

بررسی عملکرد بسترهای فلزی غیرنجیب و ارزان قیمت برای تولید گاز اکسیژن در فرایند الکترولیز قلیایی آب

محمد ژبانی^۱، افشین محمدی^۲ و فریبا جلیلی^۳

۱- دانشیار، شیمی فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان (نویسنده مخاطب) m_zhiani@cc.iut.ac.ir

۲- کارشناسی ارشد، شیمی کاربردی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان Afshin.mohammadi@ch.iut.ac.ir

۳- دکتری، شیمی فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان fariba.jalili@ch.iut.ac.ir

* نویسنده مخاطب

(تاریخ دریافت: ۹۷/۲/۱، دریافت آخرین اصلاحات: ۹۷/۲/۳۰، پذیرش: ۹۷/۳/۸)

چکیده: یکی از روش‌های عمده تولید گاز اکسیژن با خلوص بالا الکترولیز آب است. در این فرایند، آب به عناصر سازنده‌اش، یعنی اکسیژن و هیدروژن، تجزیه می‌شود. در این مطالعه، از بسترهای مختلف فلزی ارزان قیمت شامل فوم نیکل، ورق استیل، توری نیکل، ورق برنج و ورق مس به عنوان الکترود اکسیژن بهره گرفته شده است. از آزمایش‌های الکتروشیمیایی ولتامتری چرخه‌ای، ولتامتری روبش خطی و منحنی تافل نیز برای بررسی عملکرد الکترودها استفاده شده است. نتایج حاصل از این بررسی نشان داد که فوم نیکل پتانسیل مازاد کمتری را در چگالی جریان‌های 50 mA cm^{-2} و به‌ویژه 150 mA cm^{-2} نسبت به دیگر نمونه‌ها دارد. پتانسیل مازاد فوم نیکل در چگالی جریان 50 mA cm^{-2} 442 mV و در چگالی جریان 150 mA cm^{-2} 580 mV است که نسبت به دو نمونه توری نیکل و ورق استیل، به ترتیب، 60 mV و 48 mV پتانسیل مازاد کمتری دارد. علاوه بر این، فوم نیکل در شرایط واقعی عملکرد مناسبی داشت، به طوری که بازده آن در دماهای ۲۵، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد، به ترتیب، $59/24$ ، $61/83$ و $67/70$ درصد است.

کلیدواژه‌گان: الکترولیز آب، گاز اکسیژن، بستر فلزی، فوم نیکل

مقدمه

رشد سریع صنعت در طول سالیان گذشته، مشکلات ناشی از گرمایش زمین و در کنار آن کاهش شدید منابع سوخت‌های فسیلی شرایطی را پدید آورده است که در آن استفاده از تکنولوژی‌های جدید به منظور کاهش گازهای آلاینده و افزایش کارایی سیستم‌های مصرف‌کننده انرژی ضروری است. امروزه، پیدا کردن روش‌های ارزان برای تهیه سوخت پاک از اهمیت زیادی برخوردار است. یکی از روش‌های مرسوم در این زمینه تفکیک آب به مولکول‌های هیدروژن و اکسیژن و به کار بردن آن‌ها به عنوان سوخت است [۱]. دمای بالای احتراق مخلوط اکسیژن، هیدروژن و استیلن امکان استفاده از این مخلوط را در صنایع جوشکاری و برشکاری فراهم می‌آورد [۲]. در صنایع ذوب آهن و فولاد از اکسیژن خالص و نیز هوای غنی شده با اکسیژن برای انجام واکنش‌های متعدد استفاده می‌شود [۳]. امروزه، اکسیژن در صنایع شیمیایی، آتش‌نشانی، کوهنوردی، صنایع پرواز و غواصی به طور گسترده استفاده می‌شود [۴، ۵]. همچنین، از اکسیژن مایع در موشک‌ها برای اکسایش سوخت بهره می‌گیرند [۶]. به علاوه، در کارخانه‌های تولید روغن نباتی برای هیدروژناسیون روغن نباتی از هیدروژنی که محصول الکترولیز آب است استفاده می‌شود و اکسیژن تولید شده، به عنوان محصول جانبی، عرضه می‌شود. برق‌کافت آب یا الکترولیز آب فرایندی متداول جهت تجزیه آب به عناصر سازنده آن یعنی اکسیژن و هیدروژن است که در آن از جریان الکتریکی مستقیم بین دو الکترود بهره

گرفته می‌شود. فناوری الکترولیز آب یک ابتکار جدید نیست. این تکنیک بیش از دو قرن پیش توسط نیکلسون و کارلایل توسعه یافته است. امروزه سه نوع اصلی از فناوری‌های الکترولیز آب در دسترس‌اند که عبارت‌اند از: ۱- الکترولیز قلیایی^۱، ۲- الکترولیز غشای پلیمری الکترولیتی^۲ و ۳- الکترولیز اکسید جامد^۳ [۷]. مزیت سیستم‌های الکترولیز آب از منظر تولید این است که تولید اکسیژن به این روش نیاز به تمهیدات خاصی ندارد. هزینه اولیه تولید با این روش در مقایسه با سایر روش‌هایی که برای تولید حجم بالای اکسیژن مطرح‌اند کمتر است. در ضمن، از تکنولوژی ساده‌ای برخوردار بوده و خلوص اکسیژن تولیدشده به این روش بالای ۹۹ درصد است [۸]. مزیت اصلی الکترولیز قلیایی آب نسبت به دیگر فناوری‌های الکترولیز آب، طول عمر بالا، مقاومت به خوردگی و استفاده از مواد فراوان و ارزان در آن است. در الکترولیز آب با توجه به پایین بودن سرعت واکنش تولید اکسیژن و در نتیجه پتانسیل مازاد بالا در آن، بیشترین هدررفت انرژی مربوط به بخش آندی می‌شود. از این رو، جهت استفاده از الکتروکاتالیست، معیارهایی را باید در نظر گرفت که از جمله می‌توان به پایین بودن پتانسیل مازاد ذاتی، بالا بودن سطح فعال (به منظور دسترسی مناسب واکنش‌دهنده‌ها و همچنین حذف سریع محصول‌های تولیدشده)، هدایت الکتریکی بالا، پایداری شیمیایی مناسب و سازگاری با الکترولیت، پایداری الکتروشیمیایی، استحکام مکانیکی بالا و ارزان بودن اشاره کرد.

