

بهینه‌سازی تولید اکسیژن در روش برق کافت آب

دُرسا سادات موسوی^۱، سعید شاهرخیان دهکردی^{۱*}، اعظم ایرجی زاد^۱

۱- پژوهشکده نانو فناوری دانشگاه صنعتی شریف، تهران ایران

۲- دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

چکیده

امروزه به‌منظور تولید سوخت‌های پاک به‌جای سوخت‌های تجدیدناپذیر فسیلی. استفاده از دستاوردهای فناوری نانو ضروری است. یکی از روش‌های تولید انرژی پاک، استفاده از پیل‌های سوختی هیدروژنی است که طی یک فرآیند الکتروشیمیایی، با استفاده از گازهای اکسیژن و هیدروژن انرژی الکتریکی تولید می‌کنند. از روش‌های معمول تولید این گازها، برق کافت آب است که سینتیک کند واکنش آندی (آزادسازی اکسیژن) در آن، منجر به پژوهش‌های زیادی در زمینه‌ی بهبود الکتروکاتالیست‌های فلزی و غیرفلزی خصوصاً بر پایه‌ی نانوساختارهای کربنی شده‌است. بهترین و پایدارترین الکتروکاتالیست‌های واکنش آزادسازی اکسیژن اکسیدهای روتنیوم و ایریدیوم هستند که سینتیک واکنش آن‌ها سریع است. اما دسترسی کم به این مواد و قیمت بالای آن‌ها، مانع تجاری‌سازی این الکترودها می‌شود. هدف از این مقاله، برای نخستین بار بررسی ضرورت تولید اکسیژن، انواع سامانه‌ها، چالش‌ها و سازوکار تولید آن و معرفی روش برق کافت آب، به‌عنوان به‌صرفه‌ترین روش برای تولید اکسیژن است. در خاتمه الکتروکاتالیست‌های نانوساختار به‌منظور بهبود سینتیک کند واکنش آزادسازی اکسیژن معرفی می‌شوند.

واژه‌های کلیدی: برق کافت آب، واکنش آزادسازی اکسیژن، الکتروکاتالیست‌های بر پایه‌ی نانوساختارهای کربنی

ایمیل نویسنده مسئول: shahrokhian@sharif.edu

به‌صورت متداول هیدروژن یا الکل به‌عنوان سوخت، در حضور اکسیدکننده‌ی اکسیژن، در پیل سوختی با یکدیگر ترکیب می‌شوند و فراورده نهایی آن‌ها، آب و گرما است. بنابراین باید دو گاز ورودی پیل‌های سوختی (هیدروژن و اکسیژن) از روش‌های مناسبی تولید شوند.

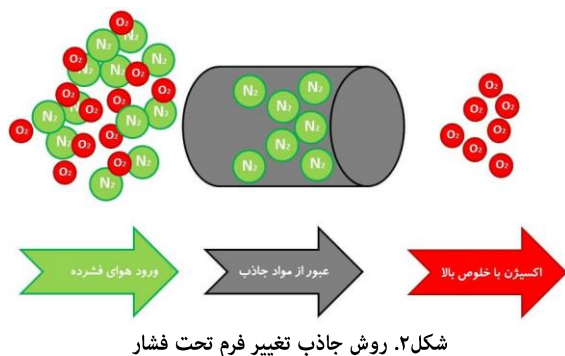
هیدروژن (H_2) به‌عنوان یکی از پاک‌ترین سوخت‌های انرژی نسبت به منابع دیگر، شناخته شده‌است. بنابراین استفاده از هیدروژن به‌عنوان حامل انرژی یک روش مؤثر برای کاهش نشر دی‌اکسید کربن و اثر گلخانه‌ای است [۶-۸]. هیچ منبع هیدروژن طبیعی بر روی زمین وجود ندارد، بنابراین برای تولید هیدروژن از جداسازی آن از آب، هیدروکربن‌ها و مواد آلی استفاده می‌شود [۹ و ۱۰].

عمده‌ی منابع اکسیژن در دسترس آب و هوا بوده، لذا رایج‌ترین روش‌های تولید اکسیژن، روش‌های جداسازی اکسیژن از آب و هوا هستند. به‌منظور توجیه اقتصادی، روش‌های متفاوت تولید اکسیژن در ادامه به‌صورت مختصر بررسی می‌شوند. به‌طورکلی روش‌های تولید اکسیژن به چهار دسته تقسیم

۱- مقدمه تولید اکسیژن

امروزه نگرانی‌های زیادی در مورد منابع انرژی بر پایه‌ی سوخت‌های فسیلی و همچنین، تغییرات آب و هوایی ناشی از آن‌ها، وجود دارد. با استفاده‌ی بیش‌ازحد از سوخت‌های فسیلی که منجر به تخریب محیط‌زیست شده است، تلاش برای پیدا کردن دستگاه‌های تبدیل و ذخیره‌ی انرژی‌های تجدیدپذیر افزایش یافته‌است. به‌منظور کاهش تولید گازهای گلخانه‌ای مانند دی‌اکسید کربن (CO_2)، سامانه‌های انرژی باید بازسازی‌شده و تغییر کنند [۵-۱۱]. بنابراین منابع انرژی مانند انرژی خورشیدی، انرژی زمین‌گرمایی، توان بادی، انرژی موج، انرژی زیستی و پیل سوختی می‌توانند به‌منظور کنترل آلودگی جایگزین شوند. به همین دلیل استفاده از فناوری پیل سوختی به دلیل تولید گازهای گلخانه‌ای کم و بازدهی بالا، در سال‌های اخیر مورد توجه بیشتری قرار گرفته است.

پیل سوختی یک سامانه‌ی الکتروشیمیایی است که انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی، بدون احتراق، تبدیل می‌کند.



۲-۳- روش فناوری غشایی

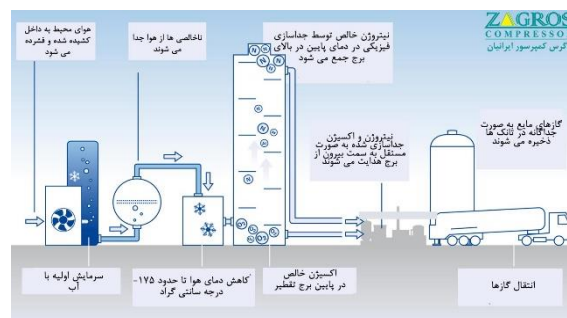
در روش قدیمی فناوری غشایی، هوا را از یک فیلتر غشایی عبور می‌دهند. بعضی از گازها سریع‌تر عبور می‌کنند و بعضی از گازها کندتر هستند. اکسیژن گاز سریعی است، نیتروژن و آرگون گازهای کندتری هستند و جداسازی آن‌ها بر اساس سرعت صورت می‌گیرد. گازهای سریع‌تر عبور می‌کنند و گازهای کندتر می‌مانند. بسته به زمانی که هوا فیلتر می‌شود، درصد خلوص متفاوت است. خلوص اکسیژن در روش قدیمی فناوری غشایی کمتر از ۵۰ درصد است. راه‌اندازی واحدهای این روش سریع است و در شرایط نزدیک به محیط کار می‌کنند. بسته به حجم اکسیژن تولیدی مورد نیاز، قیمت غشا و سرمایه‌گذاری اولیه تغییر می‌کند. این روش تا حجم ۲۰ تن در روز توانایی تولید اکسیژن دارد. روش جدیدتر فناوری غشایی تحت عنوان غشاهای عبور دهنده یون^۵ که شامل سه زیرمجموعه است، توانایی تولید اکسیژن با خلوص بیشتر از ۹۹٪ دارد. قیمت آن در مقایسه با روش کرایوژنیک بسیار ارزان‌تر است و حجم زیادی از اکسیژن تولید می‌کند که قابل‌مقایسه با روش کرایوژنیک است.

سه زیرمجموعه‌ی روش جدیدتر فناوری غشایی تحت عناوین جداسازی اکسیژن با الکترولیت جامد (SEOS)^۶، غشاهای عبور دهنده یون اکسیژن (ITM Oxygen) و غشاهای عبور دهنده یون گاز سنتزی (ITM Syngas)^۷ هستند. روش SEOS از واحدهای پیل الکتروشیمیایی تشکیل شده است که تا بیشتر از ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد گرم می‌شوند و ولتاژ مشخصی به آن‌ها اعمال می‌شود. تحت این ولتاژ الکتریکی، اکسیژن در هوای خوراک یونیزه شده، دوباره ترکیب شده و در خروجی جمع می‌شود. در روش ITM Oxygen (شکل ۳) [۱۴] اکسیژن با خلوص خیلی بالا ۹۹/۹ درصد و حجم زیاد (برابر با روش کرایوژنیک)، تولید می‌شود. در این روش در فشار و دمای بالا، هوا از یک غشای سرامیکی عبور می‌کند و این غشا دارای فلزاتی است که تهی از اکسیژن هستند. ابتدا باید اکسیژن

می‌شوند: ۱. جداسازی هوا به روش کرایوژنیک^۱ ۲. روش جاذب تغییر فرم تحت فشار^۲ ۳. فناوری غشایی^۳ ۴. اکسیژن به عنوان فراورده جانبی (در الکتروود مقابل) [۱۱].

