

بررسی خواص الکتروشیمیایی الکتروکاتالیز نانو ساختار فسفوسلنید کبالت در فرایند آزادسازی گاز هیدروژن

نوع مقاله: علمی پژوهشی

نفیسه السادات میران^۱، مرتضی ثقفی یزدی^{۲*}، محمد تلافی نوغانی^۳، امیرحسین مغنیان^۴

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد-شناسایی و انتخاب مواد، دانشگاه بین المللی امام خمینی(ره) قزوین،
^۲ دکتری مهندسی مواد، استادیار گروه مهندسی مواد، دانشگاه بین المللی امام خمینی(ره) قزوین، ۰۲۸۳۳۹۰۱۸۷۵،
^۳ دکتری مهندسی مواد، دانشیار گروه مهندسی مواد، دانشگاه بین المللی امام خمینی(ره) قزوین، ۰۲۸۳۳۹۰۱۱۲۲،
^۴ دکتری مهندسی مواد، استادیار گروه مهندسی مواد، دانشگاه بین المللی امام خمینی(ره) قزوین، ۰۲۸۳۳۹۰۱۱۹۷

* nafismirn2@gmail.com

چکیده:

در این مطالعه خواص الکتروکاتالستی الکتروکاتالیز نانو ساختار CoPSe با نسبت‌های مولی مختلف فسفر به سلنیم در ساختار الکتروکاتالیز بررسی شد. این الکتروکاتالیز توسط روش هیدروترمال روی یک فوم نیکل (به عنوان زیرلایه) در دمای ۱۸۰°C و برای ۵ ساعت در نسبت‌های مختلف مولی فسفر به سلنیم در ترکیب (۱:۰، ۲:۱، ۴:۱، ۶:۱، ۸:۲ و ۱۰:۰) تهیه شدند. مورفولوژی نمونه‌های سنتز شده با میکروسکوپ الکترونی FE-SEM، پراکندگی اتمی عنصرهای مختلف موجود در ساختار توسط آنالیز نقشه برداری عناصر (map)، ترکیب عنصری به وسیله‌ی روش طیف سنجی انرژی پرتوایکس (EDS)، آنالیز فازی و نوع پیوندهای اتمی نمونه‌ها نیز به وسیله‌ی طیف سنجی پرتوایکس (XRD) و طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) بررسی شدند. به منظور تشخیص چگونگی عملکرد الکتروشیمیایی، الکتروکاتالیزها تحت آزمون‌های ولتامتری چرخه‌ای (CV)، ولتامتری خطی (LSV) و آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) قرار گرفتند. طبق داده‌های به دست آمده بیشترین ظرفیت و مرتفع‌ترین پیک احیا در منحنی ولتامتری چرخه‌ای و کمترین پتانسیل اضافی در منحنی ولتامتری خطی برای آزادسازی هیدروژن در چگالی جریان ۲۰- میلی آمپر بر سانتی متر مربع برای نمونه CoPSe (6:4) و برابر ۰/۲۱ V- بود. طبق آزمون امپدانس الکتروشیمیایی کمترین Rct نیز برابر (۱/۵۳۴Ω) و مربوط به نمونه‌ی CoPSe (6:4) بود که به عنوان بهترین الکتروکاتالیز سنتز شده در این پژوهش معرفی شد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۷ تیر ۱۴۰۱
 پذیرش: ۸ بهمن ۱۴۰۱
 صفحه ۴۶ تا صفحه ۵۹
 در دسترس در نشانی:
www.ijcse.ir
 زبان نشریه: فارسی
 شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲
 شاپا الکترونیکی:
 ۲۷۸۳-۳۰۰۳

کلیدواژه:

فسفوسلنید کبالت، آزادسازی هیدروژن، هیدروترمال، الکتروکاتالیز نانو ساختار.

کد DOR: 20.1001.1.23222352.1401.11.0.23.3

۱- مقدمه

فزونی یابد. این صعود در مصرف انرژی، موجب مهم‌ترین چالش قرن یعنی یافتن منابع انرژی پایا برای توسعه و پیشرفت جهانیان شده است. بشر در ادوار مختلف همواره از

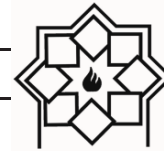
با توجه به افزایش جمعیت جهان، پیش‌بینی می‌شود که میزان مصرف انرژی سالانه با افزایش نیاز بشر، تا چند برابر



فسفید این فلزات بسیار بهتر از سولفید آن‌ها است. همچنین آن‌ها به این نتیجه رسیدند که در فسفید فلزاتی همچون Ni، Co و Fe مقدار فسفید بیش‌تر، منجر به فعالیت بیش‌تر می‌گردد به گونه‌ای که بین دو فاز CoP و Co₂P، فاز CoP دارای فعالیت آزادسازی هیدروژن بیش‌تر نسبت به دیگری است.

فسفید کبالت با مورفولوژی‌های متفاوتی گزارش شده است، شاخه‌های ستاره‌دار [۱۰]، جوجه‌تیغی شکل [۱۴]، نانو ورق‌های تشکیل شده به روی فویل تیتانیومی [۱۵]. لی و لیو [۵] نیز دو الکتروکاتالیست کبالت با دو ساختار متفاوت سنتز و آن‌ها را به شکل CoP particles و CoP hollow polyhedron نام‌گذاری و پتانسیل اضافی برای آزادسازی هیدروژن در چگالی جریان ۱۰- میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع را به ترتیب ۳۰۰ و ۱۵۹ میلی‌ولت گزارش کردند. بعد از تحقیقات فراوان روی سلنید فلزات انتقالی، الکتروکاتالیست‌هایی از جنس سلنید کبالت جایگاه ویژه‌ای در این دسته یافتند و پژوهش‌ها به روی یافتن بهترین بستر، پربازده‌ترین روش سنتز و چگونگی ارتقا عملکرد این الکتروکاتالیست‌ها ادامه یافت تا اینکه لیو و همکارانش به وسیله‌ی یک روش ساده‌ی هیدروترمال و تولید الکتروکاتالیست ۳ بعدی CoSe₂ بر روی یک بستر کربنی، قدم بزرگی در الکتروکاتالیست‌های تولید هیدروژن برداشتند [۱۶ و ۱۱]. هوو و همکاران [۱۲] نیز در پژوهش خود، سلنید کبالت را روی گرافن ورقه‌ورقه شده سنتز کردند (EG/Co_{0.85}Se) و پتانسیل اضافی آن در چگالی جریان ۱۰- میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع را برابر ۳۶۰ میلی‌ولت گزارش کردند، آن‌ها برای ارتقا الکتروکاتالیست خود به آن فسفید اضافه کردند و آن را (EG/Co_{0.85}Se|P) نامیدند و پتانسیل اضافی آن در چگالی جریان ۱۰- و ۲۰- میلی‌آمپر

منابعی همچون چوب، نفت، گاز و ... برای رفع نیاز خود به انرژی استفاده کرده است. اما ایجاد آلودگی در محیط‌زیست، عدم صرفه اقتصادی، پایان‌پذیر بودن و کند بودن روند تشکیل دوباره این منابع، موجب تغییر عقیده در استفاده از آن‌ها شده است [۱ و ۲]. استفاده از این منابع موجب قرارگرفتن مقدار کربن دی‌اکسید و کربن مونواکسید موجود در جو کره زمین در بالاترین سطح خود طی همه ادوار تاریخ شده است. تولید گازهای گلخانه‌ای با روند فعلی، باعث بالا رفتن متوسط دمای جهانی تا چندین درجه خواهد شد؛ [۱] لذا یافتن یک سوخت ارزان و پاک ضرورت می‌یابد. هیدروژن به‌عنوان یکی از ساده‌ترین و فراوان‌ترین عناصر جهان با چگالی انرژی زیاد [۳]، عدم آلودگی زیست‌محیطی و تاثیر نداشتن روی گرمایش زمین، به عنوان یکی از سوخت‌های آینده در نظر گرفته می‌شود [۴]. هیدروژن به روش‌های مختلفی تولید می‌شود که یکی از این روش‌ها الکترولیز آب است [۵]. الکترولیز آب فرایندی است که طی آن، جریان برق از میان محلولی که شامل آب، الکترولیت و الکترودهاست می‌گذرد و اکسیژن و هیدروژن آزاد می‌کند [۴-۶]. فلزات نجیب مانند پلاتین و آلیاژهای آن برای HER و اکسیدهای Ir و Ru برای OER کاتالیزورهای عالی هستند [۷-۹]، اما ذخایر محدود و قیمت بالای آن‌ها، باعث عدم کاربرد گسترده آن‌ها شده است [۵]. بنابراین نیاز به یافتن الکتروکاتالیست فراوان در پوسته زمین، ارزان قیمت و با راندمان بالا وجود دارد [۴]. اخیراً تحقیقات زیادی روی ترکیبات مبتنی بر فلزات ارزان قیمت مانند Co، Ni و Fe [۵] و همچنین فسفید، سولفید و سلنید این فلزات انجام شده است [۱۰-۱۳]. آنانتاراج و همکارانش [۱۱] گزارش کردند که در آزادسازی هیدروژن، عملکرد سلنید و



