

رسوب‌دهی الکترولس پوشش‌های Ni-Co-P به عنوان الکترودهای فعال برای واکنش

تصاد هیدروژن

چکیده:

در این پژوهش، پوشش‌های آلیاژی Ni-Co-P با استفاده از روش الکترولس بر روی زیرلایه مس در دو حمام قلیایی ($\text{pH}=8.5$) و اسیدی ($\text{pH}=4.5$)، با تنوع غلظت کلرید کبالت (۲ تا ۱۰ گرم بر لیتر) تهیه شدند. ارزیابی رفتار الکتروکاتالیستی این پوشش‌ها برای واکنش تصاعد هیدروژن انجام پذیرفت. نتایج آنالیز ترکیب شیمیایی نشان داد که حمام قلیایی بازده جذب بالاتری برای کبالت دارد و غلظت کبالت در پوشش CH10 (تهیه شده در حمام قلیایی با ۱۰ گرم بر لیتر کلرید کبالت) به حداکثر مقدار خود رسید، در حالی که میزان فسفر در پوشش‌ها مستقل از غلظت کبالت باقی ماند. در آزمون LSV در محلول ۱ مولار پتاسیم هیدروکسید، پوشش CH10 کمترین پتانسیل اضافی برابر با 132 mV vs. RHE در چگالی جریان 10 mA.cm^{-2} را نشان داد. به منظور بهبود عملکرد، با انجام عملیات حرارتی، ساختاری کامپوزیتی حاوی فسفیدهای فلزات انتقالی (CH10-HT) ایجاد شد. نمونه CH10-HT با پتانسیل اضافی 155 mV vs. RHE در چگالی جریان 100 mA.cm^{-2} بهترین عملکرد را در میان تمامی نمونه‌ها از خود نشان داد. آزمون‌های پایداری شامل ولتامتری چرخه‌ای (۱۰۰۰ سیکل)، کروپتانسیومتری پله‌ای و آزمون کروآمپرومتری ۱۰۰ ساعته، پایداری الکتروشیمیایی این کاتالیست را تأیید کردند، به طوری که بیش از ۹۶/۵٪ از فعالیت اولیه حفظ شد. در مجموع، نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که کنترل شرایط حمام رسوب‌دهی و عملیات حرارتی نقش کلیدی در بهبود عملکرد الکتروکاتالیستی پوشش Ni-Co-P ایفا می‌کند.

کلیدواژه‌ها: الکترولس، پوشش Ni-Co-P، واکنش تصاعد هیدروژن، الکتروکاتالیست.

Electroless Deposition of Ni-Co-P Coatings as Active Electrodes for the Hydrogen Evolution Reaction

Masoud Asgari¹, Gasem Barati Darband^{2,*}

¹ Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, University of Kashan P.O. Box. 87317- 53153, Ghotb Ravandi Blvd., Kashan, Iran.

^{2*} Materials and Metallurgical Engineering Department, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, 91775-1111, Iran

*Corresponding author: E-mail: baratidarband@um.ac.ir

Abstract:

In this study, Ni-Co-P alloy coatings were fabricated via the electroless deposition method on a copper substrate using both alkaline (pH = 8.5) and acidic (pH = 4.5) baths with varying cobalt chloride concentrations (2–10 g L⁻¹). The electrocatalytic performance of these coatings toward the hydrogen evolution reaction (HER) was evaluated. Chemical composition analysis revealed that the alkaline bath exhibited a higher cobalt incorporation efficiency, and the cobalt content in the CH10 coating (prepared in the alkaline bath containing 10 g L⁻¹ cobalt chloride) reached its maximum value, while the phosphorus content remained independent of cobalt concentration. In 1.0 M potassium hydroxide solution, the CH10 coating showed the lowest overpotential of 132 mV vs. RHE at a current density of 10 mA.cm⁻². To further enhance performance, a heat-treatment process was applied, resulting in the formation of a composite structure containing transition metal phosphides (CH10-HT). The CH10-HT sample exhibited the best electrocatalytic performance, with an overpotential of 155 mV vs. RHE at a current density of 100 mA.cm⁻². Stability tests, including cyclic voltammetry (1000 cycles), stepwise chronopotentiometry, and 100-hour chronoamperometry, confirmed the excellent electrochemical stability of the catalyst, with more than 96.5% of the initial activity retained. Overall, the results demonstrate that controlling the deposition bath conditions and applying post-heat treatment play crucial roles in enhancing the electrocatalytic performance of Ni-Co-P coatings.

Keywords: Electroless, Ni-Co-P coating, Hydrogen Evolution Reaction, Electrocatalyst.

۱. مقدمه

کاهش ذخایر سوخت‌های فسیلی، همراه با مسائل زیست‌محیطی مرتبط با مصرف آن‌ها مانند انتشار گازهای گلخانه‌ای و گرمایش جهانی، تقاضا برای جایگزین‌های انرژی پاک، ایمن و پایدار را افزایش داده است. با وجود پتانسیل انرژی‌های خورشیدی و بادی به عنوان جایگزین سوخت‌های فسیلی، کارایی آن‌ها عمدتاً به شرایط جغرافیایی و تغییرپذیری آب و هوا محدود می‌شود که کاربرد عملی آن‌ها را تضعیف می‌کند [۱]. در مقابل، هیدروژن به دلیل ماهیت سازگار با محیط زیست، بازده بالا و ترکیب بدون کربن، به عنوان یک حامل انرژی تجدیدپذیر امیدوارکننده مطرح شده است و آن را به عنوان جایگزینی مناسب برای سوخت‌های فسیلی رایج قرار می‌دهد [۲]. مزایای قابل توجه آن شامل چگالی انرژی بالا، سبکی، قابلیت بازیافت، منابع تولید فراوان و سهولت ذخیره سازی است، به طوری که تنها محصول جانبی احتراق آن آب است. با این حال، فناوری‌های تولید و ذخیره‌سازی هیدروژن در مقیاس بزرگ همچنان چالش‌های عمده‌ای در دستیابی به استفاده گسترده از آن محسوب می‌شوند [۳].

یکی از روش‌های تولید هیدروژن استفاده از منابع تجدیدپذیر مانند انرژی خورشیدی، بادی و آب است. با اعمال پتانسیل الکتریکی، آب می‌تواند به هیدروژن و اکسیژن به عنوان یک منبع فراوان و تجدیدپذیر تجزیه شود. تجزیه الکتروشیمیایی آب به عنوان یک روش کارآمد و دوستدار محیط زیست برای تبدیل انرژی الکتریکی به هیدروژن با خلوص بالا برجسته است [۴]. این فرآیند بر اساس دو نیم‌واکنش استوار است: واکنش آزادسازی اکسیژن (OER) در آند و واکنش آزادسازی هیدروژن (HER) در کاتد، که با هم تبدیل آب به اکسیژن و هیدروژن را تسهیل می‌کنند [۵]. با این حال، یک مانع قابل توجه وجود دارد، زیرا هر دوی این واکنش‌ها، سینتیک کندی از خود نشان می‌دهند. این امر مستلزم پتانسیل اضافی قابل توجهی است و در نتیجه، امکان سنجی تجزیه الکتروشیمیایی آب را برای کاربردهای صنعتی در مقیاس بزرگ محدود می‌کند [۶]. در نتیجه، ادغام الکتروکاتالیست‌ها برای افزایش بازده کلی فرآیند تجزیه آب ضروری است.

اگرچه فلزات نجیب مانند پلاتین و پالادیوم کاندیداهای عالی برای الکتروکاتالیز HER هستند و اکسیدهایی مانند اکسید ایریدیوم و اکسید رودیوم برای OER بسیار مؤثرند، اما کمیابی ذاتی، هزینه بالا و پایداری ناکافی طولانی‌مدت آن‌ها، معایب قابل توجهی را به همراه دارد [۷]. بنابراین، نیاز مبرمی به توسعه الکتروکاتالیست‌هایی وجود دارد که نه تنها فراوان و مقرون به صرفه باشند، بلکه پایداری طولانی مدت و بازده بالایی نیز از خود نشان دهند. استراتژی‌هایی مانند گنجاندن هترو اتم‌ها، دستکاری مکان‌های نقص، کنترل ابعاد نانوذرات، ساخت مواد هتروساختار و توسعه سیستم‌های دو فلزی می‌توانند همگی به بهبود عملکرد الکتروکاتالیستی کمک کنند [۸].

فلزات واسطه، از جمله آهن، کبالت و نیکل، به عنوان جایگزین‌های بسیار امیدوارکننده و مقرون به صرفه برای پلاتین در HER ظهور کرده‌اند. این فلزات مزایای متعددی از جمله هزینه کمتر، در دسترس بودن گسترده، هدایت الکتریکی عالی، چندین حالت اکسیداسیون قابل دسترس، ساختار الکترونیکی قابل اصلاح و خواص فیزیکی مطلوب را ارائه می‌دهند [۹]. فعالیت الکتروکاتالیستی ترکیبات فلزات واسطه، از جمله اکسیدها، هیدروکسیدها و سولفیدهای آن‌ها، ناشی از حضور اوربیتال‌های 3d خالی است که قابلیت‌های احیای بالایی را ایجاد می‌کند. هنگامی که این فلزات واسطه با هترو اتم‌ها ترکیب می‌شوند، پیوندهای قوی $M-X$ تشکیل می‌شود. علاوه بر این، اثرات هم‌افزا در فصل مشترک بین این اجزا، کاهش قابل توجهی در انرژی جذب-جذب سطحی را تسهیل می‌کند و در نتیجه، تولید کارآمد هیدروژن با خلوص بالا را ترویج می‌دهد [۱۰]. فسفیدهای فلزات واسطه (TMPS)، از جمله ترکیباتی مانند نیکل فسفید، آهن فسفید و کبالت فسفید، سایت‌های فلزی سطح به عنوان مراکز پذیرنده هیدرید به طور مؤثری عمل می‌کنند. TMPS همچنین به دلیل خواص ذاتی خود مانند الکترون‌گاتیویته پایین، عدم تمرکز الکترون، خواص فلزی، هدایت الکتریکی قوی، فعالیت کاتالیستی بالا و پایداری طولانی‌مدت اثبات شده در محیط‌های به شدت قلیایی و اسیدی، برای HER بسیار مناسب هستند [۱۱]. نیکل در میان فلزات واسطه به عنوان یک عنصر اولیه به ویژه جذاب برای الکتروکاتالیست‌های HER برجسته است. این ترجیح ناشی از فعالیت کاتالیستی ذاتی بالا، انرژی جذب هیدروژن بهینه بر روی سطح آن و مقاومت عالی در برابر خوردگی است که پایداری در شرایط الکترولیت خنثی، قلیایی و اسیدی را تضمین می‌کند. با این حال، برای بهبود خواص کاتالیست‌های نیکل، برخی اصلاحات ضروری است [۱۲].