۲-۱ ارزیابی سامانه‌های تولید اکسیژن ۲-۲ روش کرایوژنیک

در روش کرایوژنیک، بر اساس تفاوت نقطه‌ی جوش، اجزای هوا از هم جدا شده و اکسیژن و نیتروژن با خلوص بالا و حجم زیاد تولید می‌شوند. گازهای اکسیژن و نیتروژن در دمای ۳۰۰ درجه-ی فارنهایت از هم جدا می‌شوند. روش کرایوژنیک توانایی تولید اکسیژن مایع را نیز دارد. در این روش اکسیژن با خلوص بالا (بیشتر از ۹۹/۵٪) تولید می‌شود. همچنین با این روش امکان تولید حجم زیاد اکسیژن (بیشتر از ۱۰۰ تن در روز) وجود دارد. راه‌اندازی واحدهای تولید اکسیژن کرایوژنیک بیشتر از یک ساعت طول می‌کشد و این تنها عیب این روش است (شکل ۱) [۱۲].



۲-۲- روش جاذب تغییر فرم تحت فشار

در روش جاذب تغییر فرم تحت فشار (PSA)، هوای اتمسفر را به داخل تانک‌های تحت فشار می‌فرستند. داخل تانک زئولیت‌ها قرار گرفته‌اند، تحت فشار تغییر فرم می‌دهند و دوقطبی تولید می‌کنند. این دوقطبی‌ها، نیتروژن هوا را جمع‌آوری می‌کنند و اکسیژن را عبور می‌دهند. برای تغلیظ اکسیژن در روش PSA، فشار را تا حداقل یک و نیم اتمسفر بالا می‌برند. با کاهش فشار دوباره زئولیت‌ها به حالت قطبیت اولیه برمی‌گردند و نیتروژن را آزاد می‌کنند. این روش کمتر از ۹۵٪ خلوص دارد و برای حجم‌های کم تولید اکسیژن (۱۰ تن در روز) مناسب است. برای حجم‌های زیادتر، هزینه‌ی این روش خیلی بالا می‌رود زیرا وابسته به سایز بستر است. راه‌اندازی این سامانه فقط چند دقیقه طول می‌کشد (شکل ۲) [۱۳].

^۵ Ion Transport Membrane

^۶ Solid Electrolyte Oxygen Separator (SEOS)

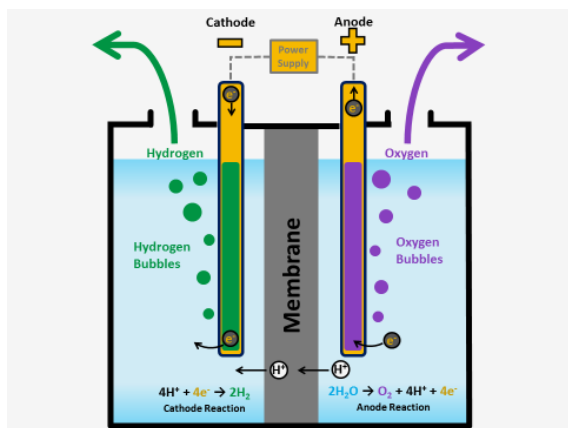
^۷ Synthesis gas

^۱ Cryogenic air separation

^۲ Pressure Swing Adsorbent (PSA)

^۳ Membrane technology

^۴ By product oxygen



شکل ۴. روش برق کافت آب

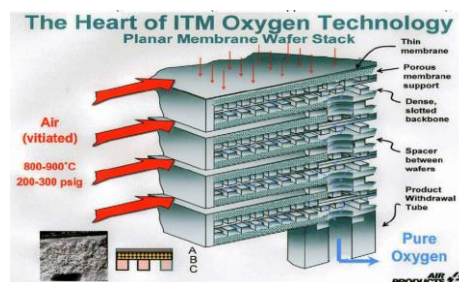
۱-۴-۲- تولید اکسیژن از طریق برق کافت آب

روش الکتروشیمیایی تولید سوخت‌های اکسیژن و هیدروژن، برق کافت آب^۸ است. برق کافت آب فرایندی متداول جهت تجزیه آب به عناصر سازنده آن یعنی اکسیژن و هیدروژن است که در آن از یک جریان الکتریکی مستقیم و دو الکترود بهره گرفته می‌شود [۱۷].

از منبع جریان برق DC برای دو الکترود یا صفحه فلزی (از فلزات نجیب مانند پلاتین یا ایریدیم) استفاده می‌شود و هر دو الکترود وارد آب می‌شوند. آب خالص رسانایی ناچیز و هدایت جریان الکتریکی در حد یک میلیونیم آب دریا دارد. بنابراین باید مقداری الکترولیت (اسید، باز یا نمک فلزی) به آن افزوده شود. در مجاورت الکترود آند، آب اکسایش می‌یابد و سبب تولید اکسیژن و الکترون می‌شود. گازهای اکسیژن تولیدی بصورت حباب از ظرف نیم‌واکنش آندی خارج می‌شوند و الکترون‌های تولیدی از طریق الکترود آند به بخش الکترود کاتد حرکت می‌کنند. یون‌های هیدروژن ایجاد شده به کاتد می‌روند و با الکترون‌های موجود سبب کاهش هیدروژن و تولید حباب‌های گاز آن می‌شوند.

در عمل برق کافت آب، بهترین بازده با استفاده از کاتدهایی از جنس پلاتین میسر می‌گردد که از نظر اقتصادی بسیار گران است. پس از پلاتین، استیل زنگ زن در درجه دوم اهمیت قرار دارد. همچنین، از فلز آلومینیوم نیز استفاده می‌شود. البته الکترود انتخابی بستگی به جنس الکترود دیگر نیز دارد. اما استفاده از الکترودهای زغالی ارزان ترین راه برای انجام برق-کافت است [۱۸].

یونیزه شود و این غشاهای اکسیژن یونیزه را می‌پذیرند. غشا به هیچ ماده‌ای دیگری تمایل ندارد و فقط اکسیژن را به دلیل اختلاف فشار جزئی، عبور می‌دهد. این روش رقیب اصلی کرایونیک است. اما روش ITM Syngas هنوز در حال توسعه است. در این روش از یک طرف غشا، هوا وارد شده و گاز طبیعی و دوده از طرف دیگر خارج می‌شود. دو فراورده جانبی آن گاز طبیعی و هوایی است که از اکسیژن خالی است [۱۱].



شکل ۳. روش فناوری غشایی

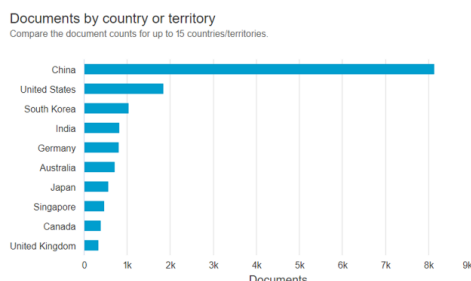
۴-۲- اکسیژن به عنوان فراورده جانبی در الکترود مقابل

در سه روش ذکر شده، حجم‌های زیاد از نیتروژن در دسترس خواهد بود تا در فرایندهای دیگر استفاده شود. به طور مشابه در فرایندهایی که نیتروژن تولید می‌کنند، حجم‌های زیاد از اکسیژن در دسترس است. امروزه کشورها به دنبال افزایش انرژی به دست آمده از هیدروژن هستند و قطعاً اقتصاد هیدروژن رو به رشد است. چنانچه به صورت هم‌زمان با تولید هیدروژن، اکسیژن تولید شده نیز استفاده شود، کارایی فرایند و ذخیره انرژی بهبود می‌یابد.

تولید اکسیژن و هیدروژن از طریق برق کافت آب با روش‌های انرژی خورشیدی و الکتروشیمیایی (شکل ۴) [۱۵] انجام می‌شود. فرایند برق کافت آب گران قیمت است. برق کافت بازی آب ۵۰۰ دلار به ازای هر کیلووات توان مصرفی و برق کافت اسیدی آب ۱۰۰۰ دلار به ازای هر کیلووات توان مصرفی هزینه دارد. با توجه به هزینه بالای این فرایند، کارایی روش اهمیت زیادی پیدا می‌کند. اگر کارایی برق کافت ۷۱ درصد باشد، ۵۰۰۰ کیلووات ساعت برق تولیدی، منجر به تولید ۵۰۰ مترمکعب اکسیژن می‌شود. تولید این مقدار اکسیژن با استفاده از روش PSA یا کرایونیک به ۲۵۰ کیلووات ساعت برق نیاز دارد. در حالی که، در روش برق کافت این مقدار اکسیژن بدون هیچ هزینه‌ی اضافی، به عنوان فراورده جانبی هیدروژن تولید می‌شود. بنابراین، اگر از این اکسیژن استفاده شود، کارایی برق کافت به ۷۶ درصد می‌رسد. یکی از کاربردهای مهم اکسیژن تولیدی از این روش در بیمارستان‌ها است که از پیل‌های سوختی برای تولید انرژی و تنفس بیماران استفاده می‌کنند. [۱۶]