به طور کلی، از اکسیدهای فلزات نجیب مثل ایریدیوم اکسید، روتنیوم اکسید و غیره، اکسیدهای فلزات واسطه و آلیاژهای فلزات واسطه به عنوان الکتروکاتالیست در واکنش تولید اکسیژن در محیط قلیایی استفاده می‌شود [۹]. این الکتروکاتالیست‌ها، به دلیل کمیاب و گران بودن، قابلیت صنعتی شدن ندارند. مطالعات صورت گرفته در این زمینه به دنبال الکتروکاتالیست‌های غیرنجیب، فراوان و ارزان است. نیکل فلزی فراوان در سطح زمین است که جزء فلزهای واسطه بوده و مقاومت خوردگی و انعطاف‌پذیری مناسبی دارد. مطالعات صورت گرفته در اواخر قرن گذشته نشان داد که نیکل و اکسیدهای آن فعالیت الکتروکاتالیستی مناسبی را در واکنش تولید اکسیژن^۴ دارند [۱۰]. فرانک و همکارانش، در سال ۲۰۱۰، الکتروکاتالیست‌های برپایه نیکل را در فرایند OER مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که پتانسیل مازاد نیکل صاف و نیکل متخلخل در چگالی جریان 10 mA cm^{-2} ، به ترتیب، 389 mV و 380 mV است [۱۱]. آلونسو و همکارانش، در سال ۲۰۱۴، نسبت‌های مختلفی از Ni_xFe_y را بر روی بسترهای فلزی مختلف مورد بررسی قرار دادند. نتایج حاصل از این بررسی نشان داد که پتانسیل مازاد $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{25}$ و $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$ بر روی بستر فوم نیکل در چگالی جریان 300 mA cm^{-2} ، به ترتیب، 406 mV و 401 mV است. همچنین، بررسی‌ها نشان داد که پتانسیل مازاد فوم نیکل در 100 mA cm^{-2} برابر 653 mV است [۱۲]. در این مطالعه، بسترهای مختلف فلزی شامل فوم نیکل، توری نیکل، ورق استیل، ورق مس و ورق برنج در فرایند OER مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به مطالعات صورت گرفته بسترهای به کاررفته در این مقاله از نگاه صنعتی و شرایط واقعی در فرایند تولید اکسیژن مورد بررسی قرار نگرفته است. از این رو، بهترین بستر از لحاظ فعالیت الکتروشیمیایی در فرایند تولید اکسیژن، در سل الکترولیز مورد ارزیابی قرار گرفت.

آماده‌سازی الکتروکاتالیست

ابتدا، الکتروده‌های موردنظر در ابعاد $2/3 \times 2/3 \text{ cm}$ برش داده شد. سپس، این الکترودها، به منظور حذف آثار چربی، به صورت مکانیکی سمباده‌کاری شده و به مدت ۴۸۰ ثانیه در استون^۵ در معرض انرژی فرا صوت قرار داده شد. بعد از آن، با آب دیونیزه به طور کامل شستشو داده شد. بعد از این مراحل، الکترودهای مورد نظر در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد در آون^۶ خشک شد.

-
1. Alkaline electrolysis
 2. Polymer electrolyte membrane electrolysis (PEM)
 3. Solid oxide electrolysis
 4. Oxygen evolution reaction (OER)
 5. Acetone
 6. Oven

اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی

اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی شامل ولتامتری چرخه‌ای^۱ و ولتامتری روبش خطی^۲ با استفاده از یک سیستم سه‌الکترودی با دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات SAMA 500 در دمای اتاق انجام شد. ورق پلاتین به مساحت 1 cm^2 و الکتروود Ag/AgCl، به ترتیب، به‌عنوان الکتروود کمکی و الکتروود مرجع استفاده شد. اندازه‌گیری‌های ولتامتری چرخه‌ای و ولتامتری روبش خطی در محدوده صفر تا ۰/۹ ولت نسبت به Ag/AgCl، به ترتیب، با سرعت روبش 50 mV s^{-1} و 5 mV s^{-1} انجام شد. تمامی آزمایش‌های سه‌الکترودی در محلول ۱ مولار و آزمایش‌های سل الکترولایزر در محلول ۴ مولار KOH انجام شد.

بررسی نتایج

به‌منظور بررسی رفتار الکتروشیمیایی، بسترهای فلزی فوم نیکل، ورق فولاد ضدزنگ، ورق مس، ورق برنج و توری نیکل تحت ۱۰۰ پیمایش ولتامتری چرخه‌ای در محلول ۱ مولار KOH و دمای اتاق قرار گرفت که صدمین روبش بسترها برای مقایسه در شکل ۱ نشان داده شده است.

