METALLURGICAL ENGINEERING
The Journal of Iranian Metallurgical and Materials Engineering Society

Carbon Cloth-Supported Ni_2P Electrocatalyst: A Study of Its Electrochemical Activity in the Hydrogen Evolution Reaction in Water

***Mohammad Hossein Bagheriyeh[1], Parmida Tivai[2], Shahram Raygan[3]**

1- PhD Student, Materials Engineering (Materials Characterization and Selection), University of Tehran
2- BSc Student, Materials Engineering, University of Tehran
3- Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran

Citation: Bagheriyeh M.H, Tivai P, Raygan S. Carbon Cloth-Supported Ni_2P Electrocatalyst: A Study of Its Electrochemical Activity in the Hydrogen Evolution Reaction in Water, Metallurgical Engineering, 2026: 28(4):223 -228 https://doi.org/10.22076/me.2026.743585

https://doi.org/10.22076/me.2026.743585

ABSTRACT

Given the outstanding performance of transition metal phosphide-based electrocatalysts in hydrogen production through water electrolysis, the development and optimization of this class of catalytic materials is necessary. In this study, nickel hydroxide nanoparticles were grown on a three-dimensional carbon cloth substrate by a hydrothermal method, and phosphidation was carried out using a vacuum tube furnace phosphidation method as a novel approach for the synthesis of nickel phosphide nanoparticles. Phase identification and microstructural examination of the synthesized electrocatalyst were performed using X-ray diffraction and scanning electron microscopy, respectively. The use of a vacuum tube furnace with a sodium phosphinate precursor was employed for the first time in phosphidation studies and led to the formation of a unique structure with a flower-like morphology. The results show that nickel phosphide was successfully synthesized on the carbon cloth through the hydrothermal process combined with phosphidation in a vacuum tube furnace. Electrochemical evaluation showed that the controlled doping of aluminum significantly increased the HER activity, such that the 3% Al sample exhibited the lowest overpotential, the lowest Tafel slope (74 mV/dec), and the lowest charge transfer resistance. These results indicate a synergistic role of doping and the flower-like morphology in increasing the number of active sites and improving the reaction kinetics, making the doped Ni_2P an efficient catalyst for hydrogen production.

Keywords: *Hydrogen production, water splitting, nickel phosphide.*

Received: January 23, 2025 | Accepted: September 16, 2025

* ***Corresponding Author:***
Mohammad Hossein Bagheriyeh, PhD
Address: School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran
Tel: +98 (21) 82084099
E-mail: Bagheriyhemohammad@gmail.com

الکتروکاتالیست Ni_2P پشتیبانی‌شده بر پارچه کربنی: مطالعه‌ای بر فعالیت الکتروشیمیایی آن در واکنش آزادسازی هیدروژن در آب

*محمدحسین باقریه[۱]، پارمیدا تیوای[۲]، شهرام رایگان[۳]

۱- دانشجوی دکتری مهندسی مواد، شناسایی و انتخاب مواد، دانشگاه تهران

۲- دانشجوی کارشناسی مهندسی مواد دانشگاه تهران

۳- استاد دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشکدگان فنی دانشگاه تهران