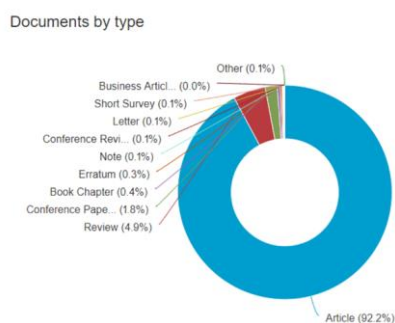
^۸ Electrolysis of water

شکل ۵. بررسی تعداد مقالات سالانه در مورد واکنش آزادسازی اکسیژن در جهان

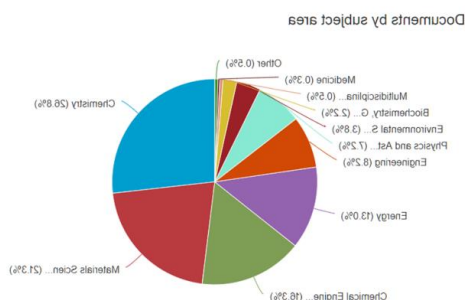


شکل ۶. بررسی کشورهای پیشرو در تعداد مقالات در مورد واکنش آزادسازی اکسیژن در جهان

با بررسی اسناد چاپ شده در مورد واکنش آزادسازی اکسیژن در جهان طبق شکل ۷ مشاهده می شود که ۹۲/۲ درصد این اسناد مقالات هستند، ۴/۹ درصد آن ها مقالات مروری هستند، ۱/۸ درصد آن ها مقالات کنفرانسی و حدود ۱/۱ درصد از این اسناد مربوط به فصول کتاب و مقالات تجاری و غیره هستند. همچنین، بررسی حیطه های موضوعی اسناد چاپ شده در مورد واکنش آزادسازی اکسیژن در جهان (شکل ۸) نشان می دهد که ۲۶/۸ درصد این اسناد در زمینه شیمی، ۲۱/۳ درصد این اسناد در زمینه علم مواد، ۱۶/۳ درصد در حوزه مهندسی شیمی، ۱۳ درصد در زمینه انرژی، ۸/۲ درصد در حوزه مهندسی، ۷/۲ درصد در زمینه فیزیک و نجوم و ۷/۲ درصد این اسناد در زمینه های پزشکی، بیوشیمی، مهندسی محیط زیست و غیره هستند [۲۹].



شکل ۷. بررسی نوع اسناد چاپ شده در مورد واکنش آزادسازی اکسیژن در جهان

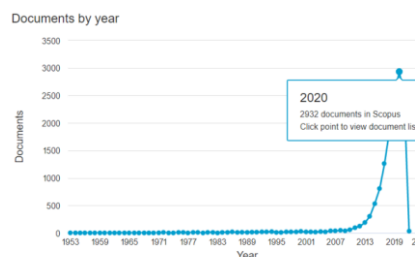


در برق کافت آب خالص، از آنجا که آب خالص رسانا نیست، باید الکترولیتی به آن افزود که آنیون و کاتیون آن با الکترودها واکنش ندهد. برای این منظور، می توان از اسید سولفوریک، سدیم هیدروکسید و یا نمک سدیم سولفات استفاده کرد [۱۹].

در واکنش برق کافت آب، یک منبع انرژی تجدید پذیر به انرژی شیمیایی ایده آل تبدیل می شود. منابع آب بر روی زمین بسیار زیاد است و تقریباً ۷۱ درصد سطح زمین را پوشانده است. بنابراین واکنش برق کافت آب یک روش پاک و ارزان برای تولید سریع هیدروژن و اکسیژن است بدون اینکه به دمای بالا نیاز باشد [۲۰].

واکنش برق کافت آب شامل دو نیم واکنش آزادسازی هیدروژن (HER^9) و نیم واکنش آزادسازی اکسیژن (OER^{10}) است [۲۱-۲۵]. واکنش OER یک واکنش انتقال چهار الکترونی است، نیاز به حد واسطه های زیادی دارد و باعث کندی سینتیک واکنش و اضافه پتانسیل آندی بالا شده است. درواقع واکنش آزادسازی اکسیژن به عنوان یک محدودکننده برای سرعت انجام واکنش است، به همین دلیل تجاری سازی واکنش برق کافت آب تاکنون با مشکل مواجه شده است. بنابراین، یک الکتروکاتالیست با کارایی بالا برای شتاب دهی به سرعت واکنش آزادسازی اکسیژن لازم است تا جداسازی الکتروشیمیایی آب به عنوان یک فناوری تبدیل انرژی قابل انجام در صنعت بکار رود [۲۶-۲۸].

طبق اطلاعات به دست آمده از مقالاتی که در هر سال در دنیا در مورد واکنش آزادسازی اکسیژن ارائه می شوند، در شکل ۵ مشاهده می شود که از سال ۱۹۶۰ به بعد روند صعودی داشته است ولی از سال ۲۰۱۱ با شیب تندی از ۲۵۰ مقاله در سال به ۲۹۳۲ مقاله در سال ۲۰۲۰ افزایش داشته است که نشان دهنده ی رویکرد جهانی به سمت بهینه سازی واکنش های آزادسازی اکسیژن است. طبق شکل ۶ کشورهای پیشرو در بررسی واکنش آزادسازی اکسیژن، چین، آمریکا و کره ی جنوبی هستند. با توجه به اینکه چین رتبه ی اول را در بین کشورهای جهان دارد و عموماً کشور چین در فناوری های سرمایه گذاری می کند که سود کافی داشته باشند و از نظر اقتصادی به صرفه باشند، این نتیجه گرفته می شود که بررسی واکنش آزادسازی اکسیژن از نظر اقتصادی هم مفید است [۲۹].



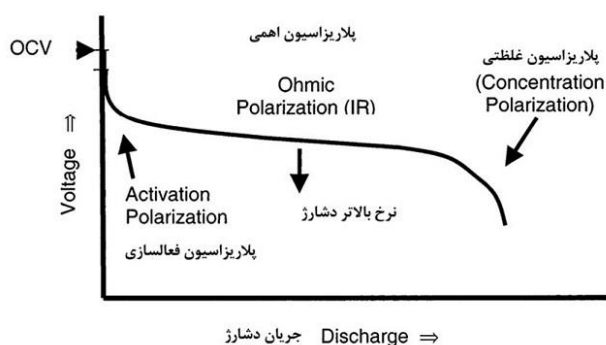
⁹ Hydrogen Evolution Reaction (HER)

¹⁰ Oxygen Evolution Reaction (OER)

شکل ۸. بررسی حیطه‌ی موضوعی اسناد چاپ شده در مورد واکنش آزادسازی اکسیژن در جهان

گوناگون همگی موجب می‌شوند که یک اضافه‌پتانسیل که از قانون اهم تبعیت می‌کند، ایجاد شود ($\eta = IR$). این اضافه-پتانسیل در نواحی میانی جریان خود را نشان می‌دهد.

اضافه‌پتانسیل سوم، قطبش پذیری غلظتی^{۱۳} ناشی از گرادیان (اختلاف) غلظت یونی است. این اختلاف از کند بودن سرعت نفوذ یون‌ها در الکترودهای جامد ناشی می‌شود. واکنش اکسایشی به سرعت صورت می‌گیرد ولی چون یون‌ها به دلیل ساختار فشرده‌ی الکترودها، به همان سرعتی که واکنش‌ها انجام می‌شود به محل واکنش نمی‌رسند، یک اختلاف غلظت یونی ایجاد می‌شود. این نوع اضافه‌پتانسیل در جریان‌های بالا رخ می‌دهد و رابطه‌ی لگاریتمی با جریان دارد. این اضافه‌پتانسیل چون به نفوذ بستگی دارد، کم کردن مسیر لازم برای نفوذ، می‌تواند در کاهش اضافه‌پتانسیل مؤثر باشد. لذا فناوری نانو در این حوزه می‌تواند مؤثر باشد [۳۱].