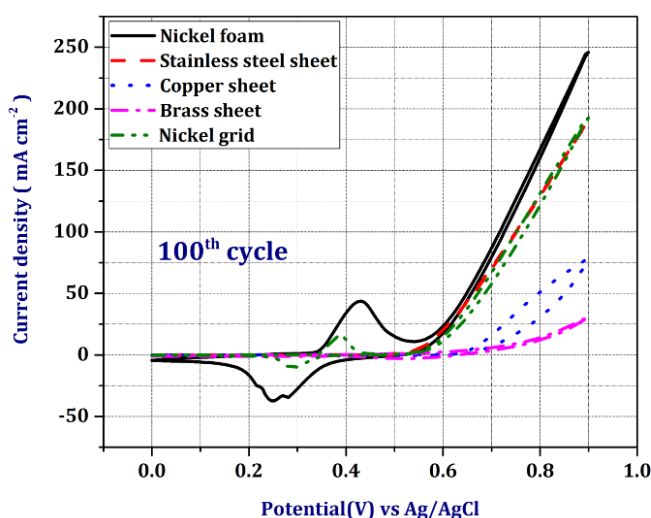


Figure 1- Cyclic voltammetric (CV) curve of samples in 1M KOH at room T, scan rate of 50 mV s^{-1}

شکل ۱- منحنی ولتامتری چرخه‌ای نمونه‌ها در دمای اتاق و محلول ۱ مولار پتاسیم هیدروکسید با سرعت روبش 50 mV s^{-1} بر ثانیه

فوم نیکل، با داشتن تخلخل بالا، سطح مؤثر بالاتری را نسبت به دیگر نمونه‌ها برای انجام واکنش فراهم می‌کند [۱۲]. به‌طور کلی، زمانی که نیکل در محیط قلیایی قرار می‌گیرد، یک لایه نازک از Ni(OH)_2 بر روی آن تشکیل می‌شود [۱۳]. این لایه در فرایند OER می‌تواند به NiOOH ، که یک اکسید فعال در کاتالیز واکنش تولید اکسیژن به‌شمار می‌رود، تبدیل شود [۱۴]. در منحنی ولتامتری چرخه‌ای فوم نیکل، یک پیک آندی در حدود ۰/۴۵ ولت و یک پیک کاتدی در حدود ۰/۲۵ ولت ظاهر شده است که تبدیل اکسایش-کاهش $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ را نشان می‌دهد [۱۵]. داشتن تخلخل بیشتر و وجود لایه اکسیدی NiOOH بر روی فوم نیکل عملکرد الکتروکاتالیستی آن را بهبود بخشیده است. شکل ۲ منحنی ولتامتری روبش خطی فوم نیکل، ورق فولاد ضدزنگ، ورق مس، ورق برنج و توری نیکل را پس از ۱۰۰ پیمایش در محلول ۱ مولار KOH در دمای اتاق نشان می‌دهد. پارامترهای که می‌توانند عملکرد یک الکتروکاتالیست را مشخص کنند شیب تافل^۳ و پتانسیل مازاد^۴

1. Cyclic voltammetry
2. Linear sweep voltammetry
3. Tafel slop
4. Overpotential

در دانسیته جریان‌های مختلف‌اند [۱۶] که این داده‌ها از منحنی ولتامتری روبش خطی استخراج شدند. هراندازه الکتروکاتالیست شیب Tafel و پتانسیل مازاد کمتری داشته باشد، عملکرد آن بهتر است. در چگالی جریان‌های بالا، یعنی چگالی جریان‌هایی که در شرایط واقعی و کاربردی الکتروکاتالیست از سل عبور می‌کنند، کم‌تر بودن پتانسیل مازاد اهمیت بیشتری پیدا می‌کند [۱۷].

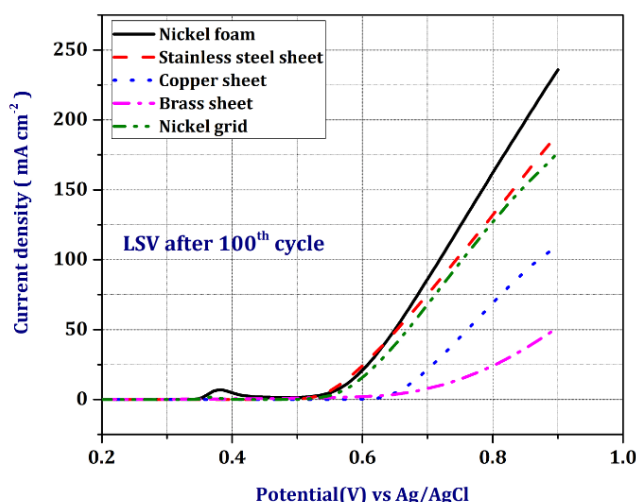


Figure 2- linear sweep voltammetric (LSV) curve of samples in 1M KOH at room T with a scan rate of 5 mV s^{-1}

شکل ۲- نمودار ولتامتری روبش خطی نمونه‌ها در محلول ۱ مولار پتاسیم هیدروکسید و دمای اتاق با سرعت روبش ۵ میلی‌ولت بر ثانیه

پتانسیل مازاد در دانسیته جریان‌های مختلف با استفاده از رابطه (۱) قابل محاسبه است [۱۵]:

$$\eta = E_{vs \text{ ref}} + E_{ref} + 0.0591 \cdot \text{pH} - 1.23 \text{ (V)} \quad (1)$$

در رابطه (۱) پتانسیل مازاد، $E_{vs \text{ ref}}$ پتانسیل در چگالی جریان‌های مختلف نسبت به الکتروود مرجع و E_{ref} پتانسیل الکتروود مرجع است. منحنی Tafel و شیب Tafel، که از داده‌های منحنی ولتامتری روبشی خطی قابل استخراج است، با توجه به رابطه (۲) محاسبه می‌شود [۱۵]:

$$\eta = a + b \log j \quad (2)$$

در رابطه (۲)، a و b به ترتیب، ضریب تجربی، شیب Tafel و چگالی جریان‌اند. منحنی Tafel بسترهای فوم نیکل، ورق فولاد ضدزنگ، ورق مس، ورق برنج و توری نیکل در شکل ۳ نشان داده شده است. شیب خط منحنی Tafel در شکل ۳ نشان‌دهنده شیب Tafel است.