چکیده

با توجه به عملکرد برجسته الکتروکاتالیست‌های مبتنی بر فسفیدهای فلزات واسطه در فرایند تولید هیدروژن از طریق الکترولیز آب، توسعه و بهینه‌سازی این دسته از مواد کاتالیستی ضرورت دارد. در این پژوهش، نانوذرات هیدروکسید نیکل به روش هیدروترمال بر بستر پارچه کربنی سه‌بعدی رشد داده شدند و عملیات فسفیداسیون با استفاده از روش فسفیدکردن در کوره تیوبی خلأ، به‌عنوان رویکردی نوین برای سنتز نانوذرات نیکل‌فسفید، انجام گرفت. شناسایی فازی و بررسی ریزساختار الکتروکاتالیست سنتزشده به‌ترتیب با پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی صورت پذیرفت. استفاده از کوره تیوبی خلأ با پیش‌ماده سدیم فسفینات برای نخستین بار در مطالعات مربوط به فسفیداسیون به کار گرفته شد و منجر به تشکیل ساختاری منحصربه‌فرد با مورفولوژی گل‌مانند گردید. نتایج حاصل نشان می‌دهد که نیکل‌فسفید بر روی پارچه کربنی از طریق فرایند هیدروترمال در ترکیب با فسفیداسیون در کوره تیوبی خلأ با موفقیت سنتز شده است. ارزیابی الکتروشیمیایی نشان داد که آلایش کنترل‌شده آلومینیوم موجب افزایش قابل‌توجه فعالیت HER می‌شود؛ به‌طوری‌که نمونه 3%Al کمترین پتانسیل اضافی، حداقل شیب تافل (۷۴mV/dec) و پایین‌ترین مقاومت انتقال بار را ارائه داد. این نتایج بیانگر نقش هم‌افزایی آلایش و مورفولوژی گل‌مانند در افزایش تعداد مکان‌های فعال و بهبود سینتیک واکنش است و Ni_2P آلایش‌شده را به یک کاتالیست کارآمد برای تولید هیدروژن تبدیل می‌کند.

واژه‌های کلیدی: تولید هیدروژن، شکافت آب، نیکل فسفید.

دریافت: ۱۴۰۳/۱۱/۰۴ | پذیرش: ۱۴۰۴/۰۶/۲۵

مقدمه

انرژی یکی از ستون‌های حیاتی توسعه جوامع انسانی است و در دهه‌های اخیر، نگرانی‌ها درباره کاهش منابع سوخت‌های فسیلی و اثرات زیست‌محیطی آنها توجه پژوهشگران را به سمت منابع انرژی پاک و پایدار معطوف کرده است. در این میان، هیدروژن به عنوان یک حامل انرژی پاک و با قابلیت تولید بدون انتشار گازهای گلخانه‌ای، به‌طور فزاینده‌ای مورد توجه قرار گرفته است[۱]. روش‌های متعددی برای تولید هیدروژن توسعه یافته‌اند، اما الکترولیز آب به دلیل بازده بالا و سازگاری با محیط زیست، یکی از موثرترین و کاربردی‌ترین شیوه‌ها محسوب می‌شود[۲]. کاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین به دلیل عملکرد برجسته‌شان، به عنوان معیار استاندارد در این واکنش‌ها شناخته می‌شوند[۳]؛ با این حال، ارزش بالا و کمیابی این فلز نجیب، انگیزه پژوهشگران برای یافتن جایگزین‌های کارآمد و اقتصادی را افزایش داده است.

در سال‌های اخیر، الکتروکاتالیست‌های مبتنی بر فلزات واسطه، به ویژه ترکیبات نیکل، به دلیل دسترسی آسان و عملکرد مطلوب، محور بسیاری از تحقیقات قرار گرفته‌اند. برای افزایش تعداد و کارایی مکان‌های فعال الکتروشیمیایی، کنترل مورفولوژی و ریزساختار ماده سنتز شده اهمیت ویژه‌ای دارد[۴]. ساختارهای گل‌مانند به سبب تراکم زیاد و انرژی بالای لبه‌ها که همان مکان‌های فعال واکنش هستند توانایی جذب سطحی هیدروژن را به شکل چشمگیری ارتقا می‌دهند[۵].

* نویسنده مسئول:

دکتر محمدحسین باقریه

نشانی: دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشکدگان فنی دانشگاه تهران

تلفن: ۸۲۰۸۴۰۹۹ (۲۱) ۹۸+

پست الکترونیکی: Bagheriyhemohammad@gmail.com

علاوه بر این، شواهد نشان می‌دهد که مورفولوژی‌های نانوساختار گل‌مانند ویژگی‌های ممتاز آب‌دوستی و هواگریزی را به همراه دارند[۶].