شکل ۹. بررسی سه‌نوع اضافه‌پتانسیل و محدوده‌ی جریان مربوط به آن‌ها

۴- اهمیت تولید اکسیژن

پیل سوختی یکی از کاربردهای اکسیژن تولیدی با روش برق‌کافت آب است. اکسیژن به‌عنوان اکسنده کاربرد بسیار زیادی دارد و تنها فلوئور از آن الکترون‌گاتر است. اکسیژن مایع به‌عنوان اکسیدکننده در نیروی حرکتی موشک‌ها استفاده می‌شود. از آنجا که اکسیژن برای تنفس ضروری است، در پزشکی کاربرد درمانی دارد. کسانی که کوه‌نوردی می‌کنند یا در هواپیما پرواز می‌کنند، مخازن اکسیژن همراه دارند. اکسیژن در جوشکاری و ساخت فولاد و همچنین تولید متانول نیز کاربرد دارد. [۳۲]

تولید اکسیژن از آب در ایران نیز کاربردهای ویژه‌ای دارد. یکی از معمول‌ترین روش‌های موجود در ایران تولید هیدروژن جهت هیدراته کردن روغن نباتی است که به‌روش برق‌کافت از آب، هیدروژن را تولید می‌کنند. واکنش الکترود مقابل الکترود تولید هیدروژن، آزادسازی اکسیژن است. بنابراین برای بهبود تولید هیدروژن باید نیم‌واکنش آندی که به‌کندی صورت می‌گیرد،

واکنش تولید هیدروژن در فرایند برق‌کافت آب، یک واکنش نسبتاً ساده است و در اضافه‌پتانسیل کم بر روی خیلی از الکترودکاتالیست‌های فلزی صورت می‌گیرد. درواقع هنگام تولید هیدروژن، یون‌های H^+ موجود در آب بر روی سطح کاتالیست کاند، الکترون جذب می‌کنند و تبدیل به هیدروژن رادیکالی می‌شوند. سپس دو هیدروژن رادیکالی در سطح الکترود به هم می‌پیوندند، تولید H_2 می‌کنند که از سطح کاتالیست واجذب می‌شود. برخلاف تولید هیدروژن، مکانیسم تولید اکسیژن شامل چندین مرحله با سد انرژی فعال‌سازی بزرگ است. در تبدیل یون‌های هیدروکسید به اکسیژن در محیط بازی و همچنین در تبدیل مولکول‌های آب به اکسیژن در محیط اسیدی، چهار الکترون باید مبادله شوند و به همین دلیل واکنش آزادسازی اکسیژن خیلی کند انجام می‌شود.

یکی از مهم‌ترین مشکلاتی که در تولید اکسیژن وجود دارد، ایجاد اضافه‌پتانسیل بزرگ هنگام انجام واکنش است که منجر به کاهش شدید کارایی فرایند شده و باعث اتلاف بخش زیادی از انرژی به‌صورت حرارت می‌شود. [۳۰]

۳- انواع اضافه‌پتانسیل

با توجه به اهمیت کاهش اضافه‌پتانسیل در فرایند الکتروشیمیایی آزادسازی اکسیژن، مفهوم و انواع آن مورد بررسی قرار می‌گیرد. هر سل الکتروشیمیایی طبق شکل ۹ دارای سه نوع اضافه‌پتانسیل است. اضافه‌پتانسیل‌ها دلایل سینتیکی دارند. هرکدام از اضافه‌پتانسیل‌ها در محدوده‌ی جریان خاصی غالب می‌شوند و باعث کاهش عملکرد می‌شوند.

اضافه‌پتانسیل ناشی از انرژی فعال‌سازی واکنش‌ها را قطبش پذیری فعال‌سازی^{۱۱} می‌گویند که در جریان‌های کم خود را نشان می‌دهد. این نوع اضافه‌پتانسیل از معادله‌ی تافل تبعیت می‌کند (رابطه‌ی لگاریتمی بین جریان و اضافه‌پتانسیل).

معادله‌ی تافل ($\eta = a + b \log J$) است که η اضافه‌پتانسیل، b شیب تافل و J دانسیته جریان است. در پیل‌های الکتروشیمیایی همین اضافه‌پتانسیل است که استفاده از کاتالیست را برای کاهش انرژی فعال‌سازی اجتناب‌ناپذیر می‌کند. در حوزه این کاتالیست‌ها، فناوری نانو کاربرد دارد.

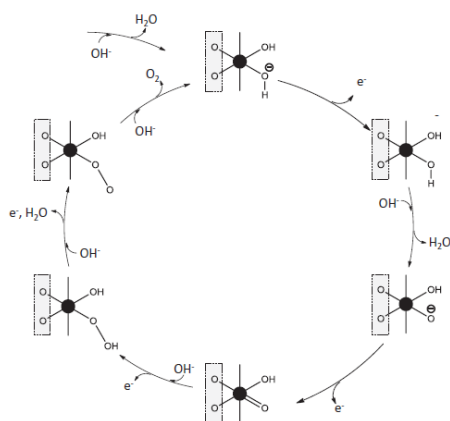
قطبش پذیری اهمی^{۱۲} نوع دیگری از اضافه‌پتانسیل در پیل‌های الکتروشیمیایی است که ناشی از مقاومت الکترولیت و الکترودها در انتقال گونه‌های باردار (الکترون و یون) است. الکترولیت یک رسانای ایده‌آل یونی نیست، الکترودها برای رسانش الکترون ایده‌آل نیستند و همچنین، مقاومت اتصالات

^{۱۱} Activation polarization

^{۱۲} Ohmic polarization

^{۱۳} Concentration polarization

الکترون از دست می‌دهد و اکسیژن پیوند دوگانه‌ای با سطح برقرار می‌کند.



شکل ۱۱. بررسی مکانیسم تولید اکسیژن در محیط بازی

سپس با ورود یون هیدروکسید دیگری و جدا شدن الکترون در مرحله‌ی اول و با ورود یون هیدروکسید بعدی و آزادسازی الکترون و آب در مرحله‌ی دوم، اکسیژن بر روی سطح ایجاد می‌شود. سپس با ورود یون هیدروکسید دیگری و جانشینی آن بجای اکسیژن، گاز اکسیژن آزاد می‌گردد.

۶- مزایای استفاده از الکترولیت بازی

طبق تحقیقات مشاهده می‌شود که الکترولیت بازی مزایایی نسبت به الکترولیت اسیدی دارد. در محیط بازی یون هیدروکسید در دسترس، بیشتر از محیط اسیدی است. تمایل یون هیدروکسید در محیط بازی، نسبت به مولکول آب در محیط اسیدی، به اوربیتال‌های خالی کاتالیست فلزی بیشتر است. همچنین هیدروژن زدایی از یون هیدروکسید جذب شده بر روی جایگاه‌های فعال کاتالیستی، در محیط بازی بسیار آسان‌تر از هیدروژن زدایی از مولکول‌های آب در محیط اسیدی است. در محیط بازی بیشتر اکسیدهای فلزی یا هیدروکسیدها از نظر شیمیایی پایدار هستند. ولی در محیط اسیدی تعداد کمی از اکسیدهای فلزی ارزان قیمت پایدار هستند و معمولاً فقط اکسیدهای فلزات گران قیمت از پایداری مناسبی برخوردارند. [۳۵]

۷- ویژگی‌های یک الکتروکاتالیست ایده‌آل

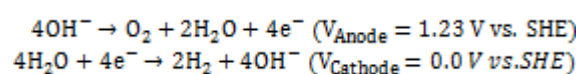
یک الکتروکاتالیست ایده‌آل باید اضافه پتانسیل^{۱۴} مربوط به فرایند الکتروکاتالیز را به‌طور مؤثر کاهش دهد. پایداری بالایی داشته باشد. در دسترس باشد. قیمت کم و امکان تغییر اندازه داشته باشد (مقیاس پذیر باشد).

بهینه شود. این اکسیژن تولیدی به‌عنوان فراورده دوم به فروش می‌رسد. اکسیژن تولیدی داخل کپسول‌هایی ذخیره می‌شود و این کپسول‌ها در محل بیمارستان تحویل داده شده و در بیمارستان به‌صورت مرکزی یا پرتابل استفاده می‌شوند. اکسیژن در کپسول‌ها تحت فشار بالا در فاز مایع قرار دارد.

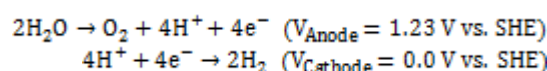
۵- اساس عملکرد تولید اکسیژن از طریق برق‌کافت آب

واکنش‌های الکتروشیمیایی برق‌کافت آب به‌منظور تولید اکسیژن و هیدروژن در دو محیط بازی و اسیدی انجام می‌شود.

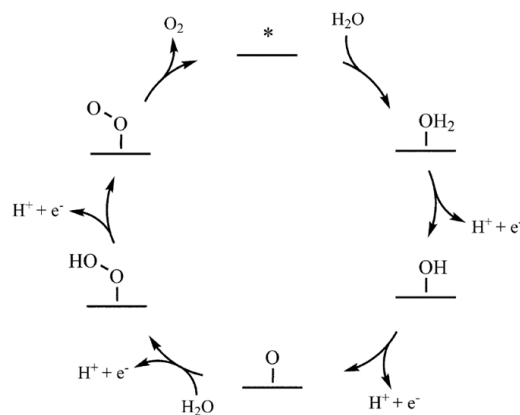
واکنش برق‌کافت آب در الکترولیت بازی:



واکنش برق‌کافت آب در الکترولیت اسیدی:



سازوکار تولید اکسیژن در محیط اسیدی در شکل ۱۰ بررسی شده است. [۳۳]

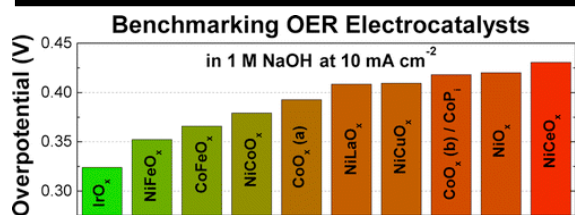


شکل ۱۰. بررسی مکانیسم تولید اکسیژن در محیط اسیدی

همان‌طور که مشاهده می‌شود، مولکول آب در جایگاه فعال جذب می‌شود و در دو مرحله دو H^+ و دو e^- خود را از دست می‌دهد. سپس مولکول آب دیگری وارد واکنش با O جذب شده روی سطح می‌شود. در ادامه دو H^+ و دو e^- از گونه‌ی جذب سطحی شده خارج می‌شود و گاز اکسیژن تولید می‌شود.