بر سانتی‌متر مربع را برابر ۲۳۰ و ۲۹۵ میلی‌ولت گزارش کردند، ژیاو و همکارانش [۳] نیز الکتروکود آزادسازی هیدروژن در چگالی جریان ۱۰- میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع در الکترولیت ۰.۵ M H₂SO₄ را ۳۷۰ میلی‌ولت گزارش کردند که به دلیل تفاوت در الکترولیت استفاده شده، امکان مقایسه‌ی عملکرد این الکتروکاتالیست با دیگر الکتروکاتالیست‌ها وجود ندارد.

۲- مواد و روش تحقیق

از طرفی در پژوهش پیش رو، فعالیت الکتروشیمیایی نسبت‌های مختلف فسفید به سلنید نیز بررسی و گزارش شده است. مورفولوژی نیز اهمیت زیادی در بهبود عملکرد کاتالیزور بازی می‌کند. نسبت به کاتالیزورهای یک یا دو بعدی، یک ساختار متخلخل می‌تواند سطح وسیع تری در اختیار بگذارد، انتقال الکترون‌ها را راحت‌تر کرده و موجب افزایش فعالیت الکتروکاتالیستی شود [۷]، که در حال حاضر از طریق روش‌های سنتز نانومواد، به روی یک بستر دارای تخلخل قابل دسترسی است.

۲-۱- سنتز نانوساختار CoPSe با نسبت‌های مختلف روی فوم نیکل

برای شروع فرایند سنتز، همه محلول‌ها که به طور مجزا حجمی برابر ۱۰۰ میلی‌لیتر داشتند طبق جدول ۱ به همراه فوم نیکل در ابعاد یکسان به محفظه‌های تفلونی مجزا با ظرفیت ۱۰۰ میلی‌لیتر منتقل شدند تا برای ۵ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد در آون حرارت ببینند. سپس محفظه‌ها تخلیه شده و فوم‌های نیکل پوشش داده شده با مواد سنتز، ۳ بار با آب مقطر آبکشی و همراه با رسوبات فیلتر شده توسط کاغذ صافی، در دمای اتاق خشک شدند.

از طرفی در پژوهش پیش رو، فعالیت الکتروشیمیایی نسبت‌های مختلف فسفید به سلنید نیز بررسی و گزارش شده است. مورفولوژی نیز اهمیت زیادی در بهبود عملکرد کاتالیزور بازی می‌کند. نسبت به کاتالیزورهای یک یا دو بعدی، یک ساختار متخلخل می‌تواند سطح وسیع تری در اختیار بگذارد، انتقال الکترون‌ها را راحت‌تر کرده و موجب افزایش فعالیت الکتروکاتالیستی شود [۷]، که در حال حاضر از طریق روش‌های سنتز نانومواد، به روی یک بستر دارای تخلخل قابل دسترسی است.

در اینجا فوم نیکل به دلیل وجود تخلخل و در نتیجه آن سطح زیاد و هدایت یونی مناسب به عنوان زیرلایه و بستر انتخاب شده است. تا موجب انتقال یون سریع‌تر و ظرفیت بالاتر

در اینجا فوم نیکل به دلیل وجود تخلخل و در نتیجه آن سطح زیاد و هدایت یونی مناسب به عنوان زیرلایه و بستر انتخاب شده است. تا موجب انتقال یون سریع‌تر و ظرفیت بالاتر

جدول ۱- میزان محلول‌های مورد استفاده برای سنتز الکتروکود در نسبت مولی‌های متفاوت.

نسبت مولی (P:Se)	آب مقطر	هیدرازین	سلنیت سدیم	سدیم فسفینات	کلرید کبالت
(۲:۸)	۷۸ cc	۲ cc	۸cc -۳۰۰mM	۲cc -۳۰۰mM	۱۰cc -۳۰۰mM
(۴:۶)	۷۸ cc	۲ cc	۶cc -۳۰۰mM	۴cc -۳۰۰mM	۱۰cc -۳۰۰mM
(۶:۴)	۷۸ cc	۲ cc	۴cc -۳۰۰mM	۶cc -۳۰۰mM	۱۰cc -۳۰۰mM
(۸:۲)	۷۸ cc	۲ cc	۲cc -۳۰۰mM	۸cc -۳۰۰mM	۱۰cc -۳۰۰mM
(۱:۱)	۷۸ cc	۲ cc	۵cc -۳۰۰mM	۵cc -۳۰۰mM	۱۰cc -۳۰۰mM
(۰:۱)	۷۸ cc	۲ cc	۱۰cc -۳۰۰mM	-	۱۰cc -۳۰۰mM
(۱:۰)	۷۸ cc	۲ cc	-	۱۰cc -۳۰۰mM	۱۰cc -۳۰۰mM



۲-۲- مواد استفاده شده

برای سنتز نمونه‌ها از مواد اولیه کلرید کبالت هگزاآهیدرات ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، سلنیت سدیم (Na_2Se)، سدیم فسفینات (NaH_2PO_2)، هیدرازین هیدرات ($(\text{N}_2\text{H}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)، فوم نیکل، آب مقطر دیونیزه و محفظه هیدروترمال با ظرفیت ۱۰۰ میلی‌لیتر استفاده شد.

۲-۳- مشخصه‌یابی و خواص الکتروشیمیایی

مورفولوژی و ریز ساختار نمونه‌ها، همچنین پراکندگی و ترکیب عنصری که توسط آنالیز Map و EDS بررسی شدند توسط میکروسکوپ (FE-SEM, Zeiss DSM-960A) به دست آمدند. ترکیب فازی نمونه‌های سنتز شده توسط دستگاه (XRD, Philips PW 1730) مشخص شد. طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه برای نمونه‌ها نیز توسط دستگاه (FTIR, thermos scientific) انجام شد.

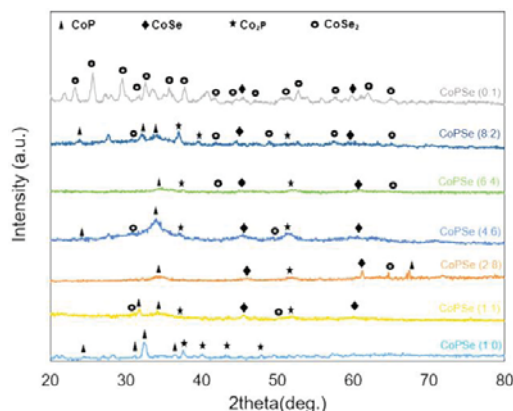
تمامی آزمون‌های الکتروشیمیایی توسط دستگاه تمامی آزمون‌های الکتروشیمیایی توسط دستگاه Potentiostat Galvanostat VERTEX-One در یک سیستم ۳ الکترودی با الکتروده شمارشگر از جنس پلاتین، الکتروده مرجع کالومل و الکتروده کاری از جنس نمونه‌های سنتز شده با ابعاد یکسان و در الکترولیت پتاسیم هیدروکسید ۱ مولار (1 M KOH) در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد که شامل آزمون ولتامتری خطی (LSV)، ولتامتری چرخه‌ای (CV) و طیف‌بینی امپدانس بود.