رسوب‌دهی الکتروکاتالیز یک مسیر ساده، مقرون به صرفه و کم مصرف برای ایجاد پوشش‌های نانوساختار فلزی و آلیاژی ارائه می‌دهد. این فرآیند احیای شیمیایی اتوکاتالیتیکی در حمام‌های اسیدی، خنثی یا قلیایی عمل می‌کند و آن را دو ستدار محیط زیست و بسیار کارآمد می‌سازد. رسوب‌دهی الکتروکاتالیز هم بر روی بسترهای فلزی و هم غیرفلزی، ناشی از واکنش کاهش خودبه‌خودی آغاز شده توسط اختلاف پتانسیل بین یون‌های فلزی در محلول و ماده بستر، انجام می‌شود که منجر به تشکیل پوشش می‌گردد [۱۳-۱۵]. یک چالش کلیدی در رسوب‌دهی الکتروکاتالیز ناشی از ماهیت خودبه‌خودی و ترمودینامیکی آن است که کنترل دقیق هم سینتیک واکنش و هم ابعاد نانوذرات حاصل را پیچیده می‌کند. رسوب‌دهی الکتروکاتالیز، الکترون‌های مورد نیاز برای احیای یون‌های فلزی را از اکسیداسیون بستر فراهم می‌کند. رسوب‌دهی موفق بر روی بسترهای نارسا و سطوح خنثی، نیازمند فعال‌سازی و حساس‌سازی است [۱۶]. این مراحل، سایت‌های هسته‌زایی ضروری برای شروع رسوب‌دهی اتوکاتالیتیکی را ایجاد می‌کنند. رسوب‌دهی الکتروکاتالیز معمولاً در محدوده دمایی ۵۰-۸۰ درجه سانتی‌گراد و بسته به ضخامت پوشش مورد نظر، در مدت زمان چند دقیقه تا چند ساعت انجام می‌شود. یکی از ویژگی‌های این روش، توانایی پوشش‌دهی بسترهایی با هندسه‌های پیچیده است [۱۷، ۱۸]. علاوه بر این، رسوب‌دهی الکتروکاتالیز به دلیل مقیاس‌پذیری آن، به طور گسترده برای پوشش‌دهی سطح در صنایع مختلف استفاده می‌شود. تنظیم شرایط رسوب‌دهی و غلظت نمک‌های فلزی، امکان تنظیم دقیق ترکیب پوشش‌های رسوب‌داده شده الکتروکاتالیز را فراهم می‌کند. این روش اکنون برای توانایی آن در تولید الکتروکاتالیست‌های پایدار و کارآمد برای HER در تجزیه آب الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار می‌گیرد [۱۹، ۲۰]. کاتالیست‌های تولید شده با این روش نیازی به چسب یا مواد اضافی ندارند، که منجر به کاهش مقاومت انتقال الکترون، افزایش تحرک الکترون و بهبود بازده کاتالیستی می‌شود. پوشش‌های مبتنی بر نیکل که با رسوب‌دهی الکتروکاتالیز به دست می‌آیند، مورفولوژی دانه‌دار یا شبیه گل‌کلم دارند که منجر به سطح بزرگتر و فعالیت کاتالیستی HER بهبود یافته می‌شود. افزودن فسفر، کبالت، آهن و عناصر نادر خاکی منجر به اندازه ذرات یا دانه‌های کوچکتر می‌شود و افزودن کبالت، تنگستن یا مولیبدن منجر به دانه‌های درشت‌تر می‌شود [۲۱، ۲۲]. اندازه ذرات کوچکتر منجر به فواصل انتقال پروتون کوتاه‌تر و سینتیک سریع‌تر HER می‌شود. از طریق رسوب‌دهی الکتروکاتالیز بهینه شده، پوشش‌های مبتنی بر نیکل ساخته می‌شوند تا توانایی الکتروکاتالیستی HER قابل توجهی را در سطوح مختلف pH نشان دهند. فعالیت بهبود یافته مستقیماً با مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی (ECSA) بالا، که توسط ساختار آمورف ذاتی پوشش، ویژگی‌های سطح ناهموار و متخلخل آن و وجود نقص‌های شبکه‌ای تسهیل می‌شود، مرتبط است [۲۳، ۲۴].

فرآیند رسوب‌دهی بدون جریان، امکان بهینه‌سازی شیمی حمام را برای بهبود بیشتر انتقال بار الکتریکی و فعالیت HER فراهم می‌کند. آلیاژ فلزی با تنظیم ساختار الکترونیکی و انرژی‌های جذب واسطه، که برای تقویت عملکرد الکتروکاتالیستی کلیدی است، نقش مهمی ایفا می‌کند. اثر شیمیایی هم‌افزا که از ترکیب گونه‌ها با مشخصات الکترونیکی متفاوت حاصل می‌شود، منجر به اشتراک الکترون در اوربیتال‌های d آن‌ها و تغییر در استحکام پیوند می‌شود. این امر منجر به افزایش پایداری بین فلزی و بهبود سرعت HER می‌شود [۲]. علاوه بر این، آلیاژسازی مانع انرژی ترمودینامیکی انتقال الکترون را کاهش داده و سینتیک HER را بهبود می‌بخشد. یک مثال عملی، بار منفی جزئی بر روی فسفر است که به جذب و اتصال پروتون‌های دارای بار مثبت کمک می‌کند و در نتیجه HER را تسهیل می‌کند. از طرف دیگر، مقادیر بیش از حد فسفر می‌تواند با کاهش پیوند پستی‌فلز-P، از عدم تمرکز بار جلوگیری کرده و منجر به کمبود بار شود که در نهایت فعالیت HER الکتروکاتالیست را کاهش می‌دهد.

تا به امروز، مقالات زیادی با تمرکز بر خواص الکتروکاتالیستی آلیاژهای مبتنی بر نیکل تولید شده با روش بدون جریان منتشر شده است. در میان آن‌ها، مقالات بسیار کمی به تولید الکتروکاتالیست‌های Ni-Co-P با روش رسوب‌دهی الکتروکاتالیز پرداخته‌اند. با این حال، تا جایی که ما اطلاع داریم، هیچ مقاله‌ای وجود ندارد که تولید این پوشش را در حمام‌های اسیدی و قلیایی با غلظت‌های مختلف منبع مولیبدن به طور جامع و سیستماتیک بررسی کرده و سپس رفتار الکتروشیمیایی آن‌ها را مقایسه کند.

اگرچه مطالعات متعددی بر روی پوشش‌های مبتنی بر نیکل تهیه‌شده به روش رسوب‌دهی الکتروکاتالیز انجام شده است، اما گزارش‌های محدودی به بررسی هم‌زمان اثر نوع حمام رسوب‌دهی و غلظت منبع کبالت بر ریز ساختار و عملکرد الکتروکاتالیستی پوشش‌های Ni-Co-P پرداخته‌اند.

بنابراین، نوآوری این پژوهش در ارائه یک مطالعه مقایسه‌ای و نظام‌مند از رسوب‌دهی این پوشش‌ها در حمام‌های اسیدی و قلیایی با ترکیب‌های مختلف، و ارزیابی ارتباط بین شرایط تهیه، ساختار ایجادشده و فعالیت HER آن‌ها است. بر این اساس، در این مطالعه، پوشش‌های Ni-Co-P بر روی بستری‌های (زیرلایه‌های) مسی از طریق فرایند آبرکاری الکترولس و با استفاده از حمام‌های اسیدی و قلیایی حاوی مقادیر مختلف کلرید کبالت رسوب داده شدند. در ادامه، با بررسی رفتار الکتروکاتالیزستی این پوشش‌ها در واکنش تکامل هیدروژن (HER)، شرایط بهینه حمام جهت دستیابی به کاتالیست مناسب تعیین و پیشنهاد شد.

۲. مواد و روش تحقیق

تمام مواد شیمیایی مورد استفاده با گرید آزمایشگاهی از شرکت مرک تهیه شدند و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی اضافی به کار رفتند. تمامی محلول‌ها نیز با استفاده از آب مقطر تهیه شدند. ورقه‌های مسی ابتدا به ابعاد $1 \times 50 \times 50$ میلی‌متر برش داده شدند. سپس، به‌منظور آماده‌سازی سطح، نمونه‌ها به‌صورت متوالی با کاغذهای سنباده SiC تا گرید #۲۰۰ پرداخت شدند. پس از آن، نمونه‌ها با آب و شوینده شست‌وشو داده شده و به‌منظور چربی‌زدایی، به مدت ۲۰ دقیقه در استون و در دستگاه التراسونیک قرار گرفتند.

در ادامه، نمونه‌ها تحت مراحل متوالی آماده‌سازی سطح قرار گرفتند. بدین منظور، ابتدا به مدت ۱۰ دقیقه در محلول ۱۰ درصد سدیم هیدروکسید در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد غوطه‌ور شدند. سپس، به‌منظور حذف لایه اکسیدی سطح، به مدت ۳ دقیقه در مخلوط اسیدی شامل ۲۰ میلی‌لیتر اسید هیدروفلوئوریک، ۵۵ میلی‌لیتر اسید سولفوریک و ۲۵ میلی‌لیتر اسید نیتریک قرار گرفتند. در نهایت، فعال‌سازی سطح از طریق غوطه‌وری نمونه‌ها به مدت ۱ دقیقه در محلول ۲۰ درصد اسید هیدروکلریک انجام شد. بین تمامی مراحل فوق، ورقه‌ها با آب مقطر شست‌وشو داده شدند و پیش از انتقال به حمام آبرکاری الکترولس، دوبار دیگر با آب مقطر شسته شدند. حمام الکترولس ۵۰۰ میلی‌لیتری با ترکیبات نیکل (II) سولفات: ۱۸ گرم بر لیتر، آمومینیوم استات: ۱۲ گرم بر لیتر، سدیم سیترات: ۱۲ گرم بر لیتر، اسید لاکتیک: ۱۲ میلی‌لیتر، سدیم هیپوفسفیست: ۱۲ گرم بر لیتر، کلرید کبالت: ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ گرم بر لیتر آماده شد. حجم حمام در طول فرایند با افزودن آب مقطر ثابت نگه داشته شد. پوشش‌دهی به مدت ۳۰ دقیقه در حمام قلیایی ($\text{pH} = 8/5$) و حمام اسیدی ($\text{pH} = 4/5$) انجام شد. مقادیر pH حمام‌های اسیدی و قلیایی بر اساس مطالعات پیشین مرتبط با آبرکاری الکترولس و پس از انجام آزمایش‌های مقدماتی با هدف ارزیابی پایداری حمام، جلوگیری از تجزیه محلول و حصول اطمینان از امکان تشکیل پوشش یکنواخت در زمان آبرکاری مورد نظر تعیین شدند. pH با دقت ۰/۰۱ اندازه‌گیری شد و برای تنظیم آن از آمونیاک یا اسید سولفوریک استفاده شد. در طول فرایند پوشش‌دهی، دمای حمام بین ۸۵ تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم شد و از یک همزن مغناطیسی با سرعت ۷۵۰ دور در دقیقه برای جلوگیری از ته‌نشینی ذرات در حمام و اطمینان از یکنواختی ترکیب آن استفاده شد.

