

تراكيب التيتانيوم والالومنيوم كمحفز غير مسامي لتوليد الهيدروجين بالطريقة الكهروكيميائية

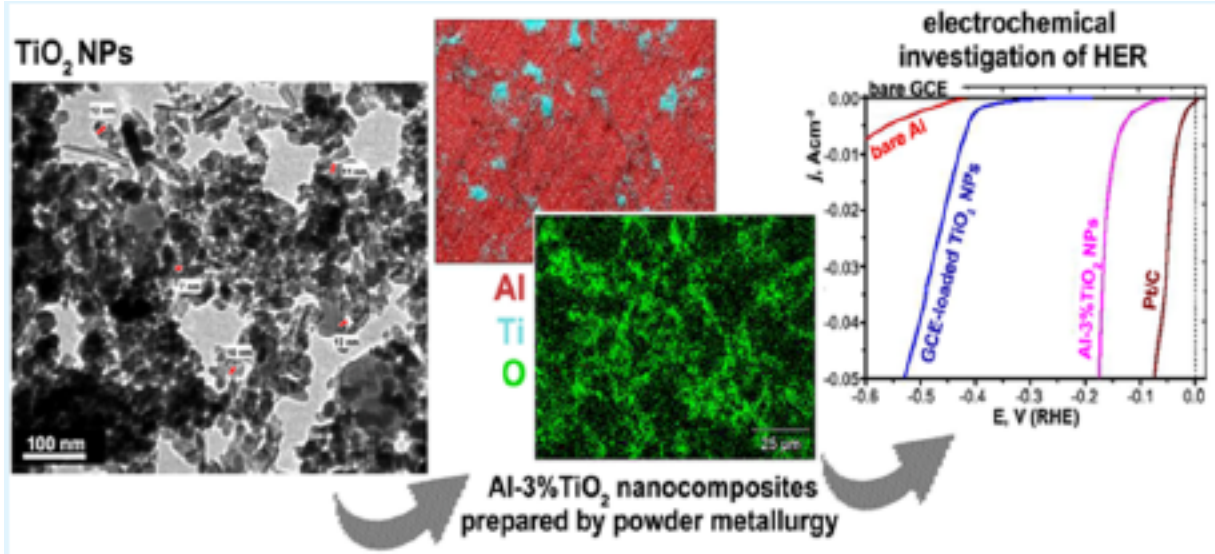
Aluminum Titania Nanoparticle Composites as Nonprecious Catalysts for Efficient Electrochemical Generation of H₂

Mohammed A. Amin, Emad M. Ahmed, Nasser Y. Mostafa, Mona M. Alotibi, Gitashree Darabdhara, Manash R. Das, Joanna Wysocka, Jacek Ryl, and Sayed S. Abd El-Rehim

الخلاصة

نعرض في هذه الورقة البحثية لأول مرة تراكيب جسيمات التيتانيوم والالومنيوم النانوية (Al-TiO₂ NP) بمقادير مختلفة من TiO₂ NPs كمحفز نشط غير مسامي لتوليد الهيدروجين بطريقة كهروكيميائية. تم توليف (تصنيع) هذه المواد بخلط مقادير مناسبة من انابيب تيتانات الهيدروجين النانوية (TNTs)، والتي صنعت هنا بطريقة فعالة من حيث التكلفة عند ظروف مائية حرارية معتدلة، مع مسحوق الالومنيوم (نقاء بدرجة 99.7% وبحجم 35 µm). تعرض الخليط لضغط بتطبيق قوة احادية المحور مقدارها 300 MPa تبعها معالجة حرارية عند درجة حرارة 500°C لمدة ساعة. وجدت انابيب الكربون النانوية بعد عملية المعالجة قد تحولت إلى جسيمات TiO₂ نانوية (بمتوسط حجم 15 nm). في النهاية تم الحصول على مركبات Al-x TiO₂ NP النانوية (x=1,3,5,10) وتشخيصها بواسطة الميكروسكوب الالكتروني الماسح وتشتت طاقة اشعة اكس وحيود اشعة اكس ومطياف اشعة اكس الالكتروني. تم ايضا دراسة نشاط تفاعل توليد الهيدروجين لهذه المواد في محلول من 0.5 M H₂SO₄ عند درجة حرارة 298 K باستخدام قياسات الاستقطاب والمعاققة. اظهر المركب النانوي الذي يحتوي على التركيب الكيميائي Al-5% TiO₂ NPs افضل اداء محفز لتفاعل توليد الهيدروجين بجهد بدائي (E_{HER}) بمقدار -100 mV (RHE)، وميل Tafel (β_c) بمقدار 59.8 mV decade⁻¹ وكثافة تيار متبادل (j₀) بمقدار 0.14 mA cm⁻². يعد نشاط تفاعل توليد الهيدروجين هذا غير بعيدا عن ذلك المتوفر تجاريا باستخدام محفز البلاتينيوم والكربون حيث يعطي (E_{HER} = 0.0 mV).

كما ان أفضل محفز يعرض استقرارا جيدا بعد ما يقارب 10000 دورة متكررة بدون فقد يذكر في التيار. ($\beta_c = 31 \text{ mV dec}^{-1}$, and $j_0 = 0.78 \text{ mA cm}^{-2}$).



كلمات مفتاحية: تراكيب نانوية، المونيموم، جسيمات تيتانيوم نانوية، تحفيز كهربائي، تفاعلات توليد الهيدروجين.

1. مقدمة Introduction

لقد مهد النضوب السريع للوقود الاحفوري إلى زيادة الطلب على الطاقة من مصادر جديدة وصديقة للبيئة [1]. اعتبر جزيء الهيدروجين H₂ منذ السبعينات من القرن العشرين كمصدر فعالا ونظيفا للطاقة المتجددة وقادرا على مواجهة التحديات العالمية والبيئية [2]. حيث ان الهيدروجين لا يوجد في صورة منفردة ويوجد في المركبات مثل الهيدروكربونات والماء، ومن هنا تعتبر التقنيات المستخدمة لإنتاج مستدام للهيدروجين من التقنيات الحساسة. ان من أحد العوامل الهامة المرتبطة في انتاج الهيدروجين هو تخزينه ونقله للمستخدمين لأنه من المواد شديدة الاشتعال والانفجار. وعليه فان انتاج الهيدروجين وتخزينه ونقله للمستخدمين يعد من العوامل الهامة في اقتصاد الهيدروجين [4].

من بين الطرق المختلفة لإنتاج الهيدروجين مثل التحلل المباشر او الاكسدة الجزئية للهيدروكربونات [5]،

وتفاعلات فصل الماء [6]، واصلاح البخار الناتج عن الوقود الاحفوري للكربوهيدروكربونات [7]، والخ، والتحلل المائي للألومنيوم المعدني (Al) في وسط مائي [8]. معظم الطرق الاخرى يصاحبها الكثير من العيوب مثل التكلفة العالية والكفاءة المنخفضة. لقد جذب توليد الهيدروجين من خلال تفاعلات التحلل المائي للمعادن والسبائك المعدنية اهتمام عالمي لسهولة عملية تخزين ونقل الهيدروجين هذا بالإضافة إلى تكلفته المنخفضة. ان الألومنيوم المعدني Al منخفض التكلفة، ومتوفر بكثرة وسريع التفاعل مع الماء لينتج حوالي 3.7 wt% من الهيدروجين، وهذا يجعله مفضلاً بنسبة كبيرة كمادة لإنتاج الهيدروجين.

تعتبر تقنية انتاج الهيدروجين بتفاعل الفصل الكهروكيميائي للماء من التقنيات الاخرى المتجددة والنظيفة. الا ان التحفيز الكهربائي للبلاتين تعد من أكثر طرق التحفيز الفعالة لإنتاج الهيدروجين بطريقة كهروكيميائية لما تمتاز بمدى اختزال جهود كهربية منخفضة واختزال بروتوني سريع في الوسط الحمضي. لكن، التكلفة العالية وندرة البلاتين ادت إلى البحث عن بدائل اولوية هامة. عدد كبير من مجموعة معادن البلاتين مثل البلاتين Pt والروثينيوم Ru، والروديوم Rh والاريديوم Ir والبلاديوم Pd اعتبرت ايضا بدائل جيدة كمحفزات لتفاعل انتاج الهيدروجين. كما ان معادن غير نبيلة مثل الحديد Fe والكوبالت Co والنيكل Ni وموليبدوم Mo ومشتقاتها وايضا المواد المعدنية الخالية من الكربون يجري دراستها وفحصها كمحفزات لتفاعلات انتاج الهيدروجين [10-12]. مواد اخرى تستخدم بشكل واسع لتفاعلات انتاج الهيدروجين تشمل على جسيمات نانوية معدنية مثل الفضة Ag [13] والذهب Au [14] والسبائك المعدنية الثنائية النانوية مثل Au-Pd [15] و Ni-Mo [16] و Co-Ni [17] الخ، والجسيمات النانوية core-shell مثل Ni@Pd/PEI-rGO [18] و NiAu@Au [19] الخ، ومركبات المعادن الشالكوجينية (chalcogenides) الانتقالية مثل MoS [20] و WS₂ [21]، وكربيدات المعادن الانتقالية مثل جسيمات WC وهجين Mo₂C والجرافين [23]، الخ، ونيتريدات المعادن الانتقالية مثل صفائح Mo النانوية، وبوريدات المعادن الانتقالية مثل جسيمات α -MoB الميكروية، وفوسفيدات المعادن الانتقالية مثل CoP/Ti [26].

تم تطوير تراكيب TiO النانوية لتطبيقات التحفيز الواعدة مثل فصل الماء [27] والتحفيز الضوئي [28] والتطبيقات الطبية [29] الخ. استخدمت تراكيب TiO₂ الانبوية بشكل فعال كالكترودات بدون فقد في الموصلية عند السطح الفاصل لكل من التيتانيوم Ti و TiO₂ [30]. لقد ركزت عدد كبير من الدراسات على موضوع تطعيم المعادن النبيلة والغير نبيلة مثل المنجنيز Mn و Ru و Pt الخ، لتعديل فجوة الطاقة الكبيرة لـ TiO₂ (3.0–3.2 eV) والتي ساهمت في زيادة خواصها الكهروكيميائية [31, 32].

ان الهدف من هذا البحث هو تحضير محفز نشط ومستقر وغير مسامي وكذلك تعديل مسحوق Al بنسب مختلفة من جسيمات TiO₂ النانوية. يتوقع من هذا التعديل تقليل اعادة ارتباط اذواج الكترولونات وفجوات TiO₂، وهذا يوفر مواقع تفاعلية أكثر للتحفيز الكهربائي [33]. تم تحضير جسيمات TiO₂ النانوية في المختبر من انابيب تيتانات الهيدروجين النانوية عند درجة حرارة 500°C. ولقد تمكنا من تحضير جسيمات TiO₂ النانوية في المختبر والحصول على تشتت جيد لجسيمات TiO₂ كفلتر (مرشح). علاوة على ان Al المتوفر بكثرة في الطبيعة ونشاطه العالي ساهم في توليد المزيد من الفجوات الموجبة في حزمة التكافؤ لـ TiO₂ وهذا عمل على زيادة نشاط التحفيز الكهربائي لمركبات Al-TiO₂ الذي قمنا بتحضيره [31-32].

تم تحضير مثل هذه المركبات النانوية بخلط مسحوق الالومنيوم مع مقادير متزايدة من انابيب تيتانات الهيدروجين النانوية. كما تم اختيار الوزن النسبي لأنابيب تيتانات الهيدروجين النانوية لتعطي وزن نسبي لـ TiO₂ يساوي 1 و3 و5 و10% بالاعتماد على 39% وزن كلي مفقود من انابيب تيتانات الهيدروجين النانوية كما تم قياسه بواسطة تحليل الوزن الحراري thermogravimetric analysis (TGA) والمسح الكلوريمتري التفاضلي differential scanning calorimetry (DSC). انظر الشكل S1 في المعلومات الاضافية [من هنا](#). تعرض خليط مساحيق الالومنيوم وانابيب تيتانات الهيدروجين النانوية إلى ضغط هيدروستاتيكي تبعه معالجة حرارية عند درجة حرارة 500°C، لتحضير اربعة اقراص بتراكيب كيميائية مختلفة، هي Al-1% TiO₂ و Al-3% TiO₂ و Al-5% TiO₂ و Al-10% TiO₂. لقد كشفت البحوث العلمية المنشورة على عدم وجود اي تقارير عن استخدام انابيب TiO₂ النانوية المطعمة بمسحوق الالومنيوم لتحفيز تفاعل انتاج الهيدروجين. هذا يجعل هذا البحث دراسة جديدة بالكامل بحيث ان المادة المتوفرة بكثرة في الطبيعة يمكن ان تستخدم في انتاج فعال للهيدروجين بطريقة كهروكيميائية.