۳- نتایج و بحث

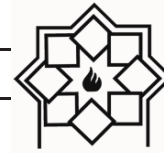
۳-۱- مشخصه‌یابی

میزان بلورینگی، ترکیب و خلوص پودرهای سنتز شده در

دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد (به منظور حذف پیک زیرلایه فوم نیکل) توسط طیف‌های پراش اشعه ایکس در محدوده $2\theta = 20-80^\circ$ بررسی شدند (شکل ۱) در الگوی پراش نمونه‌ی $\text{CoPSe}(1-0)$ همانند نمونه‌ی سنتز شده توسط بایی و همکاران [۱۹] پیک فازهای CoP و Co_2P طبق کارت‌های JCPDS #29-0497 و JCPDS #32-0306 قابل مشاهده است در نتیجه سنتز فسفید کبالت در نمونه اثبات می‌شود. در الگوی پراش نمونه‌ی $\text{CoPSe}(0-1)$ نیز پیک فازهای CoSe و CoSe_2 طبق کارت‌های 01-089-2002، 53-0449 و 70-2870 قابل مشاهده بوده و سنتز سلنید کبالت نیز تأیید می‌شود. از آنجاکه تغییر در ریزساختار و یا کسر حجمی فازهای موجود در ساختار، بر شدت و پهنای پیک‌ها مؤثر است، دیده می‌شود که شدت الگوی پراش نمونه‌های $\text{CoPSe}(1-1)$ ، $\text{CoPSe}(2-8)$ ، $\text{CoPSe}(6-4)$ کاهش یافته اما پیک‌های بسیار ضعیفی از فازهای CoP ، CoSe_2 ، CoSe و Co_2P در آن‌ها قابل مشاهده است. همچنین الگوی پراش نمونه‌های $\text{CoPSe}(4-6)$ و $\text{CoPSe}(8-2)$ نیز شامل فازهای CoSe ، CoSe_2 ، CoP و Co_2P می‌باشد و به این وسیله ترکیب فازی نمونه‌های سنتز شده مشخص شد [۲۰-۲۷].



شکل ۱- طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده.

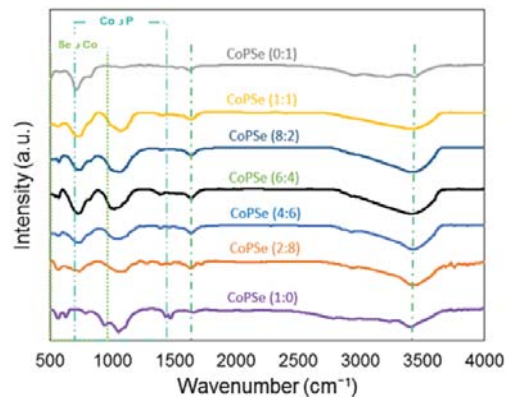


شکل ۲ نشان‌دهنده‌ی طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR) نانوساختارهای سنتز شده می‌باشد که پیوندهای شیمیایی و ساختمان مولکولی مواد را توسط مقایسه‌ی طیف حاصل با طیف‌های مرجع بررسی می‌کند، پیک‌هایی که در محدوده‌ی طول موج ۶۰۰ تا 1400 cm^{-1} قرار دارند به دلیل منحصربه‌فرد بودن برای هر پیوند دارای اهمیت بیشتری هستند. ناحیه فرکانس گروهی از طول موج 1450 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} دارای انرژی جذب شده ناشی از ارتعاش کششی پیوندهای قوی تر است.

شکل ۲ نشان‌دهنده‌ی طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR) نانوساختارهای سنتز شده می‌باشد که پیوندهای شیمیایی و ساختمان مولکولی مواد را توسط مقایسه‌ی طیف حاصل با طیف‌های مرجع بررسی می‌کند، پیک‌هایی که در محدوده‌ی طول موج ۶۰۰ تا 1400 cm^{-1} قرار دارند به دلیل منحصربه‌فرد بودن برای هر پیوند دارای اهمیت بیشتری هستند. ناحیه فرکانس گروهی از طول موج 1450 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} دارای انرژی جذب شده ناشی از ارتعاش کششی پیوندهای قوی تر است.

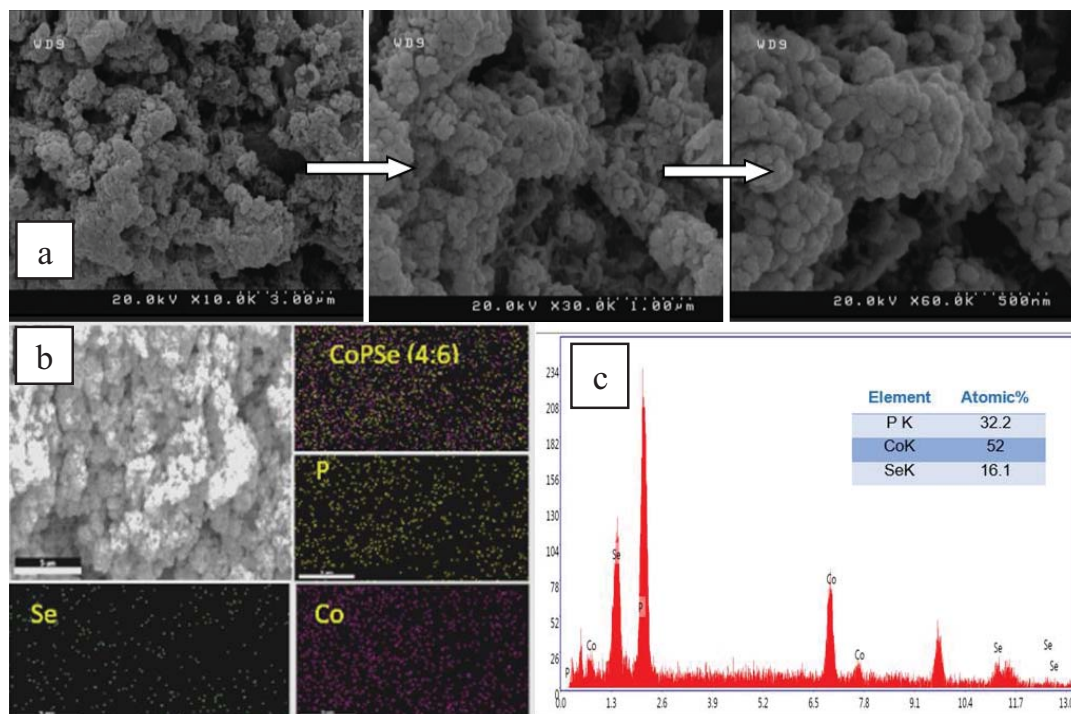
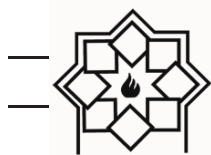
۱۶۰۰ نیز مربوط به پیوند کششی OH است و پیک‌های موجود در 1636 cm^{-1} و 3426 cm^{-1} نیز ناشی از حرکات کششی مولکول‌های آب جذب شده در طول سنتز است [۲۸-۳۰]. مورفولوژی پودرهای حاصل از سنتز، با میکروسکوپ الکترونی FESEM مشخصه‌یابی شدند که شکل ۳ قسمت a نشان‌دهنده‌ی تصویر نمونه‌ی $\text{CoPSe}(6:4)$ و شکل ۴ قسمت a نشان‌دهنده‌ی تصویر نمونه‌ی $\text{CoPSe}(1:0)$ است که در دمای 180°C و بعد از گذشت ۵ ساعت تولید شده‌اند. از مواردی که در این شکل‌ها دیده می‌شود، سنتز ذرات در ابعاد نانو است البته هرچه تخلخل و سطح فعال افزایش یابد، فعالیت الکتروکاتالیستی نمونه نیز ارتقا می‌یابد چرا که قابلیت نفوذ و جابه‌جایی یون‌ها در ساختار فراهم می‌شود. طیف‌سنجی انرژی پرتو ایکس (EDS) برای تعیین ترکیب عنصری نمونه استفاده می‌شود، ترکیب عنصری نمونه‌ی $\text{CoPSe}(6:4)$ با استفاده از EDS تعیین و نتایج حاصل از آن در شکل ۳ قسمت C وجود 52% اتمی عنصر Co، $32/2\%$ اتمی عنصر P و $16/1\%$ وزنی عنصر Se در ترکیب را نشان می‌دهد. شکل ۴ قسمت C نیز طیف‌سنجی انرژی پرتو ایکس نمونه‌ی $\text{CoPSe}(1:0)$ آورده شده است که وجود $41/5\%$ اتمی عنصر P و $58/5\%$ اتمی عنصر Co را نشان می‌دهد. آنالیز نقشه‌برداری عناصر (Map) برای نمونه‌ی $\text{CoPSe}(6:4)$ و $\text{CoPSe}(1:0)$ به ترتیب در شکل ۳ قسمت b و شکل ۴ قسمت b آورده شده است که پراکندگی مناسب و عدم تجمع اتم‌های عناصر موجود در نمونه را نمایش می‌دهد. در نتیجه الکترودهای تولید شده از این مواد سنتزی نیز دارای خواص ترکیبی و عملکرد الکتروشیمیایی مناسب هستند.

