

Research Paper

Investigation of electrocatalytic behavior of different coated nickel morphologies in urea electrooxidation reaction

Zahra Nikseresht^{1*}, Rasool Amini², Mohsen sorouri³

1.Ph.D. student of Materials Engineering, Department of Materials Science and Engineering, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran

2. Associate Professor, Department of Materials Science and Engineering, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran

3. Assistant Professor, Department of Chemistry, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran

Received: 2025/06/24

Accepted: 2025/08/05

Use your device to scan and read the article online

**Keywords:**

Electrodeposition, Urea fuel cell, Urea electrooxidation, Nickel electrocatalyst

Abstract

Introduction: Releasing untreated urea-rich wastewater causes a severe threat to environmental protection and human health. In this regard, the electrooxidation technique offers an effective method for wastewater purification and electrical energy generation. Material selection and design for electrocatalysts are the most important approaches toward boosting the kinetics of this reaction. In this article, the effect of various nickel morphologies on the urea electrooxidation reaction was investigated.

Methods: Different nickel coatings were deposited using the electrodeposition method in the presence of different additive concentrations. The microstructural studies, surface roughness measurement, and electrocatalytic behavior investigations were done by SEM, roughness instrument, and electrochemical tests in the alkaline media in the presence of 0.33 M urea, respectively.

Findings: The SEM images revealed the different morphologies, from vertical plate-like morphology to rough colony features and, finally, to branched-like structures. Increasing additive concentration led to a higher surface roughness value. Moreover, the effect of morphology on electrocatalytic behavior verified that three-dimensional branched-like morphology (due to adding 240 g/L of additive) showed the highest current density of 59.19 mA/cm². The branched-like morphology of the coating showed a good electrocatalytic ability at higher concentrations of urea up to 2 M. Moreover, this coating exhibited significant electrostatic stability through long-term monitoring.

Conclusion: The results verified that the morphological changes and electrocatalytic behavior were affected by the additive concentration. The best result of electrocatalytic kinetics was related to the existence of 240 g/L additive in the electrodeposition electrolyte.

Citation: Nikseresht Zahra , Amini Rasool, sorouri Mohsen. Investigation of electrocatalytic behavior of different coated nickel morphologies in urea electrooxidation reaction. Journal of New Materials; 2025 15(58):61-72

* **Corresponding author:** Zahra Nikseresht

Address: Department of Materials Science and Engineering, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran

Tell: +989173399353

Email: zahranikseresht92@gmail.com

DOI: <https://doi.org/10.71905/jnm.2025.1210173>

Extended Abstract

Introduction:

Direct urea fuel cells (DUFCs) are a type of energy generation device that converts directly stored chemical energy in urea molecules to useful electricity. The more important urea source for DUFCs is urine-rich wastewater, so it is a renewable energy source. Electrocatalytic urea oxidation reaction (UOR) in DUFCs suffers from sluggish kinetics. Thus, selecting highly efficient and cost-effective electrocatalysts focused on the Ni-based catalysts as non-noble metals. Different strategies can boost UOR kinetics. Increasing active electrochemical surface area (ECSA) is more effective among them. In the electrodeposition method, the addition of special additives can be effective in the control of deposited morphologies as well as ECSA. The main idea of this work's novelty is investigating the effect of nickel morphologies due to using various additive concentrations on the electrocatalytic behavior of the produced coatings on UOR.

Materials and methods

In the first stage, the copper substrate was ground by abrasive paper and polished with alumina slurry. The coated samples were produced by electrodeposition process in an electrolyte containing $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mol L^{-1}), H_3BO_3 (0.5 mol L^{-1}), and $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2$ (as additive) in various concentrations from 0 up to 240 g L^{-1} , so that the samples were labeled into Ni0, Ni60, Ni120, Ni180 and Ni240. In the second stage, microstructural evolution, XRD analyses, surface roughness assessment, and electrochemical investigation were performed. Electrochemical experiments included cyclic voltammetry, ECSA measurement, and chronoamperometry. The electrocatalytic activity measurements were done in 1 M KOH solution with and without 0.33 M urea. Furthermore, a smooth nickel plate was used as the control sample.

Findings and Discussion

The morphological changes of different coated samples showed that vertical plate-like morphology was the dominant feature in the absence of an additive (Ni0 sample). By adding the additive in low concentration, the morphology changed, and the microstructure contained a distribution of rough colonies (Ni60 sample). By further adding the additive, in Ni120, a new morphology with a branched-like structure appeared, where a lot of small and large lateral branches were not clear and sharp. More additive concentrations led to perfect maturity of sharp branched-like morphology from Ni180 to Ni240. The more suggested mechanism of additive performance has been kinetically increasing or decreasing the growth rate of special crystalline facets due to adsorption/desorption of the additive.

The surface roughness measurement verified that the roughness value increased by further increasing the additive concentration. According to the cyclic voltammetry experiment, the highest electroactivity was related to the mature branched-like morphology with the peak current density of 59.19 mA cm^{-2} (Ni240), which this result was agrees with ECSA values. A high population of NiOOH active sites and a porous structure of the branched-like feature of the Ni240 sample facilitate urea adsorption and mass/charge transfer. The peak current density of Ni0, Ni60, Ni120, Ni180, Ni240, and Ni plate samples was 27.78, 32.59, 40.97, 47.64, 59.19, and 11.2 mA cm^{-2} , respectively. The ordered ECSA values in different samples were as below:

Ni240 > Ni180 > Ni120 > Ni60 > Ni0 > Ni plate

Furthermore, injection of higher urea concentration up to 2 M exhibited an increasing trend of output current density. The calculated reaction order was 0.474. The chronoamperometry test exhibited enough long-term stability during 25 min. The solution agitation had a reverse effect on the output chronoamperometry current density due to the removal of reactants near the electrocatalyst surface. The catalytic rate constant was extracted to be $0.493 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. XRD analysis verified the deposition of the FCC nickel phase structure.

Conclusion

After electrodeposition of different samples and electrocatalytic investigations toward urea electrooxidation, the important results were briefly reported as follows:

1. The morphological changes were significantly distinguishable due to additive concentration-dependency
2. The highest electroactivity was related to the Ni240 sample, with the peak current density of 59.19 mA cm^{-2} .
3. The long-term stability of the nickel-coated sample was remarkable.

Ethical Considerations Compliance with ethical guidelines

The cooperation of the participants in the present study was voluntary and accompanied by their consent.

Funding

No funding.

Authors' contributions

The data presented in this article is a part of Mis. Z. Nikseresht's PhD final project under the supervision of Dr. R. Amini and Dr. M. Sorouri.

Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

مقاله پژوهشی

بررسی رفتار الکتروکاتالیستی مورفولوژی های مختلف پوشش های نیکل در واکنش الکترواکسایش اوره

زهرا نیک سرشت^۱، رسول امینی^۲، محسن سروری^۳

۱. دانشجوی دکترا مهندسی مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، ایران

۲. دانشیار مهندسی مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، ایران

۳. استادیار شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، ایران

چکیده

مقدمه: رها شدن پساب های غنی از اوره یک تهدید جدی برای محیط زیست محسوب می شود. حذف اوره به روش الکترواکسایش، یک تکنیک موثر است که علاوه بر تصفیه آب، همراه با تولید انرژی الکتریسته است. مهم ترین اقدام بهبود سینتیکی این تکنیک، انتخاب مواد و طراحی الکتروکاتالیست ها می باشد. در این پژوهش، اثر الکتروکاتالیستی انواع مورفولوژی های نیکل بر الکترواکسایش اوره بررسی شد.