همان‌طور که در شکل ۳ دیده می‌شود، فوم نیکل نسبت به توری نیکل، ورق فولاد ضدزنگ و ورق مس شیب Tafel بالاتری دارد. اما، همان‌طور که در قبل توضیح داده شد، آنچه که از نگاه صنعتی و کاربردی اهمیت دارد پتانسیل مازاد در چگالی جریان‌های بالاست. جدول ۱ شیب Tafel، پتانسیل مازاد آغازین و پتانسیل مازاد در چگالی جریان‌های 10 mA cm^{-2} ، 50 mA cm^{-2} و 150 mA cm^{-2} را به صورت کمی نشان می‌دهد.

نتایج حاصل از منحنی‌های Tafel (جدول ۱) نشان می‌دهد که فوم نیکل پتانسیل مازاد کمتری را در چگالی جریان‌های بالا (150 mA cm^{-2}) دارد. در نتیجه، فوم نیکل می‌تواند به عنوان یک الکتروود کارآمد در فرایند الکترولیز قلیایی آب و تولید گاز اکسیژن عمل کند. بهترین بستر از لحاظ فعالیت الکتروکاتالیستی (فوم نیکل) با دیگر مطالعات انجام‌شده در فرایند تولید اکسیژن مورد مقایسه قرار گرفته و نتایج آن در جدول ۲ نشان داده شده است.

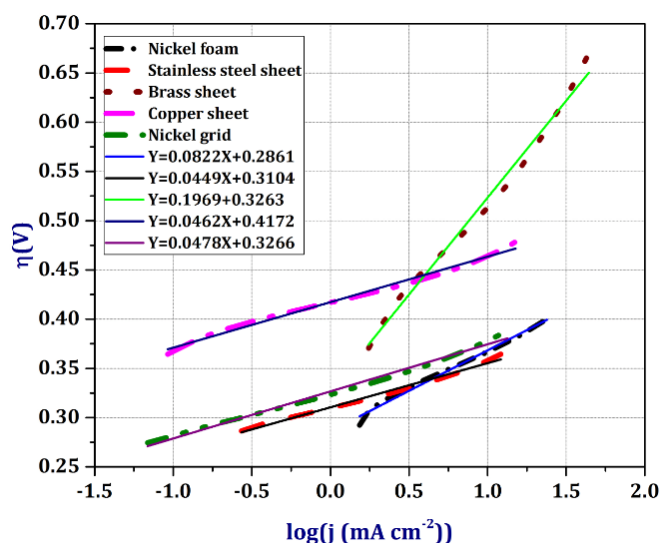


Figure 3- Tafel plots of samples at 1 M KOH
 شکل ۳- نمودار تافل نمونه‌ها در محلول ۱ مولار KOH

جدول ۱- پارامترهای الکتروکاتالیستی نمونه‌ها در فرایند تولید اکسیژن

Table 1- OER electrocatalytic parameters of samples

Sample	$\eta_{onset}(mV)$	$\eta_{10}(mV)$	$\eta_{50}(mV)$	$\eta_{150}(mV)$	$b (mV \text{ dec}^{-1})$
Nickel grid	328.4	376.4	466.4	640.4	49.7
Nickel foam	310.4	364.4	442.4	580.4	82.2
Stainless steel sheet	310.4	358.4	448.4	628.4	44.9
Brass sheet	454.4	514.4	688.4	-	196.9
Copper sheet	418.4	466.4	556.4	-	46.2

جدول ۲- مقایسه پتانسیل مازاد الکتروکاتالیست‌های گزارش شده در فرایند OER با فوم نیکل در چگالی جریان 10 mA cm^{-2} و ۱ مولار KOH

Table 2- Comparison of overpotential at 10 mA cm^{-2} for OER of various kinds of reported electrocatalysts with Ni foam in 1 M KOH

electrocatalyst	Overpotential (mV) at 10 mA cm^{-2}	Ref
NiFe hydrous oxide	250	[18]
Ni(OH) ₂ film deposited	287	[18]
NiCo-LDH	420	[19]
Smooth Ni	389	[11]
Mesoporous Ni coating	380	[11]
NiP on Ni foam	309	[20]
Ni ₃ S ₂ on Ni foam	217	[20]
Ni foam	364.4	This work

همانطور که در جدول ۲ نشان داده شده است، فوم نیکل، به تنهایی و بدون نشانیدن الکتروکاتالیست دیگر بر روی آن، نسبت به برخی نمونه‌های مورد مطالعه در چگالی جریان 10 mAcm^{-2} پتانسیل مازاد پایین تری دارد و این نشان می‌دهد که فوم نیکل می‌تواند، بدون لایه‌نشانی الکتروکاتالیستی دیگر بر روی آن و کاهش مواد، وقت و هزینه اضافی، در فرایند تولید گاز اکسیژن عملکرد مناسبی داشته باشد. به علاوه، نشانیدن الکتروکاتالیست بر روی بستری مانند فوم نیکل و بسترهای دیگر، غیر از صرف هزینه اضافی، پیامدهای دیگری نیز دارد. در طولانی مدت، امکان جدا شدن و تخریب الکتروکاتالیست از روی بستر وجود دارد که منجر به افت عملکرد الکتروکاتالیست به کاررفته و همچنین بازده سل الکتروکاتالیست می‌شود [۲۱].

