

## بررسی اثر روش ساخت بر فعالیت الکتروکاتالیست نیکل / روتنیم اکسید در فرایند آزادسازی گاز هیدروژن

اسماعیل آرین خواه<sup>۱\*</sup> و میر قاسم حسینی<sup>۲</sup>

۱- کارشناس ارشد شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

۲- استاد شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

دریافت: خرداد ۹۵، بازنگری: تیر ۹۵ و پذیرش: مرداد ۹۵

**چکیده:** پوشش روتنیم اکسید با دو روش متفاوت شامل تجزیه‌ی حرارتی نمک روتنیم کلرید در دمای ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و نیز با روش رسوبدهی الکتروشیمیایی از حمام کلرید روتنیم- عملیات حرارتی در ۱۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بر روی بستر نیکلی ساخته شد. فعالیت الکتروکاتالیستی این دو الکتروکاتالیست در محیط سدیم هیدروکسید ۱ مول بر لیتر، برای آزادسازی گاز هیدروژن به وسیله‌ی روش‌های الکتروشیمیایی شامل ولتامتری چرخه‌ای، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و نیز قطبش الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان دادند که سینتیک فرایند آزادسازی گاز هیدروژن در سطح الکتروکاتالیست تهیه شده با روش رسوبدهی الکتروشیمیایی سریعتر از نمونه‌ی تهیه شده با روش تجزیه‌ی حرارتی است. بدین صورت که مقاومت انتقال بار و شیب تافلی فرایند در سطح این پوشش کمتر و دانسیته جریان عبوری از سطح آن بیشتر است. تصاویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، و تجزیه عنصری پراکندگی انرژی پرتوی X (EDX) و پراش پرتوی X (XRD) نمونه‌ها، به منظور مطالعه‌ی ساختار و ریخت آن‌ها مورد استفاده قرار گرفت. این بررسی‌ها نیز نشان دادند که ساختار پوشش تهیه شده به روش رسوبدهی الکتروشیمیایی به صورت آمورف و سطح آن حاوی زبری بیشتر است در حالی که در روش تجزیه‌ی حرارتی پوشش یکنواخت تولید می‌شود.

**واژه‌های کلیدی:** روتنیم اکسید، تجزیه‌ی حرارتی، رسوبدهی الکتروشیمیایی، آزادسازی گاز هیدروژن.

### مقدمه

در باتری‌های سوختی هیدروژن- اکسیژن مصرف می‌شود [۱]. اکتشاف آندهای با ابعاد ثابت در سال ۱۹۶۹ و گسترش استفاده از آن‌ها به جای آندهای سربی، انقلاب بزرگی در صنعت کلر- قلیا به منظور تولید گاز کلر با کیفیت بهتر و با صرفه‌ی اقتصادی بیشتر ایجاد کرد [۲]. صرفه‌ی اقتصادی این آندها ناشی از استحکام فیزیکی و فیزیکی-شیمیایی بالای آن‌ها، اضافه پتانسیل (انرژی الکتریکی مصرفی) بسیار کم برای انجام فرایند و نیز ایجاد آلایندگی حداقل در خانه‌ی آندی سل‌های کلر- قلیا است. این آندها شامل یک بستر تیتانیومی و پوششی مرکب از اکسید فلزات نجیب مانند تیتانیوم و روتنیم هستند. قسمت

صنعت کلر- قلیا یکی از صنایع گسترده و مرتبط با الکتروشیمی است که در آن از الکترولیز محلول آب نمک در خانه‌ی آندی گاز کلر و در خانه‌ی کاتدی از احیای آب، گاز هیدروژن و سود سوز آور تولید می‌شود. هر سه نوع فرآورده‌ی تولید شده مواد خام مورد استفاده در صنایع بزرگ مانند پتروشیمی و نفت و گاز، تولید شوینده‌ها، تصفیه‌ی آب و فاضلاب و نیز صنایع دیگر از قبیل داروسازی هستند. کلر در ساخت مواد پلاستیکی و هیدروژن به عنوان یکی از احیاکننده‌های ارزان در احیای ترکیبات آلی و معدنی متفاوت کاربرد دارند. این ماده هم‌چنین به عنوان سوخت

روتنیم اکسید به صورت پودر به حمام یک فلز بستر مانند نیکل (حمام واتس) افزوده می‌شود. این روش در واقع رسوب‌دهی چندسازهی روتنیم اکسید به همراه یک فلز است [۱۱ و ۱۲]. مطالعات محدودی بر روی امکان تولید روتنیم اکسید با روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی به صورت خالص (بدون حضور بستر فلزی مانند نیکل) و مطالعه‌ی رفتار این گونه پوشش‌ها در فرایند آزادسازی گاز هیدروژن صورت گرفته است. در کار پژوهشی حاضر به منظور بررسی اثر روش ساخت در روی رفتار الکتروشیمیایی روتنیم اکسید، این اکسید با دو روش تجزیه‌ی حرارتی و رسوب‌دهی الکتروشیمیایی از حمام روتنیم کلرید سنتز شد فعالیت الکتروشیمیایی دو الکتروکاتالیزور تهیه شده‌ی نیکل / روتنیم اکسید ( $\text{Ni/RuO}_2$ ) در آزادسازی گاز هیدروژن نیز مورد بررسی قرار گرفت.

### بخش تجربی

مواد

روتنیم کلرید (۹۸٪)، هیدروکلریک اسید (۳۶٪) و حلال بوتانول به عنوان واکنشگرهای سنتز پوشش‌ها، توری نیکل به عنوان بستر و سدیم هیدروکسید (۹۹٪) برای ایجاد محیط ۱ مول بر لیتر به منظور مطالعات الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفتند. روتنیم کلرید و هیدروکلریک اسید فرایند شرکت دایجونگ کره‌ی جنوبی، بوتانول فرایند شرکت مرک آلمان و سدیم هیدروکسید فرایند شرکت کلرپارس ایران است.

### آماده‌سازی بستر نیکلی

برای آماده‌سازی بستر نیکلی دو قطعه با ابعاد یکسانی از توری نیکل برش داده شد. برای چربی‌گیری از توری‌های نیکل از محلولی شامل سدیم هیدروکسید ۴۰ گرم بر لیتر، سدیم فسفات دوازده آب ۲۰ گرم بر لیتر، سدیم کربنات ۲۰ گرم بر لیتر و سیلیکات ۱۰ گرم بر لیتر استفاده شد. قطعات توری در داخل این محلول غوطه ور شده و در دمای ۵۰ تا ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۲۰ دقیقه چربی‌گیری

اعظم پوشش این آندها را روتنیم اکسید تشکیل می‌دهد. با توجه به مطالعات انجام شده در طول قرن گذشته مشخص شده است که روتنیم اکسید برای کاتالیز واکنش تولید گاز کلر در خانه‌ی آندی الکتروکاتالیزورهای کلر-قلیا یکی از بهترین گزینه‌ها است [۲ و ۳]. همچنین بررسی‌های بیشتر در مورد این ماده نشان داده است که روتنیم اکسید در آزادسازی گاز هیدروژن در خانه‌ی کاتدی الکتروکاتالیزورهای کلر-قلیا نیز عملکرد بسیار خوبی دارد [۴ و ۵] و رفتار آن از لحاظ قدرت کاتالیستی شبیه پلاتین است [۶]. مواد مشابهی مانند ایریدیم اکسید نیز رفتار بسیار خوبی در فرایند آزادسازی گاز هیدروژن نشان می‌دهند و ترکیب ایریدیم اکسیدهای و روتنیم در منابع به عنوان بهترین کاتالیست‌های این فرایند معرفی شده‌اند [۷]. یکی از مهمترین مزیت‌های روتنیم اکسید نسبت به پلاتین عدم آلودگی آن با یون‌های مزاحم فلزی است. فرایند آزادسازی گاز هیدروژن همان‌طور که پیش از اشاره شد به دلیل قطبش منفی، در خانه‌ی کاتدی اتفاق می‌افتد. بنابراین، امکان احیای کاتیون‌های متفاوت به همراه آب در سطح آن وجود دارد. پلاتین به این گونه آلاینده‌ها بسیار حساس بوده و به سرعت فعالیت آن تحت تأثیر این آلاینده‌ها قرار می‌گیرد، اما روتنیم اکسید نسبت به این آلاینده‌ها مصون است [۴]. رفتار الکتروشیمیایی و فعالیت الکتروکاتالیستی این ماده در آزادسازی گاز هیدروژن وابسته به روش ساخت آن است. مهمترین روش‌هایی که برای تهیه‌ی پوشش روتنیم اکسید در منابع به آن‌ها اشاره شده است شامل تجزیه‌ی حرارتی و روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی است. در روش تجزیه‌ی حرارتی محلول آبی یا آلی روتنیم کلرید در سطح فلز بستر قرار گرفته و با اعمال حرارت در دماهای بالا ماده‌ی کلریدی به اکسید تبدیل می‌شود [۸ و ۹]. رسوب‌دهی الکتروشیمیایی به دو روش انجام می‌گیرد. در حالت اول روتنیم هیدروکسید از محلول روتنیم کلرید اسیدی در دمای اتاق به صورت مستقیم رسوب‌دهی کاتدی می‌شود که با اعمال حرارت می‌توان هیدروکسید را به اکسید تبدیل کرد [۱۰]. این روش روتنیم اکسید را به صورت خالص تولید می‌کند. در حالت دوم

الکتروشیمیایی<sup>۲</sup> و قطبش الکتروشیمیایی<sup>۳</sup> انجام گرفتند. تمامی آزمون‌ها در محیط سدیم هیدروکسید با غلظت ۱ مول بر لیتر، نسبت به الکتروُد مرجع کالومل اشباع، با استفاده از الکتروُد کمکی پلاتین با مساحت تقریبی ۱۰ سانتی متر مربع، با استفاده از دستگاه EG&G PARSTAT 2263 انجام گرفتند. ولتاژتری چرخه‌ای در سرعت اسکن‌های ۲۵ تا ۴۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در بازه‌ی فرکانس ۱۰ میلی‌هرتز تا ۱۰۰ کیلوهرتز تحت دامنه‌ی نوسان ۱۰ میلی‌آمپر و بررسی قطبش الکتروشیمیایی با سرعت روبش پتانسیل برابر با ۲ میلی‌ولت بر ثانیه صورت گرفت.