شکل ۲ نشان‌دهنده‌ی طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR) نانوساختارهای سنتز شده می‌باشد که پیوندهای شیمیایی و ساختمان مولکولی مواد را توسط مقایسه‌ی طیف حاصل با طیف‌های مرجع بررسی می‌کند، پیک‌هایی که در محدوده‌ی طول موج ۶۰۰ تا 1400 cm^{-1} قرار دارند به دلیل منحصربه‌فرد بودن برای هر پیوند دارای اهمیت بیشتری هستند. ناحیه فرکانس گروهی از طول موج 1450 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} دارای انرژی جذب شده ناشی از ارتعاش کششی پیوندهای قوی تر است.

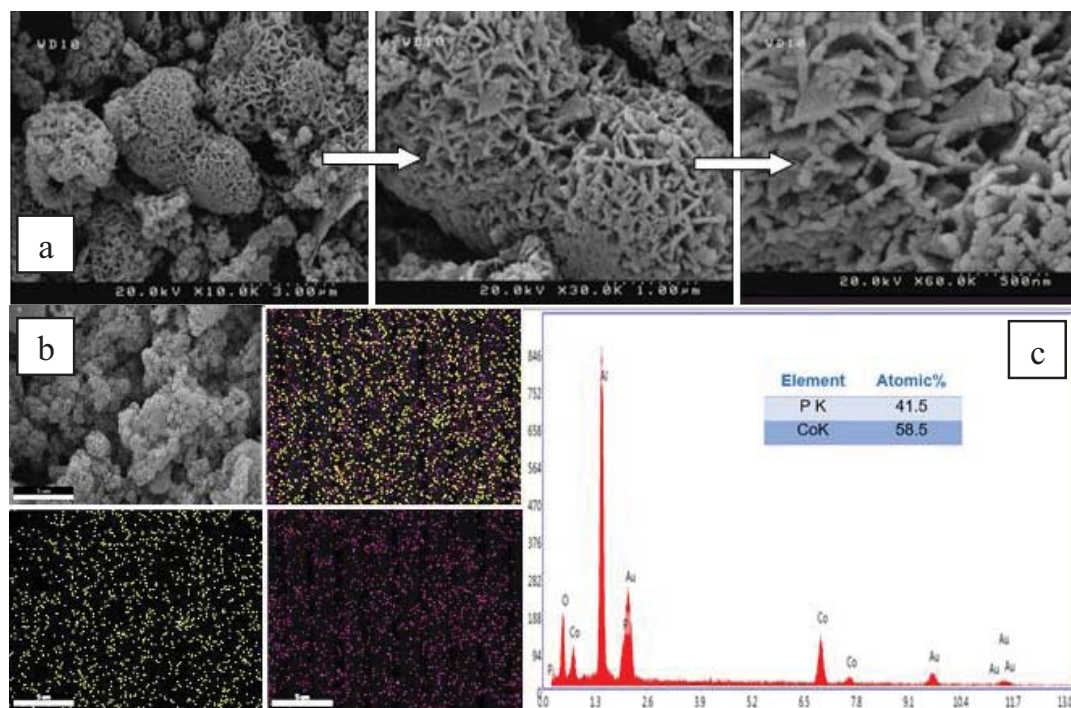


شکل ۲- آزمون FTIR نمونه‌های سنتز شده

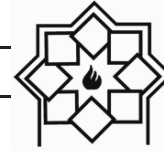
طیف نمونه‌ی $\text{CoPSe}(1:0)$ شامل پیک‌های $562/6$ و $625/95$ که به ارتعاش کششی بین Co-O، پیک‌های 700 تا 1380 و $1469/54$ و $2783/19$ به پیوند Co-P و پیک‌های حوالی $1650/48$ و $3407/26$ به ارتعاش کششی مولکول‌های آب جذب شده نسبت داده می‌شوند. به طور کلی می‌توان گفت پیک‌های موجود در محدوده‌ی 500 تا 900 cm^{-1} مربوط به پیوند بین Co و Se، پیک‌های موجود در محدوده‌ی 700 تا 1380 cm^{-1} مربوط به پیوند Co و P و پیک موجود در محدوده‌ی 1500 cm^{-1} تا



شکل ۳- (a) تصویر FESEM، (b) آنالیز Map و (c) آنالیز EDS نمونه CoPSe(6:4) است.



شکل ۴- (a) تصویر FESEM، (b) آنالیز Map و (c) آنالیز EDS نمونه CoPSe(1:0) است.



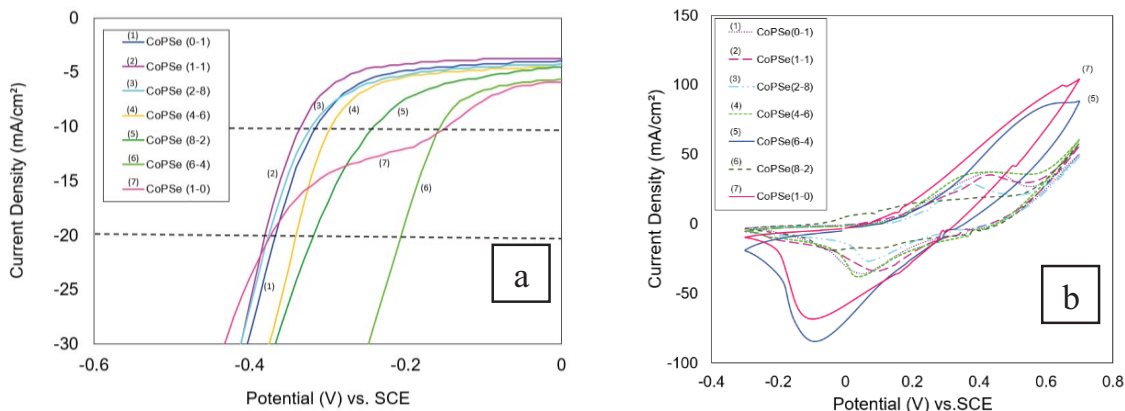
۳-۲- بررسی فعالیت الکتروشیمیایی

برای سنجش خواص الکتروشیمیایی، از آزمون‌های مختلفی مثل ولتامتری خطی، ولتامتری چرخه‌ای و آزمون طیف‌سنجی امپدانس استفاده می‌شود. این آزمون‌ها توسط دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات انجام می‌شود که در آن نانوساختارهای تولید شده، الکتروکود کاری و ورق پلاتین با خلوص بالا، الکتروکود شمارنده و کالومل (SCE) الکتروکود مرجع است و از محلول ۱ M KOH به عنوان الکترولیت استفاده می‌شود از آنجایی که الکتروکود مرجع، ساختار و ترکیب ثابتی دارد، پتانسیل آن ثابت است. بنابراین هر تغییری در سل به الکتروکود کار نسبت داده می‌شود؛ لذا گفته می‌شود پتانسیل الکتروکود کار نسبت به مرجع کنترل و سنجیده می‌شود.