ریز ساختار و ترکیب شیمیایی پوشش‌های تولید شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی (TESCAN MIRA3) مجهز به طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) مشاهده شد. پراش پرتو ایکس (Bruker 2D) با سرعت اسکن ۰/۰۲ درجه بر ثانیه برای مطالعه ساختار به کار رفت. اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی در یک سلول الکتروشیمیایی استاندارد سه الکترودی با استفاده از یک دستگاه پتانسیواستات الکتروشیمیایی (Biologic SP300) انجام شد. در این آزمایش‌ها، از یک فویل پلاتین به عنوان الکترود کمکی، الکترود اشباع کالومل (SCE) به عنوان الکترود مرجع و زیرلایه مسی پوشش‌داده شده به عنوان الکترود کاری استفاده شد. تست‌های الکتروشیمیایی در الکترولیت ۱ مولار پتاسیم هیدروکسید در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. تمامی پتانسیل‌های اندازه‌گیری شده با استفاده از معادله نرنست به پتانسیل الکترود هیدروژن (RHE) تبدیل شدند:

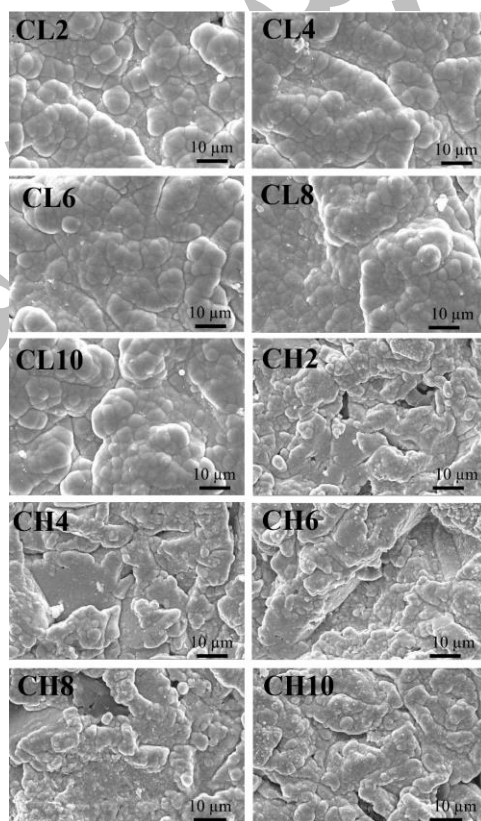
$$E(\text{RHE}) = E(\text{SCE}) + 0.2415 + 0.059 \times \text{pH}. \quad \text{معادله ۱}$$

فعالیت الکتروکاتالیستی واکنش تصاعد هیدروژن (HER) با استفاده از منحنی‌های ولتامتری روبشی خطی (LSV) ارزیابی شد. بدین منظور، منحنی‌های LSV با سرعت اسکن ۲ میلی‌ولت بر ثانیه رسم شدند و پتانسیل‌های مورد نیاز برای تولید چگالی‌های جریانی ۱۰، ۲۰ و ۱۰۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع تعیین گردید. منحنی‌های تافل نیز از بخش خطی منحنی‌های LSV استخراج شدند. ولتامتری چرخه‌ای

(CV) با سرعت اسکن ۵ تا ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه (با فواصل ۱۰ میلی‌ولت بر ثانیه) انجام شد. علاوه بر این، از طیف‌سنجی امپدانس الکترو شیمیایی (EIS) برای ارزیابی فعالیت الکتروکاتالیستی استفاده شد. منحنی‌های EIS در سه پتانسیل ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میلی‌ولت در محدوده فرکانسی ۱۰ کیلوهرتز تا ۱۰۰ میلی‌هرتز رسم شدند.

۳. تحلیل و نتایج

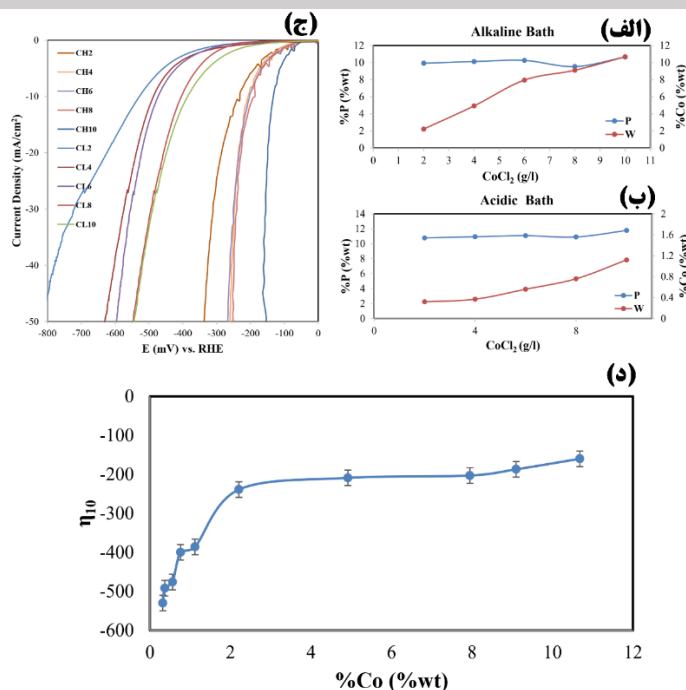
توانایی پوشش در جذب فسفر و کبالت تحت تأثیر pH حمام الکتروکلس و غلظت کلرید کبالت قرار دارد؛ موضوعی که در مطالعات متعددی گزارش شده است. در این پژوهش، کلرید کبالت به هر دو حمام اسیدی و قلیایی افزوده شد و مقدار آن به گونه‌ای تنظیم گردید که پایداری حمام حفظ شود. نتایج نشان می‌دهد که امکان افزودن کلرید کبالت تا هر غلظتی در حمام الکتروکلس وجود دارد و حمام الکتروکلس را دچار ناپایداری نمی‌کند. بیشینه غلظت در نظر گرفته شده کلرید کبالت در حمام قلیایی و اسیدی ۱۰ گرم بر لیتر تعیین شد. جدول ۱ کدگذاری نمونه‌های پوشش داده شده را نشان می‌دهد. مورفولوژی نمونه‌ها در شکل ۱ ارائه شده و میزان کبالت و فسفر موجود در پوشش‌ها که از طریق آزمون EDS ارزیابی شده در جدول ۱ گزارش شده است. بر اساس تصاویر سطحی ارائه شده در شکل ۱، ساختار گل‌کلمی و کروی پوشش در هر دو حمام اسیدی و بازی دیده می‌شود. تغییر pH حمام پوشش دهی الکتروکلس بر مورفولوژی پوشش تأثیر داشته است و همچنین تغییر غلظت کلرید کبالت در هر دو حمام اسیدی و بازی تأثیری بر مورفولوژی پوشش نداشته است. علاوه بر این افزودن کلرید کبالت به حمام‌های اسیدی و قلیایی موجب تغییر قابل توجهی در مورفولوژی پوشش نشده است. پوشش‌های حاصل از حمام اسیدی دارای مورفولوژی مشابه بوده و این یکسانی در پوشش‌های تشکیل شده در محیط قلیایی نیز دیده می‌شود. ترک‌های ریز سطحی در نمونه‌های حاصل از حمام اسیدی مشاهده می‌شوند، در حالی که این ترک‌ها در پوشش‌های تولید شده در حمام قلیایی وجود ندارند. جدول ۱ مقادیر غلظت کبالت و فسفر از آزمون EDS را بعد از پوشش دهی نشان می‌دهد. جهت درک بهتر تغییرات کبالت و فسفر داخل پوشش با تغییر کلرید کبالت داخل حمام الکتروکلس، منحنی تغییرات از جدول ۱ استخراج و در شکل ۲ الف و ۲ ب رسم گردیده است.



شکل ۱. تصاویر SEM از سطح نمونه‌های CL2، CL4، CL6، CL8، CL10 پوشش داده‌شده در حمام اسیدی و نمونه‌های CH2، CH4، CH6، CH8، CH10 پوشش داده‌شده در حمام بازی.

جدول ۱. نتایج آزمون EDS نمونه‌های CL2، CL4، CL6، CL8، CL10 پوشش داده‌شده در حمام اسیدی و نمونه‌های CH2، CH4، CH6، CH8، CH10 پوشش داده‌شده در حمام بازی

نمونه	حمام	EDS	LSV
کلرید کبالت (گرم بر لیتر)	pH	فسفر	کبالت
η_{10}			
CH2	۲	۹/۹۳	۲/۲۱
CH4	۴	۱۰/۱۲	۴/۹۲
CH6	۶	۱۰/۲۵	۷/۹۵
CH8	۸	۹/۵۳	۹/۱۰
CH10	۱۰	۱۰/۶۵	۱۰/۶۸
CL2	۲	۱۰/۷۸	۰/۳۲
CL4	۴	۱۰/۹۴	۰/۳۷
CL6	۶	۱۱/۰۸	۰/۵۶
CL8	۸	۱۰/۹۱	۰/۷۶
CL10	۱۰	۱۱/۷۸	۱/۱۲



شکل ۲. منحنی تغییرات فسفر و کبالت در داخل پوشش با تغییرات کلرید کبالت داخل حمام الکتروکاتالیز در دو حمام الف. بازی و ب. اسیدی، ج. منحنی‌های LSV نمونه‌های CL2، CL4، CL6، CL8، CL10 پوشش داده‌شده در حمام اسیدی و نمونه‌های CH2، CH4، CH6، CH8، CH10 پوشش داده‌شده در حمام بازی و د. منحنی تغییرات η_{10} با توجه به تغییر درصد کبالت در داخل پوشش.