روش: ابتدا تحت تاثیر مقادیر مختلف افزودنی در الکترولیت پوشش دهی، به روش رسوب دهی الکتریکی، طی دو مرحله پوشش های نیکل ساخته شدند. سپس بررسی های ریزساختاری، زبری سطح و رفتار الکتروکاتالیستی به ترتیب توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، زبری سنج و آزمون های الکتروشیمیایی در محیط قلیایی در حضور اوره بررسی شد.

یافته ها: مشاهدات میکروسکوپی، انواع مورفولوژی از ورق های عمود بر سطح تا ساختار توده ای و در نهایت ساختار شاخه ای شکل را آشکار کرد. زبری سنجی، افزایش تدریجی زبری را در حضور افزودنی تایید کرد. از طرفی، اثر مورفولوژی پوشش های نیکل بر رفتار الکتروکاتالیستی مشخص کرد که بیشترین میزان رفتار کاتالیستی، حاصل از ساختار سه بعدی شاخه ای شکل (افزودنی ۲۴۰ گرم در لیتر) با جریان خروجی ۵۹،۱۹ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع بود که در ادامه، توانایی کاتالیزگری در حضور غلظت های زیاد اوره تا ۲ مولار تایید شد. کاتالیست بهینه، پایداری قابل توجهی در طولانی مدت از خود نشان داد.

نتیجه گیری: اثر غلظت ماده افزودنی بر مورفولوژی و مورفولوژی بر رفتار الکتروکاتالیستی مشخص شد. بهترین رفتار الکتروکاتالیستی در حضور ۲۴۰ گرم افزودنی در الکترولیت رسوب دهی الکتریکی حاصل شد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۴/۰۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۵/۱۴

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



واژه های کلیدی:

رسوب دهی الکتریکی، پیل سوختی اوره، الکترواکسایش اوره، الکتروکاتالیست نیکل

* نویسنده مسئول: زهرا نیک سرشت

نشانی: دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، ایران.

تلفن: ۰۹۱۷۳۳۹۹۵۵۳

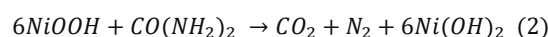
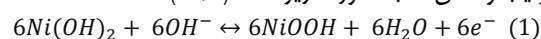
پست الکترونیکی: zahranikseresht92@gmail.com@yahoo.com

DOI: <https://doi.org/10.71905/jnm.2025.1210173>

مقدمه

پیل های سوختی اوره مستقیم، از جمله سیستم های تولید انرژی هستند که به طور مستقیم انرژی شیمیایی ذخیره در مولکول های اوره را به انرژی الکتریسته تبدیل می کنند (۱،۲). این تکنولوژی می تواند جایگزین تجهیزات وابسته به سوخت های فسیلی تجدیدناپذیر با حداقل آلودگی زیست محیطی شود (۱). اوره با فرمول شیمیایی $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ، یک ترکیب جامد پایدار، غیر سمی و در دسترس است که براحتی قابل انبارداری و جابجایی است (۱). با توجه به این که یکی از منابع موجود اوره، پساب های آلوده به اوره است که حاصل فعالیت صنعت، کشاورزی و فاضلاب ها است، بنابراین برای حداقل کردن خطرات زیست محیطی ناشی از رها بودن آب های آلوده به اوره در اثر تجزیه اتمسفری متداول آن به آمونیاک سمی و تشدید بارش باران های اسیدی، الکترواکسایش اوره نه تنها خطرات ذکر شده را حذف می کند بلکه از طرفی همراه با تولید انرژی الکتریسته و تولید گاز هیدروژن به عنوان سوخت پاک است (۱، ۳-۸). تولید انرژی از طریق تجزیه این نوع پساب ها، یک روش تولید انرژی تجدیدپذیر تلقی می شود (۶). اگرچه تاکنون الکتروکاتالیست های پایه پلاتین بر اساس ماهیت ساختار الکترونی سطحی آنها در زمینه الکترواکسایش اوره موفقیت آمیز گزارش شده اند (۱، ۵، ۹) اما گران بودن پلاتین و مستعد بودن آن به پدیده مسمویت سطحی، تجاری سازی آنها را محدود کرده است (۱).

بر اساس پژوهش های علمی، نیکل به عنوان یک فلز واسطه غیر نجیب با دسترسی فراوان و قیمت ارزان تر، به طور ذاتی دارای زوج فعال الکتروشیمیایی اکسایش/کاهش $\text{Ni}(\text{OH})_2 / \text{NiOOH}$ در محیطقلیایی است که این تبدیل شبه برگشت پذیر، معادل تولید گونه های فعال الکتروکاتالیستی سطحی محسوب می شوند (۹، ۱۰) که جایگزین مناسبی برای الکتروکاتالیست های پایه پلاتین در راستای الکترواکسایش اوره است (۲، ۱۹). واکنش الکترواکسایش اوره روی سطح فعال نیکل در محیطقلیایی شامل دو مرحله تشکیل الکتروشیمیایی NiOOH به عنوان سطح فعال کاتالیستی و سپس اکسایش شیمیایی اوره روی آن است که ترتیب واکنش ها به صورت زیر است (۱، ۱۰).



با این وجود، الکترواکسایش اوره که شامل تبادل شش الکترون است با سینیک کندی مواجه است (۲). جهت بهبود بیشتر خواص الکتروکاتالیستی به منظور بهبود بازده پیل های سوختی اوره، تکنیک هایی نظیر آلیاژی کردن، دوپ عناصر غیرهمسان، ایجاد عیوب کریستالی، افزایش مساحت فعال الکتروشیمیایی سطح و کامپوزیت سازی، ارزشمند به شمار می آیند (۶، ۹، ۱۱-۱۹). از این

میان، افزایش مساحت فعال الکتروکاتالیست ها بر پایه سنتز نانوساختارها به ویژه ساختارهای متخلخل در پژوهش های مرتبط، پیشنهاد شده است (۶، ۹). روش های مختلفی برای سنتز و یا ساخت نانوساختارها گزارش شده است نظیر: رسوب دهی الکترونیکی، هیدروترمال، رسوب دهی شیمیایی و سل-ژل که معمولاً روش رسوب دهی الکترونیکی به دلیل سادگی و قابلیت انبوه سازی در تولید کاتالیست هایی با ابعاد کوچک یا بزرگ انتخاب مناسبی است. از طرفی مورفولوژی پوشش های نیکل حاصل از تکنیک رسوب دهی الکترونیکی جهت افزایش سطح فعال الکتروشیمیایی را با تنظیم پارامترهای فرایند نظیر جریان، ولتاژ، pH، مدت زمان فرایند و مهم تر با کنترل ترکیب شیمیایی الکتروولت می توان مهندسی و بهینه سازی کرد (۱۲). افزودن ترکیبات خاص آلی و غیرآلی در الکتروولت می تواند با مکانیزم های متفاوتی قادر به رسوب دهی انواع مورفولوژی ها شود (۲۴-۲۰). افزودنی هایی برپایه آنیون های کلر (Cl^-) نظیر آمونیوم کلراید (۲۰)، کلسیم کلراید (۲۱) و سدیم کلراید (۲۳)، انواع مورفولوژی ها اما در ابعاد درشت-ساختاری را ایجاد کرده اند که اتیلن دی آمونیوم دی کلراید (۲۳، ۲۴) یک جایگزین مناسب جهت رسوب میکرو-نانوساختارهایی ظریف تر گزارش شده است. با توجه به این که تا به امروز، پژوهش و نتایجی از تاثیر مورفولوژی های متفاوت نیکل حاصل از مقادیر مختلفی از افزودنی اتیلن دی آمونیوم دی کلراید بر روند بهبود رفتار الکتروکاتالیستی حاصل از واکنش آندی الکترواکسایش اوره در محیطقلیایی یک مولار هیدروکسید پتاسیم (۱ M KOH) منتشر نشده است، اهداف پژوهش حاضر، روی بررسی تغییرات ریزساختاری، مشخصه یابی، زبری سنجی از سطح، میزان مساحت فعال الکتروکاتالیستی و خواص الکتروکاتالیستی متمرکز شد.