روش پژوهش

فاز کریستالی مواد سنتز شده با استفاده از پراش پرتو ایکس شناسایی شد. این تحلیل با دستگاه فیلیپس (X'Pert Pro) انجام شد که در ولتاژ و جریان ۴۰ کیلوولت و ۳۰ میلی‌آمپر تنظیم شده بود. منبع تابش $Cu_{K\alpha}$ با طول موج λ= ۰/۱۵۴ nm انتخاب شد و محدوده زاویه پراش بین ۵ تا ۹۰ درجه با گام ۰/۰۵ درجه بر ثانیه اندازه‌گیری گردید. به منظور بررسی خواص مورفولوژیکی و ترکیب شیمیایی الکتروکاتالیست‌های مبتنی بر نیکل، از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM: ZEISS (SIGMA 300-HV و طیف‌سنجی پرتو ایکس پراکنده انرژی (EDX) استفاده شد.

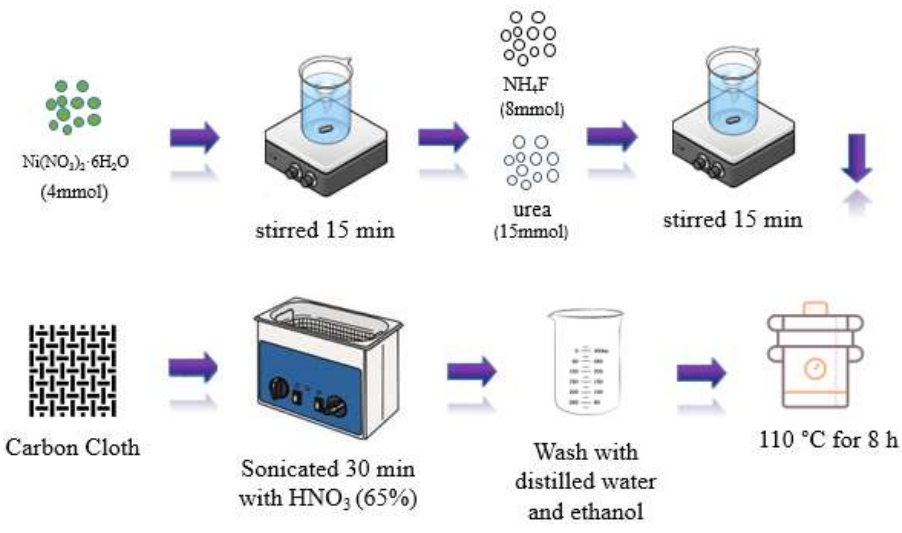
برای فسفیداسیون نیکل هیدروکسید رسوب داده شده بر پارچه کربنی، ۲۰۰ میلی‌گرم سدیم دی‌هیدروژن فسفینات در یک قایقک کوارتزی قرار گرفت و پارچه کربنی در سمت دیگر آن جای گرفت. قایقک در بخش میانی لوله کوره تیوبی خلا قرار داده شد. دما با نرخ گرمایش ۲/۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تا ۳۲۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت و نمونه به مدت دو ساعت در این دما نگه‌داری شد. پس از پایان فرآیند، کوره به آرامی تا دمای محیط خنک شد و محصول نهایی، نیکل فسفید، حاصل گردید.