سازوکار تولید اکسیژن در محیط بازی در شکل ۱۱ بررسی شده است. [۳۴] همان‌طور که مشاهده می‌شود در ابتدا OH^- جذب سطح می‌شود. سپس الکترون از دست می‌دهد و یون هیدروکسید دیگری وارد سطح می‌شود و هم‌زمان مولکول آب خارج می‌گردد. در ادامه گونه‌ی جذب سطحی شده، یک

¹⁴ Over potential



شکل ۱۲. الکتروکاتالیست‌های معیار در واکنش‌های الکتروشیمیایی مربوط به اکسیژن و مقایسه‌ی اضافه‌پتانسیل آن‌ها

۸- مواد الکترودی در برق‌کافت آب

در این بخش مروری بر انواع الکتروکاتالیست‌های مورد استفاده در واکنش آزادسازی اکسیژن و واکنش کاهش اکسیژن انجام می‌شود. همچنین، به بررسی زیر لایه‌های هادی و نقش مکمل آن‌ها برای اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزی استفاده‌شده در چندسازه‌ها، پرداخته می‌شود.

۸-۱- اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزی

بهترین و پایدارترین الکتروکاتالیست‌های واکنش آزادسازی اکسیژن اکسیدهای روتنیم^{۱۵} و ایریدیم^{۱۶} هستند که اضافه‌پتانسیل کمی دارند و سینتیک واکنش آن‌ها سریع است. اما دسترسی کم به این مواد، پایداری ضعیف و قیمت بالای آن‌ها، مانع تجاری‌سازی این الکترودها می‌شود. [۳۶] به‌منظور افزایش پایداری کاتالیست‌های OER و جلوگیری از استفاده از فلزات گران‌قیمت و نایاب، از اکسیدها یا هیدروکسیدهای فلزی ارزان، فراوان و در دسترس و همچنین از نانو مواد بر پایه‌ی کربن مانند نانو تیوب‌های کربنی، گرافن، کوانتوم دات‌های کربن و غیره به‌عنوان کاتالیست جایگزین استفاده‌شده است. این جایگزین‌ها دوستدار محیط‌زیست بوده و فعالیت کاتالیستی مناسبی برای واکنش آزادسازی اکسیژن دارند [۳۷-۳۹].

در ادامه، پژوهش‌ها به سمت توسعه‌ی الکتروکاتالیست‌های بر پایه‌ی فلزات ارزان‌قیمت مانند Ni و Fe انجام گرفت ولی این فلزات در محیط اسیدی خوردگی بالایی داشتند. استفاده از محیط بازی در ادامه‌ی روند پژوهش‌های بررسی شد که پایداری قابل قبولی برای برخی اکسیدهای فلزی مانند نیکل اکسید^{۱۷} مشاهده شد.

رویکردهای جدید به این سمت است که کاتالیست‌های اکسید فلزات واسطه به‌صورت خالص و مخلوط مانند پروسکایت‌ها^{۱۸}، پیرو کلرها^{۱۹} و اسپاینل‌ها^{۲۰} بکار گرفته‌شوند.

در شکل ۱۲ الکتروکاتالیست‌های استفاده‌شده در واکنش‌های مربوط به اکسیژن مشاهده می‌شود که کم‌ترین اضافه‌پتانسیل مربوط به اکسید ایریدیم است و پس از آن اکسیدهای مخلوط آهن - نیکل و کبالت - نیکل مشاهده می‌شود که در محیط بازی فعالیت آن‌ها بررسی‌شده است [۴۰].

¹⁵ Ruthenium oxide

¹⁶ Iridium oxide

¹⁷ Nickel oxide

¹⁸ Perovskite

¹⁹ Pyrochlore

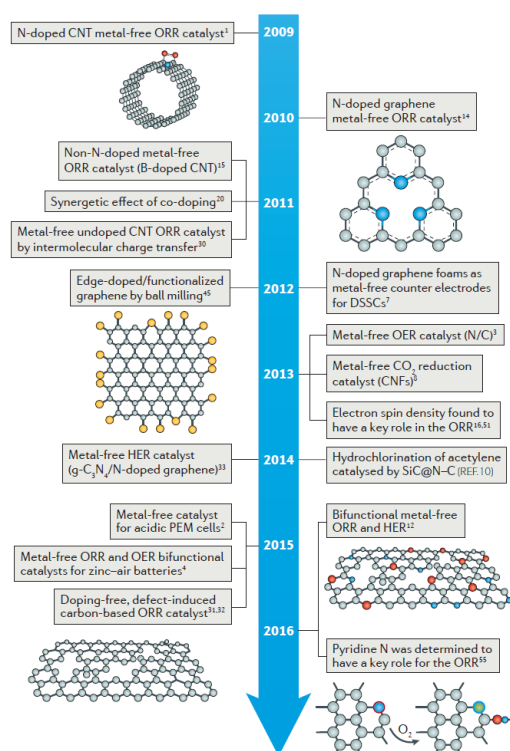
۸-۲- مواد کربنی

چالش اصلی کاتالیست‌های بر پایه‌ی اکسیدهای فلزی و هیدروکسیدهای آن، هدایت الکتریکی پایین آن‌ها و قیمت بالای آن‌ها است. در ادامه‌ی تحقیقات برای کاهش هزینه‌ی استفاده از الکتروکاتالیست‌های فلزی، استفاده از زیرلایه‌های هادی موردبررسی قرار گرفت که باعث افزایش هدایت، فعالیت و پایداری کاتالیست‌ها شد. ازجمله زیرلایه‌های هادی مورد استفاده، نانولوله‌های کربنی، گرافن و کربن مزومتخلخل بودند که هدایت و مساحت سطح زیادی داشتند.

با توجه به رویکرد جهانی به سمت کاتالیست‌های غیرفلزی بر پایه‌ی کربن، تاریخچه‌ی مختصری از کاتالیست‌های بر پایه‌ی نانو ساختارهای کربنی بررسی می‌شود (شکل ۱۳).

در سال ۲۰۰۹، به‌منظور کاهش استفاده از الکترودهای بر پایه‌ی پلاتین در پیل‌های سوختی، یک سری جدیدی از کاتالیست‌ها بر پایه‌ی نانولوله‌های کربنی که آلاییده با نیتروژن بودند، برای واکنش کاهش اکسیژن به‌عنوان الکتروکاتالیست‌های بدون فلز استفاده شدند. این کاتالیست‌ها فعالیت الکتروکاتالیستی بهتری نسبت به پلاتین تجاری از خود نشان دادند. به تازگی مشخص شده است این کاتالیست‌ها برای واکنش‌های OER و HER کارایی بالایی دارند. در سال ۲۰۱۰، گرافن‌های آلاییده با نیتروژن به‌عنوان کاتالیست‌های بدون فلز با کارایی بالا برای واکنش کاهش اکسیژن شناخته شدند. بنابراین، استفاده از کاتالیست‌های بدون فلز رشد سریعی کرد و گزارش‌های متعددی در مورد کاتالیست‌های برپایه‌ی کربن آلاییده‌شده به انواع هترواتم‌ها داده شد. به‌عنوان مثال گرافن آلاییده‌شده به سولفور، گرافیت آلاییده‌شده به فسفر و گرافن آلاییده‌شده به ید معرفی شدند. همچنین، در سال ۲۰۱۱ بجای نیتروژن از عنصر بور برای آلاییدن نانولوله‌های کربنی استفاده شد. اثر هم‌افزایی آلاییدن هم‌زمان دو گونه هترواتم بر کاتالیست‌های بدون فلز در سال ۲۰۱۱ بررسی شد و مشخص شد که یک راه مؤثر برای بهبود فعالیت الکتروکاتالیستی واکنش کاهش اکسیژن است. به‌همین منظور بور و نیتروژن به‌صورت هم‌زمان به نانولوله‌های کربنی که به‌صورت عمودی رشد کرده بودند، افزوده شدند. در ادامه گرافن نیز به‌صورت هم‌زمان به بور و نیتروژن آلاییده شد و خواص عالی الکتروکاتالیستی برای واکنش کاهش اکسیژن از خود نشان داد. همچنین، محاسبات DFT نشان داد که آلاییدن

کاتالیست‌ها به خاصیت ذاتی آن‌ها در نقص‌های لبه‌های زیگ زاگ و پنج‌ضلعی آن‌ها مربوط می‌شود. در سال ۲۰۱۶ از کاتالیست‌های بدون فلز و دوعاملی (نیتروژن و فسفر) بر پایه‌ی کربن، برای واکنش کاهش اکسیژن و واکنش آزادسازی هیدروژن در پیل‌های سوختی استفاده شد. در همین سال به نظر رسید نیتروژن پیریدینی یک نقش کلیدی در واکنش کاهش اکسیژن دارد و به‌عنوان جایگاه فعال الکتروکاتالیستی عمل می‌کند.