مواد و روش

ابتدا دو نمونه نوری شکل با ابعاد $1 \times 4 \text{ cm}^2$ از نیکل و مس با درجه خلوص ۹۹٪ در نقش سطح آند و کاتد به ترتیب جهت نصب در محفظه رسوب دهی الکترونیکی سنباده زنی مکانیکی شدند. نمونه مس به عنوان زیرلایه علاوه بر این، با دوغاب ذرات آلومینا توسط نمد پارچه ای صیقل کاری شد. قبل از آغاز پوشش دهی، سطح مس توسط محلول اسیدی اسید کلروریدریک ۵٪ حجمی (۵٪ HCl) به منظور حذف لایه های چربی و اکسیدی شستشو شد. ترکیب الکتروولت پوشش دهی شامل یک مول پودر کلرید نیکل شش آبه ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، ۰٫۵ مول پودر اسید بوریک (H_3BO_3) و مقادیر مختلفی از پودر افزودنی اتیلن دی آمونیوم دی کلراید ($\text{C}_2\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2$) شامل ۰، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰ و ۲۴۰ گرم بود که در یک لیتر آب مقطر حل شدند. دمای محلول

۷۰ درجه سانتیگراد انتخاب شد. سرعت دور همزن مغناطیسی به میزان ۲۵۰ دور بر دقیقه تنظیم شد. دانسیته جریان و مدت زمان دو مرحله رسوب دهی پیوسته به ترتیب به میزان ۲۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع به مدت ۱۵ دقیقه و ۵۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع به مدت ۱ دقیقه تنظیم شدند. مرحله اول رسوب دهی شامل تشکیل میکرو-زیرساختار نیکل شد و مرحله دوم موجب تشکیل نانو ساختار نیکل روی میکرو-زیرساختار اولیه شد. نمونه های حاصل با توجه به غلظت های متفاوت افزودنی (۰، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰ و ۲۴۰ گرم در لیتر) به ترتیب با نام های NiO، Ni60، Ni120، Ni180 و Ni240 در متن پژوهش، نام گذاری شدند. جهت بررسی مورفولوژی نمونه ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. آنالیز ساختار بلوری و فازی پوشش نیکل توسط آزمون پراش پرتو ایکس (Brucker، XRD) با استفاده از لامپ Cu-K α انجام شد. به منظور بررسی توزیع زبری سطح، دستگاه زبری سنج مدل SJ-210 مورد استفاده قرار گرفت. آزمون های الکتروشیمیایی به منظور بررسی و مقایسه رفتار الکتروکاتالیستی نمونه ها توسط دستگاه پتانسیل-جریان سنج سه الکترودی شامل الکترود مرجع Ag/AgCl، الکترود کمکی پلاتین و الکترود کاری (پوشش های مختلف نیکل) در دمای محیط در محیط قلیایی هیدروکسید پتاسیم یک مولار (1 M KOH) در حضور و عدم حضور اوره با غلظت ۰،۳۳، ۰،۳۳ مولار انجام شد. آزمون ولتامتری چرخه ای با نرخ روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه به منظور اولین معیار مقایسه رفتار کاتالیستی نمونه ها انجام شد. نمونه کنترل از جنس ورق نیکل خالص صیقل به عنوان سطح تخت، انتخاب شد. اندازه گیری سطح فعال الکتروشیمیایی توسط آزمون ولتامتری چرخه ای در محدوده پتانسیل ۰،۱-۰،۱۵ در شرایط دانسیته جریان غیر فارادی در نرخ روبش های متفاوت از ۱۰ تا ۱۲۰ میلی ولت بر ثانیه مطابق دستورالعمل پژوهش اخیر (25) در محیط هیدروکسید پتاسیم یک مولار صورت گرفت. در ادامه، اثر غلظت اوره در شرایط رقیق تا غلیظ مورد بررسی قرار گرفت. آزمون کروم آمپرومتری به مدت ۲۵ دقیقه در شرایط بدون تلاطم و تلاطم با حرکت همزن مغناطیسی به منظور بررسی حفظ رفتار کاتالیستی در طولانی مدت انجام گرفت.

نتایج و بحث

۱- بررسی ریزساختاری

شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی را از سطح پنج نمونه در بزرگنمایی یکسان را نشان می دهد. در تصویر ۱الف در عدم حضور افزودنی (NiO)، مورفولوژی شامل ورق های ضخیم ایستاده به همراه ورق های نازک نیکل پراکنده شده به طور اتفاقی می باشد. چنین نمایی از مورفولوژی فشرده

زیادی را آشکار می کند. با افزودن ۶۰ گرم افزودنی در نمونه Ni60، توده هایی نسبتاً فشرده با توزیع سطحی نانو زیرساختارهای کروی شکل ناشی از مرحله دوم پوشش دهی دیده می شود (شکل ۱ب). با افزایش بیشتر غلظت افزودنی به ۱۲۰ گرم در نمونه Ni120، مورفولوژی تغییر کاملاً مشخصی نسبت به نمونه Ni60 پیدا کرده است. مطابق شکل ۱ج، ساختار شاخه ای شکل است که بدون نظم مشخص، زائده هایی در ابعاد کوتاه و بلند به طور پراکنده رسوب کرده اند و نشان از مکانیزم رشد ناهمسان می باشد. در مرحله دوم رسوب دهی الکتریکی در دانسیته جریان بالا در یک دوره زمانی کوتاه یک دقیقه ای به عنوان یک نیرو محرکه، باعث سرعت بخشیدن به فرایند جوانه زنی رسوبات کوچک نیکل روی زائده های بلند مرحله اول فرایند، شده است. رشد بیشتر زائده های شاخه ای شکل، به طولانی شدن مدت زمان اعمال مرحله اول نسبت داده می شود. در نمونه Ni180 در شکل ۱د، زائده های نوک تیز و واضح شده اند و فضای خالی بین واحدهای مجاور مشخص تر شده است. مطابق شکل ۱و، ۲۴۰ گرم افزودنی اتیلن دی آمونیوم دی کلراید، مورفولوژی را به تکامل نهایی رسانده است. ساختاری ترکیبی از شاخه های نوک تیز بلند و شاخه های کوتاه، یک نوع مورفولوژی میکرو-نانو مقیاس را در تصویر نشان می دهد. مطابق مرور پژوهش ها، افزودنی ها با مکانیزم های خاصی در کنترل مورفولوژی موثر هستند (20، 22، 23). در ارتباط با افزودنی اتیلن دی آمونیوم دی کلراید، مهم ترین مکانیزم پیشنهاد شده مرتبط با رقابت در پدیده جذب/ واجذب سطحی این افزودنی بر وجوه مختلف کریستالی فلز در حال رسوب است. سطوح کریستالی با جذب قوی سطحی این افزودنی از رشد عقب می مانند و برعکس، سطوحی با جذب ضعیف با نشست متوالی اتم های نیکل به سرعت رشد می کنند. این نوع تفاوت در سینتیک رشد باعث ترویج رشد جهت دار می شود (21، 22). مورفولوژی میکرو-نانو مقیاس پوشش Ni240 با نمایش یک نوع چیدمان طبقاتی دارای شیارها یا کانال های باز فرو رفته در عمق ساختار است که یک نوع ساختار متخلخل محسوب می شود. شکل ۱ه، ضخامت تقریبی پوشش Ni240 را ۳،۶۳ میکرومتر نمایش می دهد که ضخامت کم آن به دلیل کوتاه بودن مدت زمان رسوب دهی است.