2. القسم العملي Experimental Section

1.2 المواد Materials. تم تحضير انابيب تيتانات الهيدروجين النانوية TNT بإضافة 2.0 g من TiO₂ إلى 75 mL من 10 M من محلول NaOH بالتحريك المغناطيسي لمدة ساعة لتشكيل معلق ابيض. نقل هذا المعلق إلى وعاء معقم من الحديد الصلب المغطى بالتفلون حجمه 100 mL وترك ليتفاعل عند درجة حرارة 130°C لمدة 24 ساعة لتشكيل انابيب تيتانات الصوديوم (STNT). المسحوق الناتج من STNT بعد ان تم تبريده إلى درجة حرارة الغرفة قمنا بغسله عدة مرات بمحلول مخفف من HNO₃ (pH = 3) ومن ثم بماء

مقطر حتى وصل إلى التبادل. في النهاية تم تجفيف المسحوق في الهواء عند درجة حرارة 60°C على مدار الليل للحصول على انابيب تيتانات الهيدروجين النانوية. ثم اجريت عملية معالجة حرارية عند درجة حرارة 300 و 500°C لمدة ساعة.

المحفزات التي استخدمت في هذا البحث كانت مركبات جسيمات نانوية من Al-TiO_2 بمقادير متغير من جسيمات نانوية من TiO_2 والتي من المفترض ان تكون موزعة بانتظام داخل مصفوفة الالومنيوم، ليتم اختبارها كمحفز كهربائي فعال لتفاعل انتاج الهيدروجين. تم تحضيرها بواسطة المسحوق المعدني باستخدام مسحوق الومنيوم بنقاء مقداره 99.7% وبحجم حبيبي $35\ \mu\text{m}$ وايضا TNT الذي وصفنا تحضيره اعلاه. تم تحضير خليط من مسحوق Al و TNT عن طريق الخلط الميكانيكي للحصول على التجانس المطلوب. وتم تحضير المركبات النانوية في صورة اسطوانية بطول $2\ \text{cm}$ وقطر $1\ \text{cm}$ بواسطة الضغط احادي المحور الذي بلغ مقداره $300\ \text{MPa}$ باستخدام $2\ \text{g}$ من المسحوق المخلوط لكل عينة. بعد ذلك تم معالجة كل الاسطوانات حراريا عند درجة حرارة 500°C لمدة ساعة بمعدل تسخين $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. عند درجة حرارة 500°C كل كمية الـ TNT تحولت إلى انابيب TiO_2 نانوية بمتوسط حجم يصل إلى $15\ \text{nm}$. في النهاية تم الحصول على مواد مركبة نانوية بتركيب كيميائي $\text{Al-x}\% \text{TiO}_2$ حيث $x = 1,3,5,10$ وكانت جاهزة لعملية التشخيص الكهروكيميائي.

2.2 التشخيص Characterization. اجري تحليل حيود اشعة اكس XRD باستخدام مقياس حيود اوتوماتيكي موديل Philips PW1840 بزواوية حجمها 0.02° بمعدل مسح 2° في $10^{\circ} = 2\theta$ ، في مدى 2θ من 4° إلى 80° . تم دراسة المورفولوجي بعد طلاء العينات بالذهب بواسطة الميكروسكوب الالكتروني الماسح موديل JEOL JSM-5600 والمزود بكاشف للالكترونات الثانوية موديل Hitachi S-3400N بمحلل تشتت طاقة اشعة اكس EDX من ThermoFisher Scientific، يعمل بجهد تعجيل مقداره $20\ \text{kV}$. كما تم دراسة شكل وحجم حبيبات TNT قبل وبعد المعالجة الحرارية باستخدام الميكروسكوب الالكتروني النافذ موديل JEOL JTEM-1230 يعمل بجهد تعجيل مقداره $120\ \text{kV}$.

تم دراسة خواص الربط الكيميائية للسطح بواسطة تقنية مطياف اشعة اكس الالكتروني XPS، بجهاز Escalab 250Xi، باستخدام مصدر $\text{Al K}\alpha$ احادي الطول الموجي. تم تسجيل طيف عالي الدقة عند طاقة $10\ \text{eV}$ وبحجم خطوة طاقة بمقدار $0.1\ \text{eV}$. تم ازاحة محور X للطيف لإجراء عملية تسوية normalization مقابل قمة $\text{C } 1s$ المتعادلة عند $284.6\ \text{eV}$. تم الحصول على تحليل شكل العمق بواسطة قاذف ايوني والنقش

etching بأيونات الارجون عند 2000 V. برنامج التحليل المستخدمة توفرت من مصنع الجهاز.

2.3 القياسات الكهروكيميائية Electrochemical measurements. اجريت الدراسات الكهروكيميائية في خلية مكونة من ثلاثة الكترودات مع الكترود كالوميل قياسي (SCE) كالكترود مرجعي وسلك حلزوني طويل من البلاتين كالكترود مضاد، متصلة مع نظام مختبر آلي من نوع PGSTAT30/FRA. اجريت القياسات في محلول مائي بحجم 200 mL من 0.5 M من H₂SO₄ وتعرض المحلول لعملية Sparge لمدة 30 دقيقة تقريبا مع الارجون. تم ضبط درجة الحرارة والحفاظ عليها عند 25±0.2°C باستخدام حوض مائي مزود بالية تحكم في درجة حرارته. تم قياس الجهد الكهربي مقابل SCE وعرضت هنا مقابل الكترود الهيدروجين العكسي RHE. مزيد من التفاصيل المتعلقة بتحويل SCE إلى RHE متوفرة على [من هنا](#) في القسم الثاني. اما الالكترود العامل فقد تم غمره مباشرة في محلول الفحص.

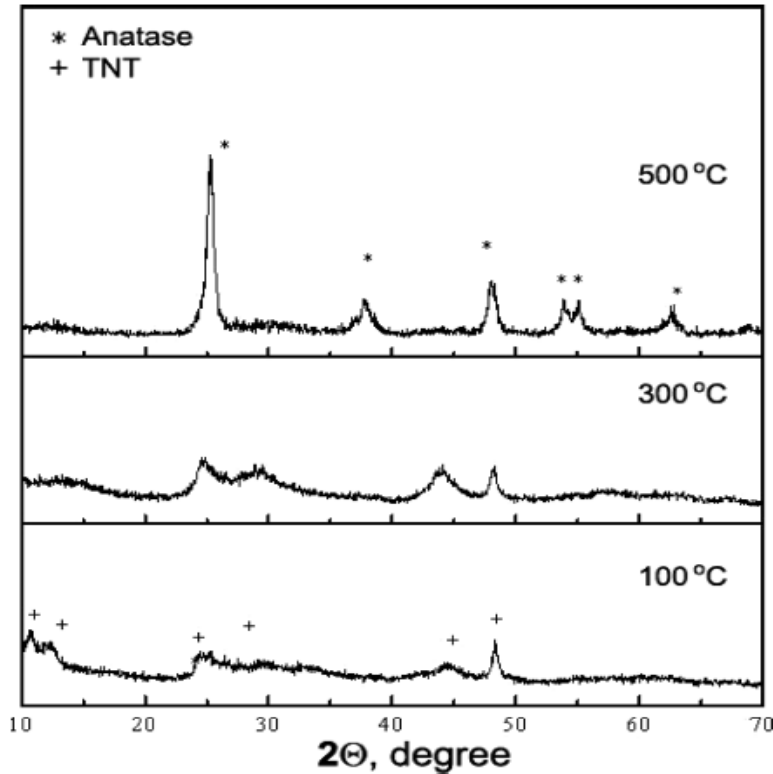
التقنيات الكهروكيميائية المستخدمة لتقييم الاداء الكهروكيميائي للمحفز نحو تفاعل انتاج الهيدروجين كان من خلال مسح خطي للجهد بواسطة مقياس فولتمتري (LSV) ومطياف المعاوقة الكهروكيميائي (EIS). اجريت قياسات LSV بمسح الجهد للالكترود العامل السالب بمعدل مسح 5 mV/s بدءا من جهد التآكل (corrosion potential) E_{corr} حتى جهد كاثودي بمقدار -1.76 V مقابل RHE. اما قياسات المعاوقة فقد اجريت كدالة في الجهد الكاثودي المطبق عند -0.06 و-0.26 و-0.56 V مقابل RHE باستخدام اشارات تيار متردد بسعة مقدارها 5 mV في مدى ترددي من 100 kHz إلى 10 mHz. كفاءة فارادي لـ HER للمحفزات تحت الدراسة قد تم الحصول عليها من خلال تحديد كمية الهيدروجين المتولدة خلال التحلل الكهربي بواسطة كروموتوجرافي الغاز وتقسيم ما ينتج على مقدار الهيدروجين المتوقع بالاعتماد على الشحنة المارة (على افتراض ان كفاءة فارادي 100%) خلال الالكترود العامل اثناء عملية التحلل الكهربي. اجريت القياسات في خلية تحليل كهربي مصنعة محليا تحتوي على 0.5 M من محلول H₂SO₄ وتثبيت الالكترود عند جهد -0.7 V مقابل RHE في الساعة. اجريت قياسات كروموتوجرافي الغاز بواسطة جهاز Agilent 7890 A مزود بصمام لعينات الغاز يعمل اتوماتيكيا بالهواء المضغوط لمراقبة تطور غاز الهيدروجين. تم توصيل خلية التحليل الكهربي بنظام كروموتوجرافي الغاز من خلال وصلة محكمة الاغلاق من الزجاج إلى المعدن وملتصلا مع انبوبة نحاسية نصف قطرها 1/8 انش. تم تثبيت درجة حرارة الفرن عند 450C والغاز الناقل كان الارجون بمعدل تدفق 3mL/min في الدقيقة تقريبا.

تم تقييم متانة واستقرار أفضل محفز كما جاء في مراجع اخرى [14]، وذلك باستخدام قياسات

chronoamperometry لمدة 24 ساعة جهد كاثودي عالي وثابت وجهد مستمر عمل على مدار 10000 دورة. كل تجربة اعيدت ثلاثة مرات على الاقل لضمان تحقق النتائج. البيانات التي حصلنا عليها كانت هامة احصائيا، وقد قمنا بقياس المتوسط الحسابي والانحراف المعياري والاشارة لها في هذا البحث.

3. النتائج والمناقشة Results and Discussion

3.1. خواص البنية التركيبية لأنابيب تيتانات الهيدروجين TNT النانوية. انماط حيود اشعة اكس XRD لأنابيب تيتانات الهيدروجين TNT المعالجة عند درجات حرارة مختلفة موضحة في الشكل 1. العينة التي تمت معالجتها عند درجة حرارة 100°C اعطت حيود نموذجي للتيتانات الطبقيّة. الفراغ بين الطبقات يعطي قمة قوية ومتسعة عند زاوية $2\theta = 10^{\circ}$. طبقا للمرجع [34] فان تركيب عينة TNT قريبة جدا من $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (اي تيتانات الهيدروجين ببنية طبقية).



الشكل 1. انماط حيود اشعة اكس XRD لـ TNT المعالجة حراريا عند درجات حرارة 100°C و 300°C و 500°C لمدة ساعة واحدة.

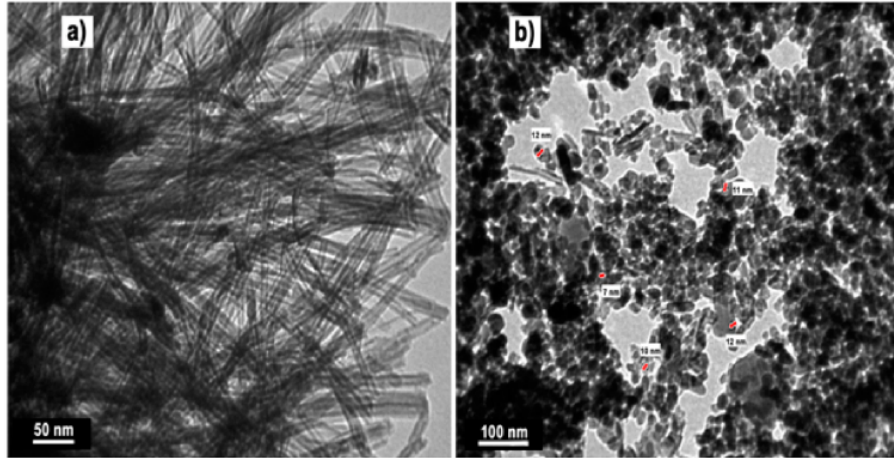
لكن للعينة التي تمت معالجتها عند درجة حرارة 300°C فإن القمة التي ظهرت عند $10^{\circ} = 2\theta$ قد اختفت مما يشير إلى حدوث انهيار للبنية الطبقيّة وكل القمم الأخرى لتيتانات الهيدروجين لازالت موجودة. عند درجة حرارة 500°C كل الانابيب النانوية تحولت إلى طور anatase (TiO_2). يوضح الشكل 2 صور الميكروسكوب الإلكتروني النافذ لـ TNT المعالج عند درجة حرارة 300°C و 500°C . يتضح من الشكل 2a وجود تركيب انبوبي لـ TNT حتى درجة حرارة 300°C . لكن عند درجة حرارة 500°C فإن كل التراكيب الانبوية لـ TNT قد تحولت إلى جسيمات TiO_2 نانوية بحجم 9 إلى 16 nm.