همان‌طور که از منحنی‌های شکل ۲ الف و ب مشخص است در هر دو حمام اسیدی و بازی با افزایش غلظت کلرید کبالت در داخل حمام الکتروکاتالیز غلظت فسفر در داخل پوشش تغییری نکرده و مقدار فسفر در هر دو حمام اسیدی و بازی در مقدار تقریبی ۱۰ درصد ثابت مانده است. در مورد تغییرات غلظت کبالت داخل پوشش با تغییر کلرید کبالت در داخل حمام، باید اشاره کرد که در هر دو حمام اسیدی و بازی یک روند صعودی وجود دارد، اما این روند صعودی در حمام‌های بازی بیش‌تر و با مقادیر کبالت بیش‌تر دیده می‌شود. نکته مهم در این تغییرات

تأثیر حمام بازی بر جذب کبالت در داخل پوشش است. همان‌طور که در منحنی‌ها مشخص است بیشترین مقدار کبالت به‌دست‌آمده در شرایط مورد بررسی، حدود ۱۰ درصد اتمی و مربوط به حمام قلیایی بود. در این شرایط جذب فسفر نیز بالا و تقریباً ۱۰ درصد بوده است. این نتایج نشان‌دهنده تأثیر بهتر حمام بازی در جذب کبالت در داخل پوشش بوده است. پوشش‌دهی الکتروکاتالیست نیکل-کبالت-فسفر شامل واکنش‌های آندی و کاتدی می‌باشد که در زیر نوشته می‌شوند [۲۵]:

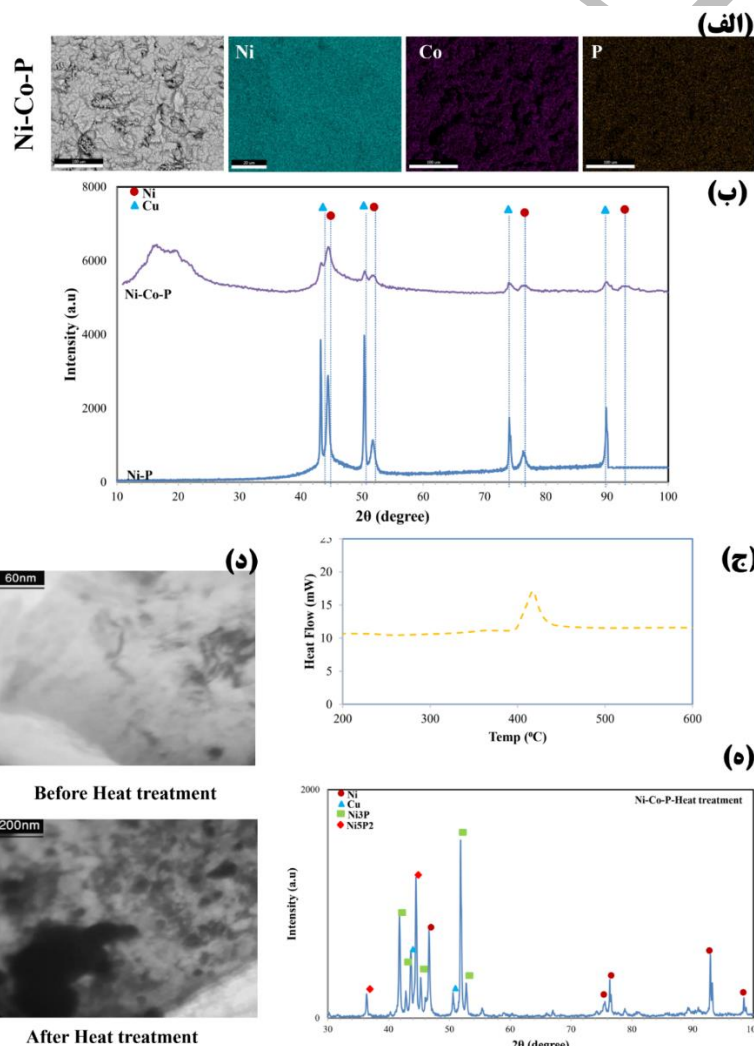


به‌طور کلی در مقالات مختلفی نشان داده‌شده است که جذب کبالت در داخل پوشش در پوشش الکتروکاتالیست نیکل-فسفر از طریق رسوب هم‌زمان نیکل و کبالت در داخل پوشش ایجاد می‌شود [۲۳]–[۲۷]. به‌طور کلی رسوب هم‌زمان نیکل، کبالت و فسفر از طریق روش الکتروکاتالیست از طریق احیای یون نیکل Ni^{2+} و کبالت و اکسیداسیون H_2PO_4^- در سطح زیرلایه اتفاق می‌افتد. در طی پوشش‌دهی، رسوب Ni^{2+} و Co^{2+} از طریق جذب الکترون از عامل احیاکننده H_2PO_4^- روی زیرلایه مسی رسوب می‌کنند. در ادامه با تشکیل گونه بدون ظرفیت P، این عنصر نیز وارد پوشش می‌شود و تشکیل ترکیب سه‌تایی Ni-Co-P را در داخل پوشش می‌دهد. لازم به ذکر است که هدف این پژوهش دستیابی به بیشترین درصد اتمی کبالت در پوشش نبوده است. با توجه به مکانیزم هم‌رسوبی نیکل و کبالت در فرایند آبرکاری الکتروکاتالیست، از طریق تغییر pH و ترکیب حمام، به‌ویژه در محدوده قلیایی، امکان افزایش بیشتر مقدار کبالت در پوشش وجود دارد. با این حال، نوآوری این مطالعه در بررسی نقش pH حمام در کنترل هم‌زمان مقادیر کبالت و فسفر و تأثیر این ترکیب بر عملکرد الکتروکاتالیستی و واکنش تکامل هیدروژن نهفته است. نتایج نشان داد که بهبود عملکرد HER لزوماً با بیشینه شدن مقدار کبالت حاصل نمی‌شود، بلکه اثر هم‌افزای کبالت و فسفر در شرایط بهینه رسوب‌دهی، نقش تعیین‌کننده‌ای در ایجاد مراکز فعال مؤثر و ارتقای فعالیت الکتروکاتالیستی ایفا می‌کند.

همان‌طور که در ابتدا گفته شد، وجود عنصر فسفر و کبالت در شبکه نیکل باعث افزایش خواص الکتروکاتالیستی آن می‌شود [۲۸]، [۲۹]. از این رو برای بررسی خواص الکتروکاتالیستی تمامی نمونه‌ها تحت آزمون LSV در محلول یک مولار پتاسیم هیدروکسید قرار گرفتند. منحنی‌های LSV مربوط به نمونه‌های مختلف در شکل ۲ ج نشان داده‌شده است. برای مقایسه خواص الکتروکاتالیستی نمونه‌ها مقدار η_{10} تمامی نمونه‌ها استخراج گردید و در جدول ۱ ثبت شد. همان‌طور که قبلاً هم اشاره شد اکثر مراجع مورد مطالعه قرار گرفته در این حوزه نشان می‌دهد که خواص الکتروکاتالیستی به ترکیب پوشش بستگی دارد و بازی و یا اسیدی بودن حمام الکتروکاتالیست تأثیری ندارد و در حقیقت ترکیب حمام به روش پوشش‌دهی، ساختار کریستالی و مورفولوژی پوشش را تحت تأثیر قرار می‌دهد. به همین جهت و با توجه به پراکندگی خوب نتایج آزمون EDS پوشش، در بازه صفر تا ۱۰ درصد برای هر دو عنصر فسفر و کبالت منحنی تغییرات η_{10} با تغییر درصد کبالت داخل پوشش رسم گردید. این تصویر که در شکل ۲د نشان داده شده است. منحنی به‌خوبی نشان می‌دهد که با افزایش غلظت کبالت در داخل پوشش ابتدا به صورت قابل ملاحظه‌ای خواص الکتروکاتالیستی بهبود پیدا می‌کند و در ادامه با رسیدن درصد کبالت داخل پوشش به تقریباً ۲ درصد روند افزایش کم شده ولی همچنان روند بهبود تا ده درصد کبالت ادامه دارد. با توجه به تمامی نتایج تا بدین جا مشخص شد که CH10 (پوشش ایجاد شده در حمام بازی و در غلظت ۱۰ گرم بر لیتر کلرید کبالت) کم‌ترین η_{10} و بهترین خواص الکتروکاتالیستی را داشته است. شکل ۳ الف تصاویر آزمون EDS نمونه CH10 را نشان می‌دهد. همان‌طور که از این تصویر مشخص است عناصر نیکل، کبالت و فسفر به خوبی در پوشش توزیع شده‌اند و پراکندگی خوبی در ساختار پوشش ایجاد شده دارند. بنابراین، این عناصر از ترکیباتی که در طول فرایند تولید پوشش تشکیل می‌شوند، نشأت گرفته و به‌طور همگن در سراسر پوشش توزیع شده‌اند. برای بررسی تأثیر ساختار کریستالی، تحلیل پراش پرتو ایکس (XRD) بر روی این نمونه انجام شد، که در شکل ۳ب نشان داده شده است.

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) به دست آمده از پوشش‌های Ni-P و CH10، نشان‌دهنده تغییرات ساختاری با افزایش مقدار کبالت هستند. پوشش Ni-P، پیک‌های پراش تیز و مشخصی را نشان می‌دهد که متعلق به فازهای نیکل (۱۱۱)، ۰۰۲ و ۰۲۲ به ترتیب در 44.6° ، 51.78° و 76.34° و زیرلایه مس (۱۱۱)، ۰۰۲ و ۰۲۲ به ترتیب در 43.24° ، 50.36° و 74.06° هستند. با این حال، در نمونه‌ی CH10، پهن‌شدگی قابل توجهی در پیک‌های نیکل مشاهده می‌شود. این پهن‌شدگی نشان‌دهنده کاهش اندازه کریستالیت است. این ریزدانه شدن به ورود کبالت نسبت داده می‌شود که از طریق کندکردن فرآیندهای نفوذ در شبکه نیکل، رشد بلوری را محدود می‌کند. جابجایی منفی پیک‌های پراش XRD بیانگر افزایش فاصله بین صفحه‌ای براساس قانون براگ است. این پدیده می‌تواند ناشی از اعوجاج شبکه در اثر ورود اتم‌های کبالت به ساختار نیکل باشد. تفاوت در اندازه اتمی و محیط پیوندی، موجب ایجاد کرنش کششی و تغییر ساختار کریستالی موضعی می‌شود. این افزایش فاصله شبکه اغلب با برهم‌کنش الکترونی قوی و بازتوزیع بار بین نیکل و کبالت همراه است که می‌تواند موقعیت مرکز نوار d را تغییر دهد و در نتیجه انرژی جذب هیدروژن را تحت تأثیر قرار دهد. بنابراین، جابجایی مشاهده شده پیک‌ها، شواهد ساختاری روشنی از تعدیل الکترونی در کاتالیست فراهم می‌کند که برای بهبود فعالیت HER مفید است.

همان‌طور که در برخی از منابع گفته شده ایجاد فسفیدهای فلزات انتقالی از مهم‌ترین مکانیزم‌های افزایش خواص الکتروکاتالیستی است. در بین روش‌های پوشش‌دهی روش الکتروکاتالیس امکان ایجاد پوشش‌های آلیاژی و کامپوزیتی را به صورت هم‌زمان دارد.



شکل ۳. الف. آزمون EDS از نمونه CH10، ب. تصاویر پرتو اشعه ایکس نمونه های CH10 و Ni-P، ج. آزمون DSC، د. تصاویر آزمون TEM نمونه CH10 قبل از و بعد از عملیات حرارتی و ه. آزمون XRD نمونه CH10 بعد از عملیات حرارتی.