شکل ۱۳. پیشرفت‌های مهم زمانی کاتالیست‌های بدون فلز بر پایه‌ی کربن

همان‌طور که بحث شد، امروزه برای واکنش آزادسازی اکسیژن، مواد دویعدی مانند گرافن توجه زیادی را به سمت خود جلب کرده‌اند. گرافن یک بستر ایده‌آل برای پخش اتم‌های منفرد است. در واقع گرافن به دلیل مساحت سطح، پایداری و هدایت زیاد به‌عنوان یک ماده‌ی کربنی مناسب برای توسعه‌ی کاتالیست‌های جدید برای واکنش آزادسازی اکسیژن معرفی شده است. ماهیت گرافن بی‌اثر است و وارد کردن نانو ذرات فلزی به آن فقط در جایگاه‌هایی مانند لبه‌ها اتفاق می‌افتد. به دلیل اینکه صفحات گرافن فعالیت الکتروکاتالیستی کمی دارند، روش‌هایی به‌منظور فعال‌سازی صفحات گرافن (G) به کار گرفته شده است. آلاییدن گرافن با هترواتم‌هایی مانند بور، نیتروژن، گوگرد، فسفر و ید باعث ایجاد جایگاه‌های فعال در گرافن می‌شود، خنثی بودن الکتریکی گرافن را از بین می‌برد، توزیع بار الکتریکی اتم‌های کربنی را تغییر می‌دهد و ناحیه‌ی

ساختار کربنی به نیتروژن و بور، گاف انرژی، چگالی اسپین (چگالی الکترونی که به رادیکال‌های آزاد اعمال می‌شود) و چگالی بار را تنظیم می‌کند. مانند توزیع مجدد بار درون مولکولی که از طریق آلاییدن ساختارهای کربنی به هترواتم‌ها القا شده و باعث تسهیل فرایند کاهش اکسیژن می‌شود، جذب سطحی فیزیکی زنجیره‌های پلی‌الکترولیت بر روی نانولوله‌های کربنی و ورقه‌های گرافن آلاییده نشده باعث انتقال بار بین مولکولی شده و خاصیت الکتروکاتالیستی الکترودها را به اندازه‌ی پلاتین تجاری بهبود می‌بخشد. در سال ۲۰۱۲ فوم گرافن آلاییده با نیتروژن (بدون استفاده از فلز) به‌عنوان الکتروده مقابل برای کاهش I⁻ به I³⁻ در سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ، بکار گرفته شد. در همین سال آلاییدن لبه‌های گرافن از طریق عامل‌دار کردن با آسیاب گلوله‌ای، صورت گرفت و کارایی بالایی برای کاهش I⁻ به I³⁻ در سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ نشان داد. در سال ۲۰۱۳ نتایج تجربی و همچنین، محاسبات تئوری نشان داد که چگالی الکترون یک نقش اصلی در واکنش کاهش اکسیژن ایفا می‌کند. در واقع جایگاه‌های فعال کربن-نیتروژن در کاتالیست‌های بدون فلز می‌توانند به صورت مستقیم از طریق یک واکنش چهار الکترونی، اکسیژن را به آب کاهش دهند. در سال ۲۰۱۴ هیدروکلره کردن استیلن^{۲۱} توسط سیلیسیم کاربرد بر روی کربن آلاییده با نیتروژن از طریق حرارت دادن مخلوطی از آمونیاک و کربن تتراکلرید^{۲۲} انجام شد و ۸۵ درصد از استیلن تبدیل شد. کاتالیست‌های بر پایه‌ی کربن علاوه بر واکنش کاهش اکسیژن، جانشین‌های مناسبی برای کاتالیست‌های فلزی کمیاب و گران قیمت مانند پلاتین^{۲۳}، پالادیوم^{۲۴} و ایریدیوم اکسید^{۲۵} در واکنش‌های HER و OER هستند. به‌همین منظور، در سال ۲۰۱۴ ترکیبی از کربن-نیتروژن گرافیتی^{۲۶} و گرافن‌های آلاییده با نیتروژن برای واکنش آزادسازی هیدروژن استفاده شد. در سال ۲۰۱۵ کاتالیست‌های بدون فلز بر پایه‌ی نانومواد کربنی آلاییده با نیتروژن (گرافن و نانولوله‌های کربنی)، به‌عنوان کاتالیست‌های پایدار برای واکنش کاهش اکسیژن در پیل‌های سوختی اسیدی مبادله‌گر پروتون استفاده شد. همچنین در سال ۲۰۱۵ برای باتری‌های هوا - روی قابل شارژ، از کاتالیست‌های بدون فلز دوعاملی (فسفر و نیتروژن) بر پایه‌ی فوم کربن برای واکنش-های کاهش اکسیژن و آزادسازی اکسیژن استفاده شد. در همین سال کاتالیست‌های بدون آلاییدن، دارای نقص القاشده و بر پایه‌ی کربن برای واکنش کاهش اکسیژن بکار گرفته شد. این کاتالیست‌ها از نانوقفسه‌های خالص بدون هیچ افزودنی و یا بدون هیچ پلی‌الکترولیتی که جذب فیزیکی شده باشد، تهیه شدند و عملکرد عالی در واکنش کاهش اکسیژن از خود نشان دادند. محاسبات DFT نشان دادند که فعالیت بالای این

²¹ Hydrochlorination of acetylene

²² Carbon tetrachloride

²³ Platinum

²⁴ Palladium

²⁵ Iridium (IV) oxide

²⁶ Graphitic carbon nitride

فعال را در ورقه‌های گرافن القا می‌کند که باعث افزایش فعالیت الکتروکاتالیستی کاتالیست می‌شود [۴۱].

به‌طور خاص، آلاییدن گرافن با نیتروژن، به‌طور قابل‌توجهی فرایند OER را بهبود می‌بخشد. به تازگی تئوری DFT نشان داده است که جایگزینی کربن با نیتروژن در گرافن، باعث بهبود فرایند OER می‌شود [۴۳ و ۴۲]. کنگ و همکاران او نشان داده‌اند که آلاییدن گرافن به نیتروژن گرافیتیکی با غلظت پایین، یک گزینه مناسب برای افزایش فعالیت OER است. [۴۴]

همچنین، ونگ و همکاران او گزارش داده‌اند که نانو ورقه‌های نیتروژن دار شده‌ی گرافن جایگاه‌های فعال زیادی برای فرایند OER دارند. [۴۵] آلاییدن با هترواتم‌ها به‌طور قابل‌توجهی ورقه‌های گرافنی را فعال می‌کند و باعث می‌شود که گونه‌های فلزات واسطه بهتر بر روی گرافن کثوردینه شوند که این پدیده به دلیل انتقال بار درون و بین لایه‌ای است. بنابراین عملکرد الکتروکاتالیستی گرافن آلاییده شده با هترواتم‌ها با استفاده‌ی هم‌زمان از اکسیدهای فلزات واسطه به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. درواقع اختلاف الکترونگاتیوی نیتروژن (۳/۰۴) و کربن (۲/۵۵) یک ساختار الکترونیکی مناسب برای تولید جایگاه‌های فعال بیشتر ایجاد می‌کند. علاوه بر آن، جایگاه‌های آلاییده با نیتروژن دارای نقص‌هایی هستند که با یون‌های فلزی کثوردینه می‌شوند و باعث بهبود عملکرد الکتروکاتالیست‌ها برای واکنش آزادسازی اکسیژن می‌شوند.

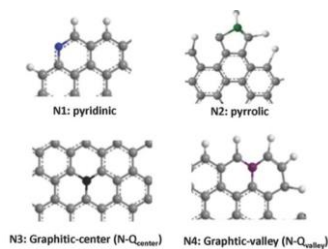
اخیراً اکسیدهای فلزات واسطه بر روی بسترهای هادی مانند گرافن (G) و به‌طور خاص گرافن آلاییده با نیتروژن (NG) قرار گرفته‌اند. G و NG هدایت اکسیدهای فلزات واسطه را افزایش می‌دهند، مانع آگلومره شدن آن‌ها می‌شوند، پایداری الکتروشیمیایی آن‌ها را افزایش می‌دهند و باعث قابل قیاس شدن آن‌ها با الکترودهای فلزی گران‌قیمت می‌شوند.

یک روش تهیه‌ی آسان گرافن، کاهش شیمیایی گرافن اکسید به کمک عوامل کاهنده است. مواد متفاوتی به‌منظور کاهش گرافن اکسید به‌روش شیمیایی استفاده می‌شوند. از بین مواد متفاوت کاهنده، آسکوربیک اسید (AA) عامل کاهنده‌ی طبیعی و دوستدار محیط‌زیست برای کاهش گرافن اکسید است. درحالی‌که هیدرازین و سدیم بروهیدرید موادی سمی برای انسان و محیط‌زیست، آتش‌پذیر و خطرناک هستند [۴۸-۴۶].