محاسبه بازده سل الکترولیز

در بخش دوم اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی، عملکرد فوم نیکل، به عنوان الکتروکاتالیست تولید گاز اکسیژن، در شرایط واقعی کارکرد الکتروکاتالیست و در یک سل قلیایی با سطح فعال 5 cm^2 (ساخت شرکت دانش نوین هیدروژن آسیا) ارزیابی شد. این بررسی با استفاده از محلول ۴ مولار پتاسیم هیدروکسید و در دماهای اتاق، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد و جریان ۱ A انجام شد. نتایج حاصل از آزمایش سل الکتروکاتالیست در شکل ۴ نشان داده شده است.

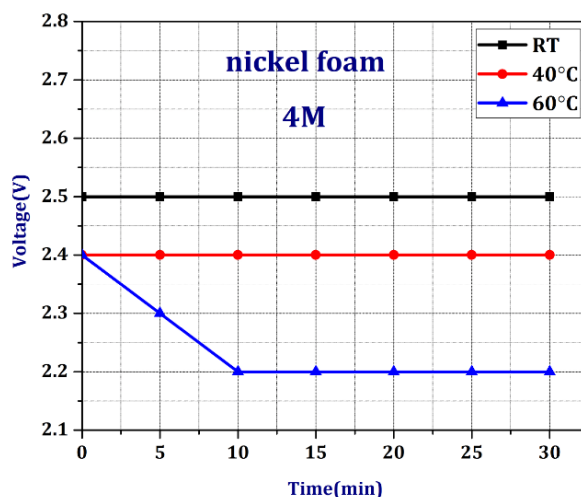


Figure 4- Voltage-time diagram of electrolyzer cell in various temperature at 4 M KOH
شکل ۴- نمودار ولتاژ-زمان سل الکتروکاتالیست در دماهای مختلف در محلول ۴ مولار KOH

شکل ۴ نشان می‌دهد که با افزایش دما ثابت سرعت واکنش، با توجه به رابطه آرنیوس، کاهش می‌یابد [۲۲]. با کاهش ثابت سرعت واکنش، ولتاژ کمتری برای انجام واکنش تولید اکسیژن مورد نیاز است. در نتیجه، عملکرد سل الکتروکاتالیست با افزایش دما بهبود می‌یابد [۲۳]. همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود، ولتاژ سل در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و در جریان ۱ آمپر به ۲/۲ ولت رسیده است. جدول ۳ مقایسه نتایج به دست آمده در این مطالعه را با کارهای صورت گرفته در فرایند الکترولیز آب نشان می‌دهد.

همان‌طور که در جدول ۳ نشان داده شده است، فوم نیکل، زمانی که به عنوان آند در سل الکتروکاتالیست به کار می‌رود، در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و غلظت ۴ مولار KOH در چگالی جریان 10 mA cm^{-2} ، ۲/۲ ولت برق مصرف می‌کند. این در حالی است که صفحه نیکل، در غلظتی بالاتر از ۴ مولار KOH و دمایی بالاتر در همان چگالی جریان، ۲/۲ ولت برق مصرف می‌کند. این نشان می‌دهد که فوم نیکل نسبت به صفحه نیکل در فرایند تولید گاز اکسیژن عملکرد بهتری دارد. به علاوه، فوم نیکل

نسبت به سایر الکتروکاتالیست‌های به‌کاررفته به‌عنوان آند، که عملاً از الکتروکاتالیست استفاده کرده‌اند و یا دما و غلظت بالاتری را به‌عنوان شرایط عملیاتی انتخاب کرده‌اند، عملکرد قابل قبولی را از خود نشان داده است.

جدول ۳- مروری بر مشخصات الکترولاایزهای گزارش شده در مطالعات صورت‌گرفته
Table 3- An overview of the reported AAEM electrolyzer properties in the literature

Cathode	Anode	Electrolyte	Temp. (°C)	Cell Voltage (mV)	Current density (mA cm ⁻²)	Ref
Pd-Ag alloy	Ni foil	1 M KOH	80	2.6	100	[24]
Pt 0.3 mg/carbon	NiCo ₂ O ₄ on Ni foam	1 M KOH	70	1.75	200	[25]
Ni mesh	Ni mesh	30% Wt KOH	80	2.4	400	[26]
Ni/CP	Ni/CP	1 M KOH	70	1.9	150	[27]
Ni plate	Ni plate	30% Wt KOH	80	2.2	200	[25]
Ni foam	Ni foam	20% Wt KOH	70	2	200	[28]
Commercial electrode	Ni foam	4 M KOH	60	2.2	200	This work

رابطه (۳) بازده سل الکترولاایزر و رابطه (۴) وابستگی U_{HHV} به دما را نشان می‌دهد [۲۹]:

$$\mathcal{E} = \frac{U_{HHV}}{U_{Cell}} \quad (3)$$

$$U_{HHV} = 1.4756 + 2.252 \cdot 10^{-4} \cdot T + 1.52 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \quad (4)$$