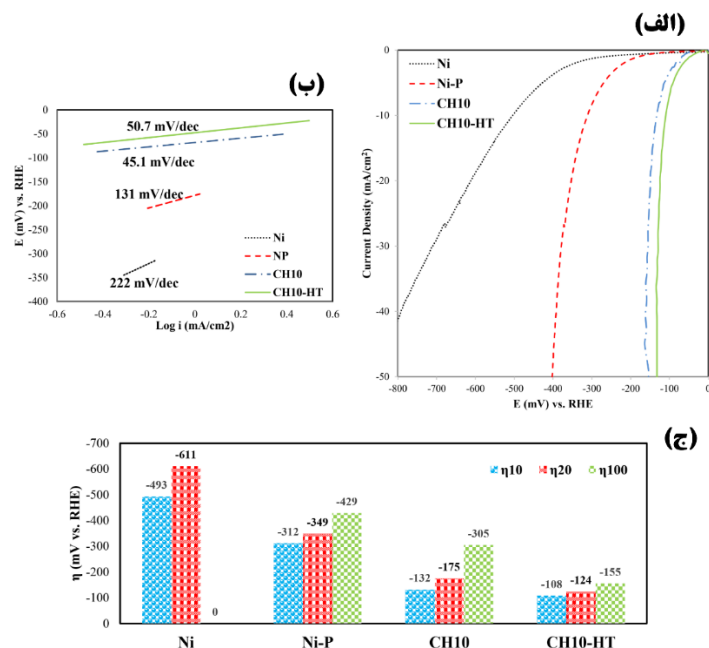
از طریق روش الکترولس می توان در ابتدا پوشش های آلیاژی را ایجاد کرد و سپس از طریق عملیات حرارتی فسفید فلزات انتقالی را در ساختار به وجود آورد. با توجه به اینکه نمونه CH10 فسفر و کبالت مقدار بالایی دارد، امکان ایجاد فسفید در ساختار آن وجود دارد. به همین دلیل آزمون DSC برای این نمونه انجام شد تا دمای استحاله در نمونه مشخص شود. شکل ۳ ج آزمون DSC نمونه CH10 در بازه دمایی ۲۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی گراد با نرخ گرم کردن ۵۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه را نشان می دهد. همان طور که در شکل نیز مشاهده می شود تنها یک پیک در منحنی DTA وجود دارد که ناشی از حرکات انتقالی بلند برد اتم ها به کمک فرایند نفوذ و تبدیل فازهای شبه پایدار از قبیل NiP به فازهای نیکل و فسفید نیکل است. دمای اگزوترمیک (گرمازا) پوشش NiCoP به ترتیب در حدود ۴۲۵ درجه سانتی گراد است که با یافته های دیگر محققان تطابق مناسبی دارد [۳۰]، [۳۱].

با توجه به این که پوشش های الکترولس نیکل فسفر عملیات حرارتی پذیر هستند می توان با انجام عملیات حرارتی مناسب نانو ذرات فسفید نیکل را در زمینه ایجاد کرد. در برخی مراجع ذکر شده است که با اختلاف مناسب در درصد اتمی فلز و فسفر، فسفیدهای فلزات انتقالی می توانند رفتار فلزی و یا حتی فوق رسانایی (مخصوصا برای فسفیدهای فلزی غنی از فلز) از خود نشان دهند. نشان داده شده است که فسفیدهای فلزی دوتایی و یا سه تایی می توانند رفتار مشابه فلز خالص از خود نشان دهند. رسانایی غیر قابل پیش بینی بعضی از فسفیدهای فلزات انتقالی می توانند در فرآیندهای الکتروکاتالیستی مفید باشند [۳۰] - [۳۲].

برای بررسی بهتر تغییرات ساختاری از نمونه CH10 قبل و بعد از عملیات حرارتی (نمونه CH10-HT) تصویربرداری TEM به عمل آمد. همان طور که در تصاویر TEM نمونه ها قبل از عملیات حرارتی دیده می شود، ساختار فاقد هرگونه ذرات فسفیدی می باشد و تصاویر یکنواخت دیده می شود. انتظار می رفت که در نمونه CH10 که ساختاری تقریبا کریستالی دارند مرز دانه های نیکل دیده شود اما این موضوع در مطالعه دیگر محققین نیز دیده نمی شود. در مورد نمونه عملیات حرارتی شده رسوبات در زمینه دیده می شود. این تصاویر با تصاویر گزارش شده توسط دیگر محققین تشابه بالایی دارد. تشکیل رسوبات در زمینه به خوبی در تصاویر TEM نمونه عملیات حرارتی شده قابل مشاهده است. از تصاویر TEM نمونه ها می توان گفت رسوبات زیادی تشکیل شده است که دلیل این موضوع می تواند میزان فسفر و کبالت بالای این نمونه باشد که منجر به تشکیل فسفید بیشتری می شود.

جهت بررسی تأثیر عملیات حرارتی بر ساختار پوشش ها آزمون XRD انجام شد. شکل ۳ ه طیف های XRD نمونه NiCoP عملیات حرارتی شده در دمای ۴۲۵ درجه سانتی گراد به مدت زمان ۳۰ دقیقه تحت اتمسفر محافظ آرگون را نشان می دهد. با عملیات حرارتی مشاهده می شود پیک های فازهای فسفید نیکل تدریجا پدیدار می گردند. در واقع رسوب گذاری از فاز فوق اشباع محلول جامد فسفر در نیکل آغاز می گردد. به طور کلی می توان گفت با انجام عملیات حرارتی پوشش تقریبا آمورف تبدیل به پوشش نانوکامپوزیتی می گردد که ذرات فسفید، فاز تقویت کننده را تشکیل می دهند و زمینه از آلیاژ نیکل و فسفر تشکیل شده است. در نمونه عملیات حرارتی شده پیک های نیکل و فاز شبه پایدار Ni₃P₂ و Ni₃P تشکیل می گردد.

در زمینه استفاده از ذرات فسفیدی برای خواص الکتروکاتالیستی مطالعاتی انجام شده است که نتایج آن ها نشان می دهد ذرات فسفیدی باعث افزایش خواص الکتروکاتالیستی شده اند. از این رو خواص الکتروکاتالیستی نمونه های Ni، Ni-P، CH10 و CH10-HT مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل ۴ منحنی های LSV و اورپتانسیل های استخراج شده از منحنی ها LSV را نشان می دهد.



شکل ۴. الف. منحنی های LSV نمونه های Ni, Ni-P, CH10 و CH10-HT در محلول ۱ مولار پتاسیم هیدروکسید، ب. شیب تافل استخراج شده از منحنی های LSV و ج. پتانسیل اضافی در چگالی جریان های متفاوت برای نمونه های Ni, Ni-P, CH10 و CH10-HT

منحنی های ولتامتری روبشی خطی (LSV) برای نمونه های Ni, Ni-P, CH10 و CH10-HT در شکل ۴ الف ارائه شده اند. پتانسیل های لازم برای دستیابی به چگالی های جریانی ۱۰، ۲۰ و ۱۰۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع نیز در شکل ۴ ج نمایش داده شده اند. نتایج حاکی از آن است که اعمال چگالی جریانی مشخص بر سطح نمونه Ni-P نیازمند اورپتانسیل کمتری نسبت به پوشش نیکل خالص است. افزودن کبالت به پوشش، بهبود قابل توجهی در خواص الکتروکاتالیستی را به همراه دارد که این امر در نمودارها مشهود است. فعالیت الکتروکاتالیستی بهبود یافته با افزودن کلرید کبالت به حمام الکتروکاتالیست و جذب کبالت در پوشش، نشان دهنده اثرات هم افزایی است. مطالعات پیشین این بهبود را به اثر هم افزایی میان ساختار پوشش و خواص ذاتی ناشی از حضور کبالت نسبت داده اند. خواص ذاتی پوشش به برهم کنش میان اوربیتال های d نیکل و کبالت از طریق اشتراک الکترون بازمی گردد. با استناد به داده های منحنی پلاریزاسیون، شیب منحنی تافل با رسم لگاریتم چگالی جریان در محور افقی و مقادیر اورپتانسیل در محور عمودی محاسبه گردید. شکل ۴ ب، رابطه میان تغییرات چگالی جریان و پتانسیل را به تصویر می کشد. بخش خطی این منحنی توسط معادله $n = a + b \log(i)$ توصیف می شود، که در آن a اورپتانسیل اضافی و b شیب تافل است. این شیب، که از طریق منحنی LSV و چگالی جریان تعیین می شود، معرف سینتیک واکنش تولید هیدروژن است. شیب تافل پایین تر، نشان دهنده نو سانات کمتر در شدت جریان با تغییرات اورپتانسیل اضافی کمتر بوده و در نتیجه، سرعت بالاتری را برای واکنش تولید هیدروژن در سطح الکتروکاتالیست نشان می دهد. علاوه بر این، شیب تافل برای پیش بینی مسیر واکنش تصاعد هیدروژن (HER) نیز به کار می رود. سه مسیر اصلی واکنش شامل واکنش های ولمر (Volmer)، هیرووسکی (Heyrovsky) و تافل (Tafel) با شیب های تافل به ترتیب ۱۲۰، ۴۰ و ۳۰ میلی ولت بر دهه (mV.dec^{-1}) در الکترولیت های قلیایی توصیف شده اند [۲]، [۳]. این فرآیندها به شرح زیر هستند:



در این معادلات، نماد "Cat" به سطح الکتروکاتالیست و H_2 به مولکول هیدروژن اشاره دارد. در واکنش ولمر، جذب الکتروشیمیایی اتم های هیدروژن بر سطح الکتروکاتالیست به کندی صورت می گیرد. در واکنش هیرووسکی، جذب الکتروشیمیایی اتم هیدروژن سریع تر بوده و تشکیل

و جدایش مولکول هیدروژن عمدتاً الکترو شیمیایی است. در مقابل، در فرآیند تافل، جذب و واجذب به صورت شیمیایی صورت گرفته و این واکنش دارای سینتیک تولید هیدروژن سریع‌تری نسبت به واکنش‌های ولمر و هیروسکی است. با توجه به اینکه مقادیر شیب تافل به‌دست‌آمده برای نمونه‌های CH10 و CH10-HT در محدوده‌ای بین مقادیر تئوری مربوط به مراحل هیروفسکی و ولمر قرار دارند، نمی‌توان یک مرحله منفرد را به‌عنوان تنها مرحله کنترل‌کننده سرعت واکنش در نظر گرفت. با این حال، این نتایج نشان می‌دهد که واکنش تصاعد هیدروژن بر روی این الکتروکاتالیست‌ها عمدتاً از مسیر Volmer-Heyrovsky انجام شده و مرحله واجذب الکتروشیمیایی هیدروژن (Heyrovsky) نقش غالبی در سینتیک واکنش ایفا می‌کند، در حالی که مرحله جذب اولیه هیدروژن (Volmer) نیز در تعیین سرعت کلی واکنش بی‌تأثیر نیست. انحراف مقادیر تجربی از مقادیر ایده‌آل تئوری را می‌توان به ناهمگنی سطح، حضور چندین مرکز فعال و پیچیدگی ساختار پوشش‌های چندجزئی Ni-Co-P نسبت داد. [۹]. همان‌طور که در تصویر مشخص است انجام عملیات حرارتی منجر به کاهش اورپتانسیل در چگالی جریان‌های ۱۰، ۲۰ و ۱۰۰ mA.cm⁻² شده است و به‌نوعی می‌توان گفت باعث بهبود خواص الکتروکاتالیستی شده است. در عملیات حرارتی پوشش‌های نیکل فسفر، فسفر از داخل شبکه‌های نیکل خارج شده و ذرات فسفید نیکل و دیگر فلزات انتقالی را تشکیل می‌دهند. باید خاطر نشان کرد که دماهای عملیات حرارتی مناسب بوده و منجر به ایجاد فسفیدها شده است. مطالعه محققین [۳۱] نشان دادند که اتم‌های فسفر در سطح فسفید فلزی نه تنها می‌تواند بار منفی کوچک جهت جذب پروتون‌ها داشته باشند، بلکه می‌توانند فعالیت بالا برای تجزیه H₂ داشته باشند؛ بنابراین از دی اکسید سیون سیستم ناشی از جذب مقدار زیادی اتم‌های هیدروژن در سطح جلوگیری می‌کند و منجر به بهبود رفتار الکتروکاتالیستی می‌شود. تحقیقات ژائو و همکارانش [۳۲] جزئیات بیشتری از نحوه تأثیر اتم‌های فسفر بر جذب هیدروژن آشکار کرده است. مقایسه کلی نتایج نمونه‌ها نشان می‌دهد CH10-HT عملیات حرارتی شده در دمای ۴۲۵ درجه سانتی‌گراد بهترین نتایج الکتروکاتالیستی را تا اینجا داشته است. به‌منظور بررسی جایگاه عملکرد الکتروکاتالیستی پوشش Ni-Co-P تهیه شده در این پژوهش، نتایج حاصل با تعدادی از الکتروکاتالیست‌های مبتنی بر نیکل گزارش شده در مطالعات پیشین مقایسه شد. مقایسه مقادیر پتانسیل اضافی و شیب تافل نشان می‌دهد که تنظیم ترکیب پوشش از طریق کنترل شرایط حمام الکترولس، به‌ویژه pH، می‌تواند بدون نیاز به ساختارهای پیچیده، به عملکردی قابل رقابت در واکنش تصاعد هیدروژن منجر شود. خلاصه این مقایسه در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲. مقایسه شاخص‌های الکتروکاتالیستی HER برای پوشش Ni-Co-P تهیه شده در این پژوهش با الکتروکاتالیست‌های مبتنی بر نیکل گزارش شده در مطالعات پیشین.