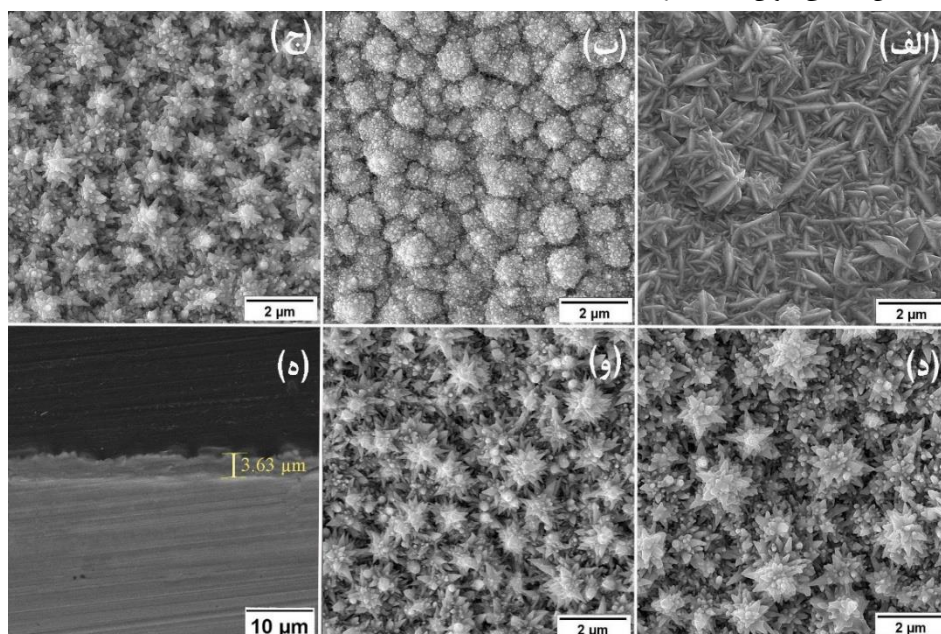
۲- زبری سنجی

نتایج اندازه گیری روند تغییرات پستی بلندی های سطحی همراه با مقیاس زبری با کمیت Ra در شکل ۲ گزارش شده است. حداکثر عدد زبری متعلق به ساختار متخلخل پوشش Ni240 با $Ra=0.208 \mu m$ است و حداقل زبری مربوط به نمونه NiO با $Ra=0.139 \mu m$ می باشد.

۳- بررسی های الکتروشیمیایی

شکل ۳. الف، رفتار پوشش NiO را در محیط یک مولار هیدروکسید پتاسیم در عدم حضور و با حضور اوره نشان می دهد. در مسیر روبش افزایشی پتانسیل یک پیک آندی واضح در پتانسیل ۰,۳۸ ولت دیده می شود که مرتبط به تبدیل فاز الکتروشیمیایی $Ni(OH)_2$ به $NiOOH$ به صورت شبه برگشت پذیر در حضور یون های هیدروکسید (OH^-) می باشد (بزرگنمایی بیشتر داخل شکل ۳. الف). فلز نیکل در معرض تماس با محیطقلیایی خود به خود به $Ni(OH)_2$ اکسید می شود و با اعمال پتانسیل با اکسایش بیشتر به $NiOOH$ تغییر فاز می دهد (۹ و ۱۰). مطابق شکل، با معکوس کردن مسیر روبش پتانسیل، یک پیک کاتدی در پتانسیل ۰,۳۱ ولت مشاهده می شود که ناشی از احیا الکتروشیمیایی $NiOOH$ به $Ni(OH)_2$ می باشد. مقایسه پارامتر سینتیکی حداکثر دانسیته جریان الکترواکسایش اوره مطابق منحنی های ولتامتری چرخه ای (شکل ۳) مشخص می کند که بیشترین خروجی جریان آندی در حوالی پتانسیل ۰,۴۶ ولت، برابر با ۵۹,۱۹ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع (مطابق جدول ۱)، متعلق به الکتروکاتالیست $Ni240$ است. الکترواکسایش اوره با توجه به منحنی ولتامتری چرخه ای $Ni240$ از پتانسیل ۰,۳۶ ولت شروع می شود و با افزایش پتانسیل، نرخ اکسایش افزایش می یابد که در پتانسیل ۰,۴۶ ولت به حداکثر مقدار خروجی جریان می رسد. مراحل اصلی الکترواکسایش را می توان به ۴ مرحله: جذب

