دانشکده مهندسی مواد

رساله دکتری مهندسی مواد

توسعه الکتروکاتالیست‌های نانوساختار بر پایه نیکل تولیدشده به روش الکترولس جهت کاربرد در تولید هیدروژن

ارائه دهنده:

مسعود عسگری

استاد راهنما: دکتر سید محمود منیرواقفی

اساتید داور: دکتر شایق، دکتر اشرفی زاده، دکتر عطاپور

زمان: دوشنبه ۲۵ اردیبهشت ماه ۱۴۰۲ ساعت ۱۵

چکیده

طراحی الکتروکاتالیست‌های مقرون به‌صرفه با عملکرد بسیار عالی برای واکنش تولید هیدروژن یکی از مهم‌ترین چالش‌های پیش‌رو در صنعت تولید هیدروژن می‌باشد. در این پژوهش، ابتدا پوشش الکترولس دوتایی نیکل–فسفر و سپس پوشش الکترولس سه‌تایی Ni-P-M (M در این مطالعه تنگستن، مولیبدن و کبالت در نظر گرفته شده است) پوشش داده شدند و مورد بررسی خواص الکتروکاتالیستی قرار گرفتند. در پوشش دوتایی Ni-P مطالعات الکتروشیمیایی نشان داد که نمونه با درصد فسفر متوسط (MP) که در pH تقریباً ۴/۶ پوشش داده‌شده است و ساختاری آمورف–کریستالی را دارد، بهترین خواص الکتروکاتالیستی را داشته است. در این نمونه η_{10} = ۳۱۲ -، η_{20} = ۳۴۹– و η_{100} = ۴۲۹– بوده است. با اینکه این نمونه نسبت به بقیه نمونه‌های پوشش داده شده نتایج بهتری داشته اما مقایسه این نتایج با عملکرد الکترودهای تولید شده در دیگر مطالعات نتایج خوبی نداشته است، از این‌رو پوشش‌دهی الکترولس آلیاژی با سه عنصر آلیاژی در دستور کار قرار گرفت. برای پوشش‌دهی آلیاژی Ni-W-P از سدیم تنگستات (۴ تا ۲۸ گرم بر لیتر در ۷ غلظت و ۲ حمام اسیدی و بازی)، برای پوشش‌دهی آلیاژی Ni-Mo-P از سدیم مولیبدات (۰/۲ تا ۵ گرم بر لیتر در ۷ غلظت و ۲ حمام اسیدی و بازی) و برای پوشش‌دهی آلیاژی Ni-Co-P از کلرید کبالت (۲ تا ۱۰ گرم بر لیتر در ۴ غلظت و ۲ حمام اسیدی و بازی) استفاده شد. با توجه به‌تمامی نتایج تا این‌جا مشخص شد که در بین پوشش‌های Ni-W-P نمونه WH16 (غلظت سدیم تنگستات برابر ۱۶ گرم بر لیتر در حمام بازی الکترولس) با η_{10} = ۱۸۱ -، η_{20} = ۲۰۸- و η_{100} = ۴۱۵–، در بین پوشش‌های Ni-Mo-P نمونه MH0.4 (غلظت سدیم مولیبدات برابر ۰/۴ گرم بر لیتر در حمام بازی الکترولس) با η_{10} = ۱۸۱ -، η_{20} = ۲۰۲ - و η_{100} = ۳۴۲– و در بین پوشش‌های Ni-Co-P نمونه CH10 (غلظت کلرید کبالت برابر ۱۰ گرم بر لیتر در حمام بازی الکترولس) با η_{10} = ۱۳۲–، η_{20} = ۱۷۵ - و η_{100} = ۳۰۵– کم‌ترین اورپتانسیل و بهترین خواص الکتروکاتالیستی را داشته است. هر چند بهبود خواص الکتروکاتالیستی به‌وضوح دیده می‌شود اما مقایسه نتایج با الکترودهای تولیدی توسط دیگر محققین نشان می‌دهد الکترودهای تولید شده در این پژوهش سینتیک تصاعد هیدروژن کمی دارند به همین جهت الکترودهایی با سه عنصر آلیاژی (Ni-W-Mo-P، Ni-Mo-Co-P و Ni-Mo-Co-P) و چهار عنصر آلیاژی (Ni-W-Mo-Co-P) با موفقیت از طریق روش الکترولس تولید شدند. آنالیز SEM/EDS وجود عناصر آلیاژی در داخل پوشش را تأیید می‌کند. برای بررسی دقیق‌تر آزمون XRD نیز از نمونه‌ها به عمل آمد که نشان داد ساختار پوشش‌های چهارتایی و پنج‌تایی