2.3. خواص البنية التركيبية للمركبات النانوية المحضرة. يوضح الشكل 3 انماط حيود اشعة اكس XRD لمركبات TiO_2 Al-x% النانوية ($x = 1, 3, 5, 10$) التي تم تحضيرها. تشير القمم الظاهرة إلى طور α -Al و طور TiO_2 . قمة حيود اشعة اكس الرئيسية لـ TiO_2 كانت عند زاوية 25.379° وقد حادت (انزاحت) عن المستوى (101). شدة قمة الحيود هذه ازدادت كما هو متوقع مع زيادة مقدار x. معاملات الشبكة البلورية وحجم البلورة والاجهاد الميكروي للطور α -Al المحسوبة من خطوط حيود اشعة اكس عند (111) و (222) و (311) و (222) متوفرة في المعلومات المساندة [من هنا](#)، الجدول S1. لقد لوحظ ان معامل الشبكة البلورية للطور α -Al يزداد مع مقدار x، وهذا يشير إلى تمدد وحدة خلية الـ Al (نصف القطر الذري يساوي 143 Å). من المحتمل ان التمدد في وحدة خلية Al يعود إلى دخول ذرات Ti مع نصف قطر ذري اكبر (170 \AA) نتيجة لتحلل Ti في طور α -Al. علاوة على ان المركب ذو التركيب الكيميائي TiO_2 10% Al (حيث ان قمم حيود اشعة اكس الناتجة عن TiO_2 كبيرة بما فيه الكفاية)، متوسط الحجم البلوري واجهاد الشبكة البلورية لـ TiO_2 قد حسبت من خطوط حيود اشعة اكس (101) و (200) و (105) و (211) و (204) كانت 35 nm و 0.304 على التوالي. هذا يعني ان متوسط الحجم البلوري لجسيمات TiO_2 المستخدمة في تحضير المركبات النانوية في حدود المقياس النانوي حتى بعد المعالجة الحرارية.

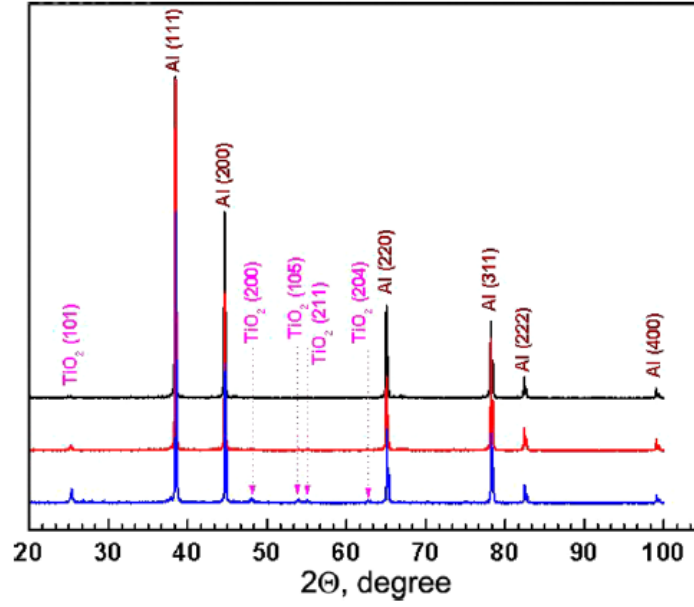
صور الميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM) وطيف EDX (انظر المعلومات الاضافية [من هنا](#)، الشكل S2) لمركبات جسيمات TiO_2 Al-x% المحضرة قد تم الحصول عليها كدالة في محتوى جسيمات TiO_2 النانوية في المصفوفة، $x = 1, 3, 5, 10$. وطيف EDX لهذه المواد اثبت وجود كلا من Ti و O، ونسبها يزداد مع الزيادة في محتوى جسيمات TiO_2 النانوية. لقد اتضح ان مورفولوجي هذه المركبات النانوية يصبح أكثر مسامية مع زيادة محتوى جسيمات TiO_2 النانوية. كل المركبات المحضرة من Al-TiO₂ النانوية تعرض

تركيب متجانس ما عدا تلك التي تحتوي على محتوى عالي من جسيمات TiO_2 النانوية (Al-10% TiO_2) انظر البيانات المساندة [من هنا](#)، الشكل S2 الصورة d). التحليل الكيميائي EDX لكلا من Al و Ti و O موضح بالتفصيل في الشكل 4. لوحظ توزيع جيد لجسيمات TiO_2 النانوية خلال مصفوفة Al لـ Al-1% TiO_2 و Al-3% TiO_2 و Al-5% TiO_2 ، لكن في الحالة الاخيرة كان التركيب الكيميائي على السطح اقل تجانسا لان جسيمات TiO_2 النانوية بدأت في التجمع في تراكيب كبيرة. لم يزداد حجم التجمعات النانوية عن 20 μm . على الجانب المقابل لم تكون جسيمات TiO_2 النانوية متوزعة بشكل جيد خلال المصفوفة لـ Al-10% TiO_2 لكن تجمعت في صورة مناطق معزولة مما ادى إلى وجود تركيب غير متجانس. التوزيع الغير متجانس لجسيمات TiO_2 النانوية خلال المصفوفة لـ Al-10% TiO_2 يظهر بوضوح في دراسة EDX الموضحة في الشكل 5.

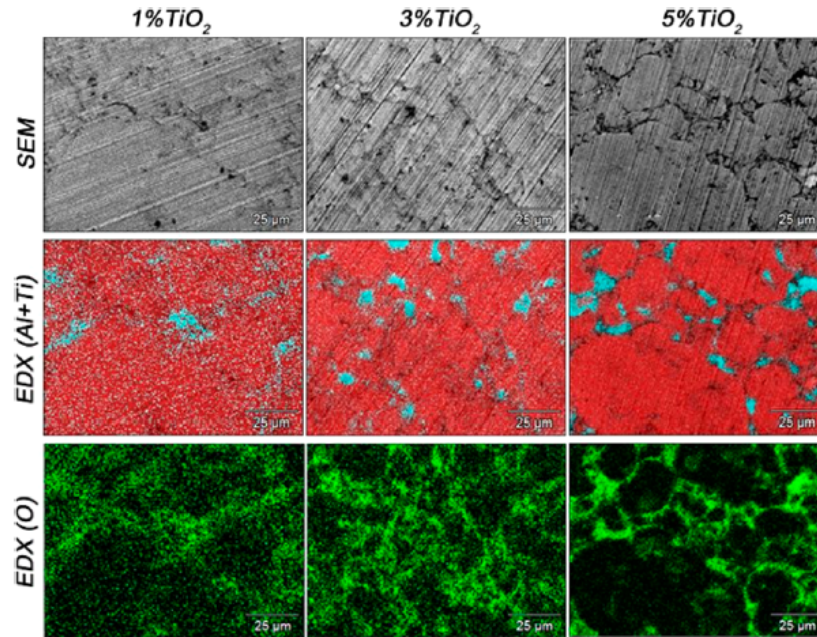
تم تسجيل طيف XPS عالي الدقة للطاقات Al 2p و O 1s و Ti 2p. لقد كان الهدف من هذه الدراسة هو التأكد من التوزيع المتجانس لجسيمات TiO_2 في داخل Al. النتائج موضحة في الشكل 6. تم التحقق من دمج جسيمات TiO_2 النانوية على سطح Al من خلال النتائج التي حصلنا عليها من طيف XPS. المنقطة التي تعود إلى التيتانيا كانت مميزة بالقمة الثنائية الواحدة $Ti 2P_{1/2}$ و $Ti 2p_{3/2}$.



الشكل 2. صور TEM لـ TNT المحضرة بعد المعالجة الحرارية عند 300 (a) و 500°C (b).



الشكل 3. انماط حيود اشعة اكس XRD لمركبات Al-x% TiO₂ النانوية حيث ان x = 1, 3, 5, 10.



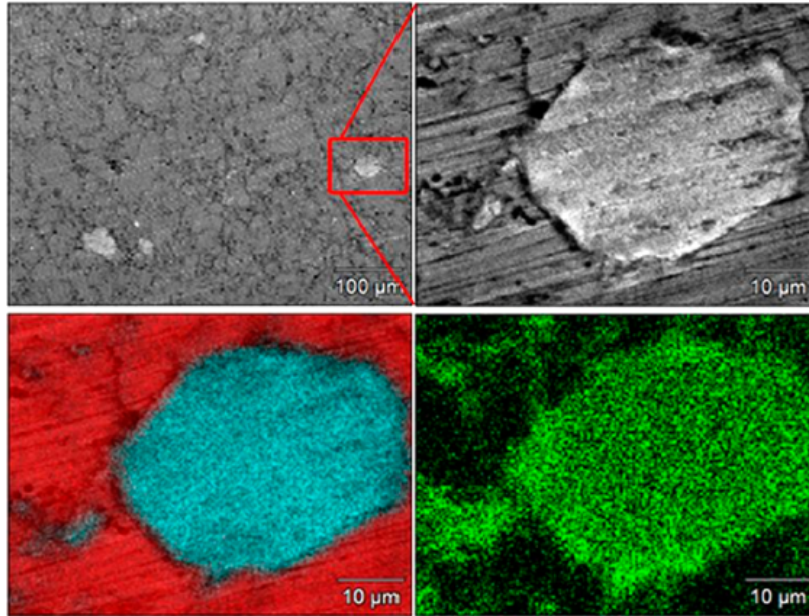
الشكل 4. صور SEM والمقابل لها EDX للـ Al به جسيمات TiO₂ نانوية بنسبة 1% و3% و5%: الاحمر Al والازرق الفاتح Ti والاخضر O. التكبير 1000x.

موضع Ti 2p_{3/2} عند 459.3 eV ويعود إلى TiO₂ حسب العديد من المراجع العلمية [35,36]. يمكننا تمييز ثلاثة قمم ثنائية لطيف Al 2p وقد استخدمت لغرض عملية deconvolution (خوارزمية رياضية تعمل على عكس تأثير الالتفاف). احدهم يعود إلى الألومنيوم المعدني Al_m والذي يمتلك القمة Al 2p_{3/2} والموجود عند 73.4 eV والاثنين الباقين (Al_{αx1} و Al_{αx2}) تعود إلى معدن متأكسد. توجد Al_{αx1} في مدى طاقة قياسي لأكسيد الألومنيوم (Al₂O₃; 76.1 eV) بينما Al_{αx2} يمثل Al(OH)₃ و / او AlOOH (74.6 eV). هذه النتائج متفقة بشكل جيد مع العديد من الدراسات الأخرى [37-39]. كلما كان ادخال Ti اعلى نتج عن ذلك انزياح طفيف لقمة Al_m لقيم طاقة ربط سالبة أكثر. لا يتعدى هذا الانزياح 0.3 eV للعينة 5% TiO₂ وهذا متفق بشكل جيد مع النتائج التي تم الحصول عليها من سبائك Ti-Al. في دراستهم تلك لاحظ Diplas وزملائه ان اضافة Ti كمركب خليط للـ Al نتج عنه سلوك مشابه [40]. المشاركات الاجمالية لكل قمة في طيف XPS طبقت عليها عملية deconvolution موضحة في الجدول S2 في البيانات الاضافية [من هنا](#).