در رابطه (۳)، \mathcal{E} بازده سل الکترولاایزر و U_{cell} ولتاژ مشاهده‌شده است. همچنین، در رابطه (۴)، T دما برحسب درجه سانتی‌گراد است. با توجه به روابط (۳) و (۴)، پارامترهای مربوطه استخراج شده و در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۴- پارامترهای مربوط به بازده سل الکترولاایزر
Table 4- the electrolyzer cell efficiency parameters

Anode	Cathode	KOH	Temperature (°C)	U_{HHV} (V)	U_{cell} (V)	\mathcal{E} (%)
Nickel foam	Commercial electrode	4 M	25	1.481	2.5	59.24
Nickel foam	Commercial electrode	4 M	40	1.484	2.4	61.83
Nickel foam	Commercial electrode	4 M	60	1.489	2.2	67.70

نتایج حاصل از محاسبه بازده سل الکترولاایزر (جدول ۴) نشان داد که افزایش دما باعث افزایش ثابت سرعت واکنش و همچنین افزایش تحرک یونی می‌شود. در نتیجه، بازده سل الکترولاایزر افزایش می‌یابد. همان‌طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود، بازده سل الکترولاایزر، با افزایش دما، از ۵۹/۲۴ به ۶۷/۷۰ درصد رسیده است. این نشان می‌دهد که فوم نیکل عملکرد نسبتاً خوبی را در شرایط کارکرد واقعی دارد و افزایش دما می‌تواند این عملکرد را بهبود بخشد. شکل ۵ نمودار دما-ولتاژ-بازده سل الکترولاایزر را در محلول ۴ مولار KOH نشان می‌دهد.

1. Voltage of higher heating value

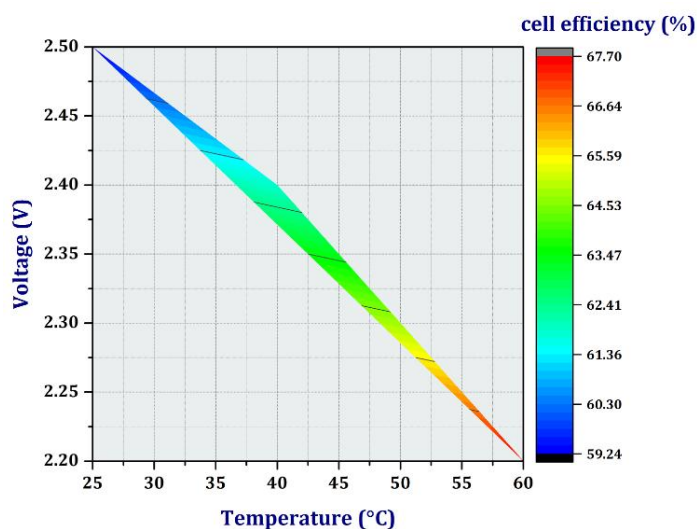


Figure 5- Voltage-time- cell efficiency diagram of electrolyzer cell in 4 M KOH
 شکل ۵- نمودار ولتاژ- زمان- بازده سل الکترولایزر در محلول ۴ مولار KOH

همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، با افزایش دما، ولتاژ سل الکترولایزر کاهش یافته و به‌طبع بازده سل الکترولایزر افزایش یافته است. همچنین، از این نمودار می‌توان دریافت که سل الکترولایزر در دماها و ولتاژهای مختلف چه میزان از بازده را می‌تواند داشته باشد. جدول ۵ مقایسه نتایج به‌دست‌آمده از بازده سل الکترولایزر را با کارهای انجام‌شده نشان می‌دهد.

جدول ۵- مقایسه نتایج به‌دست‌آمده از بازده الکترولایزر با کارهای انجام‌شده
 Table 5- Comparison of the results electrolyzer efficiency with performed work

Cell	Anode	Cathode	KOH	Temp (°C)	U_{HHV}	U_{cell}	$\epsilon(\%)$	Ref
1	Ni foil	Pd-Ag alloy	1 M	80	1.493	2.6	57.4	[20]
2	NiCo ₂ O ₄ on Ni foam	Pt 0.3 mg/C	1 M	70	1.491	1.75	85.2	[21]
3	Ni mesh	Ni mesh	30% Wt	80	1.493	2.4	62.2	[22]
4	Ni/CP	Ni/CP	1 M	70	1.491	1.9	78.4	[23]
5	Ni plate	Ni plate	30% Wt	80	1.493	2.2	67.8	[21]
6	Ni foam	Ni foam	20% wt	70	1.491	2	74.5	[24]
7	Ni foam	Commercial electrode	4 M	60	1.489	2.2	67.7	This work

همان‌طور که در جدول ۵ نشان داده شده است، با توجه به در نظر گرفتن یک تعادل نسبی بین دما و غلظت به‌کاررفته به‌عنوان شرایط عملیاتی سل الکترولایزر، فوم نیکل، به‌عنوان آند، در واکنش تولید گاز اکسیژن عملکرد قابل قبولی را از خود نشان داده است و بازده سل الکترولایزر نسبت به سایر مطالعات گزارش‌شده درصد قابل قبولی دارد. شکل ۶ نمودار مقایسه‌ای بازده سل الکترولایزر را با مطالعات انجام‌شده در فرایند الکترولیز آب نشان می‌دهد.