برای بررسی و مقایسه خواص الکتروکاتالیستی نمونه‌ها آزمون‌های ولتامتری خطی و چرخه‌ای انجام و نتایج حاصل از آن‌ها آورده شد. قسمت کاتدی منحنی ولتامتری خطی، آزادسازی هیدروژن (شکل ۵ قسمت a) را نشان می‌دهد.

در این نمودار، چگالی جریان ۱۰- و ۲۰- میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع که با خط چین نشان داده شده است، به عنوان

چگالی جریان مرجع برای مقایسه نمونه‌ها در نظر گرفته شده است که پتانسیل اضافی برای آزادسازی هیدروژن در چگالی جریان ۲۰- میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع برای نمونه CoPSe (6:4) برابر ۰/۲۱ V- است؛ اما در چگالی جریان ۱۰- میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع، پتانسیل اضافی نمونه CoPSe (1:0) کم‌تر از نمونه CoPSe (6:4) و برابر با ۰/۱۵ V- می‌شود که برای مقایسه بهتر، پتانسیل اضافی همه نمونه‌ها در چگالی جریان ۱۰- و ۲۰- میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع در جدول ۲ و پتانسیل اضافی گزارش شده برای فسفوسلنید کبالت در دیگر پژوهش‌ها نیز در شکل ۶ آورده شده است. همان‌طور که ژو و همکارانش [۳۱]، زانگ و گروهش [۳۲] گزارش کردند، افزایش مقدار سلنیم در ترکیبات فسفوسلنیدی موجب تغییر ریزساختار و کاهش سطح ویژه و فضای خالی موجود در ساختار می‌شود. این رفتار سبب عدم حرکت یون‌ها و در نتیجه کاهش واکنش‌های الکتروکاتالیستی می‌شود. در اینجا نیز افزایش مقدار سلنید نسبت به فسفید در ساختار، منجر به کاهش فعالیت آزادسازی هیدروژن در آن ساختار می‌گردد و نسبت بهینه برای این ترکیب، نسبت مولی ۶:۴ برای P:Se است.



شکل ۵- (a) منحنی ولتامتری خطی و (b) منحنی ولتامتری چرخه‌ای نمونه‌های سنتز شده در سرعت روبش 50 mVs^{-1} .



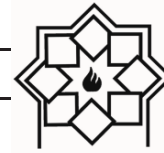
جدول ۲- : پتانسیل اضافی نمونه‌های فسفوسلنید کبالت سنتز شده در این پژوهش در چگالی جریان 10 mA/Cm^2 و 20 mA/Cm^2 .

CoPSe (1-0)	CoPSe (8-2)	CoPSe (6-4)	CoPSe (4-6)	CoPSe (2-8)	CoPSe (1-1)	CoPSe (0-1)	کاتالیست
-۰/۱۵	-۰/۲۵	-۰/۱۶	-۰/۳۰۷	-۰/۴۳	-۰/۳۴	-۰/۳۲	۱.η(V)
-۰/۳۸	-۰/۳۲	-۰/۲۱	-۰/۳۴	-۰/۳۸	-۰/۳۸	-۰/۳۷	۲.η (V)

و قوی‌ترین پیک احیا مربوط به نمونه (6:4) CoPSe می‌باشد. گستردگی و مشهود بودن پیک در قسمت کاتدی نیز بیانگر افزایش تعداد اتم‌های مساعد برای انجام واکنش یا به عبارت دیگر افزایش تعداد مکان‌های فعالی که در واکنش شرکت می‌کنند در این الکتروود نسبت به الکتروود CoPSe(1-0) است. سرعت تولید گاز اکسیژن و هیدروژن الکتروود به ارتفاع این پیک‌ها وابسته است یعنی هر چه ارتفاع یا شدت پیک بیش‌تر شود، سرعت تولید اکسیژن و هیدروژن بیش‌تر می‌شود.

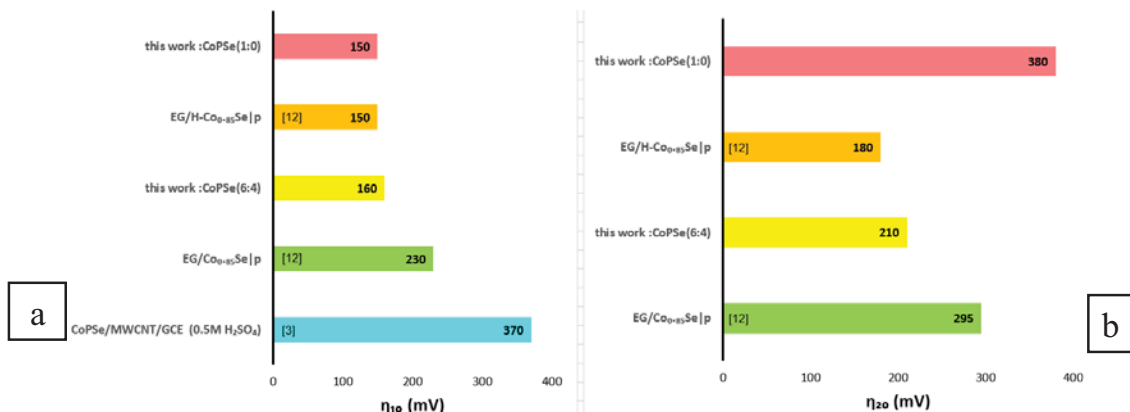
به منظور مقایسه بهتر نمونه‌های سنتز شده در این پژوهش با پژوهش‌های مشابه، پتانسیل اضافی آن‌ها در چگالی جریان 10 mA/Cm^2 و 20 mA/Cm^2 برحسب میلی‌ولت در شکل ۶ آورده شده است. در نمونه‌ی منتخب فسفوسلنیدی این پژوهش یعنی نمونه‌ی CoPSe(6-4) فعالیت آزادسازی هیدروژن در چگالی جریان 10 mA/Cm^2 و 20 mA/Cm^2 به ترتیب برابر 160 mV و 210 mV است که نتایج حاصل نسبت به دو نمونه‌ی EG/Co_{0.85}SeIp و CoPSe/MWCNT/GCE که دارای پتانسیل اضافی 370 mV و 230 mV در چگالی جریان 10 mA/Cm^2 هستند بیش‌تر بوده و از نمونه‌ی EG/H-Co_{0.85}SeIp که دارای پتانسیل اضافی 150 mV است، کم‌تر می‌باشد. با توجه به فرایند ساخت طولانی این دو الکتروود که در منابع [۳] و [۱۲] آورده شده است، الکتروود بهینه

در واقع می‌توان گفت فعالیت الکتروکاتالیستی مربوط به فرایندهای آزادسازی هیدروژن به عواملی همچون فرایندهای سطحی، ترکیب تشکیل شده و ساختار به وجود آمده وابسته است. نمودار ولتامتری چرخه‌ای یا نمودار CV یکی از مهم‌ترین ابزارها برای بررسی خاصیت الکتروشیمیایی مواد است که در آن چگالی جریان بر حسب تغییرات پتانسیل ترسیم می‌شود و سطح داخل منحنی نشان‌دهنده‌ی ظرفیت الکتروود در یک سلول شیمیایی است. در این منحنی‌ها تفاوت بین دو قله پتانسیل و شکل منحنی مورد توجه ویژه است. یعنی هر چه این قله و دره بهم نزدیک‌تر باشند، برگشت‌پذیری بیش‌تری را نشان می‌دهد که این به معنای عمر بیش‌تر الکتروود تولیدی خواهد بود [۶] و همانطور که ژانگ [۳۲]، یانگ [۳۳] و همکارانشان گزارش کردند، پیک احیای قوی و قابل مشاهده ممکن است مربوط به فرایند جذب سطحی هیدروژن و تحرک یون‌ها بین لایه‌های سنتز شده باشد که مشخصه‌ی اصلی خاصیت فارادیک الکتروودها است (اگر بار از میان فصل مشترک الکتروود-محلول عبور کند و انتقال الکترون موجب انجام واکنش‌های اکسیداسیون-احیا شود این فرایند، فرایند فارادیک نامیده می‌شود). برای مقایسه بهتر، نمودار رسم شده در سرعت روبش 50 mVs^{-1} همه الکتروودها در شکل ۵ قسمت b آورده شده است که طبق آن بیش‌ترین سطح داخل منحنی