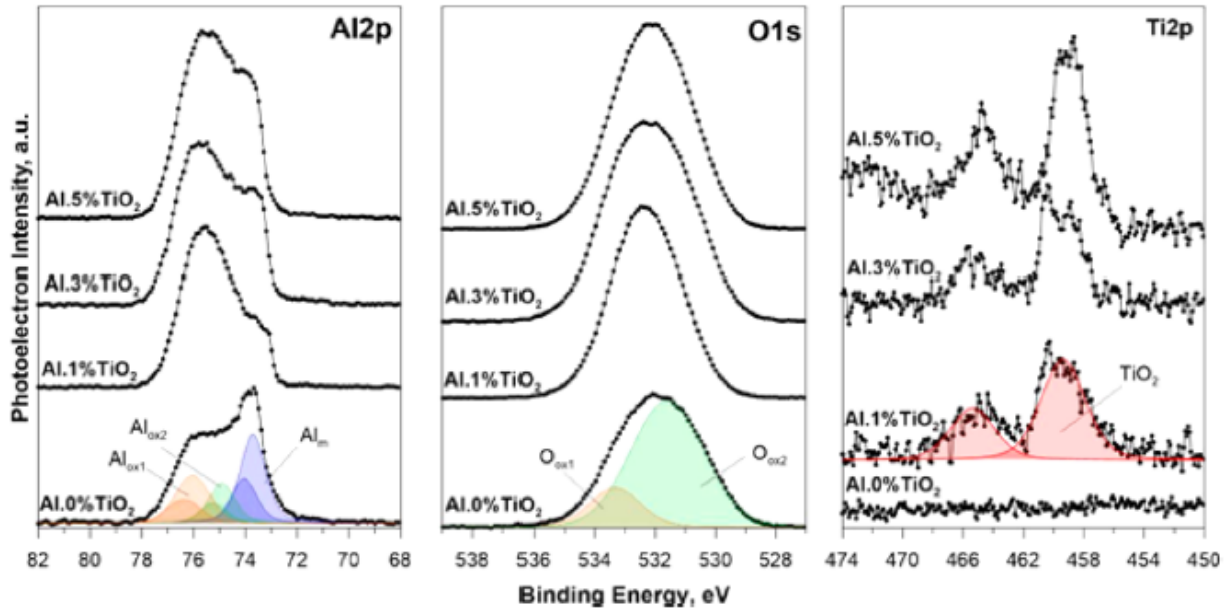
تؤكد هذه النتائج ان مقدار جسيمات TiO₂ النانوية المدخلة تتناسب مع مقدار مشاركة الـ Ti في الطيف تحت الدراسة. تمتلك عينة Al النقية اقل مشاركة لـ O₂ واعلى مشاركة لـ Al_m كقيمة فرعية. وعليه استنتج ان ادخال جسيمات TiO₂ النانوية يعمل على زيادة سمك الطبقة الغير فعالة بمقدار طفيف. اجريت بعد ذلك دراسة تحليلية لشكل العمق لتحديد مقدار التجانس في هذه الطبقة. يوضح الشكل 7 كمثال لتحليل شكل العمق الذي حصلنا عليه من عينة TiO₂ NPs 5%-Al. نتائج مشابهة حصلنا عليها لـ 1 و 3% من TiO₂ NPs انظر المعلومات الاضافية [من هنا](#) الشكل 3S. كشفت عملية الانتزاع الايوني تناقص بطيء للقمم الفرعية لـ Al_{αx2} و O_{αx2} مع عمق طبقة الاكسيد وهذا يوفر مستوى اعلى من الماء في الفيلم الخارجي. بنفس الطريقة يحدث تلوث بالكربون C ناتج عن تعرض العينات للهواء يحدث فقط في الفيلم الخارجي ويتناقص مع العمق. هذا التلوث يؤثر على O_{αx2} بدرجة كبيرة. على الجانب الاخر الاشارة من TiO₂ تبقى ثابتة مع تحليل العمق مما يعكس تجانسها الجيد. بعد 7000 ثانية من الانتزاع etching تزول الطبقة وتكشف التراكيب الفرعية لـ Al_m و TiO₂.

3.3. انتاج كهروكيميائي لغاز الهيدروجين.

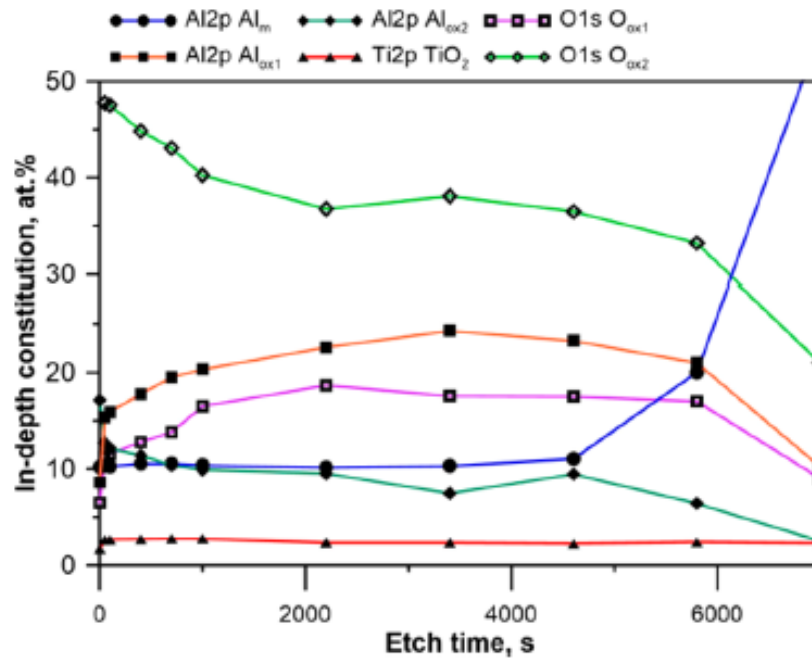
1.3.3. السلوك الكاثودي لمركبات $Al-TiO_2$ النانوية في محاليل حمض الكبريتيك. كشفت الدراسات المتوفرة في البحوث العلمية المنشورة عن عدم وجود اي معلومات تتعلق بالنشاط الكهروكيميائي لمركبات $Al-TiO_2$ النانوية المستخدمة في تفاعل انتاج الهيدروجين. لهذا السبب قمنا بتقييم نشاط تفاعل انتاج الهيدروجين للمركبات $Al-TiO_2$ NP التي قمنا بتوليفها في هذا البحث. تم دراسة الاداء الكهروكيميائي لكل من Pt/C و Al المعالج حرارية من ناحية التحفيز الضوئي للمقارنة. لتقدير تأثير التحفيز لجسيمات TiO_2 النانوية على حركة تفاعل انتاج الهيدروجين قمنا برسم منحنيات استقطاب تفاعل انتاج الهيدروجين لجسيمات TiO_2 النانوية بمفردها. في هذا السياق تم تحميل جسيمات نانوية من TiO_2 على الكترودات من الكربون الزجاجي (GCEs) بكثافات مختلفة بلغت 0.0016 و 0.0046 و 0.0075 و 0.018 g/cm²، ومن ثم تم قياس اداء التحفيز لتفاعل انتاج الهيدروجين بالمقارنة مع كل الكترود كربون زجاجي بمفرده. يوضح الشكل 8a منحنيات استقطاب تفاعل انتاج الهيدروجين. اجريت القياسات في محاليل 0.5 M H_2SO_4 بمعدل مسح 5.0 mV/s عند درجة حرارة 25°C.



الشكل 5. صورة SEM و EDX لـ $Al-10\% TiO_2$ NPs تكشف التوزيع الغير متجانس لـ TiO_2 ومراكز تجمعها. الخرائط الكيميائية الناتجة عن EDX: الاحمر للـ Al والازرق للـ Ti والاخضر للـ O . مقدار التكبير للصورة في اعلى اليسار كانت 200x والصور الاخرى 2000x.



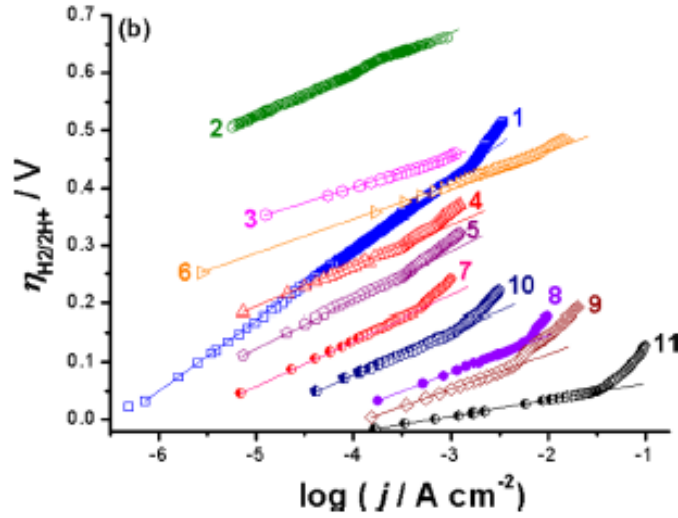
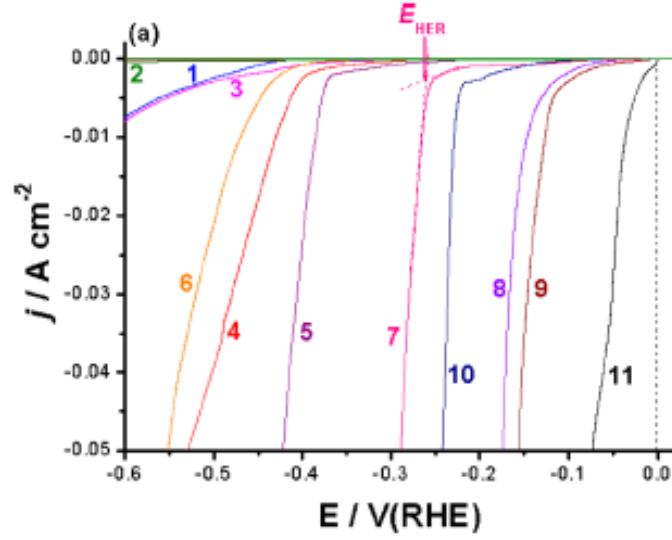
الشكل 6. طيف XPS عالي الدقة التحليلية لـ Al 2p3 و Ti 2p3 لـ Al عند نسب تحميل جسيمات TiO₂ نانوية بمقدار 1% و 3% و 5%. واستخدمت القمم الفرعية في اجراء عملية deconvolution.



الشكل 7. تحليل شكل العمق لعينة Al-5% TiO₂ NP على اساس طيف XPS عالي الدقة التحليلية. طاقة الايون تساوي 2000 V.

لقد لوحظ ان الكترود Pt/C (المنحنى 11) اعطى أدنى بداية لتفاعل انتاج الهيدروجين (HER) حيث كانت E_{HET} تساوي تقريبا 0.0eV واعلى تيار كاثودي مما يشير إلى نشاط فائق ومميز في التحفيز الكهربى لتفاعل انتاج الهيدروجين [41]. بالمقارنة مع Al النقي المعالج حراريا (المنحنى 1) فانه يعرض نشاط تفاعل انتاج هيدروجين اقل حيث كانت أكبر قيمة لـ E_{HER} في حدود -520 mV وتيار كاثودي اقل بكثير. اما الكترودات الكربون الزجاجية GCE النقية (المنحنى 2) تعرض اقل نشاط لتفاعل انتاج الهيدروجين. منحنيات الاستقطاب الكاثودي لالكترود كربون زجاجي محمل بجسيمات TiO_2 النانوية (المنحنيات 3-6) تبين بالمقارنة مع GCE النقية (المنحنى 2) فان نشاط تحفيز تفاعل انتاج الهيدروجين يزداد. تعكس هذه النتائج نشاط التحفيز لجسيمات TiO_2 النانوية نحو تفاعل انتاج الهيدروجين. مثل هذه الزيادة في نشاط تفاعل انتاج الهيدروجين مع جسيمات TiO_2 النانوية يعزز بكثافة تحميل تصل إلى 0.0075 g/cm^2 ، كما هو موضح في المنحنى 7. زيادة اخرى في كثافة التحميل لجسيمات TiO_2 النانوية من 0.0075 g/cm^2 (المنحنى 5) إلى 0.018 g/cm^2 (المنحنى 6) ينتج عنه تناقص واضح في النشاط التحفيزي. يمكن تفسير هذه الاكتشافات على اساس ان زيادة كثافة التحميل لجسيمات TiO_2 النانوية يعمل على زيادة تعدادها. هذا بدوره يعمل على زيادة تراكم جسيمات TiO_2 النانوية والتي تعمل ضد نشاط التحفيز الكهربى [42].

الجهود المرتفعة لمحفز مركب $Al-TiO_2$ (المنحنيات 7-10) أصغر مع تيارات كاثود اعلى، من تلك المسجلة لجسيمات TiO_2 النانوية بمفردها (المنحنيات 3-6) وكذلك لـ Al النقي والمعالج حراريا (المنحنى 1). تكشف هذه النتائج ان تفاعل انتاج الهيدروجين تبدأ اسرع عند تجميع كلا من Al المعالج حراريا مع جسيمات TiO_2 النانوية مع بعضها البعض كمادة مركبة بالمقارنة مع ادائها عندما تكون لوحدها. بالاعتماد على هذه النتائج يمكننا ان نقترح ان محفز مركب جسيمات $Al-TiO_2$ النانوية تعطي خواص تحفيز كهربى لتفاعل انتاج الهيدروجين اعلى من خلال التفاعل المشترك (تأثير التآزر synergistic effect) بين Al وجسيمات TiO_2 النانوية.