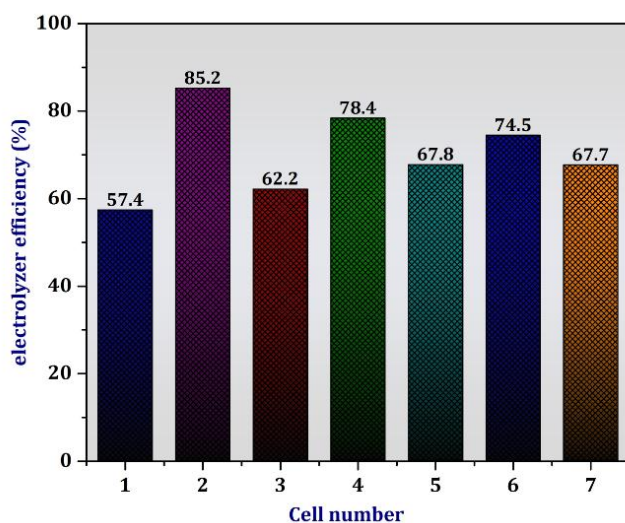


Fig6. Comparison of the electrolyzer efficiency with the other studies in the water electrolysis process
 شکل ۶- نمودار مقایسه‌ای بازده سل الکترولیزر را با مطالعات انجام‌شده در فرایند الکترولیز آب

نتیجه‌گیری

بررسی رفتار الکتروشیمیایی بستریهای فلزی شامل فوم نیکل، ورق فولاد ضدزنگ، ورق مس، ورق برنج و توری نیکل پس از ۱۰۰ پیمایش در محلول ۱ مولار KOH نشان داد که فوم نیکل با داشتن پتانسیل آغازین $310/4$ mV و پتانسیل مازاد $442/4$ mV و $580/4$ mV در چگالی جریان‌های 50 mA cm⁻² و 150 mA cm⁻² بهترین عملکرد را نسبت به سایر بستریهای فلزی در واکنش تولید اکسیژن دارد. در بخش دوم اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی، فوم نیکل به‌عنوان الکتروکاتالیست در سل الکترولیزر با مساحت 5 cm² در محلول ۴ مولار KOH مورد ارزیابی قرار گرفت و در دماهای اتاق 40 و 60 درجه سانتی‌گراد، ولتاژ سل الکترولیزر در جریان ۱ A، به ترتیب، به $2/5$ ، $2/4$ و $2/2$ ولت رسید. استفاده از فوم نیکل بدون لایه‌نشانی الکتروکاتالیست بر روی آن، تشکیل لایه اکسیدی بر روی آن و به‌دنبال آن ثابت‌ماندن ولتاژ سل الکترولیزر در دماهای موردنظر با گذشت زمان نشان داد که فوم نیکل در سل الکترولیزر پایداری و ثبات بالایی به‌عنوان بستر الکتروکاتالیست در تولید گاز اکسیژن دارد که این امر به دلیل مساحت فعال زیاد فوم نیکل در مقایسه با سایر بستریهای استفاده‌شده است. همچنین، نتایج حاصل از محاسبه بازده سل الکترولیزر نشان داد که فوم نیکل به‌عنوان آند سل الکترولیزر عملکرد مناسبی را در شرایط واقعی دارد و بازده سل الکترولیزر، با افزایش دما، از $59/24$ به $67/70$ درصد رسیده است.

منابع

1. M. M. Rashid, M. K. Al Mesfer, H. Naseem, and M. Danish, "Hydrogen production by water electrolysis: a review of alkaline water electrolysis, PEM water electrolysis and high temperature water electrolysis," *Int J Eng Adv Technol*, 4, No. 3, 2015, pp. 80-93,
2. B. Mvola and P. Kah, "Effects of shielding gas control: welded joint properties in GMAW process optimization," *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 88, No. 9-12, 2017, pp. 2369-2387.
3. P. Jin, Z. Jiang, C. Bao, S. Hao, and X. Zhang, "The energy consumption and carbon emission of the integrated steel mill with oxygen blast furnace," *Resources, Conservation and Recycling*, 117, 2015, pp. 58-65.
4. S. de Jong and et al., "Life-cycle analysis of greenhouse gas emissions from renewable jet fuel production," *Biotechnology for Biofuels*, 10, No. 1, 2017, pp. 64-82.
5. D. Harvey, N. W. Pollock, N. Gant, J. Hart, P. Mesley, and S. J. Mitchell, "The duration of two carbon dioxide absorbents in a closed-circuit rebreather diving system," *Diving and Hyperbaric Medicine*, 46, No. 2, 2016, pp. 92-97.
6. F. S. Mechentel, A. Coates, and B. J. Cantwell, "Small-scale gaseous oxygen hybrid rocket testing for regression rate and combustion efficiency studies," *53rd AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*, 2017, pp. 4643-4658.
7. T. Smolinka, *Fuels-Hydrogen Production/ Water Electrolysis*, Amsterdam, Elsevier, 2009.