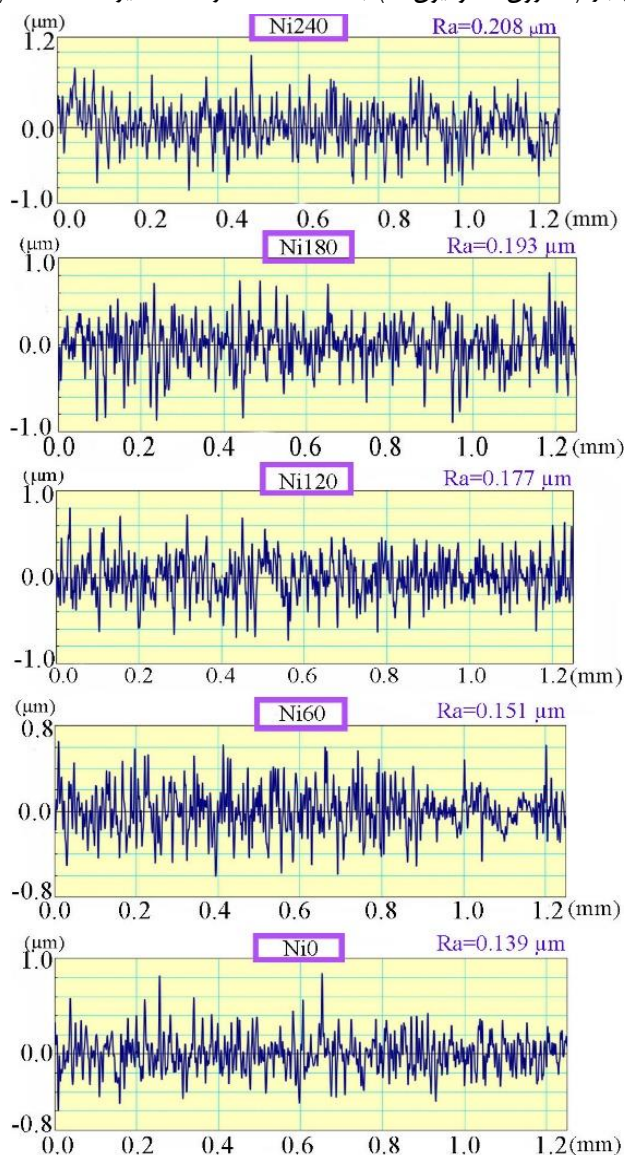
سطحی، هیدروژن زدایی، تجزیه پیوند و واجذب محصولات نسبت داد (۱۰). افت جریان پس از پتانسیل پیک را می توان به رقیق شدن فصل مشترک الکتروکاتالیست - محلول از مولکول های اوره و یا پدیده جذب سطحی محصولات واسطه نظیر مونوکسید کربن (CO) و سیانات (NCO^-) روی مکان های فعال سطح و یا جذب سطحی شدید یون های OH^- در پتانسیل های بالاتر نسبت داد. مطابق شکل ۳، حداکثر دانسیته جریان نیم واکنش آندی یعنی ۵۹,۱۹ میلی آمپر بر سانتی متر مربع (متعلق به الکتروکاتالیست $Ni240$) بهبود قابل توجهی نسبت به برخی از نتایج پژوهش های موجود (جدول ۲) نشان داده است. شکل ۴. الف، منحنی های ولتامتری چرخه ای پوشش $Ni240$ را در نرخ روبش های مختلف در محدوده پتانسیل ۰,۱۵-۰,۰۱ میلی ولت را نمایش می دهد. مطابق با دستورالعمل پژوهش مرتبط (۲۵)، با استخراج شیب تغییرات جریان بر حسب نرخ روبش می توان ظرفیت خازنی لایه دوگانه (Cdl) در فصل مشترک الکتروکاتالیست - محلول را محاسبه کرد و با مقایسه با ظرفیت خازنی سطح فلزی تخت استاندارد (۴۰ میکرو فاراد بر سانتیمتر مربع) به مقدار بزرگی سطح موثر فعال الکتروشیمیایی دست یافت. شکل ۴. ب، نمودار خطی تغییرات جریان بر حسب نرخ روبش پتانسیل را برای تمام نمونه ها نشان می دهد و میزان بزرگی سطح موثر فعال الکتروشیمیایی در جدول ۱، را گزارش شده است.



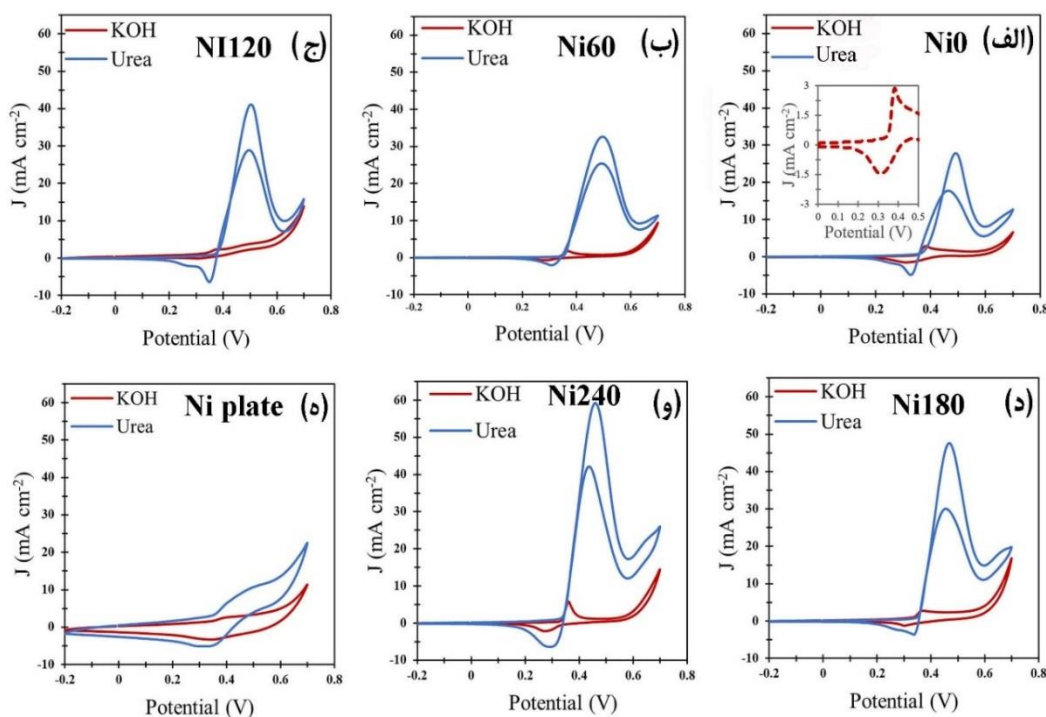
شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پوشش های مختلف نیکل، الف. $Ni0$ ، ب. $Ni60$ ، ج. $Ni120$ ، د. $Ni180$ ، و. $Ni240$ و ه. ضخامت نمونه $Ni240$

بهبود رفتار الکتروکاتالیستی کمک می کند (5,28). به منظور بررسی اثر غلظت اوره از رقیق تا غلیظ در محیط یک مولار هیدروکسید پتاسیم بر روند تغییرات دانسیته جریان خروجی، منحنی های ولتاژمتری چرخه ای در شکل ۵.الف، نمایش داده شده است. همان طور که مشخص است با افزایش غلظت اوره، حداکثر جریان آندی رفتار افزایشی نشان می دهد که ظرفیت زیاد سطح الکتروکاتالیست را برای جذب غلظت بالایی از گونه های واکنش گر و تجزیه پیوند نیتروژن-کربن را بدون اشباع شدن سطح تایید می کند (11). همچنین در شکل ۵.ب، رابطه خطی دانسیته جریان پیک بر حسب غلظت مولی اوره در مقیاس لگاریتمی ترسیم شده است که شیب این خط (۰,۴۷۴) معادل با مرتبه واکنش است که هر چه این شیب کوچک تر باشد یعنی سینتیک الکترواکسایش کمتر تحت تاثیر غلظت است (25).