الشكل 8 انتاج الهيدروجين بالتحفيز الكهربائي لمحفزات مختلفة: (a) منحنيات استقطاب لتفاعل انتاج الهيدروجين على Al نقي معالج حراريا، (2) الكترود كربون زجاجي نقي GCE، (3) الكترود كربون زجاجي محمل بجسيمات TiO₂ النانوية (كثافة التحميل 0.0016 g/cm²)، (4) الكترود كربون زجاجي محمل بجسيمات TiO₂ النانوية (كثافة التحميل 0.0046 g/cm²)، (5) الكترود كربون زجاجي محمل بجسيمات TiO₂ النانوية (كثافة التحميل 0.0075 g/cm²)، (6) الكترود كربون زجاجي محمل بجسيمات TiO₂ النانوية (كثافة التحميل 0.018 g/cm²)، (7) Al-1% TiO₂ NPs، (8) A3-1% TiO₂ NPs، (9) Al-5% TiO₂ NPs، (10) Al-10% TiO₂ NPs، (11) محفز Pt/C تجاري. اجريت القياسات في محاليل 0.5 M من H₂SO₄ بمعدل مسح 5 mV s⁻¹ عند درجة حرارة 25oC. (b) مخططات Tafel للمحفزات التي اجريت عليها الاختبارات في الجزء (a).

تبين المقارنة بين المنحنيات 7-10 ان نشاط تفاعل انتاج الهيدروجين للمحفزات المولفة يزداد مع زيادة مقدار جسيمات TiO₂ النانوية. في المركب. هذا واضح جدا من الانزياح في E_{HER} ناحية قيم جهد اعلى مع زيادة محتوى جسيمات TiO₂ النانوية. هذا الانزياح لـ EHER عمل على زيادة كثافة التيار المتبادل وتيار الكاثود عند جهد منخفض (موضح لاحقا)، مما يعني زيادة الطاقة الحركية لتفاعل انتاج الهيدروجين. بمعنى اخر، انه كلما زاد مقدار جسيمات TiO₂ النانوية المضافة إلى مصفوفة Al كلما كان عدد جسيمات TiO₂ النانوية اكثر في مساحة محددة في المصفوفة. ولهذا فان تعداد مواقع التحفيز المتوفرة لتفاعل انتاج الهيدروجين تزداد (تم التأكد من نشاط التحفيز الكهربائي لجسيمات TiO₂ النانوية لتفاعل انتاج الهيدروجين من خلال قياسات الاستقطاب لجسيمات TiO₂ النانوية المحملة في الكترود الكربون الزجاجي GCE، الشكل 8a المنحنيات 3-6) وهذا يعمل على توليد الهيدروجين عند جهود منخفضة [14]. هذه الزيادة في نشاط تفاعل انتاج الهيدروجين تحدث على نحو مماثل عندما تكون الكمية المضافة من جسيمات TiO₂ النانوية المضافة تزداد من 1.0 wt% (المنحنى 7) إلى 5.0 wt % (المنحنى 9).

لكن المزيد من الزيادة في مقدار جسيمات TiO₂ النانوية المضافة اي بعد 5.0 wt % (المنحنى 10) يحدث تأثير سلبي على النشاط التحفيزي للمواد تحت الدراسة. هذا التأثير السلبي لجسيمات TiO₂ النانوية على نشاط تفاعل انتاج الهيدروجين لمحفز Al-10% TiO₂ NPs يعزى إلى التوزيع الغير متجانس لجسيمات TiO₂ النانوية في المصفوفة، كما هو واضح من نتائج فحص EDX (الشكل 5). ان هذا التوزيع الغير متجانس لجسيمات TiO₂ النانوية ناتج عن المحتوى العالي لجسيمات TiO₂ النانوية (10%) في مصفوفة المحفز والذي يسهل التجمعات بسبب عمليات الالتحام والتجمع [13,14]. على اساس هذه النتائج فان اداء تحفيز تفاعل انتاج الهيدروجين لمركبات التحفيز النانوية تحت الدراسة تكون مرتبة على النحو التالي:

$$Al < Al-1\% TiO_2 NPs < Al-10\% TiO_2 NPs < Al-3\% TiO_2 NPs < Al-5\% TiO_2 NPs.$$

1.1.3.3. تحليل منحنيات الاستقطاب (مخططات Tafel) واصل النشاط التحفيزي. يتوقع الشكل 8b مخططات Tafel للمواد تحت الاختبار والتي تم الحصول عليها من بيانات LSV الموضحة في الشكل 8a. لاستخلاص العوامل الحركية الهامة التي تشخص نشاط تفاعل انتاج الهيدروجين (الجدول 1)، فان المقاطع الخطية لهذه المخططات تم مطابقتها مع معادلة Tafel للتفاعل الكاثودي وهذه المعادلة على النحو التالي [43]

$$\eta = (2.3RT/n\alpha F) \log j_0 - (2.3RT/n\alpha F) \log j \quad (1)$$

حيث ان η تمثل جهد الكاثود و j_0 تمثل كثافة التيار المتبادل (وهنا نعبر عن كثافة التيار على انه مساحة هندسية للالكترود العامل) و n عدد الالكترونات التي تدخل في تفاعل الالكترود، و α معامل انتقال الشحنة. من الواضح ان المعاملات تتغير طبقا للنوع والتركيب الكيميائي للمواد تحت الدراسة. تم حساب قيم j_0 من خلال امتداد Tafel حتى جهد η_0 يساوي صفر (انظر المعلومات الاضافية [من هنا](#)، الشكل S4)، والتي حسبت لتحميل جسيمات TiO₂ النانوية في الكترود الكربون الزجاجي GCE، واعطت تأثير تحفيزي لجسيمات TiO₂ النانوية على تفاعل انتاج الهيدروجين. على سبيل المثال فان GCE المحمل بجسيمات TiO₂ نانوية بكثافة 0.0075 g/cm² اعطت اعلى قيم j_0 (3.16×10^{-3} mA/cm²) من بين الـ GCE المحملة بجسيمات TiO₂ النانوية (2×10^{-8} و 1.58×10^{-5} و 1.38×10^{-7} mA/cm² لكثافة تحميل بمقدار 0.0016 و 0.0046 و 0.018 g/cm² على التوالي)، والتي تكون اكبر بمقدار 4.3×10^5 مرة من التي قيست من GCE النقي (7.4×10^{-10} mA/cm²). مزيد من التفحص والتدقيق في الجدول 1 نكتشف ان معاملات تفاعل انتاج الهيدروجين تتأثر بدرجة كبيرة بمعالجة Al بجسيمات TiO₂ النانوية بنسب مختلفة تعند على مقدار جسيمات TiO₂ النانوية المحملة في مصفوفة الالومنيوم. على سبيل المثال يعرض مركب المحفز Al-5% TiO₂ NP (وهو افضل محفز في هذه الدراسة) اعلى قيم j_0 (0.14 mA/cm²) من بين المركبات المحفزة الاخرى (1.8×10^{-3} و 5.6×10^{-2} و 8.0×10^{-3} mA/cm²)

الجدول 1. قيم متوسطة (انحراف معياري) لمعاملات كهروكيميائية حركية لتفاعل انتاج الهيدروجين على اسطح المركبات النانوية التي قمنا بتوليفها هنا Al-x% TiO₂ حيث x=1, 3, 5, 10 في محلول 0.5 M H₂SO₄ عند درجة حرارة 25°C، بالمقارنة مع تلك المسجلة للالومنيوم النقي (اي معالج حراريا فقط)، وبالمقارنة مع جسيمات TiO₂ النانوية فقط (مع كثافات تحميل مختلفة على GCE) و Al-1% TiO₂ NP و Al-3% TiO₂ NP و Al-10% TiO₂ NP على التوالي)، والتي كانت اكبر بمقدار 3.2×10^2 تقريبا من تلك المسجلة للالكترود الالومنيوم النقي المعالج حراريا (4.4×10^{-4} mA/cm²) و اكبر بمقدار 4.4×10^2 مرة من افضل GCE محمل بجسيمات TiO₂ النانوية (3.16×10^{-4} mA/cm²) وهي تلك التي فيها كثافة التحميل بمقدار 0.0075 g/cm².

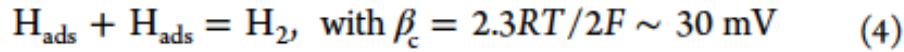
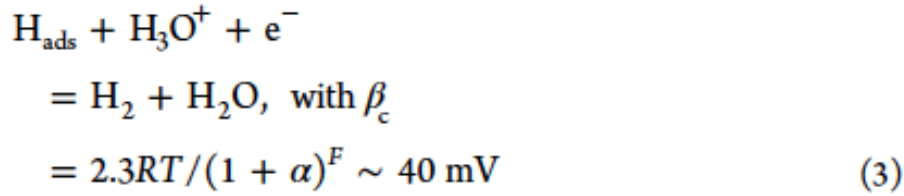
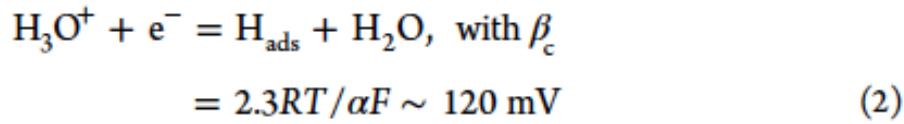
tested cathode	onset potential (E_{HER} , mV vs RHE)	Tafel slope (mV dec ⁻¹)	exchange current density (j_0 , mA cm ⁻²)	overpotential at $j = 10$ mA cm ⁻² (η_{10} , mV)
bare Al	-520(9)	124(2.4)	$4.4(0.05) \times 10^{-4}$	535(6)
bare GCE	-636(11.6)	75(1.2)	$7.4(0.07) \times 10^{-10}$	742(9.2)
GCE-loaded TiO ₂ NPs (loading density 0.0016 g cm ⁻²)	-550(12)	52(1.4)	$2.5(0.06) \times 10^{-8}$	502(5.6)
GCE-loaded TiO ₂ NPs (loading density 0.0046 g cm ⁻²)	-481(8)	69(1.5)	$1.58(0.03) \times 10^{-5}$	397(4.2)
GCE-loaded TiO ₂ NPs (loading density 0.0075 g cm ⁻²)	-374(5)	85(1.4)	$3.16(0.05) \times 10^{-4}$	373(4.8)
GCE-loaded TiO ₂ NPs (loading density 0.018 g cm ⁻²)	-434(6)	59(1.2)	$1.38(0.03) \times 10^{-7}$	463(5.4)
Al-1% TiO ₂ NPs	-259(4)	78(1.06)	$1.8(0.04) \times 10^{-3}$	292(3)
Al-3% TiO ₂ NPs	-150(3)	62(1.06)	$5.6(0.04) \times 10^{-2}$	145(4)
Al-5% TiO ₂ NPs (the best catalyst)	-110(3)	59.8(1.03)	0.14(0.005)	112(3)
Al-10% TiO ₂ NPs	-224(5)	72(1.1)	$8(0.12) \times 10^{-3}$	220(5)
Pt/C	~0.0(0.05)	31(0.2)	0.78(0.012)	~2(0.035)

^aGlassy carbon electrode.

تبين هذه النتائج ان مركبات Al-TiO₂ NP المحفزة تعطي نشاط تحفيزي اعلى لعملية تفاعل انتاج الهيدروجين بالمقارنة مع Al النقي والمعالج حراريا و TiO₂ NP بمفردها. على اي حال اعطي المحفز الكهربائي Pt/C قيمة j_0 بمقدار 0.78 mAcm²، والذي يعد أكبر بـ 6 مرات تقريبا من ذلك المقاس لمركب Al-5% TiO₂ NP المحفز. هذا يعني ان نشاط التحفيز الكهربائي لتفاعل انتاج الهيدروجين لأفضل محفز Al-5% TiO₂ NP لا يزال منخفضا بالمقارنة مع Pt/C ويتطلب المزيد من التحسين. لكن النشاط الحالي لتفاعل انتاج الهيدروجين وجد انه يقارن مع بعض التقارير الحديثة ذات النشاط التحفيزي الكهربائي الغير مسامي (انظر المعلومات الاضافية من هنا، الجدول S4).

يعد الجهد عند كثافة تيار محددة عامل اخر هام في تشخيص نشاط الالكترود [44-46]. قيم الجهد عند كثافة تيار بمقدار 10 mA/cm² (η_{10}) المسجلة للمحفزات تحت الدراسة (الجدول 1) تتناقص بشكل ملحوظ، هذا يعني تفضيل انتاج الهيدروجين مع تيار كاثود عالي عند جهد منخفض، بالمقارنة مع الكترود Al النقي (535 mV). هنا مرة اخرى يسجل مركب التحفيز Al-5% TiO₂ NP ادنى η_{10} (112 mV) من بين المركبات المحفزة تحت الدراسة (292 و 145 و 220 mV لـ Al-1% TiO₂ NP، و Al-3% TiO₂ NP و Al-10% TiO₂ NP على التوالي). لوحظ نفس النهج لقيم E_{HER} ، حيث ان اقل قيمة لـ E_{HER} (-110 mV) قيست لمحفز Al-5% TiO₂ NP. هذه الاكتشافات اضافت دليل اخر يفيد بان معالجة Al بواسطة TiO₂ NP يعمل على تعزيز نشاط تفاعل انتاج الهيدروجين بشكل ملحوظ، مع Al-5% TiO₂ NP كان الافضل من بين المركبات المحفزة الاخرى تحت الدراسة.