نتایج و بحث

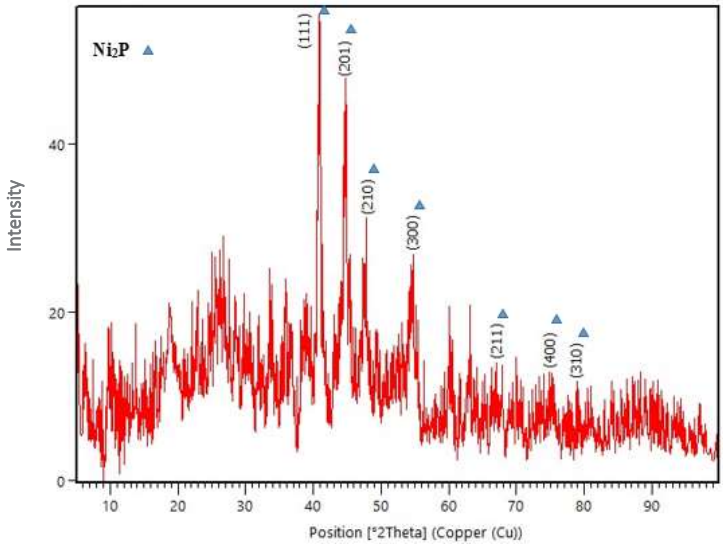
مطابق شکل ۲(الف)، که نتایج آزمایش پراش پرتو ایکس (XRD) را نشان می‌دهد، پیک‌های پراش در زوایای ۴۰/۸، ۴۴/۶، ۴۷/۳، ۵۴/۲، ۶۶/۲، ۷۷/۲ و ۷۴/۷ درجه قابل مشاهده هستند، که به ترتیب معرف صفحات (۱۱۱)، (۲۰۱)، (۲۱۰)، (۳۰۰)، (۲۱۱)، (۳۱۰) و (۴۰۰) بوده و با فاز نیکل فسفید تطابق دارند[۷]. تصاویر شکل ۳(الف-ج) نشان می‌دهند که نیکل فسفید رسوب داده شده، به‌صورت گل‌مانند، پوشش یکنواخت و کاملی بر سطح پارچه کربنی ایجاد کرده است. همان‌طور که در شکل ۲(ج) دیده می‌شود، نیکل و فسفر به‌طور یکنواخت روی سطح پارچه توزیع شده‌اند و ساختاری متراکم و صفحه‌ای که به آن ساختار گل‌مانند گفته می‌شود تشکیل داده‌اند. حضور اکسیژن نیز به دلیل اکسیداسیون جزئی در هوای آزاد در ساختار مشاهده شد.

این مورفولوژی گل‌مانند دارای دو مزیت کلیدی است: نخست، تراکم بالای صفحات موجب انتقال سریع الکترون می‌شود که فعالیت کاتالیزوری را افزایش می‌دهد؛ دوم، تراکم و انرژی بالای لبه‌ها مکان‌های فعال فراوانی برای جذب هیدروژن فراهم می‌کند. بر این اساس، نیکل فسفید با ساختار گل‌مانند، یک نامزد بسیار مناسب و امیدوارکننده به عنوان الکتروکاتالیست برای تولید هیدروژن محسوب می‌شود.

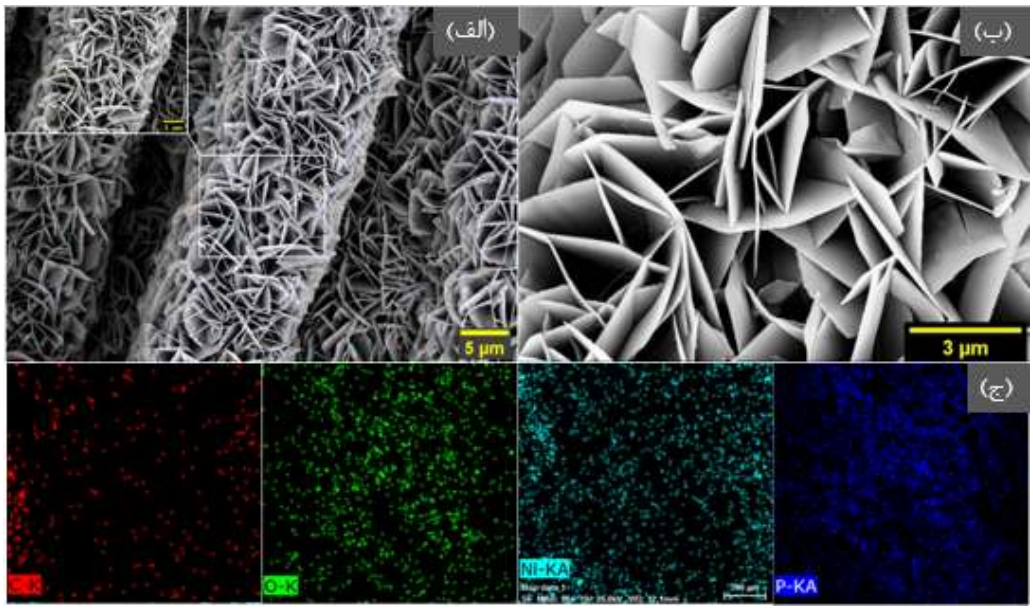
برای ارزیابی عملکرد الکتروکاتالیست‌ها، از ولتامتری روبشی خطی (LSV) استفاده شد که پتانسیل اضافی مورد نیاز برای دستیابی به چگالی جریان مشخص را تعیین می‌کند. نتایج نشان دادند که بستر خالص کربنی و $Ni(OH)_2$ فعالیت کمی دارند، در حالی که Pure Ni_2P بهبود نسبی دارد. نمونه‌های آلایش شده با آلومینیوم (Al-Ni_2P/CC) عملکرد برجسته‌ای از خود نشان دادند، به‌ویژه نمونه Al 3% که در چگالی جریان بالا بهترین تعادل بین فعالیت کاتالیزوری و هدایت الکتریکی را ارائه کرد. این بهبود ناشی از اثر سینرژیک Al با Ni_2P و افزایش تعداد مکان‌های فعال و هدایت الکتریکی ساختار است، که اهمیت آلایش کنترل‌شده برای طراحی کاتالیزورهای HER کارآمد را نشان می‌دهد.