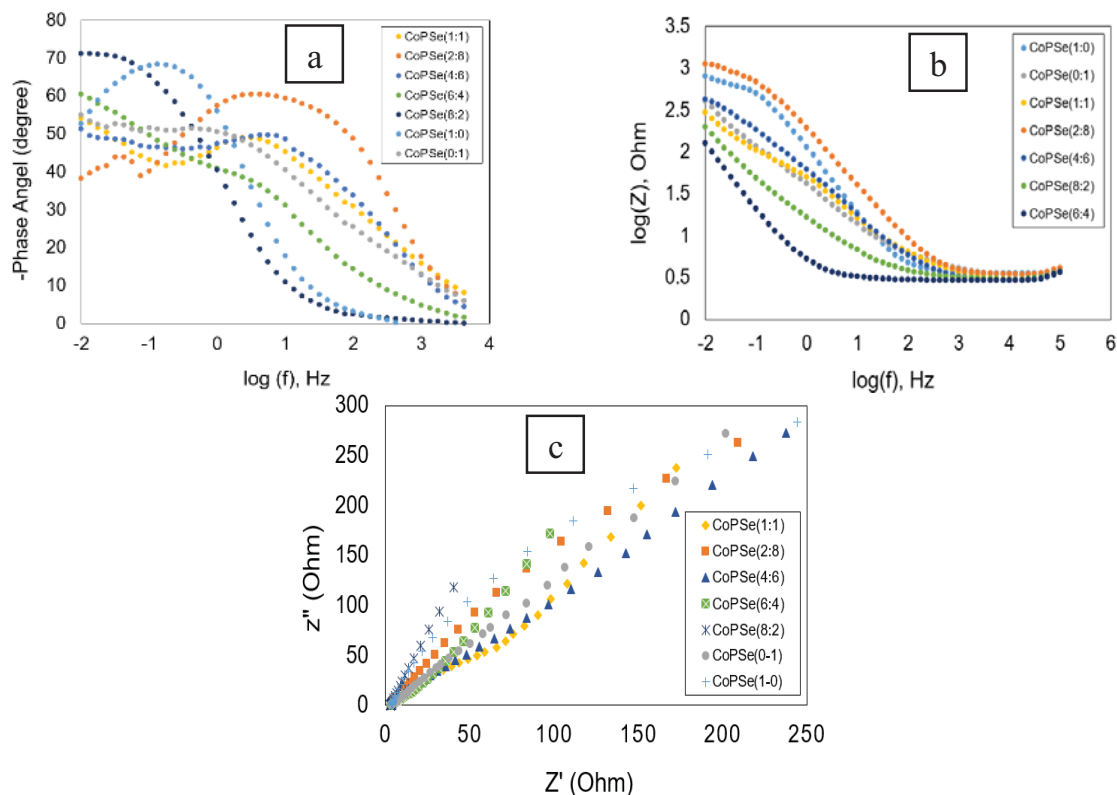
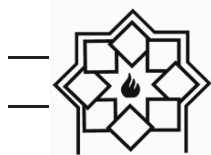


نمونه (6:4) CoPSe است که نشان دهنده‌ی سرعت انتقال بار بیش‌تر و فعالیت آزادسازی بیش‌تر در سطح این الکتروکاتالیزور است. شکل ۷ قسمت b نشان دهنده‌ی منحنی بُد است که مقدار Z در فرکانس‌های بالا برابر با R_s یا مقاومت محلول است که به دلیل یکسان بودن الکترولیت برای همه الکتروکاتالیزورها تقریباً یکسان است و با افزایش فرکانس، ظرفیت کاهش می‌یابد به همین دلیل مقدار Z با افزایش فرکانس کاهش می‌یابد [۶ و ۱۸]. همچنین می‌توان گفت، مقاومت کم‌تر در فرکانس‌های پایین، تاییدکننده‌ی فعالیت الکتروکاتالیزوری بهتر و مقاومت کم‌تر در فرکانس‌های بالا بیانگر فعالیت سینتیکی بیش‌تر نمونه است. انحنای کوچک موجود در این قسمت نیز تاییدی بر وجود لایه دوگانه الکتروکاتالیزوری بین الکترولیت و سطح الکتروکاتالیزور می‌باشد. با توجه به قسمت b شکل ۷، کم‌ترین مقاومت مربوط به نمونه (6:4) CoPSe می‌باشد که گویای فعالیت آزادسازی هیدروژن بیش‌تر این الکتروکاتالیزور نسبت به بقیه نمونه‌ها، ناشی از تخلخل و زبری روی سطح این نمونه یعنی سطح فعال بیش‌تر آن می‌باشد.

در این پژوهش به سبب روش ساخت تک مرحله‌ای و آسان نسبت به دو الکتروکاتالیزور ذکر شده دارای مزیت است. طیف‌بینی امپدانس روشی برای ارزیابی فرایند انتقال الکترون‌ها در طول واکنش‌های الکتروشیمی است. منحنی‌های زاویه فازی، بُد و نایکوئست الکتروکاتالیزورها در شکل ۷ نمایش داده شده است. در قسمت a زاویه فازی برحسب لگاریتم فرکانس آورده شده است که برای نمونه‌های (1:1) CoPSe، (2:8) CoPSe، (4:6) CoPSe، (6:4) CoPSe، (8:2) CoPSe، (1:0) CoPSe و (0:1) CoPSe به ترتیب برابر ۴۶-، ۵۷-، ۴۷-، ۴۰-، ۴۱-، ۵۶-، ۵۰- در فرکانس ۰/۱ Hz است. در حقیقت این شکل نشان می‌دهد که با کاهش فرکانس، زاویه فازی به سمت مقادیر منفی می‌رود. نمودار زاویه فازی ارتباط با تشکیل لایه دوگانه الکتروکاتالیزوری دارد که هرچه عدد آن به صفر نزدیک‌تر باشد، الکتروکاتالیزور ایده‌آل‌تر است چرا که به‌نوعی نشان دهنده‌ی فعالیت آزادسازی هیدروژن بیش‌تر و انتقال بار سریع‌تر در آن الکتروکاتالیزور می‌باشد. برای نمونه‌های نام‌برده شده کم‌ترین زاویه فازی مربوط به



شکل ۶- نمودار مقایسه‌ی پتانسیل اضافی نمونه‌های فسفوسلنید کبالت سنتز شده در این پژوهش با دیگر پژوهش‌ها در (a) چگالی جریان 10 mA/Cm^2 و (b) چگالی جریان 20 mA/Cm^2 .



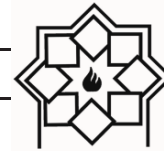
شکل ۷- طیف بینی امپدانس الکترودهی حاصل از نمونه‌های سنتز شده، (a) منحنی زاویه فازی، (b) منحنی بُد و (c) منحنی نایکوئست

است، طول نیم‌دایره مربوط به مقاومت انتقال بار است که هرچه کوچک‌تر باشد، مقاومت کاهش، سرعت انتقال بار افزایش و سرعت آزادسازی هیدروژن نیز افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده‌ی فعالیت الکتروکاتالیستی بیش‌تر الکترودهی است. خط راست موجود در فرکانس‌های پایین نیز مربوط به فرایندهای کنترل شده با انتشار هیدروژن و تخلخل در ساختار است.