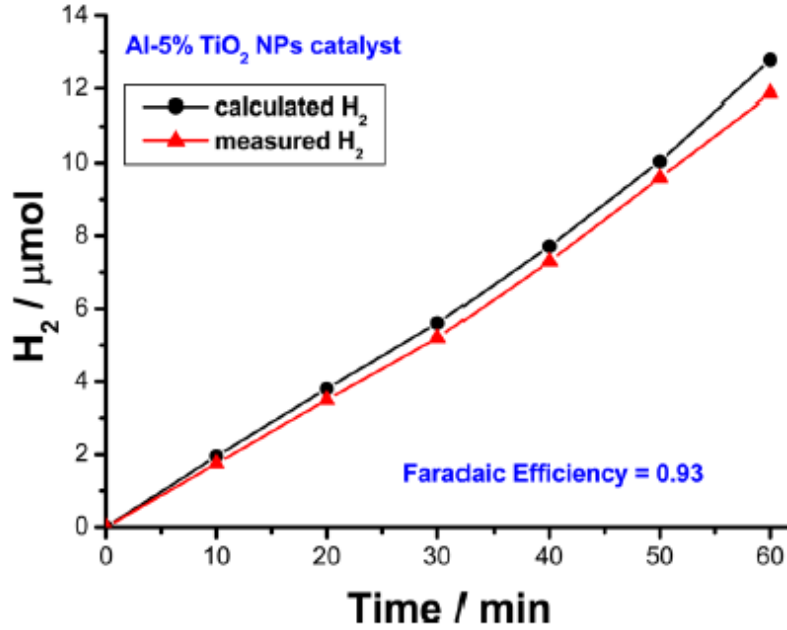
نشاط تفاعل انتاج الهيدروجين في مركباتنا النانوية المولفة قد تم تقييمه من خلال قياس قيم β_c (الجدول 1)، والذي يفيد بتناقص ملحوظ من 124 mV/dec للـ Al النقي إلى 60 mV/dec تقريبا لافضل محفزين وهما Al-3% TiO2 NP و Al-5% TiO2 NP. هذا التناقص في قيم β_c يشير لنشاط متسارع لتفاعل انتاج الهيدروجين مع معالجة Al بواسطة جسيمات TiO2 النانوية لان ميل Tafel المنخفضة تقترح زيادة عدد المواقع التحفيزية النشطة المتاحة [47,48]. في الوسط الحمضي تبدأ عملية تفاعل انتاج الهيدروجين بواسطة ثلاثة تفاعلات [47-49]. هذه تشتمل على ما يلي: (i) خطوة التفريغ الكهربائي الاساسية (تفاعل Volmer المعادلة 2)، ويتبعها اما (ii) خطوة امتزاز كهروكيميائية (تفاعل Heyrosky المعادلة 3) او (iii) خطوة اعادة الارتباط (تفاعل Tafel المعادلة 4).



حيث R هو الثابت العام للغازات، و T درجة الحرارة، و α معامل التماثل، و F ثابت فارادي. في الواقع، من الصعب هنا ان ننشأ الية لتفاعل انتاج الهيدروجين على محفزاتنا لان قيم β_c المقاسة (78 و 62 و 59.8 و 72 mV/dec لمحفزات Al-1% TiO2 NP و Al-3% TiO2 NP و Al-5% TiO2 NP و Al-10% TiO2 NP على التوالي) ليست قريبة من القيم الثلاثة القياسية لخطوات تفاعل انتاج الهيدروجين الموضحة في المعادلات 2 إلى 4. لكن ميل Tafel بمقدار 60 mV/dec تقريبا المسجل لافضل محفزين يقترح ان تفاعل انتاج الهيدروجين يبدأ على اسطحها من خلال كلا الاليتين Volmer و Volmer-Heyrovsky (المعادلتين 2 و 3 على التوالي). على الجانب المقابل فان ميل Tafel الكبير المقاس للألومنيوم النقي (124 mV/dec) قد يشير إلى ان تفاعل Volmer (المعادلة 2) هي الالية المسؤولة عن تفاعل انتاج الهيدروجين على سطح الألومنيوم النقي.

تم قياس وتقييم نشاط تفاعل الهيدروجين لكل موقع من المحفز من خلال ما يعرف بتردد الانقلاب turnover frequency وتختصر TOF، وعدد جزيئات الهيدروجين الناتجة في الثانية لكل موقع نشط [50,51]. تم حساب قيم تردد الانقلاب TOF عند جهد 250 mV باستخدام قيم S_{BET} المقاسة للمحفزات تحت الدراسة (الطريقة موضحة في المعلومات الاضافية [من هنا](#)، وقيم TOF المدرجة في الجدول S3). يتضح ان قيم TOF للالومنيوم تتعزز بشكل ملحوظ مع خلطها مع جسيمات TiO_2 النانوية. حتى التراكيز المنخفضة من جسيمات TiO_2 النانوية كان لها تأثير زيادة ملحوظة على قيم TOF. على سبيل المثال قيم TOF لـ $Al-1\% TiO_2 NP$ كانت $5.4 \times 10^{-2} H_2/s$ لكل موقع نشط وهو اكبر بحوالي 14 مرة من المقاس للالومنيوم النقي والذي كان $3.95 \times 10^{-3} H_2/s$ لكل موقع نشط. تؤكد هذه النتائج ان اتحاد الالومنيوم مع جسيمات TiO_2 النانوية يعزز بشكل كبير نشاط تفاعل انتاج الهيدروجين. هنا مرة اخرى سجل المحفز $Al-5\% TiO_2 NP$ اعلى قيم لـ TOF بمقدار $1.6 H_2/s$ لكل موقع نشط، وهذا أكبر بحوالي 400 مرة من الالومنيوم النقي والذي اعطى $3.95 \times 10^{-3} H_2/s$ لكل موقع نشط، من بين مركبات التحفيز ($Al-TiO_2 NP$) 5.4×10^{-3} و 1.37 و -0.32 لكل موقع نشط لكلا من $Al-1\% TiO_2 NP$ و $Al-3\% TiO_2 NP$ و $Al-10\% TiO_2 NP$ على التوالي.

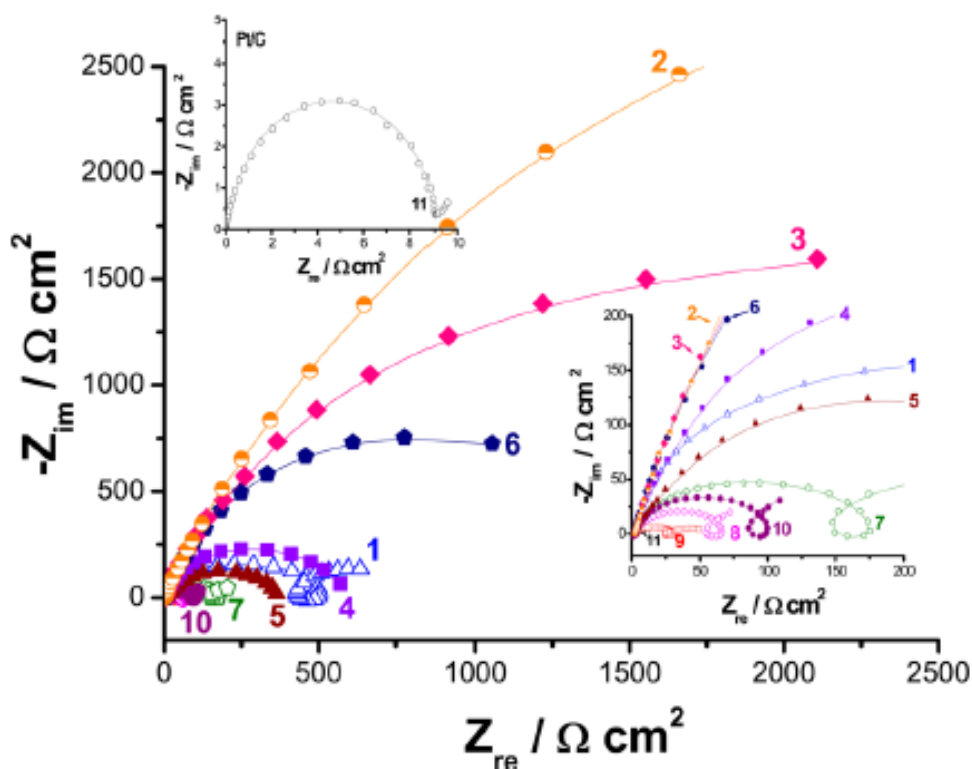
تم تعيين الكفاءة الفردية Faradaic efficiency (ϵ) لتفاعل انتاج الهيدروجين للمحفزات تحت الدراسة لمزيد من تقييم نشاطها التحفيزي الكهربائي. حسبت قيم ϵ من خلال قياس معدل انتاج الهيدروجين في الساعة باستخدام جهاز كروماتوجرافي الغاز خلال عملية التحليل الكهربائي (تجربة جهد ساكن لفحص التحفيز كان عند جهد - 0.7 V مقابل تفاعل انتاج الهيدروجين لمدة ساعة واحدة في محلول 0.5 M من H_2SO_4) وبتقسيم ذلك على مقدار الهيدروجين المتوقع (المحسوب رياضياً) وذلك بالاعتماد على الشحنة المارة (على اساس ان الكفاءة الفردية تساوي 100%) خلال عملية التحليل الكهربائي. يوضح



الشكل 9 مقدار الهيدروجين الناتج والمحسوب من مقدار الشحنة المارة (بافتراض كفاءة فارادية تساوي 100%) والمقاسة من جهاز كروموتوجراف الغاز خلال ساعة زمنية لجهد تحليل كهربائي لأفضل محفز (Al-5% TiO₂ NP) عند -0.7 V مقابل تفاعل انتاج الهيدروجين في محلول مائي من 0.5 M H₂SO₄.

يمثل الشكل 9 مثال على مقادير الهيدروجين (المحسوبة والمقاسة بوحدة الملي مول) لأفضل محفز (Al-5% TiO₂ NP) خلال ساعة من عملية التحليل الكهربائي للهيدروجين كدالة في زمن التحليل الكهربائي والمخططات لباقي المحفزات و Pt/C موضحة في الشكل S5 (انظر المعلومات الاضافية). مخططات الشحنة كدالة في الزمن مسجلة للمحفز Al-5% TiO₂ NP بالمقارنة مع Pt/C خلال ساعة مع جهد متحكم به لعملية التحليل الكهربائي وهذه المخططات موضحة ايضا في المعلومات الاضافية، الشكل S6. البيانات التي حصلنا عليها موضحة هنا في الجدول 4. مرة اخرى المركب النانوية الذي له التركيب الكيميائي Al-5% TiO₂ NP يظهر كأفضل محفز لتفاعل انتاج الهيدروجين في هذا البحث. انه ينتج اعلى مقدار من الهيدروجين (11.87 μmol/h)، كما تم قياسه بواسطة جهاز كروموتوجرافي الغاز بالمقارنة مع المحفزات الاخرى تحت الدراسة والتي كان له القيم (6.24 و 8.82 و 7.28 μmol/h لكل من Al-1% TiO₂ NP و Al-3% TiO₂ NP) و Al-10% TiO₂ NP على التوالي) مع كفاءة فرادارية بمقدار 93% تقريبا (وهذه ليست بعيدة عن كفاءة البلاتين 100% تقريبا).

2.1.3.3 دراسات المعوقة. لمزيد من التوضيح لدور جسيمات TiO₂ النانوية في تعزيز نشاط تفاعل انتاج الهيدروجين على أسطح مواد المركبات النانوية اجريت قياسات EIS عند جهد -0.26 V مقابل جهد كاثودي لتفاعل انتاج الهيدروجين واستخدم مدى واسع من الترددات من 10000 Hz إلى 10 mHz كما هو موضح في الشكل 10.



الشكل 10. مخططات معاوقة المستوى المركب المسجلة للمواد تحت الدراسة: (1) Al نقي ومعالج حرارياً، (2) GCE نقي، (3) GCE محمل بـ TiO₂ NP (كثافة التحميل 0.0016 g/cm²)، (4) GCE محمل بـ TiO₂ NP (كثافة التحميل 0.0046 g/cm²)، (5) GCE محمل بـ TiO₂ NP (كثافة التحميل 0.0075 g/cm²)، (6) GCE محمل بـ TiO₂ NP (كثافة التحميل 0.018 g/cm²)، (7) Al-1% TiO₂ NP، (8) Al-3% TiO₂ NP، (9) Al-5% TiO₂ NP، (10) Al-10% TiO₂ NP، (11) محفز Pt/C تجاري. اجريت القياسات في محاليل 0.5 M من H₂SO₄ عند جهد كاثودي مقداره -0.26 V مقابل تفاعل انتاج الهيدروجين عند درجة حرارة 25°C.