شکل ۱: شماتیک روش سنتز اولیه به صورت هیدروترمال.



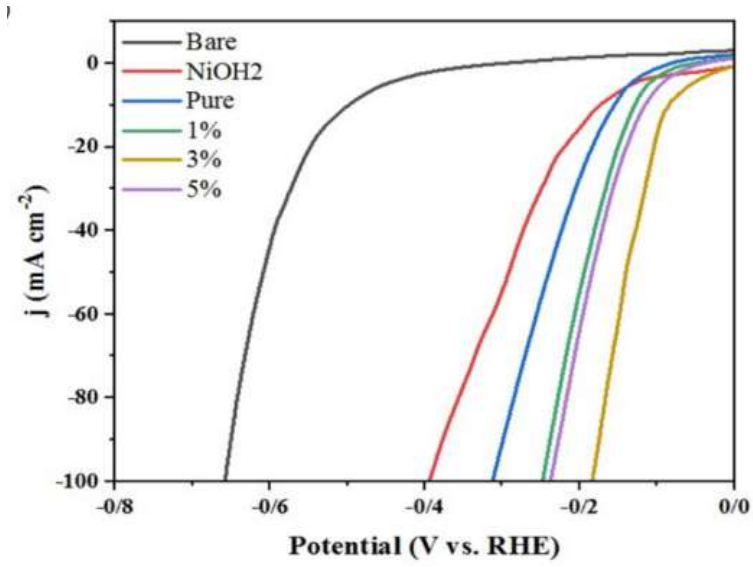
شکل ۲: تصویر پراش اشعه ایکس نمونه Ni_2P سنتز شده.



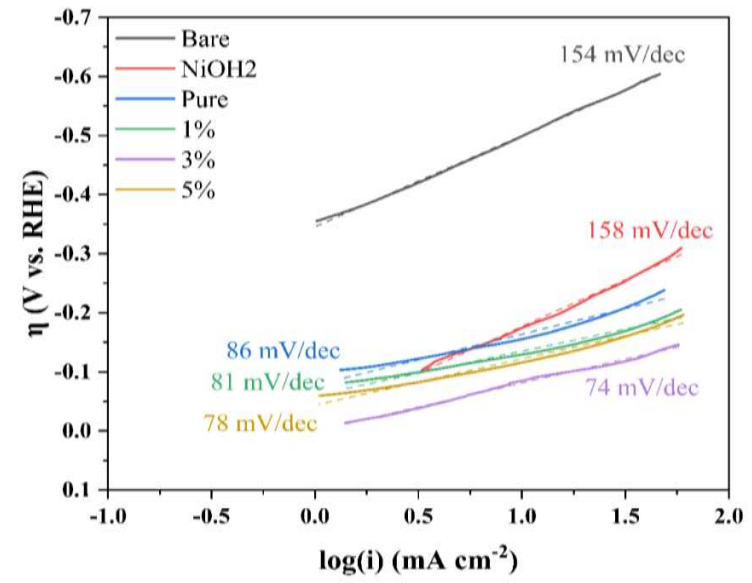
شکل ۳: الف و ب) تصاویر FE-SEM نانو ذرات نیکل فسفید رسوب داده‌شده بر پارچه کربنی در دو بزرگنمایی مختلف ج) تصاویر آنالیز عنصری.