الکتروکاتالیست	Tafel Slope (mV.dec ⁻¹)	η_{100} (mV)	مرجع
این مطالعه	50	155	-
Ni ₂ P/NF	47	290	[33]
Ni/NiP/NF	59	130	[34]
Ni ₅ P ₄ /Ni foil	53	150	[35]
Raney Ni	200	250	[36]
Ni ₉₀ P ₁₀ /Ti	56	125	[37]
Ni-Cu/NF	82	$\eta_{10}=202$	[9]
Ni-Fe-P /nickel nanostructures	60	$\eta_{10}=66$	[5]
Ni-Cu/NF	57	$\eta_{10}=70$	[38]
NiFe/NF	119	$\eta_{100}=324$	[39]
NiFe/Co ₃ O ₄	86	$\eta_{50}=269$	[40]
CoMoP/NiFe	55	$\eta_{10}=98$	[41]

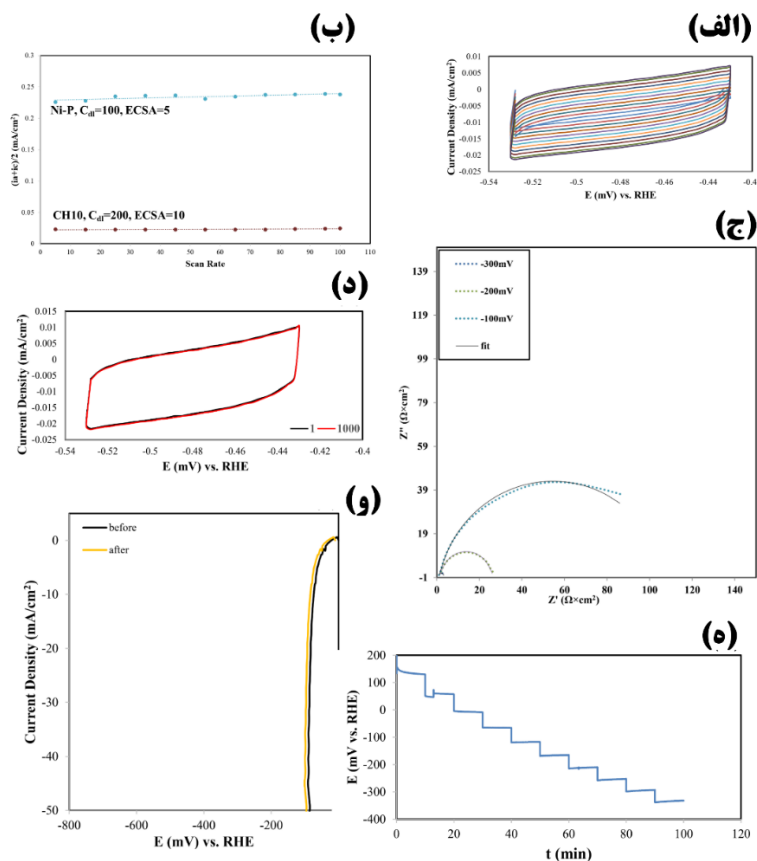
همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، عملکرد الکتروکاتالیستی پوشش Ni-Co-P تهیه‌شده در این پژوهش در مقایسه با بسیاری از الکتروکاتالیست‌های مبتنی بر نیکل گزارش‌شده در مطالعات پیشین، قابل رقابت بوده و در برخی موارد برتر است. با توجه به این که پوشش‌های حاضر به روش آبکاری الکترولس و بر روی زیرلایه مسی تهیه شده‌اند، نتایج حاصل نشان می‌دهد که کنترل ترکیب پوشش از طریق تنظیم شرایط حمام، به‌ویژه pH، می‌تواند راهکاری مؤثر برای دستیابی به عملکرد مناسب HER بدون نیاز به ساختارهای پیچیده و چندمرحله‌ای باشد. لازم به ذکر است که زیرلایه مس در محیط قلیایی می‌تواند فعالیت الکتروکاتالیستی محدودی در واکنش تکامل هیدروژن (HER) از خود نشان دهد. با این حال، در این مطالعه، به دلیل اعمال لایه پوششی یکنواخت Ni-Co-P بر سطح زیرلایه و انجام مراحل آماده‌سازی سطح پیش از رسوب‌دهی، تماس مستقیم الکترولیت با زیرلایه مس تا حد زیادی محدود شده است. همچنین در مطالعات پیشین گزارش شده است که در حضور پوشش‌های فلزی/فسفیدی پایدار، نقش الکتروشیمیایی زیرلایه به‌طور قابل توجهی کاهش یافته و پاسخ HER عمدتاً توسط ویژگی‌های فاز پوشش کنترل می‌شود. بنابراین، عملکرد الکتروکاتالیستی مشاهده‌شده در این پژوهش عمدتاً به ساختار و ترکیب پوشش Ni-Co-P نسبت داده می‌شود و سهم احتمالی زیرلایه مس در حد ناچیز در نظر گرفته می‌شود. این موضوع با یکنواختی ترکیب و توزیع عناصر در نتایج EDS نیز تأیید می‌شود.

همان‌طور که پیشتر اشاره شد، مورفولوژی سطح نقش حیاتی در خواص الکتروکاتالیستی ایفا می‌کند. علاوه بر تحلیل تصویر، مورفولوژی سطح و نوع مساحت فعال را می‌توان از طریق آزمون‌های الکتروشیمیایی ارزیابی کرد. برای اثبات اینکه کاتالیزور بر مورفولوژی سطح تأثیر نمی‌گذارد، آزمون مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی (ECSA)، روشی برای محاسبه مساحت سطح فعال در واکنش‌های الکتروکاتالیستی [۳۸]، با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای (CV) انجام شد که در شکل ۵ الف نشان داده شده است. در این روش، منحنی CV در ناحیه‌ای بدون جریان فارادی و با سرعت‌های اسکن متفاوت (۵ تا ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه) انجام می‌شود. سپس مقدار ECSA مطابق معادله ۱ استخراج می‌گردد. ECSA معیاری از تعداد سایت‌های فعال یک کاتالیست است و فعالیت کاتالیست یا سرعت واکنش‌های انتقال بار بر روی سطح آن را تعیین می‌کند. ECSA را می‌توان با معادله زیر تعیین کرد:

$$ECSA = C_{dl} / C_s$$

معادله ۹

رابطه بین C_{dl} (ظرفیت دو لایه الکتروکاتالیست) و C_s (ظرفیت الکتروکاتالیست صاف) در اینجا مرتبط است. هنگامی که ECSA افزایش می‌یابد، نشان‌دهنده رابط الکتروکاتالیست-الکترولیت بزرگتر است که به نوبه خود باعث فعال‌سازی بیشتر مولکول‌های آب می‌شود. هدایت الکتریکی بالا در پوشش‌ها، انتقال بار را تسریع می‌کند و حفاظت در برابر خوردگی را بهبود می‌بخشد، که هر دو به افزایش سرعت HER کمک می‌کنند [۸]. بر اساس معادله ۹، می‌توان دید که با افزایش شیب، ظرفیت لایه دوگانه افزایش می‌یابد و به طور مشابه، با افزایش ظرفیت لایه دوگانه، ECSA نیز افزایش می‌یابد. منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای و تغییرات جریان با نرخ اسکن برای نمونه‌های CH10-HT و Ni-P در شکل ۴ ب نشان داده شده‌اند. یک رابطه خطی بین جریان و نرخ اسکن مشاهده می‌شود. مقادیر C_{dl} و ECSA برای الکترودهای CH10-HT و Ni-P نیز در شکل ۴ ب آورده شده است. این اعداد نشان‌دهنده مساحت سطح فعال کم برای الکترودها است که به دلیل سطح صاف الکترودها و عدم وجود مورفولوژی‌هایی با مساحت سطح فعال بالا می‌باشد.



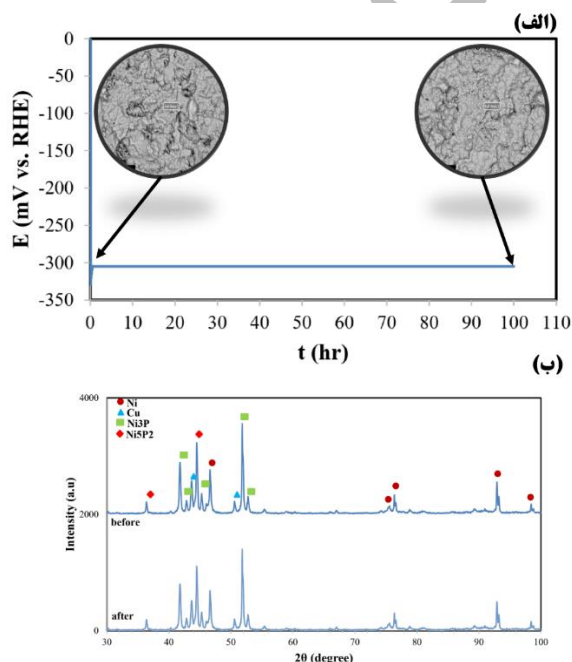
شکل ۵. الف. منحنی ولتامتری چرخه ای در نرخ روبشهای ۵ تا ۱۰۰. ب. تغییرات جریان با نرخ اسکن برای نمونه‌های CH10-HT و Ni-P. ج. منحنی نایکویست آزمون EIS نمونه CH10-HT. د. منحنی ولتامتری چرخه ای هزار سیکنی نمونه CH10-HT. ه. کروپتانسیومتری پله ای نمونه CH10-HT و و. آزمون LSV قبل و بعد از ولتامتری سیکنی هزار سیکنی نمونه CH10-HT

سینتیک تولید هیدروژن بر سطح نمونه‌ها را می‌توان با دقت بیشتری از طریق EIS، که به عنوان روشی قوی برای بررسی سینتیک الکتروشیمیایی کاهش هیدروژن بر سطوح مختلف الکتروده استفاده شده است [۱۰]، مطالعه کرد. برای مقایسه سینتیک الکتروشیمیایی نمونه‌ها، می‌توان از نمودارهای نایکویست در شکل ۴ ج استفاده کرد. منحنی‌های نایکویست برای نمونه CH10-HT در پتانسیل‌های ۰، ۱، ۲، ۳ و -۰، ۳ ولت نسبت به RHE در محلول ۱ مولار پتاسیم هیدروکسید، نشان داده شده‌اند. شایان ذکر است که برهم‌کنش نیکل و کبالت در اشتراک الکترون اوربیتال d آنها و متعاقباً، افزایش سینتیک الکتروشیمیایی، مسئول این واقعیت است که جذب کبالت به پوشش، ویژگی‌های ذاتی پوشش را تغییر می‌دهد. افزایش اورپتانسیل باعث کاهش شعاع نیم‌دایره شده و سینتیک کاهش هیدروژن را با افزایش پتانسیل، افزایش می‌دهد.