#### بررسی ریخت شناسی و ساختار سطح

تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۴</sup> و طیف تجزیه پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX)<sup>۵</sup> با استفاده از دستگاه (FE-SEM) مدل MIRA3-FEG-SEM مجهز به تجزیه گر EDX تهیه شدند. قدرت تفکیک این دستگاه ۱ نانومتر و حداکثر بزرگ نمایی آن تا ۱ میلیون برابر بود. الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس ساخت کشور آلمان با مدل D8 ADVANCE تهیه شد. این دستگاه با ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۴۰ میلی‌آمپر کار می‌کند و حاوی شناساگر گازی است. طول موج پرتو ایکس به کار رفته ۱٫۵۴ آنگستروم و مربوط به لامپ مس است.

#### نتیجه‌ها و بحث

##### ریخت‌شناسی سطح

ریخت‌شناسی سطح توسط تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه شده از هر دو پوشش در بزرگ نمایی‌های یکسان مورد بررسی قرار گرفت. این تصاویر در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. با توجه به تصاویر شکل ۱ مشاهده می‌شود که پوشش تهیه شده با روش تجزیه‌ی حرارتی سطحی به تقریب یکنواخت دارد. با توجه به این که دمای تهیه‌ی این

شدند. به منظور اکسیدزدایی از سطح این قطعات از محلول کلریدریک اسید ۱۵٪ حجمی استفاده شد. قطعات پس از چربی‌گیری به مدت ۵ دقیقه در داخل این محلول در دمای ۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد قرار گرفتند.

##### ساخت پوشش اکسیدی

ساخت پوشش اکسیدی به دو روش تجزیه‌ی حرارتی و رسوبدهی الکتروشیمیایی صورت گرفت. در روش تجزیه‌ی حرارتی ابتدا ۲۰ میلی‌گرم از روتنیم کلرید با مقدار ناچیزی از هیدروکلریک اسید مخلوط و در دمای اتاق به مدت ۱ ساعت هم زده شد. محلول غلیظ تهیه شده با ۲۰ میلی‌لیتر از حلال بوتانول نرمال مخلوط و دوباره به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. از مخلوط به دست آمده ۱۰ لایه با قلم مو به سطح نیکل آماده‌سازی شده قرار داده شد و در هر لایه ابتدا پوشش در دمای ۹۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۱۵ دقیقه و سپس در دمای ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. در روش دوم (رسوبدهی الکتروشیمیایی) ابتدا مقدار ۵ میلی‌مول از روتنیم کلرید در داخل مقداری آب مقطر به هم زده شد. به منظور تنظیم pH در حوالی ۲ و نیز انحلال بهتر روتنیم کلرید در آب از هیدروکلریک اسید استفاده شد. در نهایت محلول مورد نظر با آب مقطر تا حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانیده و به عنوان حمام رسوبدهی الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفت. با استفاده از محلول به دست آمده و یک الکتروُد کمکی پلاتین، رسوبدهی الکتروشیمیایی به صورت کاتدی و تحت دانسیته جریان ۲۵ میلی‌آمپر بر سانتی متر مربع در مدت ۳۰ دقیقه انجام گرفت. پوشش تهیه شده بدون هیچ گونه عملیات اضافی به مدت ۱۵۰ دقیقه در دمای ۱۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد تحت عملیات حرارتی قرار گرفت.

##### بررسی‌های الکتروشیمیایی

بررسی‌های الکتروشیمیایی با سه روش متفاوت و اساسی شامل ولتاژتری چرخه‌ای<sup>۱</sup>، طیف‌سنجی امپدانس

1. Cyclic voltammetry

2. Electrochemical impedance spectroscopy

3. Electrochemical polarization

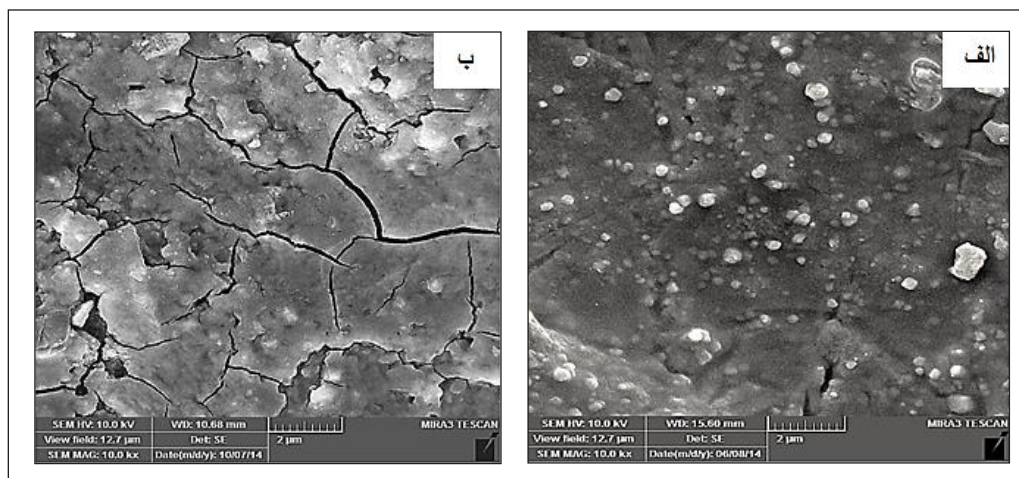
4. Scanning electron microscope

5. Energy dispersive x-ray analysis

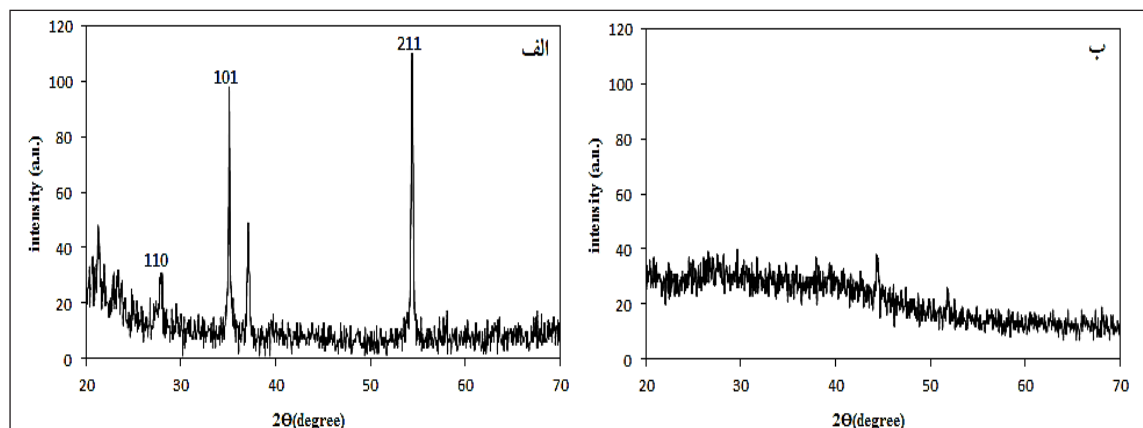
تصویرهای شکل ۱ نشانگر وجود سطحی به نسبت صاف تر با زبری کمتر در پوشش تهیه شده با روش تجزیه‌ی حرارتی نسبت به پوشش دیگر هستند. به منظور بررسی ساختار نمونه‌های تهیه شده الگوی پراش پرتو ایکس برای دو نمونه‌ی مذکور تهیه شد. این الگوها در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. با توجه به این شکل نمونه‌ی تهیه شده با روش تجزیه‌ی حرارتی (شکل ۲-الف) دارای ساختاری بلوری با پیک‌های به نسبت تیز در زوایای پراش متفاوت است در حالی که نمونه‌ی تهیه شده با روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی (شکل ۲-ب) حاوی ساختاری بی‌شکل و بدون پیک واضح در الگوی پراش خود است.

پیک‌های واضحی که در مورد نمونه‌ی تهیه شده با روش تجزیه‌ی حرارتی مشاهده می‌شود شامل آرایش بلوری ۱۱۰، ۱۰۱ و ۲۱۱ روتنیم اکسید است [۱۳]. شکل ۳ طیف EDX را برای نمونه‌ی تهیه شده با روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی - عملیات حرارتی ۱۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد را نشان می‌دهد با توجه به این شکل عناصر اکسیژن، روتنیم و نیکل در سطح نمونه‌ی تهیه شده با روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی موجود است.