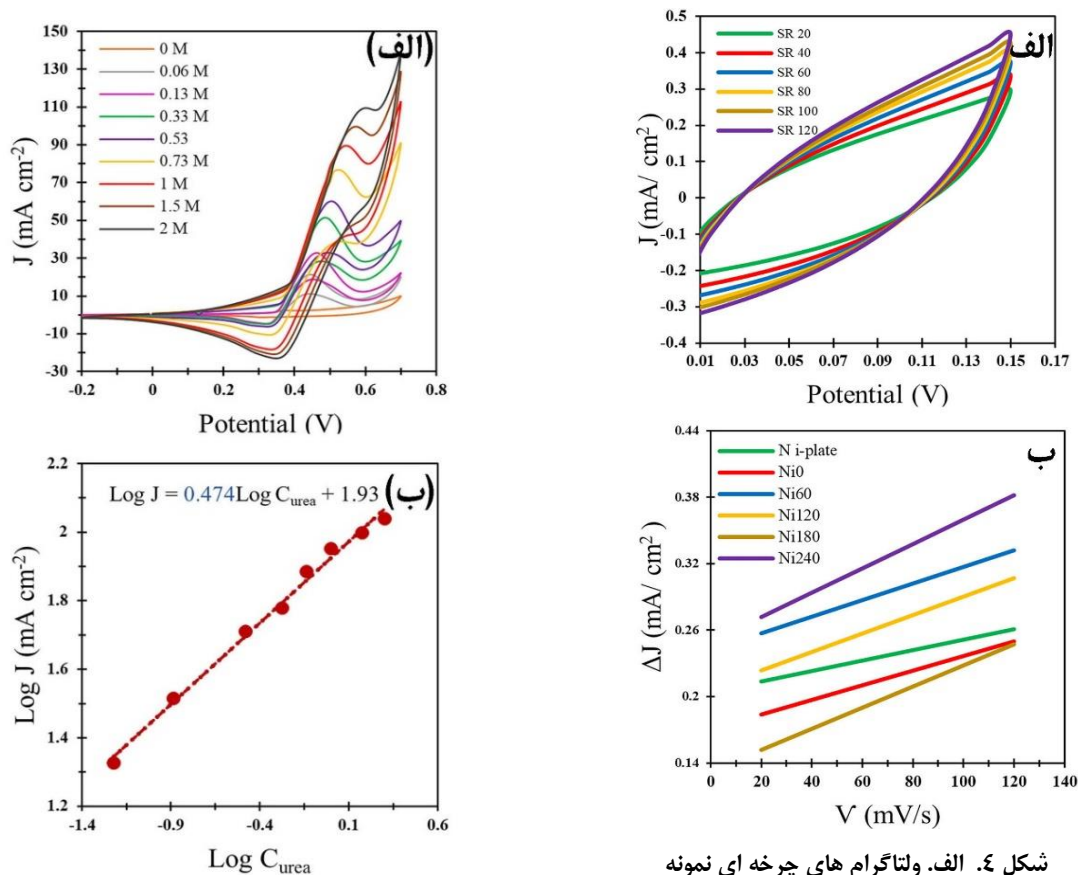
بیشترین مساحت، متعلق به ساختار متخلخل Ni240 است که مطابق با تصاویر میکروسکوپی و نتایج زبری سنجی است. سطوح جانبی و زبری شاخه های کوتاه و بلند به عنوان انبوهی از مکان های فعال الکتروشیمیایی موجب بهبود مساحت موثر شده است. بیشترین فعالیت الکتروکاتالیستی مطابق منحنی های ولتاگرام چرخه ای که متعلق به نمونه Ni240 است را می توان به حدکثر بودن بزرگی مساحت فعال الکتروشیمیایی آن نسبت داد که معادل با افزایش بی شمار گونه های سطحی الکتروکاتالیستی NiOOH است. مقایسه حداکثر دانسیته جریان نمونه های مختلف مطابق جدول ۱، ارتباط مستقیم آن را با میزان مساحت فعال الکتروشیمیایی مشخص می کند (9,14). از طرف دیگر، ساختار متخلخل و نفوذپذیر این نمونه نیز در سرعت بخشیدن به انتقال جرم و تبادل بار (الکترون ها و یون ها) به



شکل ۲. توزیع زبری سطح نمونه های مختلف به همراه عدد زبری (Ra)



شکل ۳. ولتاگرام های چرخه ای نمونه های مختلف در الکترولیت یک مولار KOH در حضور و عدم حضور ۰.۳۳ مولار اوره



شکل ۴. الف. ولتاگرام های چرخه ای نمونه Ni240 در نرخ های روبش مختلف در محیط یک مولار KOH، ب. رابطه خطی تغییرات دانسیته جریان بر حسب نرخ روبش در نمونه های مختلف

شکل ۵. الف. ولتاگرام های چرخه ای Ni240 در غلظت های مختلف اوره، ب. رابطه خطی - لگاریتمی پیک دانسیته جریان بر حسب غلظت مولی اوره

جدول ۱. مقادیر پیک دانسیته جریان، ظرفیت خازنی لایه دوگانه، مساحت فعال الکتروشیمیایی

نمونه	دانسیته جریان mA cm^{-2}	ظرفیت خازنی لایه دوگانه mF cm^{-2}	مساحت فعال الکتروشیمیایی cm^2
NiO	۳۷,۷۸	۰,۶۶	۱۶,۵۰
Ni60	۳۲,۵۹	۰,۷۵	۱۸,۷۵
Ni120	۴۰,۹۷	۰,۸۳	۲۰,۷۵
Ni180	۴۷,۶۴	۰,۹۵	۲۳,۷۵
Ni240	۵۹,۱۹	۱,۱۰	۲۷,۵۰
Ni plate	۱۱,۲	۰,۴۷	۱۱,۷۵

جدول ۲. مقایسه فعالیت کاتالیستی پژوهش ها در محیط یک مولار KCl در حضور ۰,۳۳ مولار اوره

کاتالیست	دانسیته جریان پیک mA cm^{-2}	مرجع
نیکل خالص	۵۹,۱۹	این پژوهش
کامپوزیت نیکل-اکسید گرافن	۳۵	(۱)
آلیاژ نیکل کبالت مولیبدن	۴۸,۳	(۲۶)
نیکل هیدروکسید	۴۵	(۲۷)
نیکل کبالت فسفر	۵۰	(۳)

می کند که مطابقت با کارت استاندارد نیکل (۰۴-۰۸۵۰) دارد. سایر پیک ها مربوط به زیرلایه مس است که در زوایای ۴۳,۵۳، ۵۰,۶۰ و ۹۰,۰۸ درجه ظاهر شده اند که علت حضور آنها ناشی از نازک بودن پوشش است.

نتیجه گیری

در این پژوهش، اثر انواع مورفولوژی های نیکل حاصل از روش رسوب دهی الکتریکی جهت بررسی رفتار الکتروکاتالیستی در زمینه الکترواکسایش اوره در محیط قلیایی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج مهم شامل موارد زیر است.

- انواع مورفولوژی های نیکل تحت تاثیر حضور مقادیر مختلفی از افزودنی، به روش رسوب دهی الکتریکی حاصل شد.
- با افزایش میزان افزودنی، تنوعی از مورفولوژی ها از ساختار ورق های عمود بر سطح تا ساختار توده ای متراکم و در نهایت ساختار شاخه ای شکل همراه با افزایش زبری سطح حاصل شد.
- حداکثر مساحت فعال الکتروشیمیایی به مورفولوژی سه بعدی شاخه ای شکل، نسبت داده شد.
- دانسیته جریان الکترواکسایش اوره با روند تغییرات مورفولوژی حاصل از افزایش تدریجی میزان افزودنی، روند افزایشی نشان داد و به حداکثر میزان خود (۵۹,۱۹ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع) در حضور ۲۴۰ گرم در لیتر افزودنی رسید.
- با افزایش پیوسته غلظت اوره، الکتروکاتالیست بهینه (در حضور ۲۴۰ گرم در لیتر افزودنی) همچنان رفتار افزایشی در مقدار دانسیته جریان الکترواکسایش نمایش داد.
- کارایی طولانی مدت الکتروکاتالیست بهینه نیکل با حفظ جریان خروجی به میزان قابل توجهی (۹۵,۷٪) تایید شد.