تولید شده از کریستالی خارج شده است و به سمت آمورف تغییر پیدا کرده است. آزمون LSV نشان داد که نمونه‌های چهارتایی و پنج‌تایی خواص الکتروکاتالیستی بهتری نسبت به بقیه نمونه‌ها داشته‌اند. بررسی عمیق‌تر آزمون LSV نشان داد روند افزایش سینتیک تولید هیدروژن (از کمترین سینتیک به بیشترین سینتیک) در بین نمونه‌های چهارتایی به ترتیب مربوط به نمونه‌های Ni-W-Mo-P (با η_{10} = ۱۱۵ -، η_{20} = ۱۳۶- و η_{100} = ۲۰۸–)، Ni-Mo-Co-P (با η_{10} = ۱۰۰-، η_{20} = ۱۲۱ - و η_{100} = ۱۹۶–) و Ni-Mo-Co-P (با η_{10} = ۷۹ -، η_{20} = ۹۴ - و η_{100} = ۱۵۴–) می‌باشد. نتایج نمونه‌های چهارتایی امیدوارکننده بود با این وجود نمونه پنج‌تایی Ni-W-Mo-Co-P نیز با موفقیت پوشش داده شد و نتایج آزمون LSV نشان داد که این نمونه η_{10} = ۴۱-، η_{20} = ۴۶ - و η_{100} = ۶۷– دارد و از تمامی نمونه‌های تولید شده سینتیک تولید هیدروژن بالاتری دارد و قابل‌رقابت با نتایج دیگر محققین نیز می‌باشد. از طریق نتایج آزمون ولتامتری سیکلی و رسم منحنی‌های نرمالیزه شده LSV اثر سطح مؤثر نمونه‌ها حذف شد و مشخص گردید نمونه Ni-W-Mo-Co-P سریع‌ترین سینتیک تولید هیدروژن را دارد. جهت بررسی دقیق‌تر سینتیک تولید هیدروژن، آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) روی نمونه‌های MP، بهترین نمونه‌های سه‌تایی (WH16، MH0.4 و CH10)، نمونه‌های چهارتایی (Ni-W-Mo-P، Ni-Mo-Co-P و Ni-Mo-Co-P) و نمونه پنج‌تایی (Ni-W-Mo-Co-P) انجام شد. نتایج EIS با نتایج LSV تطابق خوبی دارد و سریع‌ترین سینتیک در این آزمون متعلق به نمونه (Ni-W-Mo-Co-P) با مقاومت ۶ $\Omega\times Cm^2$ می‌باشد. پایداری الکترودها تولید شده به روش‌های کرنوپتانشیومتری، کرنوپتانشیومتری پله‌ای، ولتامتری سیکلی چرخه‌ای و LSV قبل و بعد هزار سیکل ولتامتری ارزیابی شد و نتایج نشان داد تمامی نمونه‌های تولید شده به روش الکترولس پایداری خوبی دارند. با توجه به این‌که همه نمونه‌ها پایداری دارند اما بهترین سینتیک مربوط به نمونه Ni-W-Mo-Co-P است، نمونه Ni-W-Mo-Co-P به‌عنوان نمونه بهینه انتخاب شد. آنالیز XPS وجود عناصر نیکل، تنگستن، مولیبدن، کبالت و فسفر را در این نمونه تأیید می‌کند. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی جهت تأیید نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی انجام شد. نتایج شبیه‌سازی‌ها پس از به دست آوردن ساختارهای بهینه نمونه‌ها نشان داد که نمونه Ni-W-Mo-Co-P کمترین ΔG را در بین همه نمونه‌ها داشته است. برای بررسی اثر عملیات حرارتی، ابتدا آزمون DSC انجام شد که مشخص شد فقط نمونه‌های سه‌تایی و دوتایی امکان عملیات حرارتی دارند و انتخاب سیکل عملیات حرارتی مناسب نشان داد که عملیات حرارتی باعث بهبود خواص الکتروکاتالیستی نمونه‌های دوتایی و سه‌تایی می‌شود اما در سینتیک تولید هیدروژن باز قابل‌مقایسه با نمونه Ni-W-Mo-Co-P نیستند.

کلمات کلیدی: واکنش احیاء هیدروژن، خواص الکتروکاتالیستی، فلزات واسطه، پوشش‌دهی الکترولس.