تاکنون مطالعات زیادی به‌منظور تهیه‌ی ورقه‌های گرافن آلاییده با نیتروژن به روش‌های متفاوت انجام شده است. روش‌هایی مانند نشانیدن با بخار شیمیایی (CVD)^{۲۷} [۴۹]، تخلیه‌ی جرقه-ی الکترودهای کربنی^{۲۸} [۵۰]، فرایندهای پلاسمای نیتروژن [۵۱]، عملیات حرارتی اکسید گرافیت با آمونیاک [۵۲] برای

آلاییدن گرافن به نیتروژن استفاده شده است. این رویکردها پیچیده هستند، به دستگاه‌های ویژه‌ای نیاز دارند که هزینه‌ی زیادی برای نگهداری دارند، شرایط سختی دارند و یا پیش ماده‌های سمی دارند. در نتیجه نمی‌توان به‌صورت ارزان مقادیر بالای NG را تولید کرد. بنابراین تلاش زیادی برای گسترش روش‌های آسان‌تر انجام شده‌است. برای حل این مشکلات، واکنش‌های آب گرمایی و شیمیایی اکسید گرافن با پیش-ماده‌های دارای نیتروژن به‌عنوان مثال آمونیاک [۵۳]، هیدرازین [۵۴]، ملامین [۵۵] و اوره [۵۶] به‌عنوان روش-های مؤثر برای تهیه‌ی NG پیشنهاد شده‌است.

حالت‌های متفاوتی برای آلاییدن با نیتروژن طبق شکل ۱۴ وجود دارد. [۵۷] نیتروژن ممکن است در یک حلقه‌ی پنج‌ضلعی قرار گیرد و با سه‌اتم مجاور پیوند داشته باشد که به آن نیتروژن پیرولی می‌گویند. چنانچه نیتروژن در یک حلقه‌ی شش‌ضلعی قرار بگیرد و با دو اتم مجاور پیوند داشته باشد، به آن نیتروژن پیریدینی می‌گویند. اگر نیتروژن در یک حلقه‌ی شش‌ضلعی در وسط شبکه‌ی گرافن قرار گیرد و با سه‌اتم مجاور پیوند داشته باشد، به آن نیتروژن گرافیتی می‌گویند. اگر نیتروژن در حلقه‌ی شش‌ضلعی باشد و با سه‌اتم مجاور پیوند داشته باشد ولی در لبه‌ی گرافن باشد به این نیتروژن، "ولی گرافیتی" می‌گویند. به دلیل اینکه نیتروژن زوج الکترون دارد، می‌تواند یک بستر مناسبی باشد تا اوربیتال‌های خالی یون‌های فلزی توسط آن پر شوند و تثبیت یون‌های فلزی بر روی ساختار کاتالیست بهتر صورت گیرد و به همین منظور از نیتروژن آلاییده شده در کاتالیست‌های آزادسازی اکسیژن استفاده می‌شود.



شکل ۱۴. انواع نیتروژن‌های آلاییده‌شده

طبق مقایسه‌ای که در شکل ۱۵ صورت گرفته است [۵۸]، رفتار کاتالیست‌های بدون فلز بر پایه‌ی کربن آلاییده شده با رفتار کاتالیستی پلاتین مقایسه می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود کارایی کاتالیستی اکثر کاتالیست‌های غیرفلزی بیشتر از کاتالیست پلاتین است. فقط در مورد ساختارهای کربنی آلاییده با دو عنصر بور و ید کارایی کم‌تری از کاتالیست پلاتین مشاهده شده است.

²⁷ Chemical Vapor Deposition

²⁸ Arc-Discharge

روش آب گرمایی یکی از قوی‌ترین و پرکاربردترین روش‌های از پایین به بالا برای تولید نانو ساختارها است که امروزه به دلیل ساده و اقتصادی بودن، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این روش بر پایه‌ی شکل‌گیری و رشد بلورها در اثر واکنش‌های شیمیایی و تغییرات قابلیت انحلال مواد در یک محلول آبی تحت دما و فشار مناسب است.

در گذشته روش آب گرمایی در دما و فشار بالا انجام می‌شد، اما امروزه با شناخت حلال مناسب برای هر واکنش و با کمک روش‌های جدید انرژی دهی به سیستم (مانند استفاده از امواج ماکروویو و یا میدان‌های مغناطیسی) این روش در دما و فشارهای پایین‌تر نیز استفاده می‌شود. به طور کلی بازدهی بالا، کنترل‌پذیری مطلوب و زیست‌سازگاری از جمله ویژگی‌های ممتاز این روش به حساب می‌آیند. در این روش با تغییر در شرایط واکنش و استفاده از محلول‌ها، افزودنی‌ها، قالب‌ها و زیرلایه‌های مناسب و همچنین، با انرژی دهی مناسب به سیستم، دامنه‌ی وسیعی از نانو ساختارها با کیفیت و ابعاد مطلوب تولید می‌شوند [۶۲].

۹-۵- واکنش شیمیایی^{۳۳}

در این روش به صورت شیمیایی شرایط ساخت کنترل می‌شود و امکان تهیه‌ی درجای نانوذرات و کنترل شرایط محیطی آن‌ها فراهم می‌شود. در ظرف انجام واکنش عامل‌های متفاوت شیمیایی و افزودنی‌ها باهم واکنش می‌دهند و به فراورده مورد نظر می‌رسند [۶۳].

۱۰. نتیجه‌گیری

در این مقاله‌ی مروری، لزوم تولید اکسیژن، انواع روش‌های تولید، مکانیزم هر روش و چالش‌های آن‌ها بررسی شده و روش برق‌کافت آب، به عنوان به صرفه‌ترین روش برای تولید اکسیژن معرفی شد. اما واکنش تولید اکسیژن یک مانع مهم در تجاری‌سازی روش برق‌کافت آب است. بهینه‌سازی سینتیک واکنش آزادسازی اکسیژن بسیار مهم است. بر این اساس توسعه‌ی کاتالیست‌های با کارایی بالا و ارزان و در دسترس ضروری است. چالش اصلی در پژوهش‌های تولید اکسیژن، درک جزئیات و شکل‌های ساختاری کاتالیست‌ها و مکانیسم عملکرد آن‌ها است. طراحی کاتالیست نیازمند دانش در مورد فعالیت ذاتی کاتالیست‌ها و ساختار و پایداری سطح اکسید آن‌ها است. به منظور بهبود ویژگی الکتروشیمیایی الکترودهای تولیدکننده‌ی اکسیژن، استفاده از فناوری نانو پیشنهاد می‌شود. استفاده از نانوذرات اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزات واسطه در بسترهای هادی کربنی مانند گرافن به کاهش اضافه‌پتانسیل واکنش تولید اکسیژن کمک می‌کند.

Materials	Catalyst preparation	Catalytic application	Catalytic efficiency
N-doped VA-CNTs	Pyrolysis of iron phthalocyanine in NH_3	ORR	>P/C
N-doped graphene	CVD of CH_4 and NH_3	ORR	>P/C
B-doped CNTs	CVD of benzene-TPB-ferrocene mixture	ORR	<P/C
S-doped graphene	Ball-milling graphite in S_8	ORR	>P/C
I-doped graphene	Annealing graphene oxide with I_2	ORR	<P/C
VA-BCN	Pyrolysis of melamine diborate	ORR	>P/C
N-doped and ordered mesoporous graphitic arrays	N,N' -bis (2,6-diisopropylphenyl)-3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic diimide with a template	ORR	>P/C
PDDA-graphene	Reduction of graphene oxide in PDDA using NaBH_4	ORR	>graphene
Carbon nanocages	MgO template and benzene	ORR	>CNT
N-doped graphitic nanomaterials	Melamine formaldehyde	OER	> NiO_2

شکل ۱۵. مقایسه‌ی کارایی کاتالیستی پلاتین و کاتالیست‌های غیرفلزی آلاینده شده

۹- کامپوزیت‌های بر پایه‌ی مواد کربنی، اکسیدهای فلزات واسطه و بسپارهای هادی

روش‌های متفاوتی جهت ساخت نانو ساختارهای کامپوزیتی بر پایه‌ی مواد کربنی، اکسیدهای فلزات واسطه و بسپارهای هادی طبق مقالات منتشرشده، وجود دارد که در ادامه به معروف-ترین آن‌ها اشاره می‌شود.

۹-۱- خودتجمعی القاشده تبخیری^{۲۹}

در این روش به تعدادی از سورفکتانت‌ها به صورت مرحله‌ای دما داده می‌شود. در اثر حرارت حلال‌ها خارج می‌شوند و در دماهای بالاتر سورفکتانت‌ها تخریب می‌شوند. مناطقی که سورفکتانت‌ها تخریب شده‌اند به صورت حفره ایجاد می‌شود. به این طریق یک الکتروکاتالیست بسیار متخلخل با سطح زیاد ایجاد می‌شود [۵۹].

۹-۲- قالب سخت^{۳۰}

در این روش از بسترهای سیلیسیومی استفاده می‌شود که در محلول حاوی فلز مورد نظر غوطه‌ور می‌شوند و نانوذرات فلزی به صورت نانومتری و دور از هم با توزیع مناسب بر روی بستر شکل می‌گیرند [۶۰].

۹-۳- غوطه‌وری مش نیکل^{۳۱}

در این روش، برای نشان دادن فلزاتی مانند نیکل و مس، زیرلایه‌ی مورد نظر (مش نیکل) را در محلولی از فلزات نیکل و مس غوطه‌ور می‌کنند، پس از زمان مناسب از محلول با سرعت مناسب خارج می‌کنند تا فلزات بر روی زیرلایه پوشش‌دهی شوند [۶۱].