یکی دیگر از الزامات مهم مورد نیاز برای عملکرد الکتروکاتالیستی، پایداری الکتروکاتالیستی در طول HER است. پایداری الکتروکاتالیستی با استفاده از تحلیل CV پس از ۱۰۰۰ سیکل در سرعت اسکن ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده در شکل ۵د نشان داده شده است. هیچ تغییر قابل توجهی در جریان (تقریباً ۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع) در مقایسه با سیکل اولیه برای الکتروکاتالیست CH10-HT مشاهده نشد، که نشان‌دهنده پایداری بلند مدت آن در طول HER است. منحنی‌های LSV برای نمونه CH10-HT قبل و بعد از ولتامتری چرخه‌ای (۱۰۰۰ سیکل) در شکل ۵و ارائه شده‌اند. هیچ تغییر قابل توجهی در منحنی‌ها دیده نمی‌شود، که نشان‌دهنده پایداری بلند مدت الکتروده CH10-HT است. برای اثبات بیشتر پایداری، منحنی‌های کروپتانسیومتری پله ای با چگالی جریان کاتدی از ۲۰ تا ۱۰۰- می‌دهد.

میلی آمپر بر سانتی متر مربع با افزایش ۱۰- میلی آمپر بر سانتی متر مربع در هر ۱۰۰ دقیقه (شکل ۵ه) اندازه گیری شد. در تمام چگالی های جریان، پتانسیل ثابت باقی می ماند، که نشان دهنده پایداری الکتروکاتالیستی در طیف وسیعی از چگالی های جریان اعمالی است. پاسخ سریع پتانسیل به تغییر چگالی جریان اعمالی همچنین نشان دهنده انتقال جرم خوب و استحکام الکتروکاتالیست است [۶۱] - [۶۳].

به طور کلی، واحدهای الکتروکاتالیست قلیایی صنعتی با چگالی جریان در محدوده ۱۰۰-۳۰۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع برای واکنش تولید هیدروژن کار می کنند [۶۱]. بنابراین، نظارت بر پتانسیل عملیاتی در یک چگالی جریان کاتدی ثابت در یک دوره زمانی معین، راه مناسبی برای بررسی پایداری الکتروکاتالیست است. پایداری الکتروکاتالیست نمونه CH10-HT با استفاده از تحلیل کروماتوگرافی سیومتري در چگالی جریان ۱۰۰- میلی آمپر بر سانتی متر مربع به مدت ۱۰۰ ساعت ارزیابی شد و نتایج در شکل ۶ الف نشان داده شده است. دیده می شود که پتانسیل مورد نیاز برای HER در طول آزمایش تقریباً ثابت است که نشان دهنده پایداری الکتروکاتالیستی نمونه در تولید هیدروژن در محلول قلیایی است. در این سطح بالای چگالی جریان، حباب های گاز به طور مداوم تولید می شدند. پایداری بلندمدت تنها به رفتار الکترو شیمیایی محدود نمی شود؛ فرسایش الکتروکاتالیست یا نحوه جدا شدن حباب های گاز نیز می تواند عملکرد را تحت تأثیر قرار دهد. برای بررسی یکپارچگی مورفولوژیکی، تصاویر SEM سطح CH10-HT قبل و بعد از آزمون ۱۰۰ ساعته CP (شکل ۶ ب) نشان داد که مورفولوژی سطح تقریباً بدون تغییر باقی مانده است. این مشاهده با الگوهای XRD (شکل ۶) نیز تأیید می شود، زیرا نمودارهای قبل و بعد از آزمون طولانی مدت کاملاً مشابه هستند و نشان دهنده پایداری فازی طی ۱۰۰ ساعت واکنش مداوم تجزیه آب است. آزمون های پایداری شامل ولتامتری چرخه ای (۱۰۰۰ چرخه)، کروماتوگرافی سیومتري پله ای و آزمون کروماتوگرافی سیومتري ۱۰۰ ساعته نشان دادند که نمونه CH10-HT بیش از ۹۶/۵٪ از فعالیت الکتروکاتالیستی اولیه خود را حفظ کرده و افت عملکرد ناچیزی از خود نشان داده است.



شکل ۶. الف. منحنی آزمون کروماتوگرافی سیومتري به مدت ۱۰۰ ساعت در محلول ۱ مولار پتاسیم هیدروکسید به همراه تصاویر SEM قبل و بعد از آزمون، ب. طیف XRD قبل و بعد از آزمون کروماتوگرافی سیومتري نمونه CH10-HT.

۴. نتیجه گیری

این پژوهش با موفقیت، پوشش های آلیاژی نیکل-کبالت-فسفر (Ni-Co-P) را با استفاده از روش الکتروکاتالیست در دو محیط قلیایی (pH=۸/۵) و اسیدی (pH=۴/۵) و با غلظت های متفاوت کلرید کبالت تولید کرد. بررسی ها نشان داد که حمام قلیایی برای جذب آلیاژی کبالت مؤثرتر است و غلظت کبالت در پوشش CH10 (پوشش داده شده در حمام قلیایی با ۱۰ گرم بر لیتر کلرید کبالت) به بالاترین میزان خود رسید، در حالی که

میزان فسفر در پوشش‌ها تحت تأثیر غلظت کبالت قرار نگرفت. پوشش CH10 در آزمون‌های الکتروشیمیایی (LSV در محلول ۱ مولار پتاسیم هیدروکسید) فعالیت قابل قبولی برای واکنش تصاعد هیدروژن (HER) از خود نشان داد و کمترین پتانسیل اضافی (۱۳۲ میلی‌ولت در ۱۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع) را دارا بود. با انجام عملیات حرارتی بر روی پوشش CH10، ساختار کامپوزیتی CH10-HT حاوی فسفیدهای فلزات انتقالی ایجاد شد که منجر به بهبود چشمگیر فعالیت HER گردید. این نمونه CH10-HT توانست با اضافه‌پتانسیل تنها ۱۵۵ میلی‌ولت در چگالی جریان ۱۰۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع، بهترین عملکرد را در میان تمام نمونه‌ها به ثبت برساند. علاوه بر این، تست‌های پایداری طولانی‌مدت شامل ولتامتری چرخه‌ای ۱۰۰۰ دوره‌ای، کروپتانسیومتری پله‌ای و کروپتانسیومتری ۱۰۰ ساعته، پایداری الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست CH10-HT را تأیید کردند. در مجموع، نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که پوشش آلیاژی Ni-Co-P تولید شده از حمام قلیایی به روش الکترولس، به ویژه پس از عملیات حرارتی برای تشکیل فسفیدهای فلزی، یک الکتروکاتالیست بسیار امیدوارکننده، پایدار و با کارایی بالا برای واکنش HER در محیط قلیایی است و پتانسیل بالایی برای کاربردهای صنعتی در زمینه تولید هیدروژن سبز دارد.

۵. مراجع

- [۱] E. Allahyari, G. Barati Darband, and A. Davoodi, "Pulsed-potential electrodeposition of Ni-Mn-P@Co-S: Study of pulse parameters on electrocatalytic activity for hydrogen and oxygen evolution reactions," *Fuel*, vol. 405, p. 136678, 2026/02/01/ 2026, doi : <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.136678>.
- [۲] M. Asgari, B. Abedi, A. Ashrafi, G. Barati Darband, and M. Monirvaghefi, "Electroless deposition of Ni-W-P films as binder-free, efficient and durable electrode for electrochemical hydrogen evolution," *Materials Research Bulletin*, vol. 166, p. 112318, 2023/10/01/ 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2023.112318>.
- [۳] M. Asgari, G. Barati Darband, and M. Monirvaghefi, "Electroless deposition of Ni-W-Mo-Co-P films as a binder-free, efficient and durable electrode for electrochemical hydrogen evolution," *Electrochimica Acta*, vol. 446, p. 142001, 2023/04/01/ 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142001>.
- [۴] M. Askarzadeh-Torghabeh, M. Ghorbani, M. Nazemi, and G. Barati Darband, "Tailoring electrodeposited CoMn LDH@Ni-Co-S nanostructures for active and stable electrocatalyst toward hydrogen and oxygen evolution reactions," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 1003, p. 119788, 2026/02/15/ 2026, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2025.119788>.
- [۵] G. Barati Darband, M. Aliofkhazraei, S. Hyun, and S. Shanmugam, "Pulse Electrodeposition of a Superhydrophilic and Binder-Free Ni-Fe-P Nanostructure as Highly Active and Durable Electrocatalyst for Both Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 12, no. 48, pp. 53719-53730, 2020/12/02 2020, doi: 10.1021/acsami.0c13648.
- [۶] G. Barati Darband, M. Aliofkhazraei, and A. Sabour Rouhaghdam, "Nickel nanocones as efficient and stable catalyst for electrochemical hydrogen evolution reaction," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 21, pp. 14560-14565, 2017/05/25/ 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.120>.
- [۷] G. B. Darband, M. Aliofkhazraei, A. S. Rouhaghdam, and M. Kiani, "Three-dimensional Ni-Co alloy hierarchical nanostructure as efficient non-noble-metal electrocatalyst for hydrogen evolution reaction," *Applied Surface Science*, vol. 465, pp. 846-862, 2019.
- [۸] A. Jokar, A. Toghræi, M. Maleki, and G. B. Darband, "Facile electrochemical synthesis of Ni-Co-B film on Cu sheet for dual-electrocatalysis of hydrogen and oxygen evolution reactions," *Electrochimica Acta*, vol. 389, p. 138691, 2021.
- [۹] N. Lotfi, T. Shahrabi, Y. Yaghoubinezhad, and G. Barati Darband, "Electrodeposition of cedar leaf-like graphene Oxide@Ni-Cu@Ni foam electrode as a highly efficient and ultra-stable catalyst for