8. K. G. dos Santos and et al., "Hydrogen production in the electrolysis of water in Brazil, a review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 68 , 2017 pp. 563-571.
9. F. M. Sapountzi, J. M. Gracia, H. O. Fredriksson, and J. H. Niemantsverdriet, "Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas," *Progress in Energy and Combustion Science*, 58, 2017, pp. 1-35.
10. M. Gong, D. Y. Wang, C. C. Chen, B. J. Hwang, and H. Dai, "A mini review on nickel-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution reaction," *Nano Research*, 9, No. 1, 2016, pp. 28-46.
11. X. Li, F. C. Walsh, and D. Pletcher, "Nickel based electrocatalysts for oxygen evolution in high current density, alkaline water electrolyzers," *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, No. 3, 2011, pp. 1162-1167.
12. F. Perez-Alonso, C. Adan, S. Rojas, M. Pena, and J. Fierro, "Ni/Fe electrodes prepared by electrodeposition method over different substrates for oxygen evolution reaction in alkaline medium," *international journal of Hydrogen Energy*, 39, No. 10, 2014, pp. 5204-5212.
13. T. T. Hoang and A. A. Gewirth, "High activity oxygen evolution reaction catalysts from additive-controlled electrodeposited Ni and NiFe films," *Acs Catalysis*, 6, No. 2, 2016, pp. 1159-1164.
14. J. C. Conesa, "Electronic structure of the (undoped and Fe-doped) NiOOH O₂ evolution electrocatalyst," *The Journal of Physical Chemistry C*, 120, No. 34, 2016, pp. 18999-19010.
15. M. Zhiani and S. Kamali, "Preparation and evaluation of nickel nanoparticles supported on the polyvinylpyrrolidone-graphene composite as a durable electrocatalyst for HER in alkaline media," *Electrocatalysis*, 7, No. 6, 2016, pp. 466-476.
16. E. Fabbri, A. Habereeder, K. Waltar, R. Kötz, and T. J. Schmidt, "Developments and perspectives of oxide-based catalysts for the oxygen evolution reaction," *Catalysis Science & Technology*, 4 ,No. 11, 2014, pp. 3800-3821.
17. M. Zhiani, F. Jalili, and S. Kamali, "In situ cathode polarization measurement in alkaline anion exchange membrane water electrolyzer equipped with a PdNiFeCo/C-Ceria hydrogen evolution electrocatalyst," *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, No. 43, 2017, pp. 26563-26574.
18. M. Gong and H. Dai, "A mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts," *Nano Research*, 8, No. 1, 2015, pp. 23-39.
19. J. Jiang , A. Zhang, L. Li, and L. Ai, "Nickel-cobalt layered double hydroxide nanosheets as high-performance electrocatalyst for oxygen evolution reaction," *Journal of Power Sources*, 278, 2015, pp. 445-451.
20. M. I. Jamesh, "Recent progress on earth abundant hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction bifunctional electrocatalyst for overall water splitting in alkaline media," *Journal of Power Sources*, 333, 2016, pp. 213-236.
21. M. Janjua and R. Le Roy, "Electrocatalyst performance in industrial water electrolyzers," *International Journal of Hydrogen Energy*, 10, No. 1, 1985, pp. 11-19.
22. R. F. Grote and J. T. Hynes, "The stable states picture of chemical reactions. II. Rate constants for condensed and gas phase reaction models," *Journal of Chemical Physics*, 73, No. 6, 1980, pp. 2715-2732.
23. K. A. Connors, *Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates In Solution*, John Wiley & Sons, New York, VCH, 1990.
24. A. Pozio, M. De Francesco, Z. Jovanovic, and S. Tosti, "Pd-Ag hydrogen diffusion cathode for alkaline water electrolyzers," *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, No. 9, 2011, pp. 5211-5217.
25. J. Hnát, M. Paidar, J. Schauer, and K. Bouzek, "Polymer anion-selective membrane for electrolytic water splitting: The impact of a liquid electrolyte composition on the process parameters and long-term stability," *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, No. 10, 2014, pp. 4779-4787.
26. J. Otero and et al., "Sulphonated polyether ether ketone diaphragms used in commercial scale alkaline water electrolysis," *Journal of Power Sources*, 247, 2014, pp. 967-974.
27. S. H. Ahn and et al., "Development of a membrane electrode assembly for alkaline water electrolysis by direct electrodeposition of nickel on carbon papers," *Applied Catalysis B: Environmental*, 154, 2014, pp. 197-205.
28. D. Aili and et al., "Heterogeneous anion conducting membranes based on linear and crosslinked KOH doped polybenzimidazole for alkaline water electrolysis," *Journal of Membrane Science*, 447 , 2013 pp. 424-432.
29. J. Koponen, *Review of Water Electrolysis Technologies and Design of Renewable Hydrogen Production Systems*, Master's Thesis, Lappeenranta University of Technology, 2015.

English Abstract

Performance evaluation of non-noble and Inexpensive metal substrates for oxygen production in alkaline electrolysis

Mohammad zhiani^{1*}, Afshin mohammadi¹ and fariba jalili¹

1- Department of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran, m_zhiani@cc.iut.ac.ir

2- Department of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran, Afshin.mohammadi@ch.iut.ac.ir

3- Department of chemistry, Isfahan University of Technology, 8415683111, Isfahan, Iran, jalili@ch.iut.ac.ir

*Corresponding author

(Received: 2018.04.21, Received in revised form: 2018.05.20, Accepted: 2018.05.29)

Water electrolysis is the major method for production of high purity oxygen gas. In this process, water decomposes into its elemental constituents, oxygen and hydrogen gases. In this study, various inexpensive substrates such as nickel foam, stainless steel sheet, nickel grid, brass sheet and copper sheet are used as an oxygen electrode. The electrochemical techniques such as cyclic voltammetry and linear sweep voltammetry were used to evaluate the performance of electrodes. The obtained results of this study showed that nickel foam has a lower overpotential in the current density of 50 and especially 150 mA cm⁻² than other samples. The overpotential of nickel foam at a current density of 50 and 150 mA cm⁻² were 442 and 580 mV, respectively, which are lower than two nickel mesh, 60 mV, and stainless steel sheet, 48 mV. In addition, nickel foam had a good performance in real condition and its cell efficiency at 25, 40 and 60 ° C showed 59.24, 61.83 and 67.70 percent, respectively.

Keywords: Water electrolysis, Oxygen gas, Nickel foam, Metal substrates