پوشش بالاست انتظار می‌رفت که سطح پوشش حالت ترک خورده و دارای شیار و ترک‌های ریز و درشت باشد. اما همان گونه که در برخی قسمت‌های شکل ۱-الف نیز مشاهده می‌شود شیارهایی در لایه‌های اولیه‌ی پوشش وجود داشته است که در ادامه با رسوب‌دهی بیشتر روتنیم اکسید روی سطح، این شیارها در برخی نقاط به‌طور کامل و در بعضی نقاط به صورت ناقص اشغال شده‌اند [۸]. شکل ۱-ب مربوط به پوشش تهیه شده با روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی و سپس عملیات حرارتی در دمای ۱۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد است. ریخت شناسی این پوشش برخلاف نمونه‌ی تهیه شده با روش تجزیه‌ی حرارتی حاوی ترک‌های نازک و وسیع و نیز پستی و بلندی بیشتری است [۱۳]. ایجاد ترک در اینگونه پوشش‌ها ناشی از دگرگونی ساختار ماده است. ترک‌های ایجاد شده در سطح نمونه‌ی تهیه شده با روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی با وجود استفاده از دمای پایین در فرایند ساخت، ایجاد دگرگونی در ساختار این ماده را در اثر اعمال حرارت اثبات می‌کند. همان گونه که پیش از این گفته شد در نمونه‌ی تهیه شده با روش تجزیه حرارتی افزوده شدن لایه‌های بعدی منجر به اشغال ترک‌های سطح می‌شود.



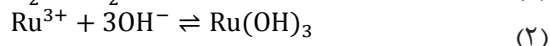
شکل ۱ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی برای الکتروکاتالیزور نیکل / روتنیم اکسید تهیه شده (الف) با روش تجزیه حرارتی و (ب) با روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی - عملیات حرارتی در ۱۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد



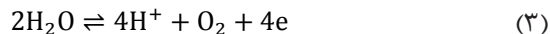
شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس برای الکتروکود نیکل/روتینیم اکسید تهیه شده (الف) با روش تجزیه حرارتی و (ب) با روش رسوبدهی الکتروشیمیایی - عملیات حرارتی در ۱۲۰ درجه سانتی گراد

فرایند رسوبدهی الکتروشیمیایی در خانه کاتدی و آندی قابل انجام هستند در معادلات ۱، ۲ و ۳ ارایه شده اند [۱۰].

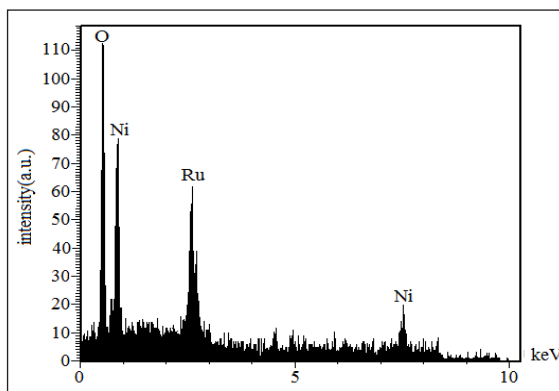
واکنش های کاتدی:



واکنش های آندی



سه واکنش فوق کنترل کننده فرایند رسوبدهی در سطح هستند. در خانه کاتدی در اثر احیای آب یون هیدروکسی تولید می شود. یون های  $OH^-$  با یون های Ru(III) کمپلکس تشکیل داده و تولید روتینیم هیدروکسید می کنند. گونه ی هیدروکسیدی تولید شده در سطح کاتد رسوبدهی می شود و به تدریج لایه های تیره رنگ در سطح به وجود می آورد. اعمال حرارت منجر به تبدیل گونه ی هیدروکسید و پراکسیدی به روتینیم اکسید می شود. هم چنین در اثر اعمال حرارت چسبندگی پوشش به سطح نیکل افزایش چشم گیری می یابد. برای بررسی دقیق رفتار این دو پوشش اکسیدی ولتامتری چرخه های آن ها در سرعت اسکن ۵ میلی ولت بر ثانیه تهیه شد. این منحنی ها در شکل ۴ نشان داده شده اند. با توجه به شکل ۴-الف بخش اعظم جریان مشاهده شده در هر دو جهت روبش (کاتدی و آندی)

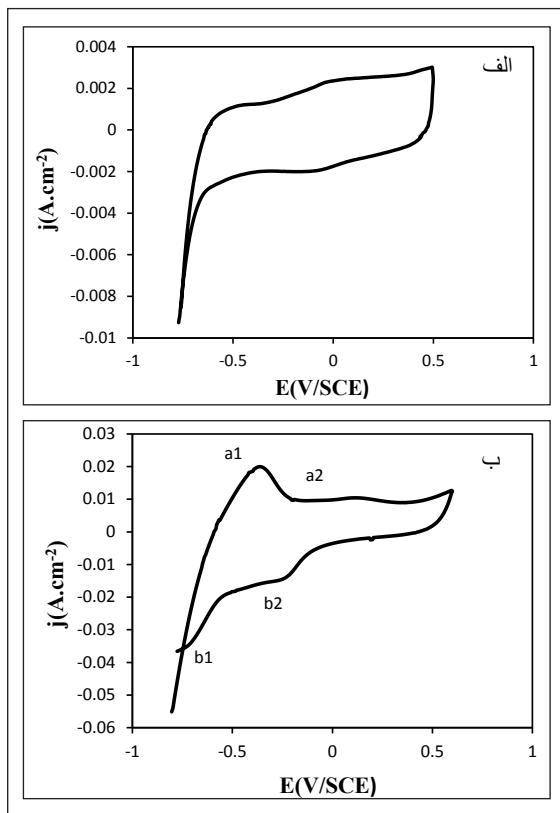


شکل ۳ طیف EDX برای نمونه تهیه شده با روش رسوبدهی الکتروشیمیایی - عملیات حرارتی در ۱۲۰ درجه سانتی گراد.

### ولتامتری چرخه ای

رسوبدهی الکتروشیمیایی روتینیم اکسید، روی سطح نیکل در واقع رسوبدهی هیدروکسید و پراکسیدهای روتینیم است که سپس با عملیات حرارتی می توان آن را به روتینیم اکسید تبدیل کرد. روش به کار برده شده تحت عنوان روش الکترولیتیک شناخته می شود. هر چند به سادگی نمی توان در مورد سازوکار رسوبدهی اکسیدهایی مانند روتینیم اکسید که از طریق یک یا چند مرحله ی حدواسط در سطح فلزات ساخته می شوند اظهار نظر کرد اما به طور کلی واکنش هایی که در طول

رسانایی پروتونی بالایی نیز دارد [۱۶ و ۱۷]. تفاوت چگالی جریان پیک‌های منطقه‌ی پتانسیلی حوالی ۰/۵- ولت در شکل ۴- الف و ۴- ب این موضوع را به خوبی نشان می‌دهد. همچنین بیشتر بودن مقدار دانسیته جریان مشاهده شده در منحنی ولتامتری چرخه‌ای در تمام پتانسیل‌ها برای نمونه‌ی تهیه شده با روش رسوبدهی الکتروشیمیایی ناشی از انتقال بار در دو شکل الکترونی و پروتونی در نمونه‌ی تهیه شده با رسوبدهی الکتروشیمیایی است در حالی که در نمونه‌ی تهیه شده با تجزیه‌ی حرارتی انتقال بار تنها به صورت الکترونی انجام می‌شود. منحنی ولتامتری چرخه‌ای دو پوشش تهیه شده با روش تجزیه‌ی حرارتی و رسوبدهی الکتروشیمیایی در سرعت روبش‌های متفاوت شامل ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۴ منحنی ولتامتری چرخه‌ای برای الکتروکاترود نیکل / روتنیم اکسید در سرعت اسکن ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه تهیه شده (الف) با روش تجزیه حرارتی و (ب) با روش رسوبدهی الکتروشیمیایی - عملیات حرارتی در ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد

مربوط به لایه‌ی دوگانه‌ی الکترونیکی یا جریان زمینه است. همچنین پیک مربوط به تبدیلات ردوکس درون پوشش شامل Ru(IV)/Ru(VI) و نیز Ru(II)/Ru(III)/Ru(IV) سهم کمی در جریان ولتاموگرام دارند. ساختار ولتاموگرام در شکل ۴- ب با شکل ۴- الف متفاوت است. پیک‌های a1 و a2 مربوط به واجذب آب از مکان‌های جذبی سطح و نیز پیک‌های b1 و b2 مربوط به جذب آب در مکان‌های جذبی سطح است [۱۴]. روتنیم اکسید جزء آن دسته از موادی است که برای ساخت ابرخازن‌ها بسیار مطلوب است. ابرخازن‌های الکتروشیمیایی را از موادی می‌سازند که به ازای تغییرات کوچک ولتاژ بار قابل توجهی در آن‌ها ذخیره می‌شود. رابطه‌ی (۴) این موضوع را به خوبی نشان می‌دهد.

$$C = dq/dV \quad (4)$$

هرقدر نسبت  $dq/dV$  بزرگتر باشد ظرفیت خازنی تولید شده بزرگتر خواهد بود. برای اینکه مقدار عددی کسر مذکور افزایش یابد بایستی به ازای تغییر اندک ولتاژ ( $dV$ ) مقدار ( $dq$ ) به صورت قابل توجهی تغییر کند. تغییر  $q$  یا  $dq$  در سامانه‌های الکتروشیمیایی به دو صورت انجام می‌شود. حالت اول مربوط به لایه‌ی دوگانه‌ی الکترونیکی است که در آن با آرایش گونه‌های باردار یا ملکول‌های قطبی حلال در سطح الکتروکاترود مقداری بار در فصل مشترک الکتروکاترود/الکترولیت مبادله می‌شود بدون اینکه فرایند فارادایی قابل توجهی اتفاق بیفتد. این نوع خازن تحت عنوان خازن لایه‌ی دوگانه‌ی الکترونیکی<sup>۱</sup> شناخته می‌شود. حالت دوم مربوط به واکنش‌های فارادایی بسیار برگشت پذیر است که امکان انجام شدن در سطح الکتروکاترود مورد نظر را دارند. این نوع خازن‌ها تحت عنوان شبه خازن فارادایی<sup>۲</sup> شناخته می‌شود [۱۵]. سهم مربوط به شبه خازن فارادایی در ظرفیت خازنی کل سامانه، در مورد پوشش‌هایی از نوع روتنیم اکسید که به روش رسوبدهی الکتروشیمیایی تولید شده‌اند، همواره از خازن لایه دوگانه‌ی الکترونیکی بالاتر است زیرا روش حرارتی تولید اکسید بدون آب<sup>۳</sup> می‌کند که جریان الکترونیکی تنها از طریق انتقال الکترون است اما روش رسوبدهی الکتروشیمیایی اکسید آبدار<sup>۴</sup> می‌کند که این اکسید افزون بر رسانایی الکترونی،

