کارایی تولید هیدروژن بررسی شده است. با توجه به این که در آزمایش‌های LSV، کروئوآمپرومتری و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، SDBS بهترین نتایج را از لحاظ چگالی جریان و اضافه‌ولتاژ تولید هیدروژن نشان داد، آزمایش تغییر دما فقط برای این ماده فعال سطحی و در غلظت بهینه آن (۰/۵ mM) انجام شد. آزمایش LSV در دماهای ۳۰۸، ۳۱۸ و ۳۲۸ کلین انجام شد. ولتاموگرام مربوطه در شکل ۸ آمده است.



شکل ۸. ولتاموگرام‌های مربوط به بررسی اثر تغییر دما در غلظت  $0.5 \text{ mM}$  بر روی ماده فعال سطحی SDBS نمودارها نشان می‌دهد که با افزایش دما میزان کارایی تولید هیدروژن پایین آمده است. علت این امر را می‌توان واجذب ماده فعال سطحی از روی سطح الکتروود دانست. در واقع با افزایش دما تحرک ذرات زیاد شده و از سطح الکتروود دور شده و به خوبی نمی‌توانند نقش کاهش دهنده‌ی کشش سطحی را ایفا کنند. در نتیجه میزان حباب‌ها افزایش یافته و چگالی جریان کاهش می‌یابد. لازم به ذکر است نتیجه‌ی به دست آمده یک مزیت مهم به شمار می‌آید و آن عدم نیاز به استفاده از ابزار تولید دماهای بالاتر از دمای محیط است که جلوگیری از اتلاف انرژی را سبب می‌شود.

از مجموع آزمایش‌های انجام شده نتایج خوبی به دست آمد. نشان داده شد که مواد فعال سطحی می‌توانند نقش بسزایی در کاهش حباب‌های گاز بر روی الکتروود و نهایتاً در صرفه جویی انرژی که یکی از چالش‌های فرآیند الکتروولیز است، ایفا کنند.

#### ۴- نتیجه گیری

به طور کلی روش الکتروشیمیایی تولید هیدروژن به دلیل کارایی بالای تولید هیدروژن، تجدید پذیری روش و بدون نشر آلودگی شیوه‌ای کارآمد محسوب می‌شود. اما باقی ماندن حباب‌های هیدروژن ایجاد شده روی سطح الکتروود و درون الکتروولیت باعث افزایش اتلاف انرژی مورد نیاز برای فرآیند تولید می‌شود. با هدف بهبود روش تولید هیدروژن به عنوان حامل انرژی از الکتروولیز آب و کاهش مصرف انرژی مورد نیاز برای انجام این فرآیند از مواد فعال سطحی برای جدا شدن سریع‌تر حباب‌های ایجاد شده روی الکتروود و پتانسیل درون الکتروولیت استفاده شد.

در این پژوهش برای بررسی تولید الکتروشیمیایی هیدروژن در حضور مواد فعال سطحی الکتروود متداول پلاتین به عنوان الکتروود کار مورد استفاده قرار گرفت و انواع مواد فعال سطحی آنیونی، کاتیونی و خنثی در دو محیط الکتروولیت اسیدی و بازی مورد مطالعه قرار گرفتند. برای اندازه‌گیری غلظت بحرانی میسلی شدن ماده فعال سطحی از دستگاه کشش سنج استفاده شد و با

استفاده از روش LSV غلظت بهینه هرکدام از مواد فعال سطحی تعیین شد. برای بررسی پایداری الکتروود و سینتیک تولید هیدروژن در محیط‌های مختلف نمودارهای کروئوآمپرومتری و معادله‌ی تافل مورد بررسی قرار گرفتند. مطالعات امپدانس الکتروشیمیایی برای مقایسه‌ی مقاومت سطح الکتروود در محیط‌های مختلف انجام شد. نتایج آزمایش‌ها بیان‌گر این بود که حضور مواد فعال سطحی مختلف به دلیل کاهش تجمع حباب‌های هیدروژن بر روی سطح الکتروود، باعث افزایش راندمان تولید هیدروژن شده و از میان مواد فعال سطحی مورد مطالعه، ماده فعال سطحی آنیونی SDBS بهترین کارایی را برای تولید الکتروشیمیایی هیدروژن چه از لحاظ چگالی جریان و چه از لحاظ پتانسیل آغازین تولید هیدروژن دارد.