با توجه به اهمیت حفظ تداوم طولانی مدت فعالیت الکتروکاتالیستی، اندازه گیری دانسیته جریان خروجی در حالت پتانسیل ثابت (پتانسیل پیک دانسیته جریان) در حضور اوره با گذشت زمان، توسط آزمون کرونو آمپرومتری، نشان از پایداری جریان خروجی از الکتروکاتالیست بهینه Ni240 است (شکل ۶الف). جهت مقایسه رفتار الکتروکاتالیستی، اندازه گیری ذکر شده همچنین در محلول قلیایی در عدم حضور اوره نیز نمایش داده شده است. افت سریع جریان تا قبل از ۵۰۰ ثانیه اول را می توان به تجمع محصولات واسطه روی مکان های فعال و مسدود شدن مسیرهای جذب سطحی اوره نسبت داد (۳۰ و ۲۸). پایداری جریان حاصل پس از گذشت ۱۵۰۰ ثانیه نسبت به ۵۰۰ ثانیه اول را می توان به میزان ۹۵.۷٪ گزارش داد. شروع ایجاد تلاطم آرام و یکنواخت در محلول، پس از گذشت ۱۵۰۰ ثانیه از حالت سکون باعث افت جریان می شود که علت آن را می توان به رقیق کردن فصل مشترک الکتروکاتالیست - محلول از مولکول اوره و کاهش احتمال الکترواکسایش گونه واسطه CO و حتی پراکندن یون های OH⁻ نسبت داد (۲۹). محاسبه ثابت نرخ کاتالیستی (K) بر اساس معادله ۱ در آزمون کرونو آمپرومتری، معادل $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ 0.493×10^3 در حالت سکون محاسبه شد. در این معادله، I_L و I_C به ترتیب جریان های الکتروکاتالیست در محیط قلیایی در حضور و عدم حضور اوره است و C و t به ترتیب غلظت اوره و زمان است (۲۵).

$$\frac{I_C}{I_L} = (\pi K C)^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}} \quad (\text{معادله 1})$$

آنالیز XRD، مطابق شکل ۶ب، پس از آزمون کرونو آمپرومتری صرفاً به وجود پیک های نیکل با صفحات پراش (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) به ترتیب در زوایای ۴۴,۷۹، ۵۲,۱۴ و ۷۶,۷۱ درجه اشاره

ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

مشارکت کنندگان در تحقیق حاضر به صورت داوطلبانه و با رضایت آنان بوده است.

حامی مالی

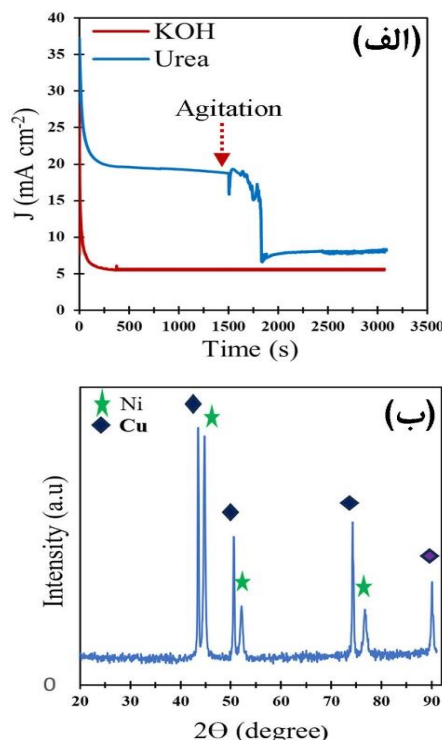
هزینه تحقیق حاضر توسط نویسندگان مقاله تامین شده است.

مشارکت نویسندگان

داده های ارائه شده در این مقاله بخشی از پروژه نهایی دانشجوی دکتری خانم زهرا نیک سرشت زیر نظر دکتر رسول امینی و دکتر محسن سروری می باشد.

تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان، مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.



شکل ۱. الف، منحنی کروئوامپرومتری نمونه Ni240 در پتانسیل ۰٫۴۶ ولت به همراه آثار آغاز تلاطم پس از ۱۵۰۰ ثانیه در حضور و عدم حضور اوره، ب. آنالیز XRD نمونه Ni240 پس از کروئوامپرومتری

References

1. Ramesh K, Singh, Kalaiyarasi R, Michael M, and Schechter A, Electrooxidation of Urea: A Review, *Advances in Catalytic*, 2021, 9,8, 2100017, [doi/10.1002/ente.202100017](https://doi.org/10.1002/ente.202100017)
2. Jinqi L, Jie Zh, Jing-He Y, Research progress and applications of nickel-based catalysts for electrooxidation of urea, *Hydrogen Energy*, 2022, 7 6 9 3 - 7 7 1 2, [doi/10.1016/j.ijhydene.2021.12.099](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.099)
3. Xinrang Hu, Jiaye Zhu, Jiangfeng Li, and Qingsheng Wu, Urea electrooxidation: current development and understanding of Ni-based catalysts, *ChemElectroChem*, 2020, 7, 15, 3211-3228, [doi/10.1002/celc.202000404](https://doi.org/10.1002/celc.202000404)
4. Xintong G, Shuai Z, Pengtang W, Mietek J, Yao Zh and Shi-Zhang Q, Urea catalytic oxidation for energy and environmental applications, 2024, 53, 1552-1591, [doi/10.1039/d3cs00963g](https://doi.org/10.1039/d3cs00963g)
5. Gao X, Zhang Sh, Wang P, Jaroniec M, Zheng Y, and Qiao Sh, Urea catalytic oxidation for energy and environmental applications, *Chem Soc Rev*, 2024, 53, 1552, [doi/10.1039/d3cs00963g](https://doi.org/10.1039/d3cs00963g)
6. Chaoqun P, Shuangqin C, Mingjie Z, Xianhao C, Baoan S, Si L, Horst H and et.al, Direct Urea/H₂O₂ Fuel Cell with a Hierarchical Porous Nanoglass Anode for High-Efficiency Energy Conversion, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15, 24319-24328, [doi/10.1021/acsami.3c00774](https://doi.org/10.1021/acsami.3c00774)
7. Singh R.K, Subramanian P, and Schechter A, Enhanced Urea Oxidation on Nickel deposited Tin Dendrites Catalyst, *Chem Electro Chem*, 2017, 4(5), 1037-1043, [doi/10.1002/celc.201600862](https://doi.org/10.1002/celc.201600862)
8. Wang H, Zheng X, Fang L, and Lu Sh, Urea Electrooxidation in Alkaline Environment: Fundamentals and Applications, *Chem Electro Chem*, 2023, [doi/10.1002/celc.202300138](https://doi.org/10.1002/celc.202300138)
9. Barakat N, Abdelkareem M.A, and Abdelghani E, Influence of Sn Content, Nanostructural Morphology, and Synthesis Temperature on the Electrochemical Active Area of Ni-Sn/C Nanocomposite: Verification of Methanol and Urea Electrooxidation, *Catalysts*, 2019, 9, 330, [doi/10.3390/catal9040330](https://doi.org/10.3390/catal9040330)
10. Yang K, Hao L, Hou Y, Zhang J, Yang J.H, Summary and application of Ni-based catalysts for electrocatalytic urea oxidation, *Hydrogen Energy*, 2023, [doi/10.1016/j.ijhydene.2023.10.279](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.10.279)
11. Mengrui Z, Jianping Z, Rong W, Bin L, Dongdi Z, Chao Z, and et.al, Insight into the synergistic effect between nickel and tungsten carbide for catalyzing urea electrooxidation in alkaline, *Chemistry of Material*, 2022, 34, 959-969, [doi/10.1021/acs.chemmater.1c02535](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c02535)
12. Li J, Wang Sh, Chang j, Feng L, A review of Ni based powder catalyst for urea oxidation in assisting