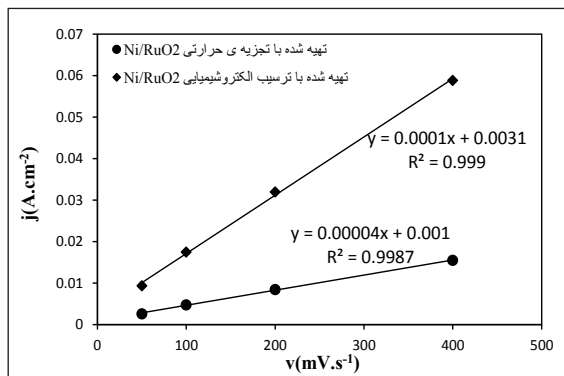
1. Electrical double layer capacitance

2. Pseudocapacitance

3. Anhydrous

4. Hydrus

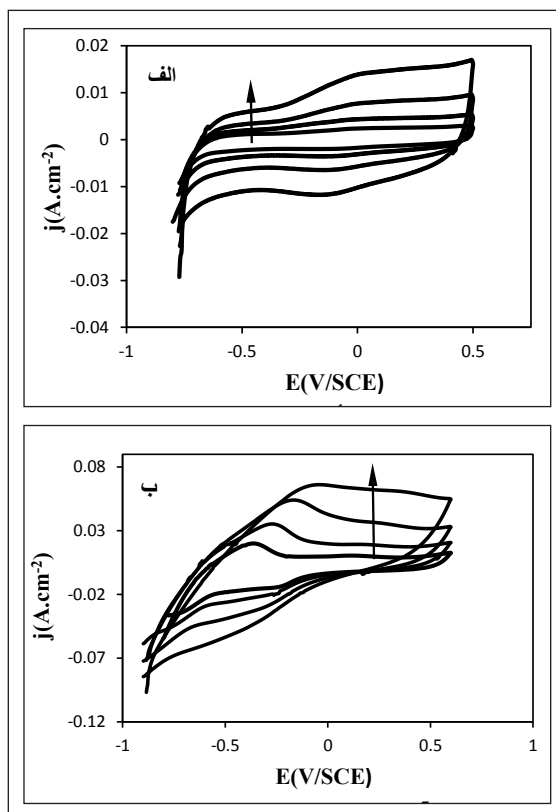
تعداد مکان‌های فعال موجود در سطح که مبادله‌ی بار انجام می‌دهند ارتباط مستقیم دارد. بنابراین، به صورت کمی می‌توان نتیجه گرفت که تعداد مکان‌های فعال در پوشش تهیه شده با روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی حدود دو برابر پوشش تهیه شده با روش تجزیه‌ی حرارتی است [۱۸].



شکل ۶ منحنی جریان خازنی (لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی) برحسب سرعت رویش برای الکتروکد نیکل / روتنیم اکسید تهیه شده با روش تجزیه‌ی حرارتی و رسوب‌دهی الکتروشیمیایی - عملیات حرارتی در ۱۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد

#### نتیجه‌های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی به عنوان ابزاری قدرتمند در بررسی رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌ها به صورت گسترده در کارهای پژوهشی مرتبط با الکتروشیمی مورد استفاده قرار می‌گیرد. با استفاده از این روش می‌توان عامل‌های متفاوتی از قبیل مقاومت پوشش، مقاومت انتقال بار در سطح الکترودها، ضریب نفوذ گونه‌های متفاوت، سرعت خوردگی، سینتیک فرایندهای الکتروشیمیایی در باتری‌های متداول یا باتری‌های سوختی و نیز انواع سامانه‌های دیگر الکتروشیمیایی را بررسی کرد. روش امپدانس الکتروشیمیایی در کار پژوهشی حاضر به منظور بررسی فعالیت پوشش روتنیم اکسید ساخته شده با دو روش متفاوت تجزیه‌ی حرارتی نمک روتنیم کلرید در دمای ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و نیز رسوب‌دهی الکتروشیمیایی از حمام روتنیم کلرید - عملیات حرارتی در دمای ۱۲۰



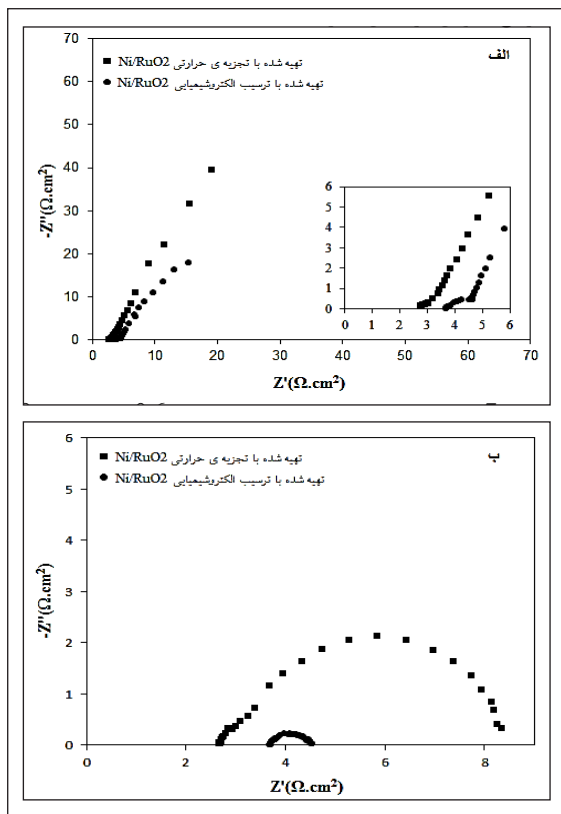
شکل ۵ منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای در سرعت رویش‌های ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۴۰۰  $\text{mV s}^{-1}$  برای الکتروکد نیکل / روتنیم اکسید تهیه شده (الف) با روش تجزیه‌ی حرارتی (ب) با روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی - عملیات حرارتی در دمای ۱۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد.

بدین منظور منطقه‌ای از منحنی ولتامتری چرخه‌ای انتخاب شد که عاری از هرگونه پیک مربوط به واکنش‌های فارادایی باشد. جریان مشاهده در این منطقه‌ی پتانسیلی فقط جریان خازنی یا جریان لایه دوگانه‌ی الکتریکی است. شیب خطوط مشاهده در شکل ۶ برابر ظرفیت خازنی لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی نمونه‌ها است. براساس این شکل مقدار ظرفیت خازنی لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی برای پوشش تهیه شده با روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی برابر ۰٫۱ میلی‌فاراد بر سانتی متر مربع و برای پوشش تهیه شده با روش تجزیه‌ی حرارتی برابر ۰٫۴ میلی‌فاراد بر سانتی متر مربع است. ظرفیت خازنی لایه‌ی دو گانه‌ی الکتریکی با

عصر فاز ثابت از طریق رابطه‌ی ۵ به دست می‌آید [۱۸].

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y(j\omega)^n} \quad (5)$$

که در آن  $Y$  مقدار رسانایی الکتریکی،  $j = \sqrt{-1}$ ،  $\omega$  فرکانس زاویه‌ای و  $n$  عامل زاویه‌ای عنصر فاز ثابت است.



شکل ۷ نمودار نایکوئیست در دو پتانسیل (الف) ۰۰۶- ولت و (ب) ۰۰۸- ولت برای الکتروکاتود نیکل / روتنیم اکسید تهیه شده با دو روش تجزیه حرارتی و رسوبدهی الکتروشیمیایی - عملیات حرارتی در ۱۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد

درجه‌ی سانتی‌گراد بر روی نیکل در فرایند آزادسازی گاز هیدروژن مورد استفاده قرار گرفت. نتیجه‌های این بررسی به صورت دیاگرام نایکوئیست مربوط به این نمونه‌ها در دو پتانسیل (الف) ۰۰۶- ولت و (ب) ۰۰۸- ولت نسبت به الکتروکاتود مرجع کالومل در شکل ۷ ارایه شده است. هر یک از این نمودارها با مدار معادل مناسب برازش شدند. ساختار مدار معادل برای منحنی‌های شکل (الف) و نیز نمونه‌ی تهیه شده با روش تجزیه‌ی حرارتی در شکل (ب) همگی یکسان و به صورت  $R_s(CPE_{dl}R_{ct})(CPE_{f}R_{ct})$  است. در هر یک از این سه نمودار دو نیم دایره مشاهده می‌شود که برای هر یک از نیم دایره‌ها یک سل رندلز می‌توان در نظر گرفت. رفتار نمونه‌ی تهیه شده با رسوبدهی الکتروشیمیایی در پتانسیل ۰۰۸- ولت (شکل ۷-ب) متفاوت از بقیه است. این نمونه در پتانسیل مورد نظر تنها یک نیم دایره در نمودار نایکوئیست خود نشان می‌دهد. در این حالت مدار معادل ساختاری به صورت  $R_s(CPE_{dl}R_{ct})$  دارد. این مدارهای معادل در شکل ۸ ارایه شده‌اند. در مدارهای معادل فوق  $R_s$  معادل مقاومت محلول،  $CPE_{f}$  عنصر فاز ثابت در فصل مشترک پوشش / بسترنیکلی،  $R_{ct}$  مقاومت پوشش،  $CPE_{dl}$  عنصر فاز ثابت در فصل لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی و  $R_{ct}$  معادل با مقاومت انتقال بار در لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی است. نتیجه‌های برازش داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی با مدارهای معادل شکل ۸ در جدول ۱ ارایه شده‌اند. مقدار امپدانس مربوط به