شکل ۷ قسمت c نمایانگر منحنی نایکوئست است. این منحنی نشان‌دهنده‌ی مقاومت محلول (R_s) و مقاومت انتقال بار (R_{ct}) الکترودهی در الکترولیت ۱ M KOH است. در فرکانس‌های بالا مقاومت محلول یعنی R_s برای همه الکترودها یکسان است. R_{ct} در فرکانس‌های پایین از طریق فیت کردن مقدار (Z') روی محیط دایره به دست می‌آید و در واقع برابر میزان مقاومت ماده نسبت به نفوذ یون‌ها در منطقه واکنش

جدول ۳- پارامترهای الکتریکی استخراج شده از منحنی‌های امپدانس الکتروشیمیایی.

CoPSe (1-0)	CoPSe (8-2)	CoPSe (6-4)	CoPSe (4-6)	CoPSe (2-8)	CoPSe (1-1)	CoPSe (0-1)	کاتالیست
۲/۳۴۴	۱/۷۲۷	۱/۵۳۴	۲/۰۷	۲/۴۳۲	۱/۹۱۷	۲	$R_{ct} (\Omega)$
۰/۵۶۱	۰/۵۶۹	۰/۵۶۳	۰/۵۵۶	۰/۶۱۵	۰/۵۵	۰/۶۰۷	$R_s (\Omega)$



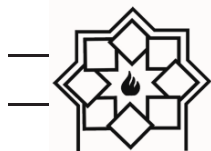
۴- نتیجه گیری

در طول این پژوهش به وسیله‌ی روش هیدروترمال که یکی از روش‌های مرسوم برای تولید مواد در ابعاد نانو است، نانوساختارهای سه جزئی کبالت فسفوسلنید با نسبت‌های متفاوت در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۵ ساعت فقط طی یک مرحله سنتز هیدروترمال بر روی فوم نیکل فعال شده رسوب‌نشانی شده‌اند که استفاده از فوم نیکل به عنوان زیر لایه به موجب تخلخل مناسب و ایجاد یک سیستم انتقال یون سریع و همچنین پراکندگی مناسب عناصر اولیه شد که عوامل مهمی برای بهبود خواص و افزایش سرعت آزادسازی هیدروژن هستند. تصویر FE-SEM نشان‌دهنده‌ی سنتز ذرات بی‌شکل و آنالیز Map و EDS نیز به ترتیب نشان‌دهنده‌ی عدم تجمع عناصر سنتز شده در ساختار و در نتیجه آن خواص ترکیبی الکتروکاتالیست و وجود ۵۲٪ اتمی عنصر Co، ۳۲٪ اتمی عنصر P و ۱۶٪ اتمی عنصر Se در ترکیب سنتز شده برای الکتروکاتالیست CoPSe (6:4) و وجود ۴۱٪ اتمی عنصر P و ۵۸٪ اتمی عنصر Co در ترکیب سنتز شده برای الکتروکاتالیست CoPSe(1:0) است. همچنین خواص الکتروکاتالیستی نمونه‌ها به عنوان الکتروکاتالیست در فرایند الکتروکاتالیست آب برای آزادسازی گاز هیدروژن بررسی شد که نشان داد افزایش مقدار فسفید نسبت به سلنید در ترکیب، موجب افزایش خواص الکتروکاتالیستی می‌شود. نتایج آزمون‌های ۳ الکتروکاتالیست بر روی نمونه‌های فسفوسلنید کبالت، نشان‌دهنده‌ی عملکرد خوب و قابل قبول این الکتروکاتالیست‌ها نسبت به الکتروکاتالیست‌های فسفید کبالت یا سلنید کبالت بود به طوری که الکتروکاتالیست‌های CoPSe(6-4)، CoPSe(1-0) و CoPSe(0-1) به ترتیب دارای

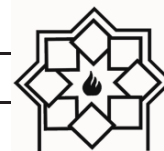
پتانسیل اضافی معادل ۰/۲۱، ۰/۳۸ و ۰/۳۷- ولت در چگالی جریان 20 mA/cm^2 بودند. به طور کلی می‌توان گفت طبق منحنی ولتامتری خطی نمونه‌ی CoPSe (6:4) دارای کمترین پتانسیل اضافی در چگالی جریان‌های کم‌تر از ۱۱- میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع بود، همچنین بیشترین سطح داخل منحنی و قوی‌ترین پیک احیا در منحنی ولتامتری چرخه‌ای و کمترین R_{ct} نیز ($R_{ct} = 1/534$) مربوط به نمونه CoPSe (6:4) می‌باشد که نشان‌دهنده‌ی بیشترین سرعت آزادسازی هیدروژن و ظرفیت بیشتر الکتروکاتالیست در یک سلول شیمیایی و همچنین تأییدی بر برتری الکتروشیمیایی این الکتروکاتالیست نسبت به دیگر الکتروکاتالیست‌های تولیدی در این پژوهش است.

مراجع

- [1]. Lewis NS, and Nocera DG. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy Utilization. Proceedings of the National Academy of Sciences. 2006: 103 (43): 15729-15735.
- [2]. Cammack R., Frey M, and Robson, R. Hydrogen as a fuel: learning from nature. CRC Press. 2015.
- [3]. Xiao M, Miao Y, Tian Y, Yan Y. Synthesizing Nanoparticles of Co-P-Se compounds as Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. Electrochimica Acta. 2015:165 206-210.
- [4]. Cui Y, Zhang R., Zhang J, Wang Z, Xue H, Mao W, Huang W. Highly active and stable electrocatalytic hydrogen evolution catalyzed by nickel, iron doped cobalt disulfide@reduced graphene oxide nanohybrid electrocatalysts. Materials Today Energy. 2018: 7: 44-50. [DOI: 10.1016/j.mtener]
- [5]. Liu M, Li J. Cobalt Phosphide Hollow Polyhedron as Efficient Bifunctional Electrocatalysts for the Evolution Reaction of Hydrogen and Oxygen. ACS Applied Materials & Interfaces 2016: 8(3): 2158-2165.