- hydrogen evolution reaction," *Electrochimica Acta*, vol. 326, p. 134949, 2019/12/05/ 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134949>.
- [١٠] A. Talebi, G. Barati Darband, M. Mirjalili, and J. Li, "Synergistic engineering of a dendritic Ni–Cu–Co–P electrocatalyst via a dynamic hydrogen bubble template for efficient and durable bifunctional water splitting," *Journal of Materials Chemistry A*, 10.1039/D5TA06673E 2026, doi: 10.1039/D5TA06673E.
- [١١] A. Barba-Pingarrón *et al.*, "Development of process technologies for improvement of electroless nickel coatings properties," in *3rd Congress on Materials Science and Engineering, CNCIM-Mexico 2012*, Merida, Yucatan, 2013, vol. 45, 1 ed., doi: 10.1088/1757-899X/45/1/012003. [Online]. Available: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84881086567&doi=10.1088%2f1757-899X%2f45%2f1%2f012003&partnerID=40&md5=5d72868e82a550a12c960820097dd80e>
- [١٢] G. B. Darband, M. Aliofkhazraei, A. S. Rouhaghdam, and M. A. Kiani, "Three-dimensional Ni-Co alloy hierarchical nanostructure as efficient non-noble-metal electrocatalyst for hydrogen evolution reaction," *Applied Surface Science*, vol. 465, pp. ٢٠١٩ /٢٨/٠١/٢٠١٩ ,٨٦٢-٨٤٦ .doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.204>.
- [١٣] J. N. Balaraju, N. Raman, and N. T. Manikandanath, "Nanocrystalline electroless nickel poly-Alloy deposition: Incorporation of w and mo," (in English), *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, Article vol. 92, no. 3, pp. 169-176, 2014, doi: 10.1179/0020296713Z.000000000123.
- [١٤] Y. F. Chang, K. H. Hou, and M. D. Ger, "Multi-layer coating for optical mold of strengthening by electroplating Ni-W and electroless plating Ni-Mo-P by nonisothermal method," in *7th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, PRICM-7* vol. 654-656, ed. Cairns, QLD: Trans Tech Publications Ltd, 2010, pp. 1896-1899.
- [١٥] Y. H. Chou, C. Y. Bai, M. D. Ger, S. J. Lee, C. Y. Lee, and C. L. Chao, "Studies on Ni-Mo-P coatings by electroless deposition," in *Key Engineering Materials* vol. 364-366 I, ed: Trans Tech Publications Ltd, 2008, pp. 333-339.
- [١٦] M. Palaniappa and S. K. Seshadri, "Friction and wear behavior of electroless Ni-P and Ni-W-P alloy coatings," (in English), *Wear*, Article vol. 265, no. 5-6, pp. 735-740, 2008, doi: 10.1016/j.wear.2008.01.002.
- [١٧] Z. Li, J. Wang, J. Lu, and J. Meng, "Tribological characteristics of electroless Ni-P-MoS 2 composite coatings at elevated temperatures," (in English), *Applied Surface Science*, Article vol. 264, pp. 516-521, 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.10.055.
- [١٨] Z. J. Zheng, Z. M. Lu, and Y. Gao, "Corrosion resistance of electrolessly-deposited nano-sized Ni-Mo-P alloy coatings," (in Chinese), *Huanan Ligong Daxue Xuebao/Journal of South China University of Technology (Natural Science)*, Article vol. 36, no. 7, pp. 87-91, 2008.
- [١٩] F. Wang, Y. Zhang, Y. Luo, Y. Wang, and H. Zhu, "Preparation of dandelion-like Co–Mo–P/CNTs-Ni foam catalyst and its performance in hydrogen production by alcoholysis of sodium borohydride," (in English), *International Journal of Hydrogen Energy*, Article 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.08.037.
- [٢٠] L. Wang, Z. Li, P. Zhang, G. Wang, and G. Xie, "Hydrogen generation from alkaline NaBH4 solution using Co-Ni-Mo-P/ γ -Al2O3 catalysts," (in English), *International Journal of Hydrogen Energy*, Article vol. 41, no. 3, pp. 1468-1476, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.11.028.
- [٢١] A. A. Aal, A. Shaaban, and Z. A. Hamid, "Nanocrystalline soft ferromagnetic Ni-Co-P thin film on Al alloy by low temperature electroless deposition," (in English), *Applied Surface Science*, Article vol. 254, no. 7, pp. 1966-1971, 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2007.08.017.

- [٢٢] I. H. M. Aly, M. M. Younan, and M. T. Nageeb, "Autocatalytic (electroless) deposition of ternary nickel-cobalt-phosphorus alloy," (in English), *Metal Finishing*, Article vol. 101, no. 4, pp. 37-42, 2003, doi: 10.1016/S0026-0576(03)80112-5.
- [٢٣] T. Banerjee, R. S. Sen, B. Oraon, and G. Majumdar, "Predicting electroless Ni-Co-P coating using response surface method," (in English), *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Article vol. 64, no. 9-12, pp. 1729-1736, 2013, doi: 10.1007/s00170-013-012-x.
- [٢٤] Y. Chen, H. Zhi, and M. Li, "Electroless plating of spherical Ni-Co-P alloy on synthetic diamond surface," (in Chinese), *Jingangshi yu Moliao Moju Gongcheng/Diamond and Abrasives Engineering*, Article vol. 39, no. 1, pp. 23-26, 2019, doi/١٠,١٣٩٤ :j.cnki.jgszz.2019.1.0004.
- [٢٥] K. Ignatova and S. Lilova, "Electrodeposition and structure of Ni-Co-P alloy coatings in stationary and pulse potentiostatic mode," 2018.
- [٢٦] A. E. Fetohi, R. M. Abdel Hameed, K. M. El-Khatib, and E. R. Souaya, "Ni-P and Ni-Co-P coated aluminum alloy 5251 substrates as metallic bipolar plates for PEM fuel cell applications," (in English), *International Journal of Hydrogen Energy*, Article vol. 37, no. 9, pp. 7677-7688, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.01.145.
- [٢٧] Y. Gao, L. Huang, Z. J. Zheng, H. Li, and M. Zhu, "The influence of cobalt on the corrosion resistance and electromagnetic shielding of electroless Ni-Co-P deposits on Al substrate," (in English), *Applied Surface Science*, Article vol. 253, no. 24, pp. 94 ,٢٠٠٧ ,٩٤٧٥-٧٠doi: 10.1016/j.apsusc.2007.06.010.
- [٢٨] V. S. Sumi, M. A. Sha, S. R. Arunima, and S. M. A. Shibli, "Development of a novel method of NiCoP alloy coating for electrocatalytic hydrogen evolution reaction in alkaline media," (in English), *Electrochimica Acta*, Article vol. 303, pp. 67-77, 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.02.063.
- [٢٩] M. Asgari and G. Barati Darband, "Monodispersed nickel phosphide nanocrystals in nickel-phosphor alloy coating as highly active electrocatalysts for hydrogen evolution reaction," *Journal of the Indian Chemical Society*, vol. 103, no. 7, p. 102639, 2026/07/01/ 2026, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jics.2026.102639>.
- [٣٠] K. Wang *et al.*, "Efficient and stable Ni-Co-Fe-P nanosheet arrays on Ni foam for alkaline and neutral hydrogen evolution," (in English), *International Journal of Hydrogen Energy*, Article vol. 45, no. 4, pp. 2504-2512, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.154.
- [٣١] Q. Yang, C. Lv, Z. Huang, and C. Zhang, "Amorphous film of ternary Ni-Co-P alloy on Ni foam for efficient hydrogen evolution by electroless deposition," (in English), *International Journal of Hydrogen Energy*, Article vol. 43, no. 16, pp. 7872-7880, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.03.003.
- [٣٢] H. Liu *et al.*, "Facile one-step fabrication of bimetallic Co-Ni-P hollow nanospheres anchored on reduced graphene oxide as highly efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction," (in English), *International Journal of Hydrogen Energy*, Article vol. 44, no. 44, pp. 24140-24150, 2019, doi/١٠,١٠١٦ :j.ijhydene.2019.07.139.
- [٣٣] L.-A. Stern, L. Feng, F. Song, and X. Hu, "Ni₂P as a Janus catalyst for water splitting: the oxygen evolution activity of Ni₂P nanoparticles," *Energy & Environmental Science*, vol. 8, no. 8, pp. 2347-2351, 2015.
- [٣٤] G. F. Chen *et al.*, "Efficient and stable bifunctional electrocatalysts Ni/NixMy (M= P, S) for overall water splitting," *Advanced Functional Materials*, vol. 26, no. 19, pp. 3314-3323, 2016.
- [٣٥] L. Birry and A. Lasia, "Studies of the Hydrogen evolution reaction on raney nickel—molybdenum electrodes," *Journal of applied electrochemistry*, vol. 34, no. 7, pp. 735-749, 2004.

- [٣٦] M. Ledendecker, S. Krick Calderón, C. Papp, H. P. Steinrück, M. Antonietti, and M. Shalom, "The synthesis of nanostructured Ni₅P₄ films and their use as a non-noble bifunctional electrocatalyst for full water splitting," (in eng), *Angew Chem Int Ed Engl*, vol. 54, no. 42, pp. 12361-5, Oct 12 2015, doi: 10.1002/anie.201502438.
- [٣٧] Q. Liu *et al.*, "Rationally tuning the atomic ratio of electrodeposited NiP for greatly enhanced hydrogen evolution in alkaline media," *Chemical Communications*, 10.1039/C8CC06975A vol. 54, no. 87, pp. 12408-12411, 2018, doi: 10.1039/C8CC06975A.
- [٣٨] N. Lotfi, T. Shahrabi, Y. Yaghoobinezhad, and G. B. Darband, "Electrodeposition of cedar leaf-like graphene Oxide@ Ni-Cu@ Ni foam electrode as a highly efficient and ultra-stable catalyst for hydrogen evolution reaction," *Electrochimica Acta*, vol. 326, p. 134949, 2019.
- [٣٩] L. Yang *et al.*, "Bifunctional hierarchical NiCoP@FeNi LDH nanosheet array electrocatalyst for industrial-scale high-current-density water splitting," *Journal of Materials Science and Technology*, Article vol. 159, pp. 33-40, 2023, doi: 10.1016/j.jmst.2023.02.050.
- [٤٠] J. Peng and K. Peng, "Rational design of amorphous NiFe-LDH/Co₃O₄-P heterostructure bifunctional electrocatalysts for overall water splitting," *Materials Chemistry and Physics*, Article vol. 297, 2023, Art no. 127412, doi: 10.1016/j.matchemphys.2023.127412.
- [٤١] W. Mai, "CoMoP/NiFe-Layered Double-Hydroxide Hierarchical Nanosheet Arrays Standing on Ni Foam for Efficient Overall Water Splitting," *ACS Applied Energy Materials*, Article vol. 3, no. 8, pp. 8075-8085, 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c01538.