جدول ۱ نتیجه‌های به دست آمده از برازش نمودار نایکوئیست در دو پتانسیل ۰۰۶- ولت و ۰۰۸- ولت برای الکتروکاتود نیکل / روتنیم اکسید تهیه شده با دو روش تجزیه حرارتی و رسوبدهی الکتروشیمیایی - عملیات حرارتی در ۱۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد

| Error% | $R_{ct}$<br>( $\Omega.cm^2$ ) | Error% | n    | Error% | $Y_{dl}$<br>( $\Omega^{-1}.cm^2.s^n$ ) | Error% | $R_f$<br>( $\Omega.cm^2$ ) | Error% | $R_s$<br>( $\Omega.cm^2$ ) | E<br>(V/SCE) | نوع پوشش                                |
|--------|-------------------------------|--------|------|--------|--|--------|----------------------------|--------|----------------------------|--------------|---|
| ۱٫۶۱   | ۴۷۱٫۲۰                        | ۰٫۵۸   | ۰٫۸۱ | ۱٫۳۱   | ۰٫۰۲۶۳۷                                | ۱٫۷۹   | ۰٫۴۷                       | ۰٫۷۹   | ۲٫۷۶                       | -۰٫۶         | نیکل / روتنیم<br>اکسید ساخته شده        |
| ۱٫۰۲   | ۵٫۰۴                          | ۰٫۸۰   | ۰٫۸۳ | ۲٫۰۵   | ۰٫۰۱۸۴۳                                | ۱٫۹۲   | ۰٫۴۳                       | ۰٫۲۶   | ۲٫۶۷                       | -۰٫۸         | به روش تجزیه‌ی<br>حرارتی                |
| ۱٫۲۶   | ۸۰٫۹۲                         | ۱٫۲۹   | ۰٫۸۱ | ۱٫۷۱   | ۰٫۰۱۰۶۷۱                               | ۱٫۲۱   | ۰٫۸۹                       | ۰٫۶۱   | ۳٫۷۵                       | -۰٫۶         | نیکل / روتنیم اکسید<br>ساخته شده به روش |
| ۱٫۳۰   | ۰٫۹۲                          | ۰٫۵۱   | ۰٫۶۴ | ۱٫۷۹   | ۰٫۰۹۲۹۲                                | -      | -                          | ۰٫۳۶   | ۳٫۶۴                       | -۰٫۸         | رسوب دهی<br>الکتروشیمیایی               |



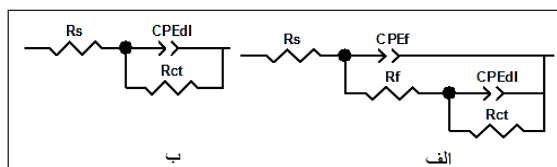
پتانسیل اعمالی مقدار مقاومت حدود ۸۷٫۹ برابر کاهش یافته است. در پتانسیل ۰٫۸- ولت نسبت مقاومت انتقال بار برای پوشش تهیه شده به روش تجزیه‌ی حرارتی به پوشش تهیه شده به روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی بیش از ۵ برابر است. مقاومت فیلم اکسیدی نیز در دو پوشش اختلاف اندکی نشان می‌دهد که این اختلاف را می‌توان ناشی از بلوری شدن پوشش تهیه شده به روش تجزیه‌ی حرارتی دانست در حالی که پوشش تهیه شده به روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی حالت بی شکل دارد [۱۹]. ظرفیت خازنی لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی با استفاده از طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نیز قابل اندازه‌گیری است. مقادیر رسانایی الکتریکی لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی ( $Y_{dl}$ )، مقاومت انتقال بار ( $R_{ct}$ ) و عامل زاویه‌ای عنصر فاز ثابت لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی ( $n$ ) برای محاسبه‌ی ظرفیت خازنی لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی مورد نیاز هستند که همگی از طریق برازش نتیجه‌های طیف سنجی امپدانس با مدار الکتریکی معادل، به دست آمده و در جدول ۱ ارائه شده‌اند. برای به دست آوردن مقدار ظرفیت خازنی لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی از رابطه‌ی ۶ استفاده شد [۱۸].

$$C_{dl} = [Y_{dl} R_{ct} (1-n)]^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

ثابت زمانی<sup>۱</sup> ( $\tau$ ) یکی دیگر از عامل‌های اساسی است که برای تفسیر رفتار سامانه‌ی الکتروشیمیایی در شرایط متفاوت مورد استفاده قرار می‌گیرد. مقدار ثابت زمانی برای فصل مشترک الکتروود/الکتروولیت یا به عبارتی لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی براساس رابطه‌ی ۷ قابل محاسبه است. در این معادله عبارت  $R_{ct}$  مقاومت انتقال بار و  $C_{dl}$  ظرفیت خازنی لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی است.

$$\tau(s) = R_{ct} C_{dl} \quad (7)$$

مقادیر ظرفیت خازنی لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی و ثابت زمانی برای الکتروودهای نیکل/روتینیم اکسید تهیه شده با دو روش متفاوت تجزیه‌ی حرارتی و رسوب‌دهی الکتروشیمیایی-



شکل ۸ مدار معادل مورد استفاده برای برازش نتیجه‌های امپدانس الکتروشیمیایی (الف) دیاگرام‌های نایکوئیست در پتانسیل ۰٫۶- ولت برای هر دو نمونه و دیاگرام نایکوئیست در پتانسیل ۰٫۸- ولت برای نمونه‌ی تهیه شده به روش تجزیه‌ی حرارتی و (ب) دیاگرام نایکوئیست در پتانسیل ۰٫۸- ولت برای نمونه‌ی تهیه شده به روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی - عملیات حرارتی در ۱۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد

با توجه به مقادیر جدول ۱ با افزایش ولتاژ (منفی‌تر شدن ولتاژ) مقدار  $Y_{dl}$ ،  $R_{ct}$  در مورد هر دو نوع الکتروود (الکتروود تهیه شده به روش تجزیه‌ی حرارتی و روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی) کاهش می‌یابد. در پتانسیل ۰٫۶- ولت واکنش آزادسازی گاز هیدروژن آغاز نشده است. زیرا، این مقدار پتانسیل در گستره‌ی جذب- و اجذب آب یا پتانسیل تعادلی قرار دارد. این موضوع را می‌توان با توجه به منحنی‌های شکل ۴ نیز مشاهده کرد. در این پتانسیل مقاومت انتقال بار برای الکتروود تهیه شده به روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی حدود ۶ برابر کوچکتر از الکتروود تهیه شده به روش تجزیه‌ی حرارتی است. پتانسیل ۰٫۸- ولت به‌طور کامل در گستره‌ی دیواره‌ی احیای آب قرار می‌گیرد (با توجه به شکل ۴) و گاز هیدروژن با شدت زیادی آزاد می‌شود. بنابراین، مقاومت انتقال بار مشاهده شده در این مقدار از پتانسیل، مربوط به واکنش آزادسازی گاز هیدروژن است. همچنین مقدار مقاومت‌های انتقال بار به شدت کاهش می‌یابند. مقدار مقاومت انتقال بار مشاهده شده برای الکتروود تهیه شده به روش تجزیه‌ی حرارتی برابر ۵ اهم در سانتی متر مربع است که به ازای ۲۰۰ میلی‌ولت افزایش پتانسیل اعمالی (منفی‌تر شدن پتانسیل) مقدار مقاومت ۹۴٫۲ برابر کاهش یافته است. در مورد الکتروود تهیه شده به روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی نیز مقدار مقاومت انتقال بار در پتانسیل ۰٫۸۷- برابر ۰٫۹۲ است که به ازای ۲۰۰ میلی‌ولت افزایش

1. Time constant

با اندازه‌ی بزرگ که امکان ایجاد مقاومت ناشی از نفوذ در آن‌ها کمتر است ثابت زمانی کوچکتری نشان می‌دهند.