استجابات المعوقة لـ Pt/C والالومنيوم النقي والكترود الكربون الزجاجي GCE والكترود الكربون الزجاجي GCE المحمل بجسيمات TiO_2 النانوية مدرجة للمقارنة. مزايا مختلفة لمخططات المعوقة تلك تستحق التعليق. مخططات معوقة المستوى المركب لـ Pt/C (المنحنى 11)، و GCE النقي (المنحنى 2)، و GCE المحملة بـ TiO_2 NP (المنحنيات 3-6) تظهر حلقة سعوية مفردة. كما ان عملية ثابت المرة الواحدة موضح على مخططات Bode المقابلة (انظر المعلومات الاضافية، الشكل S7). تعود هذه الحلقة السعوية إلى عملية انتقال الشحنة لاختزال H^+ عند السطح الفاصل بين المحفز الكهربائي والمحلول الكهربائي، والذي يكون عبارة عن اتحاد كلا من مقاومة انتقال الشحنة (R_{ct}) والسعة المقابلة (C_{dl}) [52].

على الجانب الاخر توضح مخططات Nyquist لـ Al النقي (المنحنى 1) ومحفزات مركبات Al- TiO_2 النانوية (المنحنيات 7-10) عملية ثابت الثلاثة مرات. هذه تكون عبارة عن حلقتي اخمد سعويتين عند قيم تردد عالي وتردد منخفض منفصلة بواسطة حلقة حثية عند تردد وسطي. استجابات معوقة مماثلة سبق وان تم الحصول عليها [53-55]. يمكن ان نفسر ثابت المرة الاولى لاتحاد مقاومة انتقال الشحنة وسعة الطبقة المزدوجة [54,55]. يمكن ان نفسر الحلقة الحثية إلى عملية الاسترخاء الناتجة عن اصناف الامتزاز مثل H^+ads [54,55] (المعادلة 2). مع المزيد من التناقص للتردد، فان H_2 يمكن ان يتشكل اما بواسطة خطوة الامتزاز الكهروكيميائية (تفاعل Heyrosky المعادلة 3) او من خلال خطوة اعادة الارتباط (تفاعل Tafel المعادلة 4)، تشكل الحلقة السعوية الثانية التي لوحظت عن قيم الترددات المنخفضة. لقد لوحظ انه عند تطبيق جهد كاثودي يزداد في الاتجاه السالب فان اقطار اشباه الدوائر التي لوحظت في الشكل 10 تتناقص لكل المواد تحت الدراسة (انظر المعلومات الاضافية، الشكل S8). تشير هذه الاكتشافات إلى ان كل اشباه الدوائر وبالتالي المعوقة الكلية تكون مرتبطة مع نشاط تفاعل انتاج الهيدروجين.

الجدول 2. قيم متوسطة (انحراف معياري) لعوامل كهروكيميائية مختلفة تم الحصول عليها من قياسات المعوقة لتفاعل انتاج الهيدروجين على أسطح GCE محملة بجسيمات TiO₂ نانوية (مع كثافات تحميل مختلفة و Pt/C).

tested cathode	R_s (Ω cm ²)	Q [$s^n(\omega^{-1} \text{ cm}^{-2})$]	R_{ct} (Ω cm ²)	n	C ($\mu\text{F cm}^{-2}$)
bare GCE	2.2(0.05)	8.85(0.18)	10537(32)	0.92	7.2(0.12)
GCE-loaded TiO ₂ NPs (loading density 0.0016 g cm ⁻²)	2.05(0.04)	26.29(0.3)	4210.9(21)	0.87	18.92(0.26)
GCE-loaded TiO ₂ NPs (loading density 0.0046 g cm ⁻²)	2.02(0.08)	48.27(0.66)	545.3(6.7)	0.86	26.7(0.31)
GCE-loaded TiO ₂ NPs (loading density 0.0075 g cm ⁻²)	2.35(0.06)	79.65(0.96)	365.53(5.2)	0.83	38.6(0.42)
GCE-loaded TiO ₂ NPs (loading density 0.018 g cm ⁻²)	2.12(0.04)	32.03(0.4)	1551(17.92)	0.86	19.65(0.22)
Pt/C	1.98(0.02)	1661.7(1.31)	9.1(0.15)	0.96	1395.4(2.11)

^aMeasurements were performed in 0.5 M H₂SO₄ solutions at a cathodic potential of -0.5 V (SCE) at 25 °C.

انه من الواضح من مخططات المعاوقة ان محفزاتنا والتي هي TiO₂ NP (1-10%) Al تعطي معوقة منخفضة بشكل ملحوظ، وهذا يعتمد على نسبة تحميل TiO₂ بالنسبة إلى Al النقي وهذا يؤكد نشاط تفاعل انتاج الهيدروجين العالي. هذا الانخفاض الملحوظ للمعوقة يشير إلى نشاط سريع لتفاعل انتاج الهيدروجين على أسطح المحفزات التي قمنا بتولييفها. جسيمات TiO₂ النانوية الموجودة في مصفوفة Al تعمل كمواقع تحفيز امتزاز وبهذا تسمح لانتقال الالكترتون خلال عملية اختزال H⁺. هذا بدوره يؤدي إلى شبه دائرة بقطر صغير، وبالتالي تناقص مقاومة انتقال الشحنة. لكن للحصول على المزيد من المعلومات عن حركية ونشاط تفاعل انتاج الهيدروجين والمستخلصة من معاملات النشاط الكهروكيميائي المختلفة المرتبطة بتفاعل انتاج الهيدروجين، قمنا بمحاكاة بيانات المعاوقة المقاسة باستخدام برنامج ملائمة للبيانات (NIS) nonleanear least-squares. نماذج الدوائر الكهربائية المستخدم في دراسة نشاط تفاعل انتاج الهيدروجين موضحة في الشكل S9 من البيانات الاضافية ومشروحة بالتفصيل في مراجع اخرى [54].

بينت تحليل مخططات المعاوقة ان ميل $\log|Z|$ مقابل مخططات $\log f$ (الشكل S7 في المعلومات الاضافية) ليست -1، ومركز كل الحلقات السعوية تقع أسفل المحور الحقيقي. تشير هذه الاكتشافات إلى طبيعة التقليل لأشبه الدوائر، وهذا من المحتمل يعود إلى المورفولوجي المسامي للمواد تحت الدراسة (استعن بالمعلومات الاضافية الشكل S2). وعليه عنصر ثبات الطور (CPE) constant-phase element، والمعاوقة المعطاة بواسطة المعادلة 5 [56,57] قد استخدمت لوصف هذا السلوك بشكل مناسب.

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (5)$$

حيث ان Q هي ثابت CPE (معامل التناسب) و ω هي التردد الزاوي بوحدة rad/sec، $n = -1$ هو عدد تخيلي، و n اس CPE. يمكن حساب قيمة C من المعادلة 6 [58] على النحو التالي:

$$Q = (CR_{ct})^n / R_{ct} \quad (6)$$

معاملات الملائمة التي حصلنا عليها موضحة في الجدول 2 والجدول 3. ويتبع من الجدول 3 ان محفز Al-5% TiO2 NP يسجل ادنى قيمة لمقاومة انتقال الشحنة ($56.4 \Omega \text{ cm}^2$) بالمقارنة مع المحفزات الاخرى تحت الدراسة (274.3 و 80 و $129.6 \Omega \text{ cm}^2$ لـ Al-1% TiO2 NP و Al-3% TiO2 NP و Al-10% TiO2 NP على التوالي). قيمة R_{ct} هذه والتي تساوي $56.4 \Omega \text{ cm}^2$ ، ليست بعيدة عن قيمة المحفز التجاري Pt/C والتي تساوي $9.1 \Omega \text{ cm}^2$ كما هو موضح في الجدول 2. لكن بعيدة جدا عن قيمة Al النقي والتي تساوي $848.7 \Omega \text{ cm}^2$ الموضحة في الجدول 3. تؤكد هذه النتائج قياسات الاستقطاب (الشكل 8 والجدول 1) بان المركب النانوي للمركب الكيميائي Al-5% TiO2 NP هو افضل محفز كهربائي لتفاعل انتاج الهيدروجين. قيمة السعة الكبيرة التي قيست لمحفز Al-5% TiO2 NP تبين مساحة سطحها النشط الكبير، وهذا كدليل من قياسات Brunauer-Emmett-Teller (BET). هذه الزيادة في المساحة السطحية لمحفز Al-5% TiO2 NP رفعت من ادائه لتوليد كهروكيميائي فعال للهيدروجين.

4.3. أصل النشاط التحفيزي.

1.4.3. جسيمات TiO2 النانوية كمواقع تحفيز نشطة لتفاعل انتاج الهيدروجين.

ان وجود جسيمات TiO2 النانوية في مصفوفة Al هو السبب الرئيسي خلف تعزيز نشاط تفاعل انتاج الهيدروجين في المواد تحت الدراسة. هذا التأثير النانوي (حجم صغير وتشتت عالي) يوفر لسطح المحفز مواقع امتزاز نشطة لتفاعل انتاج الهيدروجين. من الممكن ان نفترض هنا ان كل جسيم TiO2 نانوي يعمل كالكترود موضعي في مصفوفة Al خلال العملية الكاثودية لإنتاج الهيدروجين. هذا بدوره يتسبب في انتاج سريع للهيدروجين لان تأثير التآكل الجلفاني بين جسيمات TiO2 النانوية ومصفوفة Al.

2.4.3. التحفيز نتيجة لزيادة مساحة السطح النوعية (قياسات BET). مساحة السطح الكهروكيميائي الكبيرة

لمثل هذه المحفزات ناتج عن التأثير النانوي عن جسيمات TiO2 النانوية الموجودة داخل المصفوفة وهذا قد يكون سببا اخر لزيادة نشاطها التحفيزي تجاه تفاعل انتاج الهيدروجين. ان الحجم الصغير والكثافة العالية (عدد جسيمات TiO2 النانوية لكل وحدة مساحة سطحية في مصفوفة Al) والتشتت الكبير (وعليه توزيع منتظم

لجسيمات TiO₂ النانوية داخل المصفوفة) للجسيمات النانوية هي عوامل هامة لزيادة المساحة السطحية الفعلية للمحفزات تحت الدراسة. بينت قياسات BET (انظر المعلومات الاضافية الجدول S3) ان المسافة السطحية النوعية (S) للـ Al النقي والمعالج حراريا يزداد من 17 cm²/mg إلى 29 و 47 و 97 و 37 cm²/mg للمحفزات Al-10% TiO₂ NP ، Al-5% TiO₂ NP ، Al-3% TiO₂ NP ، Al-1% TiO₂ NP ، هذا اضاف دليل جديد على ان نشاط التحفيز الكهربائي لتفاعل انتاج الهيدروجين لمركبات NP على التوالي. هذا اضاف دليل جديد على ان نشاط التحفيز الكهربائي لتفاعل انتاج الهيدروجين لمركبات Al-TiO₂ النانوية التي قمنا بتولييفها بالمقارنة مع الالومنيوم النقي. على اساس قياسات BET والتي توضح زيادة التماثل في S مع زيادة محتوى جسيمات TiO₂ النانوية من 1% إلى 5% و عليه يكون من المتوقع لنشاط تحفيز تفاعل انتاج الهيدروجين ان يزداد حسب التسلسل التالي Al-1% TiO₂ NP < Al-3% TiO₂ NP < Al-5% TiO₂ NP < Al-10% TiO₂ NP. نتائج القياسات الكهروكيميائية (الشكل 8 والشكل 9 المنحنيات 7 إلى 10) تبين نفس التسلسل لزيادة نشاط تفاعل انتاج الهيدروجين لهذه المحفزات.

لهذا فان هذه الاكتشافات تؤكد ان زيادة المساحة السطحية النوعية لهذه المواد عامل هام في التحكم في نشاطها نحو تعزيز تفاعل انتاج الهيدروجين. هذه الزيادة في المساحة الفعالة متوقعة نتيجة لزيادة المواقع النشطة (اي TiO₂ NP) لعملية تفاعل انتاج الهيدروجين، وهذا يعني توليد الهيدروجين عند جهود منخفضة مع تيارات كاثودية عالية.