۹-۴- خودتجمعی آب گرمایی^{۳۲}

Evaporation Induced Self-Assembly (EISA)^{۲۹}

Hard templating^{۳۰}

Dip Coating of a Ni mesh^{۳۱}

Hydrothermal Self-Assembly^{۳۲}

^{۳۳} Chemical reaction

- [28] S. Anantharaj, S. Noda, *Small*. 16, 1–24 (2020).
- [29] web page, (available at <http://www.scopos.com/>).
- [30] X. Rong, J. Parolin, A. M. Kolpak, *ACS Catal.* 6, 1153–1158 (2016).
- [31] S. H. Chan, Z. T. Xia, *J. Appl. Electrochem.* 2002 323. 32, 339–347 (2002).
- [32] Z. Seh, J. Kibsgaard, ... C. D.-, undefined 2017, *science.sciencemag.org* (available at <https://science.sciencemag.org/content/355/6321/eaad4998.abstract>).
- [33] R. V. Mom, J. Cheng, M. T. M. Koper, M. Sprik, *J. Phys. Chem. C* 118, 4095–4102 (2014).
- [34] F. Ferrara.
- [35] F. Dionigi, P. Strasser, *Adv. Energy Mater.* 6, 1600621 (2016).
- [36] Z. Li, B. Li, J. Chen, Q. Pang, P. Shen, *Int. J. Hydrogen Energy* 44, 16120–16131 (2019).
- [37] W. Yang, Z. Wang, W. Zhang, S. Guo, *Trends Chem.* 1, 259–271 (2019).
- [38] M. Q. Yang, J. Wang, H. Wu, G. W. Ho, *Small* 14, 1–24 (2018).
- [39] Z. Liu, C. Yuan, F. Teng, *J. Alloys Compd.* 781, 460–466 (2019).
- [40] C. C. L. McCrory, S. Jung, J. C. Peters, T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.* 135, 16977–16987 (2013).
- [41] H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang, *ACS Catal.* 2, 781–794 (2012).
- [42] S. Zhou, N. Liu, Z. Wang, J. Zhao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9, 22578–22587 (2017).
- [43] G. Murdachaew, K. Laasonen, *J. Phys. Chem. C* 122, 25882–25892 (2018).
- [44] X. Kong, Q. Liu, D. Chen, G. Chen, *ChemCatChem* 9, 846–852 (2017).
- [45] D. Li, B. Ren, Q. Jin, H. Cui, C. Wang, *J. Mater. Chem. A* 6, 2176–2183 (2018).
- [46] T. Dhandayuthapani, M. Girish, R. Sivakumar, C. Sanjeeviraja, R. Gopalakrishnan, *Appl. Surf. Sci.* 353, 449–458 (2015).
- [47] E. Andrijanto, S. Shoelarta, G. Subiyanto, S. Rifki, *AIP Conf. Proc.* 1725 (2016).
- [48] K. K. H. De Silva, H. H. Huang, M. Yoshimura, *Appl. Surf. Sci.* 447, 338–346 (2018).
- [49] D. Wei, *Nano Lett.* 9, 1752–1758 (2009).
- [50] N. Li, *Carbon N. Y.* 48, 255–259 (2010).
- [51] R. I. Jafri, N. Rajalakshmi, S. Ramaprabhu, *J. Mater. Chem.* 20, 7114–7117 (2010).
- [52] X. Li *J. Am. Chem. Soc.* 131, 15939–15944 (2009).
- [53] D. Long, *Langmuir* 26, 16096–16102 (2010).
- [54] D. Cai, *Electrochim. Acta* 90, 492–497 (2013).
- [55] D. Cai, *J. Alloys Compd.* 561, 54–58 (2013).
- [1] P. Asen, M. Haghighi, S. Shahrokhian, N. Taghavinia, *J. Alloys Compd.* 782, 38–50 (2019).
- [2] P. Asen, S. Shahrokhian, A. I. Zad, *J. Electroanal. Chem.* 818, 157–167 (2018).
- [3] P. Asen, S. Shahrokhian, A. Irajizad, *Int. J. Hydrogen Energy* 42, 21073–21085 (2017).
- [4] B. Wang, *J. Power Sources* 433, 126688 (2019).
- [5] X. Wen, L. Bai, M. Li, J. Guan, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7, 9249–9256 (2019).
- [6] J. Zhang, *Mol. Immunol.* 107, 123–131 (2019).
- [7] D. Zhang, X. Kong, M. Jiang, D. Lei, X. Lei, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7, 4420–4428 (2019).
- [8] H. Chen, Q. Zhao, L. Gao, J. Ran, Y. Hou, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7, 4247–4254 (2019).
- [9] J. Mohammed-Ibrahim, S. Xiaoming, *J. Energy Chem.* 34, 111–160 (2019).
- [10] G. B. Darband, M. Aliofkhazraei, S. Shanmugam, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 114, 109300 (2019).
- [11] P. Rao, M. Muller, در *ACEEE summer study on energy efficiency in industry* (American Council for an Energy-Efficient Economy Washington, DC, 2007), 6, 124–135.
- [12] (available at <https://zagroscompressor.com/>).
- [13] (available at <http://mabna-co.com/oxygen-generators/>).
- [14] R. J. Allam, *Energy Procedia* 1, 461–470 (2009).
- [15] (available at <https://www.havayar.com/>).
- [16] T. Kato, M. Kubota, N. Kobayashi, Y. Suzuoki, *Energy* 30, 2580–2595 (2005).
- [17] Ya Yan, B. Yu Xia, Bin Zhao, Xin Wang, *J. Mater. Chem. A* 4, 17587–17603 (2016).
- [18] S. Chen, S. S. Thind, A. Chen, *Electrochem. commun.* 63, 10–17 (2016).
- [19] J. Rossmeisl, Z. W. Qu, H. Zhu, G. J. Kroes, J. K. Nørskov, *J. Electroanal. Chem.* 607, 83–89 (2007).
- [20] J. Jana, *Appl. Surf. Sci.* 562, 150253 (2021).
- [21] T. Zhan, *J. Colloid Interface Sci.* 552, 671–677 (2019).
- [22] D. Jiang, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7, 9309–9317 (2019).
- [23] H. Xu, L. Ma, Z. Jin, *J. Energy Chem.* 27, 146–160 (2018).
- [24] Y. Shi, B. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* 45, 1529–1541 (2016).
- [25] L. Gu, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7, 3710–3714 (2019).
- [26] M. I. Jamesh, X. Sun, *J. Power Sources* 400, 31–68 (2018).
- [27] S. Anantharaj, S. Kundu, *ACS Energy Lett.* 4, 1260–1264 (2019).

- (2007).
- [63] T. Hyeon, *Chem. Commun.* 3, 927–934 (2003).
- [56] Z. Lei, L. Lu, X. S. Zhao, *Energy Environ. Sci.* 5, 6391–6399 (2012).
- [57] Q. Li, R. Cao, J. Cho, G. Wu, *Adv. Energy Mater.* 4, 1301415 (2014).
- [58] X. Liu, L. Dai, *Nat. Rev. Mater.* 2016 111. 1, 1–12 (2016).
- [59] C. Xue, B. Tu, D. Zhao, *Adv. Funct. Mater.* 18, 3914–3921 (2008).
- [60] † Anja Rumplecker, ‡ Freddy Kleitz, † and Elena-Lorena Salabas, † Ferdi Schüth*, *Chem. Mater.* 19, 485–496 (2007).
- [61] K. Zhao, B. H. Kim, Q. Xu, B. G. Ahn, *J. Power Sources* 245, 671–677 (2014).
- [62] B. Jia, L. Gao, J. Sun, *Carbon N. Y.* 45, 1476–1481

Optimization of oxygen production in water electrolysis

Dorsa Sadat Mousavi¹, Saeed Shahrokhian^{1,2}, Azam Irajizad¹

¹ Institute for Nanoscience and Nanotechnology, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

² Department of Chemistry, Sharif University of Technology, Azadi Avenue, Tehran 11155-9516, Iran

Abstract: English Today to produce clean fuels instead of non-renewable fossil fuels, It is essential to use the achievements of nanotechnology. One way to generate clean energy is to use hydrogen fuel cells, which generate electricity using oxygen and hydrogen gases in an electrochemical process. One of the common methods of producing these gases is electrolysis of water in which the slow kinetic anodic reaction (oxygen evolution reaction) has led to many researches in the field of improving metal and non-metal electrocatalysts, especially based on carbon nanostructures. The best and most stable electrocatalysts for oxygen evolution reactions are ruthenium and iridium oxides, whose reaction kinetics are rapid. However, low availability of these materials and their high price hinder the commercialization of these electrodes. The purpose of this article is to study for the first time the necessity of oxygen production, types of systems, challenges and mechanisms of its production and to introduce the method of electrolysis of water as the most cost-effective method for oxygen production. Finally, nanostructured electrocatalysts are introduced to improve the slow kinetic oxygen evolution reaction.

Keywords: Electrolysis of water, Oxygen evolution reaction, carbon nanostructure-based electrocatalysts