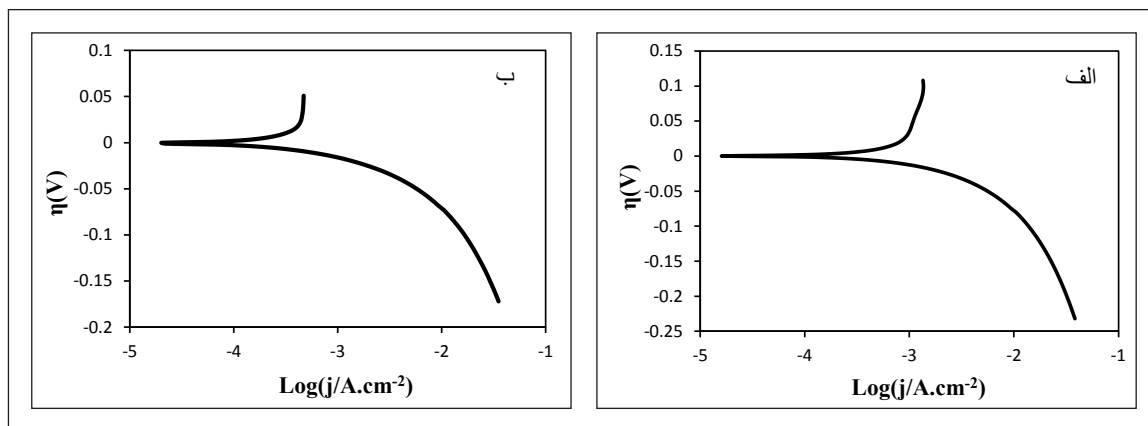
جدول ۲ مقادیر ظرفیت خازنی به دست آمده از روش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در دو پتانسیل  $-0.6$  ولت و  $-0.8$  ولت برای الکتروکاتالیزور نیکل / روتنیم اکسید تهیه شده با دو روش تجزیه‌ی حرارتی و رسوب‌دهی الکتروشیمیایی - عملیات حرارتی در  $120$  درجه‌ی سانتی‌گراد

| نوع پوشش   | $\tau$ (s) | $C_{dl}$ ( $F.cm^{-2}$ ) | E (V/SCE) |
|--|------------|--------------------------|-----------|
| نیکل / روتنیم اکسید تهیه شده به روش تجزیه‌ی حرارتی         | ۶۶۹        | ۰.۱۴۲                    | -۰.۶      |
|  | ۰.۱۰۵      | ۰.۱۰۰۹۱                  | -۰.۸      |
| نیکل / روتنیم اکسید تهیه شده به روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی | ۶۸۹        | ۰.۱۸۵۲                   | -۰.۶      |
|  | ۰.۱۰۲      | ۰.۱۲۰۵                   | -۰.۸      |

#### نتیجه‌های قطبش الکتروشیمیایی

به منظور بررسی بیشتر سینتیک فرایند آزادسازی گاز هیدروژن در سطح هر دو الکتروکاتالیزور مورد بررسی قطبش الکتروشیمیایی انجام گرفت. این بررسی‌ها در محلول ۱ مول برلیتر سدیم هیدروکسید و با سرعت روبش ۲ میلی‌ولت بر ثانیه صورت گرفته و نتیجه‌های به‌دست آمده به صورت منحنی تافل در شکل ۹ نشان داده شده‌اند.

عملیات حرارتی در  $120$  درجه‌ی سانتی‌گراد، در دو پتانسیل  $-0.6$  ولت و  $-0.8$  ولت با استفاده از طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی به‌دست آمده و در جدول ۲ ارایه شده‌اند. با توجه به مقادیر جدول ۲ مقدار ظرفیت خازنی برای الکتروکاتالیزور تهیه شده با روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی در هر دو پتانسیل مورد بررسی از الکتروکاتالیزور تهیه شده با روش تجزیه‌ی حرارتی بیشتر است که بیانگر بیشتر بودن تعداد مکان‌های فعال سطح برای مشارکت در واکنش آزادسازی گاز هیدروژن است. مقدار ثابت زمانی در پتانسیل  $-0.6$  برای هر دو الکتروکاتالیزور تقریباً مشابهی دارد اما با اعمال پتانسیل  $-0.8$  مقدار ثابت زمانی برای نمونه‌ی تهیه شده با روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی کاهش شدیدتری نشان می‌دهد. به هر حال ثابت زمانی معیاری از سرعت باردار شدن و تخلیه‌ی بار در لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی (رسیدن سامانه به حالت استراحت) بوده و کوچکتر بودن مقدار آن برای الکتروکاتالیزور تهیه شده با روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی بیانگر بالاتر بودن سرعت مبادله‌ی بار در مکان‌های فعال سطح این الکتروکاتالیزور است [۲۰]. مقدار ثابت زمانی به چندین عامل متفاوت وابسته است که برخی از آن‌ها عبارتند از: پتانسیل اعمال شده به سامانه، غلظت الکترولیت، دما و ساختار حفرات و خلل و فرج سطح (ریخت شناسی). حفرات



شکل ۹ منحنی‌های قطبش تافل برای الکتروکاتالیزور نیکل روتنیم اکسید تهیه شده (الف) با روش تجزیه‌ی حرارتی و (ب) با روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی - عملیات حرارتی در  $120$  درجه‌ی سانتی‌گراد

می‌شود. به دلیل این که دو مرحله‌ی انتقال الکترون در سازوکار واکنش مشاهده می‌شود امکان مشاهده‌ی دو مقدار برای شیب تافل در منحنی قطبش وجود دارد. هر یک از این مراحل می‌توانند کنترل کننده‌ی سینتیک فرایند باشند و شیب تافلی متفاوتی در منحنی قطبش تافلی ایجاد کنند. شیب تافلی مشاهده شده برای روتنیم اکسید در محیط قلیایی در اضافه پتانسیل کم حدود  $1 \text{ mV.dec}^{-1}$  ( $40-50$ ) و در اضافه پتانسیل بالا حدود  $1 \text{ mV.dec}^{-1}$  ( $230-240$ ) است [۲۲]. در کار پژوهشی حاصل مقادیر شیب تافلی مشاهده شده برای الکتروکاتدی/روتنیم اکسید تهیه شده با دو روش تجزیه حرارتی و رسوبدهی الکتروشیمیایی - عملیات حرارتی در  $120$  درجه‌ی سانتی‌گراد در اضافه پتانسیل‌های پایین و بالا در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳ مقادیر شیب تافلی مشاهده شده در اضافه پتانسیل پایین و بالا برای الکتروکاتدی/روتنیم اکسید تهیه شده با دو روش تجزیه حرارتی و رسوبدهی الکتروشیمیایی - عملیات حرارتی در  $120$  درجه‌ی سانتی‌گراد

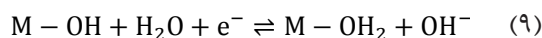
| $\eta(\text{mV})$ | $b(\text{mV.dec}^{-1})$ | نوع پوشش                      |
|-------------------|-------------------------|-------------------------------|
| ۳۰                | $56,99 \pm 0,24$        | نیکل/روتنیم اکسید تهیه شده    |
| ۲۰۰               | $296,75 \pm 0,09$       | به روش تجزیه‌ی حرارتی         |
| ۳۰                | $53,02 \pm 0,75$        | نیکل/روتنیم اکسید تهیه شده    |
| ۲۰۰               | $268,81 \pm 1,04$       | به روش رسوب دهی الکتروشیمیایی |

مقدار شیب تافلی در اضافه پتانسیل‌های پایین ( $40$  میلی‌ولت) و بالا ( $200$  میلی‌ولت) برای الکتروکاتدی تهیه شده با روش رسوبدهی الکتروشیمیایی - عملیات حرارتی در  $120$  درجه‌ی سانتی‌گراد کمتر از الکتروکاتدی تهیه شده با روش تجزیه‌ی حرارتی است که بیانگر سینتیک تندتر برای فرایند آزادسازی گاز هیدروژن در سطح این الکتروکاتدی است. انحراف شدید شیب تافلی از مقدار  $1 \text{ mV.dec}^{-1}$  ( $230-240$ ) در اضافه پتانسیل‌های بالا ناشی از اثر افت اهمی، تمایل جریان برای رسیدن به جریان حدی و نیز اثر نامطلوب حباب‌های

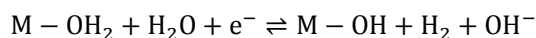
منحنی‌های شکل ۹ مقدار اضافه پتانسیل اعمال شده به الکتروکاتدی/روتنیم اکسید را براساس لگاریتم دانسیته جریان مشاهده شده در سطح این الکتروکاتدی نشان می‌دهند. اساس این شکل بر پایه‌ی معادله‌ی تافل<sup>۱</sup> است که در رابطه‌ی ۸ نشان داده شده است.

$$\eta = a \pm b \log i \quad (8)$$

که در این رابطه عبارت  $\eta$  مربوط به افزوده پتانسیل اعمال شده به سامانه با واحد ولت است که می‌تواند مقادیر مثبت (اضافه پتانسیل آندی) و یا منفی (اضافه پتانسیل کاتدی) داشته باشد.  $a$  عرض از مبدا این معادله بوده و محتوی عامل دانسیته جریان تبادلی ( $i_0$ ) است.  $b$  شیب این معادله بوده که اصلی‌ترین عامل برای بررسی سینتیک هر سامانه الکتروشیمیایی به شمار می‌رود [۲۱]. فرایندهای الکتروشیمیایی براساس سازوکاری که به واسطه‌ی آن انجام می‌شوند مقادیر شیب تافلی متفاوتی در گستره‌ی اضافه پتانسیل اعمال شده نشان می‌دهند. شیب تافلی برای یک فرایند ویژه می‌تواند در تمامی اضافه پتانسیل‌های اعمال شده ثابت یا متغییر باشد. سازوکار ارائه شده برای آزادسازی گاز هیدروژن در سطح اکسیدهای فلزی نجیب مانند  $\text{RuO}_2$  به صورت معادلات ارائه شده در رابطه‌های ۹ و ۱۰ است. این سازوکار در منابع تحت عنوان سازوکار والمر-هیروفسکی<sup>۲</sup> شناخته می‌شود [۱۴].



$$(10)$$



بر اساس این سازوکار سطح هیدروکسیله شده‌ی کاتالیست در محیط آبی-قلیایی طی یک فرایند همراه با انتقال الکترون، یک مولکول آب جذب می‌کند این مرحله تحت عنوان جذب والمر شناخته می‌شود. در ادامه گونه‌ی تازه تشکیل شده با یک مولکول آب دیگر وارد یک فرایند انتقال الکترون دیگر می‌شود. این مرحله که تحت عنوان واجذب هیروفسکی شناخته می‌شود در نهایت منجر به آزاد شدن گاز هیدروژن

1. Tafel

2. Volmer-Heyrovsky

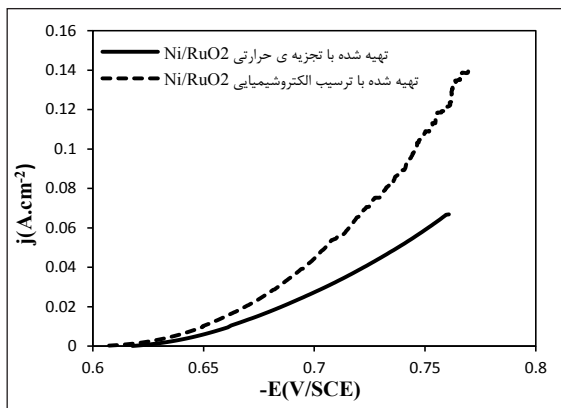
مقدار دانسیته جریان معادل با این مقدار پتانسیل برای هر دو الکتروکاتالیزور در روی محور عمودی تعیین شد. تمامی این مقادیر در جدول ۴ ارائه شده‌اند.