المزيد من الزيادة في مقدار جسيمات TiO₂ النانوية (10%) في المصفوفة نتج عنه نقصان ملحوظ في قيمة S (37 cm²/g) وبالتالي تناقص في نشاط تحفيز تفاعل انتاج الهيدروجين. في هذا البحث كان نشاط تفاعل انتاج الهيدروجين المنخفض لمحفز Al-10% TiO₂ NP (المنحنى 10) بالمقارنة مع المحفزات الاخرى مثل محفز Al-3% TiO₂ NP (المنحنى 8) و Al-5% TiO₂ NP (المنحنى 9) والتي كانت مؤكدة من خلال اعادة انتاج نتائجها مرارا وتكرارا. المحتوى العالي لجسيمات TiO₂ النانوية في مصفوفة محفز مركب Al-10% TiO₂ النانوي يمكن ان يكون هو السبب الاساسي لنشاط تفاعل انتاج الهيدروجين المنخفض لهذا المحفز.

الجدول 3 قيمة متوسطة (انحراف معياري) لمعاملات كهروكيميائية مختلفة تم الحصول عليها من قياسات المعاوقة لتفاعل انتاج الهيدروجين على أسطح المركبات النانوية Al-x% TiO₂ حيث x= 1,3,5,10.

tested cathode	R_s (Ω cm ²)	Q_1 [$s^n(\omega^{-1}cm^{-2})$]	R_1 (Ω cm ²)	n_1	C_1 (μF cm ⁻²)	R_L (Ω cm ²)
bare Al	2.23(0.05)	39.02(0.52)	504.7(4.78)	0.88	22.84(0.24)	64.1(1.3)
Al-1% TiO ₂	2.4(0.07)	104.73(2.2)	175.5(1.82)	0.89	63.91(0.98)	28.5(0.58)
Al-3% TiO ₂	2.33(0.05)	228.89(2.6)	63.4(1.02)	0.91	150.6(1.77)	3.2(0.07)
Al-5% TiO ₂	2.15(0.06)	683.41(6.2)	31.6(0.66)	0.92	489.6(5.04)	3.8(0.05)
Al-10% TiO ₂	2.27(0.07)	154.02(1.9)	98.4(1.93)	0.9	96.7(1.17)	5.6(0.11)

^aMeasurements were performed in 0.5 M H₂SO₄ solutions at a cathodic potential of -0.5 V (SCE) at 25 °C.

L (H cm ²)	Q_2 [$s^n(\omega^{-1}cm^{-2})$]	R_2 (Ω cm ²)	R_{ct} (Ω cm ²)	n_2	C_2 (μF cm ⁻²)
58.6(0.74)	22.7(0.46)	344(3.8)	848.7(8.58)	0.91	14.05(0.32)
42.8(0.6)	58.9(0.66)	98.8(1.4)	274.3(3.22)	0.9	33.22(0.58)
23.8(0.44)	164.9(1.8)	16.6(0.44)	80(1.46)	0.92	98.7(1.2)
22.05(0.32)	410.7(4.7)	24.8(0.31)	56.4(0.97)	0.91	260.92(3.3)
26.7(38)	117.7(1.6)	31.2(0.52)	129.6(2.45)	0.89	58.83(0.92)

ان هذا التعداد الكبير لجسيمات TiO₂ النانوية سمح في حدوث تجمعات جسيمات نانوية. ونتيجة لذلك حدث توزيع غير متجانس لجسيمات TiO₂ النانوية في المصفوفة (اطلع على الشكل 5). تراكمات جسيمات TiO₂ النانوية وتوزيعها الغير متجانس في المصفوفة من المحتمل انه السبب في قيم S المنخفضة التي حصلنا عليها لمحفز Al-10% TiO₂ NP بالمقارنة مع Al(1-5%) TiO₂ NP حيث كانت جسيمات TiO₂ NP موزعة بانتظام في مصفوفتها. قيم S العالية (97 cm²/g) لأفضل محفز لدينا وهو Al-5% TiO₂ NP بسبب العدد العالي والتوزيع المتجانس لجسيمات TiO₂ النانوية من الممكن ان يكون السبب الرئيسي لادائها المميز نحو تفاعل انتاج الهيدروجين بالمقارنة مع باقي المحفزات تحت الدراسة.

5.3. الاستقرار على المدى البعيد. كما هو موضح اعلاه فان مادة المركب النانوي التي لها التركيب الكيميائي Al-5% TiO₂ NP سجلت اعلى اداء تحفيز كهربى لتفاعل انتاج الهيدروجين من بين المركبات النانوية الاخرى تحت الدراسة، ولهذا السبب كانت هنا أفضل محفز كهربى. لكن المحفز الكهربى يجب ان يعرض متانة واستقرار جيد بالإضافة إلى نشاطه المرتفع ايضا. ان الاستقرار على المدى البعيد لأفضل محفز قد تم اختباره لأكثر من 10000 دورة جهد وهي الدورات الموصى بها للأجهزة الفعلية في هذا المجال [59]. يوضح

الشكل 11 نشاط محفز Al-5% TiO₂ NP قبل وبعد الـ 10000 دورة في محلول 0.5 M من H₂SO₄ بمعدل مسح 50 mV/s عند درجة حرارة 25°C. لوحظ فقد لا يذكر في كثافة التيار الكاثودي بعد الـ 10000 دورة.

بينت هذه الاكتشافات ان المركب النانوية Al-5% TiO₂ NP على درجة عالية من المتانة والاستقرار خلال العملية الكهروكيميائية لإنتاج الهيدروجين. ان استقراره يقارن مع المركبات النانوية في مجال التحفيز الكهربائي الحديثة [60,61]. ان المتانة الممتازة للمحفز قد تعود إلى الاستقرار الكهروكيميائي الفائق ومقاومة التآكل التي تتمتع بها جسيمات TiO₂ النانوية وايضا للألومنيوم كدليل من قياسات XPS (الشكل 6). قياسات الـ Chronoamperometry في مفتاح الشكل 11 تبين معلومات اكثر عن نشاط التحفيز الكهربائي والاستقرار للمحفزات تحت الدراسة. كشفت هذه القياسات عن تناقص ابتدائي خطي في التيار الكاثودي من 0.25 A/cm² تقريبا لتصل لأدنى قيمة لها عند 0.08 A/cm² تقريبا خلال الدقائق 25 الولىة من التشغيل. من ثم يبدأ التيار في الانخفاض، مشيرا إلى بدأ عملية تحرر الهيدروجين، إلى قيمة 0.15 A/cm² تقريبا ويبقى عند هذه القيمة لمدة 24 ساعة تشغيل مستمر. التناقص الابتدائي في التيار الكاثودي يشير إلى توقف المحفز وهذا من الممكن ان يكون بسبب تسمم المحفز وتراكم فقاعات الهيدروجين عليه [62]. ان شكل منحنى التيار والزمن تكرر بشكل جيد في هذا البحث (انظر المعلومات الاضافية الشكل S10).

4. الاستنتاج

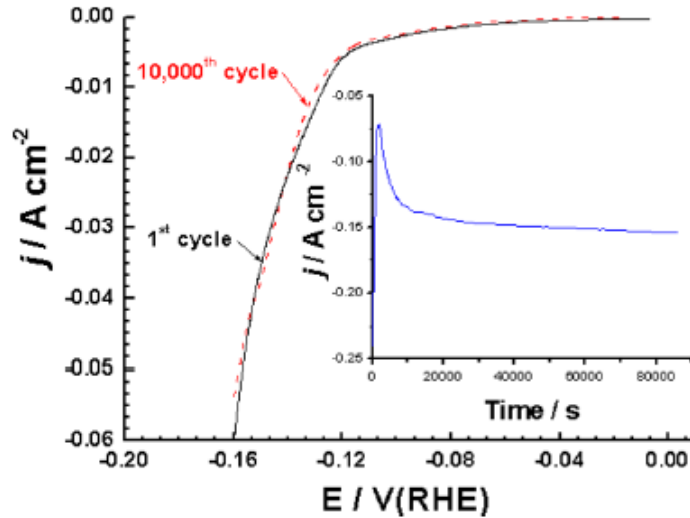
قمنا في هذه الدراسة البحثية بتحضير مركبات نانوية بمقادير مختلفة من جسيمات TiO₂ النانوية (3, 5, 10 wt%) بطريقة مسحوق معدني من خلال خلط مسحوق Al (بدرجة نقاء 99.7% وبحجم حبيبات 35 µm) مع مقادير مختلفة من هيدروجين مولف بطريقة الماء الحراري hydrothermally synthesized (TNT) hydrogen. تعرض الخليط إلى ضغط محوري بقوة 300 MPa تبعه معالجة حرارية عند درجة حرارة 500°C لمدة ساعة. عملت المعالجة الحرارية على تحويل TNT إلى جسيمات TiO₂ نانوية بحجم متوسط مقداره 15 nm. تم اختبار مركبات Al-TiO₂ التي لم تتعرض لاي معالجة حرارية كمحفز كهربائي لتفاعل انتاج الهيدروجين في محاليل 0.5 M من H₂SO₄ باستخدام قياسات الاستقطاب والمعاقفة. بينت النتائج ان تفاعل انتاج الهيدروجين اسرع عندما تمت معالجة Al وجسيمات TiO₂ النانوية وخلطت مع بعض في مركب واحد بالمقارنة مع ادائها عندما كانت لمفردها، وهذا يعرض تفاعلات مشتركة (تأثيرات تعاونية)

بين Al وجسيمات TiO₂ النانوية. تبين ان نشاط تفاعل انتاج الهيدروجين العالي لهذه المواد يعود بشكل اساسي إلى وفرة مواقع التحفيز النشطة (اي جسيمات TiO₂ النانوية) وزيادة المساحة السطحية المتاحة للعملية الكهروكيميائية.

الجدول 4. قيمة متوسطة (انحراف معياري) لمقدار الهيدروجين المتولد في الساعة بواسطة التحليل الكهربائي. مع قيم الكفاءة الفردارية ε (%) لمحفزات مركبات Al-x% TiO₂ النانوية حيث x = 1, 3, 5, 10 بالمقارنة مع تلك التي سجلت لـ Pt/C.

catalyst	H ₂ measured by gas chromatography during electrolysis (H ₂ μmol h ⁻¹)	H ₂ calculated based on the charge passed during electrolysis		ε (%)
		charge passed (C)	H ₂ μmol h ⁻¹	
Al-1% TiO ₂ NPs	6.24(0.12)	1.54(0.04)	7.98(0.17)	78.2(0.13)
Al-3% TiO ₂ NPs	8.82(0.15)	1.98(0.05)	10.26(0.21)	85.96(0.24)
Al-5% TiO ₂ NPs (the best catalyst)	11.87(0.22)	2.466(0.07)	12.78(0.3)	92.88(0.38)
Al-10% TiO ₂ NPs	7.28(0.15)	1.72(0.055)	8.91(0.23)	81.7(0.35)
Pt/C	15.28(0.10)	2.95(0.026)	15.3(0.11)	99.9(0.05)

^aElectrolysis was carried out by holding the electrode at -0.7 V vs RHE for 1 h in a 0.5 M H₂SO₄ solution.



الشكل 11. استقرار المادة: تأثير تكرار الدورات (10000 دورة بمعدل مسح 50 mV/s) على انتاج الهيدروجين بطريقة التحفيز الكهربائي لأفضل محفز Al-5% TiO₂ NP. دليل الشكل يبين قياسات chronoamperometry (j مقابل t) المسجلة لأفضل محفز عند جهد ثابت بمقدار 0.2 V-مقابل تفاعل انتاج الهيدروجين. اجريت كل فحوصات الاستقرار في محاليل 0.5 من H₂SO₄ عند درجة حرارة 25°C.

لقد وجد ان نشاط تفاعل انتاج الهيدروجين لمثل هذه المركبات النانوية يزداد مع زيادة مقدار TiO_2 NP لتصل إلى اقصى قيمة لها عندما كان محتوى TiO_2 NP قد بلغ 5 wt%، ومن ثم تناقص بعد ذلك (عند 10 wt % من TiO_2). يعزى التأثير السلبي للتحميل العالي لجسيمات TiO_2 النانوية (10 wt %) على نشاط تفاعل انتاج الهيدروجين للمركبات النانوية إلى التوزيع الغير متجانس لجسيمات TiO_2 النانوية في مصفوفة Al كنتيجة لتجمعات جسيمات TiO_2 النانوية. أفضل محفز كان TiO_2 NP 5% Al يعرض اعلى نشاط تفاعل انتاج الهيدروجين بميل Tafel بمقدار 59.8 mV/dec وكثافة تيار متبادل بمقدار 0.14 mA/cm^2 ، وهذا ليس ببعيد عن تلك المحفزات المتوفرة تجاريا مثل Pt/C حيث تعطي 31 mV/dec و 0.78 mA/cm^2 . كما ان أفضل محفز اظهر استقرارا جيدا بعد 10000 دورة متكررة بدون فقد يذكر في التيار.