شیب تافل الکترودهای سنتز شده نشان‌دهنده سینتیک واکنش تولید هیدروژن (HER) است. نتایج نشان دادند که نمونه 3%Al-Ni_2P کمترین مقدار شیب تافل(۷۴mV/dec) را دارد و سریع‌ترین سینتیک واکنش را در چگالی جریان بالا ارائه می‌کند. این عملکرد بهینه ناشی از اصلاح ساختار الکترونی توسط آلومینیوم، افزایش تعداد و کیفیت سایت‌های فعال و مورفولوژی گل‌مانند نانوصفحه‌ای سطح است که انتقال الکترون و جذب هیدروژن را تسهیل می‌کند. مقدار شیب تافل نشان می‌دهد که واکنش عمدتاً تحت مکانیسم هیروفسکی کنترل می‌شود[۷] ، اما مرحله جذب اولیه هیدروژن (ولمر) نیز نقش جزئی دارد، که بیانگر طراحی موفقیت‌آمیز ساختار الکتروکاتالیستی است.

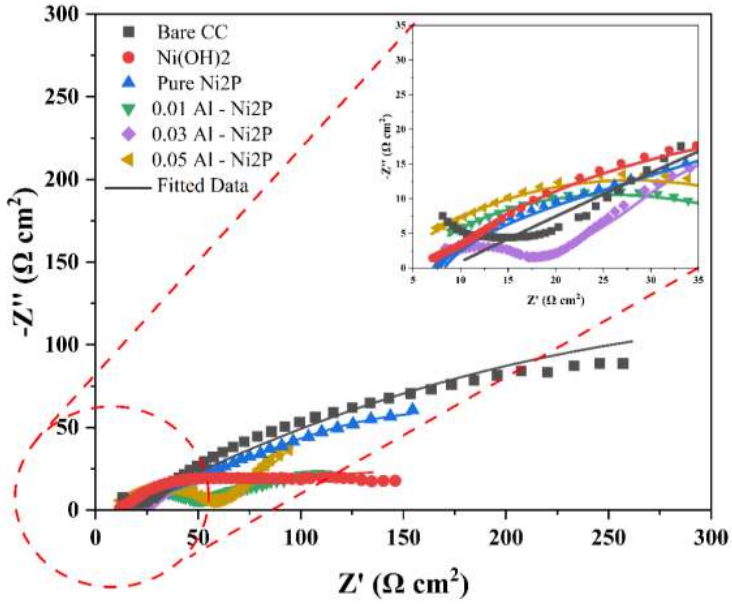
طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) نشان داد که مقاومت انتقال بار و سینتیک واکنش HER در نمونه‌های آلایش‌شده با آلومینیوم به‌طور قابل‌توجهی بهبود یافته است. نمونه Al-3% Ni_2P/CC کمترین مقاومت انتقال بار و بالاترین سطح فعال و نرخ فرکانس (TOF) را نشان داد، که ناشی از ترکیب بهینه تعداد سایت‌های فعال، همگنی سطح و هدایت الکتریکی بالا است. نتایج تأیید می‌کنند که آلایش کنترل‌شده Ni_2P با Al عملکرد الکتروکاتالیستی برجسته‌ای ارائه می‌دهد و این نمونه گزینه‌ای کارآمد و مقرون به صرفه برای تولید هیدروژن با راندمان بالا محسوب می‌شود.



شکل ۴: نتیجه آزمایش ولتامتری روبشی خطی (LSV) مربوط به الکترودهای سنتز شده‌ی $Al\text{-}Ni_2P$ در درصدهای متفاوت (۱٪، ۳٪ و ۵٪)، نیکل فسفید ($Pure\ Ni_2P$)، نیکل هایدروکسید ($Ni(OH)_2$) و پارچه کربنی (Bare CC) در محلول ۱ M KOH.