جدول ۴ مقادیر دانسیته جریان در ولتاژ ۰٫۷۵- ولت و نیز مقدار اضافه پتانسیل لازم در دانسیته جریان ۵۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع به همراه مقدار انحراف استاندارد هر یک از مقادیر، برای الکتروکاتالیزورهای نیکل / روتنیم اکسید تهیه شده با روش تجزیه حرارتی و رسوبدهی الکتروشیمیایی - عملیات حرارتی در ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد.

| $-E_{50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}}$<br>(mV) | $i_{-0.75\text{V}}$<br>$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ | نوع پوشش   |
|---|---|--|
| $737.92 \pm 0.36$                             | $59.95 \pm 0.32$                                      | نیکل / روتنیم اکسید ساخته شده با روش تجزیه حرارتی          |
| $700.37 \pm 0.86$                             | $110.15 \pm 1.30$                                     | نیکل / روتنیم اکسید ساخته شده با روش رسوبدهی الکتروشیمیایی |

با توجه به مقادیر به دست آمده در جدول ۴ مقدار اضافه پتانسیل مورد نیاز برای مشاهده دانسیته جریان ۵۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع برای الکتروکاتالیزور تهیه شده با روش تجزیه حرارتی حدود ۳۸ میلی‌ولت بیشتر است. البته با توجه به شکل ۱۰ با افزایش دانسیته جریان این مقدار اختلاف نیز افزایش می‌یابد. همچنین مقدار دانسیته جریان مشاهده شده در پتانسیل ۰٫۷۵- ولت برای الکتروکاتالیزور تهیه شده با روش رسوبدهی الکتروشیمیایی حدود ۵۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع بیشتر از الکتروکاتالیزور تهیه شده با روش تجزیه حرارتی است. نتیجه‌های به دست آمده از بررسی‌های قطبش تافل و ولتامتری روبش خطی برتری سینتیکی الکتروکاتالیزور تهیه شده با روش رسوبدهی الکتروشیمیایی - عملیات حرارتی در ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد را نسبت به الکتروکاتالیزور تهیه شده با روش تجزیه حرارتی، نشان می‌دهند. در مورد پوشش تهیه شده با روش تجزیه حرارتی در ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به خاطر استفاده از دمای بالا در تهیه این پوشش تمامی مولکول‌های آب از ساختار پوشش خارج می‌شوند و روتنیم اکسید بدون آب برجای می‌ماند [۲۳]. روتنیم اکسید بدون آب قابلیت پایینی در جذب آب دارد زیرا مولکول‌های آب

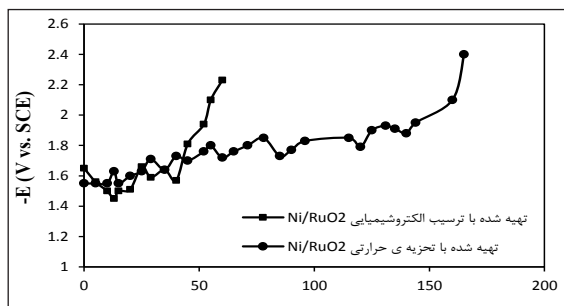
هیدروژن در رسیدن ماده‌ی واکنش دهنده به سطح یا جدا شدن فراورده واکنش از سطح است. منحنی ولتامتری روبش خطی نیز نتیجه‌های مشابهی را برای الکتروکاتالیزور نیکل / روتنیم اکسید تهیه شده با دو روش تجزیه حرارتی و رسوبدهی الکتروشیمیایی - عملیات حرارتی در ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. این منحنی برای هر دو الکتروکاتالیزور در شکل ۱۰ نمایش داده شده است.



شکل ۱۰ منحنی‌های ولتامتری روبش خطی برای الکتروکاتالیزور نیکل / روتنیم اکسید تهیه شده با دو روش تجزیه حرارتی و رسوبدهی الکتروشیمیایی - عملیات حرارتی در ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد.

منحنی ولتامتری روبش خطی برخلاف منحنی قطبش تافل به جای استفاده از لگاریتم دانسیته جریان از خود جریان برای نشان دادن الگوی جریان - پتانسیل در یک سامانه الکتروشیمیایی بهره می‌برد. با توجه به شکل ۱۰ مقدار دانسیته جریان مشاهده شده برای الکتروکاتالیزور / روتنیم اکسید تهیه شده با روش رسوبدهی الکتروشیمیایی - عملیات حرارتی ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد در تمامی پتانسیل‌های اعمال شده به الکتروکاتالیزور از دانسیته جریان مشاهده شده برای نمونه‌ی تهیه شده با روش تجزیه حرارتی است. برای مقایسه این دو منحنی یک دانسیته جریان ویژه در روی محور عمودی انتخاب شده و مقادیر پتانسیل برای هر نمونه در این دانسیته جریان به دست آمد. سپس در یک پتانسیل ویژه انتخاب شده در روی محور افقی

شده و منحنی پتانسیل- زمان ترسیم شد. منحنی به دست آمده در شکل ۱۱ ارائه شده است.



شکل ۱۱ منحنی پتانسیل- زمان برای الکتروکود نیکل/روتینیم اکسید تهیه شده با روش تجزیه حرارتی و روش رسوبدهی الکتروشیمیایی- عملیات حرارتی در ۱۲۰ درجه سانتی گراد.

با توجه به شکل ۱۱ مشاهده می‌شود که پتانسیل الکتروکود کار در مورد نمونه‌ی تهیه شده با روش تجزیه حرارتی پس از گذشت ۱۶۰ دقیقه و پتانسیل الکتروکود تهیه شده با روش رسوبدهی الکتروشیمیایی پس از حدود ۶۰ دقیقه به مقدار ۲٫۲ ولت نسبت به مرجع کالومل می‌رسد. پتانسیل ۲٫۲ ولت مقدار پتانسیلی است که برای بستر نیکلی بدون پوشش در آزمون پایداری مشاهده شد. بنابراین، این مقدار، مرجعی برای تخریب کامل الکتروکودها در نظر گرفته شد. با توجه به شکل ۱۱ پایداری پوشش تهیه شده با روش تجزیه حرارتی بیشتر از پوشش تهیه شده با روش رسوبدهی الکتروشیمیایی است. تخریب الکتروکود از دو عامل ناشی می‌شود. اصلی‌ترین عامل احیای روتینیم اکسید با عدد اکسایش (IV) به (III) است. عامل دوم تورم پوشش در اثر جذب آب است. جذب آب همان‌طور که گفته شد با وجود اینکه باعث می‌شود خاصیت شبه خازنی بالایی در این پوشش‌ها ایجاد شود اما در عدم حضور پایدار کننده‌های مناسب منجر به تورم سریع پوشش و تخریب آن می‌شود [۲۴]. تأثیر عامل دوم بر روی تخریب پوشش تهیه شده با روش تجزیه حرارتی کمتر از عامل اول است زیرا پوشش تهیه شده با روش تجزیه حرارتی سطح به نسبت صاف

موجود در ساختار این ماده مکان‌های فعال برای جذب پروتون (در محیط اسیدی) و آب (در محیط‌های قلیایی) هستند [۱۶ و ۱۷]. همچنین در رسوبدهی لایه‌های اول روتینیم اکسید در پوشش تهیه شده با روش تجزیه حرارتی همان گونه که تصاویر SEM نشان می‌دهند، ابتدا ترک‌های ضخیمی در پوشش ایجاد شده است که ناشی از اعمال حرارت بالا است. تداوم لایه نشانی و ایجاد ۱۶ لایه از روتینیم اکسید در سطح، منجر می‌شود که این ترک‌ها به تدریج در لایه‌های بعدی اشغال شوند و بنابراین، سطحی به نسبت صاف و بدون ترک خوردگی ایجاد شود. در مورد پوشش تهیه شده با روش رسوبدهی الکتروشیمیایی دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد منجر به خروج کامل مولکول‌های آب از ساختار روتینیم اکسید نمی‌شود [۱۹]، بنابراین بخشی از مولکول‌های آب در ساختار اکسید حضور دارند که به عنوان مکان‌های فعال برای انجام فرایند عمل می‌کنند. مقایسه‌ی دانسیته جریان‌های مشاهده شده در شکل ۴- الف و ۴- ب، وجود زوج پیک‌های  $b_1-a_1$  و  $b_2-a_2$  و نیز شیب خطوط به دست آمده در شکل ۶ به وضوح این مسأله را تأیید می‌کنند. همچنین اعمال حرارت ۱۲۰ درجه سانتی گراد منجر به ایجاد ترک‌های به نسبت ضخیم در سطح می‌شود که خود عاملی بر افزایش سطح و دسترسی مولکول‌های الکترولیت به مکان‌های فعال درونی‌تر می‌شود. بنابراین، روش رسوبدهی الکتروشیمیایی نسبت به روش تجزیه حرارتی پوششی با فعالیت بالاتر ایجاد می‌کند.