- water splitting reaction, *Advanced Powder Materials*, 2022, doi/10.1016/j.apmate.2022.01.003
13. Xue-Feng C, Li-Hua J, Xiao-Peng Z, Wen Y, Shang-Xiong W, Jing-Hui H, Zhou-Bing Z, Metal-Doped CoS Nanosheets: Breaking Scaling Limitations for Enhanced Urea Electrooxidation and Hydrogen Evolution, *CS Appl. Mater. Interfaces*, 2025, 17, 18, 26766–26774, doi/10.1021/acsami.5c03243
14. Liu J.L, Zhou X.Y, An J.L, Wang W.Q, Zhang M.D, Qin L, One Bifunctional Electrocatalyst Derived from Nickel MOF for Urea Oxidation Reaction and Hydrogen Evolution Reaction, *Energy Fuels*, 2022, 36, 17, 10346–10353, doi/10.1021/acs.energyfuels.2c02351
15. Abd El-Lateefa H.M, Khalaf M.M, Mohamed I, An efficient and non-precious anode electrocatalyst of NiO-modified carbon nanofibers towards electrochemical urea oxidation in alkaline media, *Ceramics International*, 2020, 128, doi/10.1016/j.ceramint.2020.05.128
16. Wang T, Wu H, Feng Ch, Ding Y, Mei H, Ni, N-codoped NiMoO₄ grown on 3D nickel foam as bifunctional electrocatalysts for hydrogen production in urea-water electrolysis, *Electrochimica Acta*, 2020, 391, 138931, doi/10.1016/j.electacta.2021.138931
11. Mengrui Z, Jianping Z, Rong W, Bin L, Dongdi Z, Chao Z, and et.al, Insight into the synergistic effect between nickel and tungsten carbide for catalyzing urea electrooxidation in alkaline, *Chemistry of Materials*, 2022, 34, 959–969, doi/10.1021/acs.chemmater.1c02535
12. Li J, Wang Sh, Chang j, Feng L, A review of Ni based powder catalyst for urea oxidation in assisting water splitting reaction, *Advanced Powder Materials*, 2022, doi/10.1016/j.apmate.2022.01.003
13. Xue-Feng C, Li-Hua J, Xiao-Peng Z, Wen Y, Shang-Xiong W, Jing-Hui H, Zhou-Bing Z, Metal-Doped CoS Nanosheets: Breaking Scaling Limitations for Enhanced Urea Electrooxidation and Hydrogen Evolution, *CS Appl. Mater. Interfaces*, 2025, 17, 18, 26766–26774, doi/10.1021/acsami.5c03243
14. Liu J.L, Zhou X.Y, An J.L, Wang W.Q, Zhang M.D, Qin L, One Bifunctional Electrocatalyst Derived from Nickel MOF for Urea Oxidation Reaction and Hydrogen Evolution Reaction, *Energy Fuels*, 2022, 36, 17, 10346–10353, doi/10.1021/acs.energyfuels.2c02351
15. Abd El-Lateefa H.M, Khalaf M.M, Mohamed I, An efficient and non-precious anode electrocatalyst of NiO-modified carbon nanofibers towards electrochemical urea oxidation in alkaline media, *Ceramics International*, 2020, 128, doi/10.1016/j.ceramint.2020.05.128
16. Wang T, Wu H, Feng Ch, Ding Y, Mei H, Ni, N-codoped NiMoO₄ grown on 3D nickel foam as bifunctional electrocatalysts for hydrogen production in urea-water electrolysis, *Electrochimica Acta*, 2020, 391, 138931, doi/10.1016/j.electacta.2021.138931
20. Hashemzadeh M, Raeissi K, Ashrafizadeh F, Khorsand S, Effect of ammonium chloride on microstructure, super-hydrophobicity and corrosion resistance of nickel coatings, *Surface and Coatings Technology*, 2015, 283, 318–328, doi/10.1016/j.surfcoat.2015.11.008
21. Leea J.M, Junga K.K, Leeb S.H, Ko J.S, One-step fabrication of nickel nanocones by electrodeposition using CaCl₂·2H₂O as capping reagent, *Applied Surface Science*, 2019, 369, 163–169, doi/10.1016/j.apsusc.2016.02.006
22. Zou1 R, Xiang S, Wang J, Li1 Y, Gu L and Wang Y, 3Dialectical Observation of Controllable Electrodeposited Ni Nanocones: the Unification of Local Disorder and Overall Order, *Nanoscale Research Letters*, 2020, 15, 91, doi/10.1186/s11671-020-03321-0
23. Hang T, Hu A, Ling H, Li M, Mao D, Super-hydrophobic nickel films with micro-nano hierarchical structure prepared by electrodeposition, *Applied Surface Science*, 2010, 256, 2400–2404, doi/10.1016/j.apsusc.2009.10.074
24. Barati Darband G, Aliofkhazraei M, Dolati A, Sabour Rouhaghdam A, Electrocrystallization of Ni nanocones from chloride-based bath using crystal modifier by electrochemical methods, *Alloys and Compounds*, 2019, 1019, doi/10.1016/j.jallcom.2019.152843
25. Kumari S, Sunaina, Devi S, Jha M, Excellent ethanol oxidation and oxygen evolution reaction from ultrafine nickel hydroxide nanorods stabilized at room temperature, *Materials Science & Engineering B*, 2024, 306, 117445, doi/10.1016/j.mseb.2024.117445
26. Shi W, Sun X, Ding R, Ying D, Huang Y, Trimetallic NiCoMo/graphene multifunctional electrocatalysts with moderate structural/electronic effects for highly efficient alkaline urea oxidation reaction, *Chemical Communications*, 2020, 56, 6503–6506, doi/10.1039/D0CC02132F
27. Dongsheng W, Siwen L, Qiuping G, Jianniao T, Tayirjan Taylor I, Xiulin Y, Two-dimensional nickel hydroxide nanosheets with high-content of nickel(III) species towards superior urea electro-oxidation, *Electroanalytical Chemistry*, 2018, doi/10.1016/j.jelechem.2018.10.007
28. Fen G, Ke Y, Kui C, Guiling W, Dianxue C, Preparation of nickel nanowire arrays electrode for urea electrooxidation in alkaline medium, *Power Sources*, 2015, 278, 562–568, doi/10.1016/j.jpowsour.2014.12.125
29. Gojkovic, Lj S, Mass transfer effect in electrochemical oxidation of methanol at platinum electrocatalysts, *Electroanalytical Chemistry*, 2004, 573, 2, 271–276, doi/10.1016/j.jelechem.2004.07.013
30. Liu D, Li W, Li L, Ling H, You T, Facile preparation of Ni nanowire embedded nitrogen and

sulfur dual-doped carbon nanofibers and its superior catalytic activity toward urea oxidation, Colloid and

Interface Science, 2018, 529, 337-344, doi/10.1016/j.jcis.2018.06.021