شکل ۵: نمودار منحنی تافل مربوط به نمونه‌های به الکترودهای سنتز شده‌ی $Al\text{-}Ni_2P$ در درصدهای متفاوت (۱٪، ۳٪ و ۵٪)، نیکل فسفید ($Pure\ Ni_2P$)، نیکل هایدروکسید ($Ni(OH)_2$) و پارچه کربنی (Bare CC).



شکل ۶: نتیجه طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مربوط به الکترودهای سنتز شده‌ی Al-Ni_2P در درصدهای متفاوت (۱٪، ۳٪ و ۵٪)، نیکل فسفید (Pure Ni_2P)، نیکل هایدروکسید ($Ni(OH)_2$) و پارچه کربنی (Bare CC) در محلول ۱ M KOH

دستاوردهای این مطالعه اثبات می‌کند که ترکیب آلایش کنترل‌شده آلومینیوم و طراحی ریزساختاری گل‌مانند نانوصفحه‌ای Ni_2P روی بستر رسانای پارچه کربنی، یک مسیر مؤثر برای بهبود محدودیت‌های سینتیک و انتقال بار واکنش HER قلیایی است. فرآوری در شرایط خلأ نقش کلیدی در کنترل اکسیداسیون سطح، کاهش مقاومت تماس، و رشد ساختارهای لبه‌فعال با سطح ویژه بالا ایفا می‌کند و هم‌زمان آلایش (۳٪ Al) بهترین تعدیل در ساختار الکترونی را جهت بهینه‌سازی انرژی جذب H، افزایش هدایت الکتریکی و کاهش R_{ct} فراهم می‌آورد؛ در حالی که آلایش‌های بالاتر (۵٪) می‌توانند موجب انحراف از نقطه بهینه جذب و کاهش فعالیت شوند.

بر این اساس، الکترود 3%Al-Ni_2P/CC به‌عنوان یک الکتروکاتالیست غیر نجیب، پایدار، سینتیکی-بهبود یافته و مقیاس‌پذیر می‌تواند یک جایگزین مؤثر و مقرون‌به‌صرفه برای الکترودهای معیار مبتنی بر Pt در فرایند الکترولیز آب قلیایی تلقی شود. این سیستم کاتالیستی، با توجه به معماری سطح فعال لبه‌ای، هدایت بالا، و مسیر سنتزی ساده و قابل توسعه صنعتی، ظرفیت بالایی برای توسعه در سامانه‌های ذخیره و تبدیل انرژی مبتنی بر هیدروژن دارد.

References

[1] D. Li, H. Liu, and L. Feng, "A Review on Advanced FeNi-Based Catalysts for Water Splitting Reaction," Energy and Fuels, vol. 34, no. 11, pp. 13491–13522, 2020, doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c03084.

[2] A. Shahroudi, "RSC Advances hydrogen evolution reaction : challenges and future perspectives," pp. 29440–29468, 2022, doi: 10.1039/d2ra04897c.

[3] J. Zhu, L. Hu, P. Zhao, L. Yoon, S. Lee, and K. Wong, "Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles," Chem. Rev., 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00248.

[4] G. Liu, Y. Xu, T. Yang, and L. Jiang, "Nano Materials Science Recent advances in electrocatalysts for seawater splitting," Nano Mater. Sci., no. November, 2020, doi: 10.1016/j.nanoms.2020.12.003.

[5] A. H. Wang et al., "hydrogen evolution reaction Flower-like nickel phosphide microballs assembled by nanoplates with exposed high energy (001) facet : efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction," no. 001, doi: 10.1002/cssc.201701647.

[6] H. Tian, X. Wang, H. Li, M. Pi, D. Zhang, and S. Chen, "Superhydrophilic Al-Doped NiP2 Nanosheets as Efficient Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction," Energy Technol., vol. 8, no. 1, pp. 1–7, 2020, doi: 10.1002/ente.201900936.

[7] H. Du, L. Xia, S. Zhu, F. Qu, and F. Qu, "Al-Doped Ni2P nanosheet array: A superior and durable electrocatalyst for alkaline hydrogen evolution," Chem. Commun., vol. 54, no. 23, pp. 2894–2897, 2018, doi: 10.1039/c7cc09445k.