#### نتیجه‌های آزمون پایداری

آزمون پایداری نمونه‌های تهیه شده تحت جریان ۴۰۰ میلی‌آمپر بر هر سانتی مربع و در محلول ۲ مولار سدیم هیدروکسید در داخل یک سل سه الکترودی حاوی الکتروکود مرجع کالومل، الکتروکود کار (نمونه‌ی تهیه شده) و الکتروکود کمکی پلاتین صورت گرفت. در زمان‌های متفاوت پتانسیل الکتروکود کار (کاتد) نسبت به الکتروکود مرجع کالومل ثبت

حدود ۸ برابر کمتر از نمونه‌ی تهیه شده با روش تجزیه‌ی حرارتی است. همچنین ظرفیت خازنی بدست آمده برای الکتروکاتالیز تهیه شده با روش رسوبی الکتروشیمیایی نیز بیشتر از نمونه‌ی تهیه شده با روش تجزیه‌ی حرارتی است که بیانگر بیشتر بودن زبری سطح و تعداد مکان‌های فعال در نمونه‌ی تهیه شده با رسوب‌دهی الکتروشیمیایی است. منحنی قطبش Tafel در هر دو اضافه پتانسیل پایین و بالا شیب Tafel کمتری برای نمونه‌ی تهیه شده با روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی نسبت به نمونه‌ی تهیه شده با روش تجزیه‌ی حرارتی نشان داد. همچنین منحنی ولتامتری روبش خطی نشان داد که مقدار دانسیته جریان مشاهده شده برای الکتروکاتالیز تهیه شده با روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی در تمامی اضافه پتانسیل‌ها بیشتر از نمونه‌ی تهیه شده با روش تجزیه‌ی حرارتی است. منحنی ولتاژ-زمان (آزمون پایداری) به دست آمده برای دو الکتروکاتالیز مذکور حاکی از طول عمر بیشتر (پایداری فیزیکی و فیزیکوشیمیایی) برای الکتروکاتالیز تهیه شده با روش تجزیه‌ی حرارتی است.

### سپاسگزاری

از ستاد ویژه‌ی توسعه‌ی فناوری نانو و معاونت پژوهشی دانشگاه تبریز برای حمایت‌های مالی در انجام کار پژوهشی حاضر کمال قدردانی را داریم.

تری دارد و بنابراین می‌تواند در مقابل نفوذ آب به داخل آن مقاومت بیشتری داشته باشد در حالی که شکاف‌های موجود در سطح نمونه‌ی تهیه شده با رسوب‌دهی الکتروشیمیایی هرچند در افزایش فعالیت این پوشش در فرایند آزادسازی گاز هیدروژن تأثیر بسزایی دارند اما می‌توانند در نقش نقاطی عمل کنند که تورم و از هم گسیختگی پوشش را تسریع می‌کنند. لازم به ذکر است که مقادیر به دست آمده برای پایداری نمونه‌ها نسبی بوده و با تغییر غلظت محلول، تغییر دما و نیز تغییر دانسیته جریان دچار تغییر خواهند شد.

### نتیجه‌گیری

الکتروکاتالیز / روتنیم اکسید تهیه شده با رسوب‌دهی الکتروشیمیایی - عملیات حرارتی در ۱۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در واکنش آزادسازی گاز هیدروژن فعالیت الکتروشیمیایی بیشتری نسبت به نمونه‌ی تهیه شده با روش تجزیه‌ی حرارتی نشان می‌دهد. مقدار دانسیته جریان به دست آمده برای این الکتروکاتالیز در تمامی پتانسیل‌های اعمال شده در منحنی ولتامتری چرخه‌ای بیشتر از نمونه‌ی تهیه شده با روش تجزیه‌ی حرارتی است. براساس نتیجه‌های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، مقاومت انتقال بار به دست آمده برای الکتروکاتالیز تهیه شده با روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی کمتر از ۱ اهم در سانتی مربع است که

### مراجع

- [1] O'Brien, T.F.; Bommaraju, T. V.; Hine, F.; "Handbook of Chlor-Alkali Technology: Vol1: Fundamentals", Springer Science & Business Media, USA, 1-30, 2007.
- [2] Hansen, H.A.; Man, I.C.; Studt, F.; Abild-Pedersen, F.; Bligaard, T.; Rossmeisl, J.; Phys. Chem. Chem. Phys.; 12, 283-290, 2010.
- [3] Exner, K.S.; Anton, J.; Jacob, T.; Over, H.; Angew. Chem., Int. Ed., 53, 11032-11035, 2014.
- [4] Kötzt, E.; Stucki, S.; J. appl. electrochem., 17, 1190-1197, 1987.
- [5] Nidola, A.; Schira, R.; J. Electrochem. Soc., 133, 1653-1656, 1986.
- [6] Conway, B.; Jerkiewicz, G.; Electrochim. Acta, 45, 4075-4083, 2000.
- [7] Cheng, J.; Zhang, H.; Ma, H.; Zhong, H.; Zou, Y.; Electrochim. Acta, 55, 1855-1861, 2010.
- [8] Fachinotti, E.; Guerrini, E.; Tavares, A.;

- Trasatti, S.; J. Electroanal. Chem., 600, 103-112, 2007.
- [9] Miousse, D.; Lasia, A.; J. New Mater. Electrochem. Syst., 2, 71-78, 1999.
- [10] Park, B.O.; Lokhande, C.; Park, H.S.; Jung, K.D.; Joo, O.S.; J. Mater. Sci., 39, 4313-4317, 2004.
- [11] Iwakura, C.; Tanaka, M.; Nakamatsu, S.; Inoue, H.; Matsuoka, M.; Furukawa, N.; Electrochim. Acta, 40, 977-982, 1995.
- [12] Tavares, A.; Trasatti, S.; Electrochim. Acta, 45, 4195-4202, 2000.
- [13] Hu, C.C.; Huang, Y.H.; J. Electrochem. Soc., 146, 2465-2471, 1999.
- [14] Over, H.; Chem. Rev., 112, 3356-3426, 2012.
- [15] Conway, B.E.; "Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications", Springer Science & Business Media, USA, 259-295, 2013.
- [16] Hu, C.C.; Chang, K.H.; Lin, M.C.; Wu, Y.T.; Nano Lett., 6, 2690-2695, 2006.
- [17] Naoi, K.; Simon, P.; J. Electrochem. Soc., 17, 34-37, 2008
- [18] Lačnjevac, U.C.; Jović, B.M.; Jović, V.D.; Radmilović, V.R.; Krstajić, N.; Int. J. hydrogen energy, 38, 10178-10190, 2013.
- [19] Yoshida, N.; Yamada, Y.; Nishimura, S.I.; Oba, Y.; Ohnuma, M.; Yamada, A.; J. Phys. Chem. C, 117, 12003-12009, 2013.
- [20] Frackowiak, E.; Beguin, F.; Carbon, 39, 937-950, 2001.
- [21] Zoski, C.G.; "Handbook of electrochemistry" Elsevier Science Ltd, USA, 829-849, 2006.
- [22] Cornell, A.; Simonsson, D.; J. Electrochem. Soc., 140, 3123-3129, 1993.
- [23] Subramanian, V.; Hall, B.E.; Smith, P.H.; Rambabu, B.; Solid State Ionics, 175, 511-515, 2004.
- [24] Mo, Y.; Cai, W.B.; Dong, J.; Carey, P.R.; Scherson, D.A.; Electrochem. Solid-State Lett., 4, E37-E38, 2001.

## Investigation of the influence of preparation method on the activity of nickel/ruthenium oxide electrode in hydrogen evolution reaction

E. ArianKhah<sup>1,\*</sup> and M.Gh. Hosseini<sup>2</sup>

1. MSc in Physical Chemistry Department Of Chemistry, Tabriz university, Tabriz, Iran
2. Prof. in Physical Chemistry Department Of Chemistry, Tabriz university, Tabriz, Iran

**Abstract:** RuO<sub>2</sub> coating was fabricated by two different methods including thermal decomposition of RuCl<sub>3</sub> at 400°C and electrochemical deposition from RuCl<sub>3</sub> bath-heat treatment at 120 °C on the Ni substrate. Electrocatalytic activity of prepared coatings were investigated toward hydrogen evolution reaction (HER) in a 1 mol.L<sup>-1</sup> solution of sodium hydroxide by electrochemical techniques including cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, and electrochemical polarization. The results revealed the better kinetics of HER on electrochemically deposited coating so that the charge transfer resistance and tafel slopes are lower and current densities are higher at the surface of the same coating. SEM micrographs, EDX analysis, and XRD patterns were provided in order to investigate the morphology and structure of the surfaces. These investigations were showed that the electrochemically prepared coating has amorphous structure with higher roughness at the surface, while thermally prepared coating has a smooth and uniform state.

**Keywords:** Ruthenium Oxide, Thermal decomposition, Electrochemical deposition, Hydrogen evolution reaction.