- [15]. Pu Z, Liu Q, Jiang P, Asiri A M, Obaid AY, Sun X. CoP Nanosheet Arrays Supported on a Ti Plate: An Efficient Cathode for Electrochemical Hydrogen Evolution. *Chemistry of Materials*. 2014; 26 (15): 4326–4329. [DOI: 10.1021/cm501273s]
- [16]. Liu Q, Shi J, Hu J, Asiri A M, Luo Y, Sun X. CoSe₂ Nanowires Array as a 3D Electrode for Highly Efficient Electrochemical Hydrogen Evolution. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015; 7 (7): 3877–3881. [DOI: 10.1021/am509185x]
- [17]. Polshettiwar V, Varma RS. GREEN CHEMISTRY BY NANO-CATALYSIS. *Green Chem*. 2010; 12: 743–754.
- [18]. Saghafi M, Zangeneh S. Zn-Co oxide electrodes with excellent capacitive behavior for using supercapacitor application. *Current Applied Physics*. 2019; 19(6): 745-755. [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2019.04.001>]
- [19]. Bai Y, Zhang H, Feng Y, Fang L, Wang Y. Sandwich-like CoP/C nanocomposites as efficient and stable oxygen evolution catalysts. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016; 4(23): 9072-9079. [DOI: 10.1039/C6TA03392J]
- [20]. Xie s, Gou J, Liu B, Liu C. Nickel-cobalt selenide as high-performance and long-life electrode material for supercapacitor. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2019; 540: 306-314. [DOI: 10.1016/j.jcis.2019.01.030]
- [21]. Li Z, Zhang L, Zhang L, Huang J, Liu H. ZIF-67-Derived CoSe/NC Composites as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Nanoscale Research Letters*. 2019; 14 (1): 358. [DOI: 10.1186/s11671-019-3194-5]
- [22]. Yao Z, Wang G, Shi Y, Zhao Y, Jiang J, Zhang Y, Wang H. One-step synthesis of nickel and cobalt phosphide nanomaterials via decomposition of hexamethylenetetramine-containing precursors. *Dalton Transactions*. 2015; 44(31): 14122-14129. [DOI: 10.1039/C5DT02319J]
- [23]. Jia J, Wu J, Dong J, Zhou P, Wu S, Lin J. Cobalt selenide/tin selenide hybrid used as a high efficient counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2015; 26(12): 10102-10108. [DOI: 10.1007/s10854-015-3694-8]
- [24]. Zhao X, Yang Y, Li Y, Cui X, Zhang Y, Xiao P. NiCo-selenide as a novel catalyst for water oxidation, *Journal of Materials Science* 51 [DOI: 10.1021/acsami.5b10727]
- [6]. Dincer I. Green methods for hydrogen production. *International journal of hydrogen energy*. 2012.
- [7]. Ren JT, Yuan GG, Weng CC, Chen L, Yuan ZY. Uniquely integrated Fe-doped Ni(OH)₂ nanosheets for highly efficient oxygen and hydrogen evolution reactions. *Nanoscale* 2018; 10(22): 10620-10628. [DOI: 10.1039/C8NR01655K]
- [8]. Zou X, Zhang Y. Noble Metal-Free Hydrogen Evolution Catalysts for Water Splitting. *Chem. Soc. Rev*. 2015; 44: 5148–5180.
- [9]. Eftekhari A. Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, *International Journal of Hydrogen Energy* 2017; 42(16): 11053-11077. [DOI: 10.1016/j.ijhydene]
- [10]. Popczun EJ, Roske CW, Read CG, Crompton JC, McEnaney JM, Callejas JF, Lewis NS, Schaak R.E. Highly branched cobalt phosphide nanostructures for hydrogen-evolution electrocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015; 3(10): 5420-5425. [DOI: 10.1039/C4TA06642A]
- [11]. Anantharaj S, Ede S.R, Sakthikumar K, Karthick K, Mishra S, Kundu S. Recent Trends and Perspectives in Electrochemical Water Splitting with an Emphasis on Sulfide, Selenide, and Phosphide Catalysts of Fe, Co, and Ni: A Review. *ACS Catalysis*. 2016; 6(12) 8069-8097. [DOI: 10.1021/acscatal.6b02479]
- [12]. Hou Y, Qiu M, Zhang T, Zhuang X, Kim CS, Yuan C, Feng X. Ternary Porous Cobalt Phosphoselenide Nanosheets: An Efficient Electrocatalyst for Electrocatalytic and Photoelectrochemical Water Splitting. *Advanced Materials*. 2017; 29(35): 1701589. [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201701589>]
- [13]. Dai Z, Geng H, Wang J, Luo Y, Li B, Zong Y, Yang J, Guo Y, Zheng Y, Wang X, Yan Q. Hexagonal-Phase Cobalt Monophosphosulfide for Highly Efficient Overall Water Splitting. *ACS Nano*. 2017; 11(11): 11031-11040. [DOI: 10.1021/acsnano.7b05050]
- [14]. Yang H, Zhang Y, Hu F, Wang Q. Urchin-like CoP Nanocrystals as Hydrogen Evolution Reaction and Oxygen Reduction Reaction Dual-Electrocatalyst with Superior Stability. *Nano Letters*. 2015; 15 (11): 7616-7620. [DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b03446]



Phosphide Hybrids in Alkaline Solution.
Metals. 2018: 8 (359)

- (2016).
- [25]. Yue H, Yang D, Yu B, Lu Y, Zhang W, Chen Y. Porous interwoven CoSe₂/C microsphere: a highly efficient and stable nonprecious electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Science*. 2019: 54. [DOI: 10.1007/s10853-019-03881-2]
- [26]. Jee HW, Paeng KJ, Myung N, Rajeshwar K. Electrodeposition of Cobalt Selenide Thin Films: An Electrochemical Quartz Crystal Microgravimetry Study. *Journal of the Electrochemical Society*. 2017: 164(13): D861-D866. [DOI: 10.1149/2.1321713jes]
- [27]. Zhao S, Li C, Huang H, Liu Y, Kang Z. Carbon nanodots modified cobalt phosphate as efficient electrocatalyst for water oxidation. *Journal of Materiomics*. 2015: 1(3): 236-244.
- [28]. Jansi Rani B, Ravi G, Yuvakkumar R, Saravanakumar B, Thambidurai M, Dang C, Velauthapillai D. CoNiSe₂ Nanostructures for Clean Energy Production. *ACS Omega*. 2020: 14702-14710. [DOI: 10.1021/acsomega.0c01476]
- [29]. Yu X, Wang M, Gong X, Guo Z, Wang Z, Jiao S. Self-Supporting Porous CoP-Based Films with Phase-Separation Structure for Ultrastable Overall Water Electrolysis at Large Current Density. *Advanced Energy Materials*. 2018: 8(34): 1802445. [DOI: 10.1002/aenm.201802445]
- [30]. Aripnammal S, Velvizhi R. Spectroscopic Characterization of Cobalt Selenide. *Research journal of recent sciences*. 2014: 3: 332-335.
- [31]. Zhuo J, Cabán-Acevedo M, Liang H, Samad L, Ding Q, Fu Y, Li M, Jin S. High-Performance Electrocatalysis for Hydrogen Evolution Reaction Using Se-Doped Pyrite-Phase Nickel Diphosphide Nanostructures. *ACS Catalysis*. 2015: 5 (11): 6355-6361. [DOI: 10.1021/acscatal.5b01657]
- [32]. Zhang Y, Wang T, Wang Y, Wang Y, Wu L, Sun Y, Zhou X, Hou W, Du Y, Zhong W. Metal organic frameworks derived hierarchical hollow Ni_{0.85}Se|P composites for high-performance hybrid supercapacitor and efficient hydrogen evolution. *Electrochimica Acta*. 2019: 303: 94-104. [DOI: 10.1016/j.electacta.2019.02.069]
- [33]. Yang F, Kang N, Yan J, Wang X, He J, Huo S, Song L. Hydrogen Evolution Reaction Property of Molybdenum Disulfide/Nickel

Investigating the Effect of Nickel Oxide on the Microstructure and Mechanical Properties of Zirconia Investigation of Electrochemical Properties of Cobalt Phospho Selenide Nanostructured Electrode in Hydrogen Evolution Reaction

Nafiseh Sadat Miran¹, Morteza Saghafi Yazdi^{2*}, Mohammad Talafi Noghani³, Amir Hossein Moghanian⁴

¹ Master of Materials Engineering, Materials Identification and Selection, Imam Khomeini International University, Qazvin

² PhD in Materials Engineering, Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Imam Khomeini International University, Qazvin

³ PhD in Materials Engineering, Associate Professor, Department of Materials Engineering, Imam Khomeini International University, Qazvin

⁴ PhD in Materials Engineering, Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Imam Khomeini International University, Qazvin

* msaghafi@eng.ikiu.ac.ir

Abstract: In this study, the electrocatalytic properties of CoPSe nanostructured electrodes with different molar ratios of phosphorus to selenium in the electrode structure were investigated. These electrodes were synthesized by hydrothermal method on a nickel foam (as substrate) at 180°C for 5 hours in different molar ratios of phosphorus to selenium (0: 1, 2: 8, 4: 6, 1: 1, 6: 4, 8: 2 and 1: 0) were prepared. Morphology of samples were synthesized by FE-SEM electron microscopy, atomic scattering of various elements in the structure were detected by element mapping analysis, element composition were detected by X-ray energy spectroscopy (EDS) technique, phase analysis and bond type Atomic samples were also examined by X-ray spectroscopy (XRD) and Fourier transform spectroscopy (FTIR). In order to determine the electrochemical quality performance, the electrodes were subjected to underwent cyclic polarization (CV), linear polarization (LSV) and electrochemical impedance (EIS) tests. According to the obtained data, the highest capacity and the sharpest reduction peak were in the cyclic polarization curve for CoPSe (6:4). The lowest overpotential was in the linear polarization curve for HER at a current density of -20 mA/cm² for CoPSe (6:4) and equal to -0.21 V. According to the electrochemical impedance test, none of the samples had capacitive properties and the lowest R_{ct} was equal to (1.543 Ω) and belonged to the CoPSe (6:4) sample. Therefore, this sample was introduced as the best electrode synthesized in this study.

Keywords: Cobalt phosphoselenide, Hydrogen evolution reaction, Hydrothermal, Nanostructured electrode.