یکی از معایبی که در رابطه با پیل‌های الکترولیز مطرح است خوردگی الکتروود کار در محیط اسیدی می‌باشد. نکته‌ی قابل توجه در این مورد این است که تحقیقاتی در گذشته و در حال حاضر در حال انجام است که نشان می‌دهند مواد فعال سطحی می‌توانند گزینه‌های خوبی برای جلوگیری از خوردگی فلزها در محیط اسیدی باشند. بنابراین استفاده از مواد فعال سطحی علاوه بر کاهش انرژی مورد نیاز الکترولیز می‌توانند از حیث جلوگیری از خوردگی نیز حایز اهمیت باشند.

### تشکر و قدردانی

ما صمیمانه از حمایت‌های معاونت پژوهشی دانشگاه علم و صنعت ایران در اجرای این تحقیق قدردانی می‌نماییم.

### ۵- مراجع

[1] C.-J. Winter, J. Nitsch, *Springer Science & Business Media*, (2012).

[۲] خواجه طالخنچه؛ سعید؛ حقیقی؛ محمد؛ عبدالمهی فر؛ مظفر؛ عجمین؛ حسین، مجله شیمی کاربردی سمنان، شماره ۹ (۱۳۹۳) ص ۸۹

[۳] حکمی زاده؛ مونس؛ افشار؛ شهرآرا؛ تجردی؛ آزاده؛ هاشمیان زاده؛ مجید؛ فدایی؛ محمد رضا؛ بزرگی؛ بابک، مجله شیمی کاربردی سمنان، شماره ۲۸ (۱۳۹۲) ص ۹.

[4] S. Ahmed and M. Krumpelt. *International journal of hydrogen energy*, 26.4 (2001) 291.

[5] O. Pantani, E. Anxolabéhère-Mallart, A. Aukauloo, P. Millet, *Electrochemistry communications*, 9 (2007) 54.

[6] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, *Catalysis Today*, 139 (2009) 244.

[7] M. Wang, Z. Wang, X. Gong, Z. Guo, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29 (2014) 573.

[8] R. LeRoy, *International Journal of Hydrogen Energy*, 8 (1983) 401.

[9] N. Behrooz, A. Ghaffarinejad, N. Sadeghi, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 782 (2016) 1.

[10] A. Moradpour, A. Ghaffarinejad, A. Maleki, V. Eskandarpour, A. Motaharian, *RSC Advances*, 5 (2015) 70668.

[۱۱] صالحی راد؛ علیرضا؛ پروینی؛ مهدی؛ ابوسی؛ لاله؛ عابدی؛ محمد، مجله شیمی کاربردی سمنان، شماره ۳۶ (۱۳۹۴) ص ۱۳۳.

- [12] G. Passas, C. W. Dunnill, *Journal of Fundamentals of Renewable Energy and Applications*, **5** (2015) 1000188.
- [13] Q. Han, S. Cui, N. Pu, J. Chen, K. Liu, and X. Wei, *International Journal of Hydrogen Energy*, **35** (2010) 5194.
- [14] D. Kiuchi, H. Matsushima, Y. Fukunaka, and K. Kuribayashi, *Journal of the Electrochemical Society*, **153** (2006) 138.
- [15] K. Aldas, *Applied mathematics and computation*, **154** (2004) 507.
- [16] R. Peipmann, R. Lange, C. Kubeil, G. Mutschke, and A. Bund, *Electrochimica Acta*, **56** (2010) 133.
- [17] L. Janssen, *Journal of Applied Electrochemistry*, **30** (2000) 507.
- [18] M. Wang, Z. Wang, and Z. Guo, *International Journal of Hydrogen Energy*, **35** (2010) 3198.
- [19] Z.D. Wei, M.B. Ji , S.G. Chen , Y. Liu , C.X. Sun , G.Z. Yin , P.K Shen , and S.H. Chan, *Electrochimica Acta*, **52** (2007) 3323.
- [20] H. Matsushima, Y. Fukunaka, and K. Kuribayashi, *Electrochimica Acta*, **51** (2006) 4190.

