

# پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی بر پایه مس و کبالت به عنوان یک الکتروکاتالیست کارآمد برای اکسایش اوره

رضا ابازری<sup>۱\*</sup>، جعفر شریعتی<sup>۲+\*</sup>

۱ گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران

۲ گروه مهندسی شیمی، واحد داراب، دانشگاه آزاد اسلامی، داراب، ایران

## اطلاعات مقاله

## چکیده



### واژه‌های کلیدی:

الکتروکاتالیست، پلیمر کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی، اکسایش اوره، تولید هیدروژن.

### Keywords:

Electrocatalyst,  
Bimetallic-porous  
coordination polymer,  
Urea oxidation,  
Hydrogen production.

دریافت: ۱۴۰۴/۰۵/۱۳

پذیرش: ۱۴۰۴/۱۰/۰۱

نوع مقاله: علمی - پژوهشی

در مطالعه حاضر، سنتز Cu-PCP، Co-PCP و پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی-آلی CuCo-PCP از طریق یک روش هیدروترمال تک مرحله‌ای با استفاده از اتصال دهنده‌های ۴،۴-اکسی بیس (بنزوئیک اسید) و N،N-بیس-(۴-پیریدیل فرامید)-۱ و ۴-بنزن دی آمین انجام شد. فعالیت الکتروکاتالیستی عالی نسبت به اکسیداسیون اوره برای پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی-آلی CuCo-PCP سنتز شده گزارش شد که دست یابی به چگالی جریان بالای  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  در پتانسیل  $1.495 \text{ V}$ ، شیب تافل  $128 \text{ mVdec}^{-1}$  و فرکانس گردش قابل توجه  $0.068 \text{ s}^{-1}$  را نشان می‌دهد. الکترولیز اوره در ولتاژ سلول کم  $1.53 \text{ V}$  به چگالی جریان  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  دست یافت، که نشان دهنده مقادیری تقریباً  $200 \text{ mV}$  کمتر از مقادیر مورد نیاز برای الکترولیز آب معمولی است. این موضوع در حالی است که پایداری را بیش از ۴۸ ساعت در  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  بدون کاهش قابل توجه عملکرد، حفظ می‌کند. ساختارهای سه بعدی پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی-آلی CuCo-PCP، منجر به عملکرد کاتالیستی فوق العاده خوب آنها می‌شود که این موضوع به دلیل در دسترس بودن مکان‌های فعال مولکولی زیاد و همچنین انتقال جرم موثر (به دلیل معماری منحصر به فرد آنها)، می‌باشد. برهمکنش هم‌افزایی بین مس و کبالت در پیکربندی پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل، انتقال سریع‌تر الکترون را تسهیل کرده و به پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی-آلی CuCo-PCP تازه توسعه یافته، پتانسیل بیشتری برای کسایش اوره و کاربردهای پیشرفته ذخیره‌سازی انرژی می‌دهد.

## مقدمه

در همین حال، منابع انرژی غیرمتعارف به دلیل محدودیت‌های جغرافیایی و دسترسی ناهموار در طول سال محدود شده‌اند و کاربردهای عملی آنها را محدود می‌کنند [۲]. ویژگی‌های پاک و غیرسمی،

انسان‌ها به دلیل بحران قابل توجه انرژی که با کاهش سریع منابع انرژی متعارف تشدید شده است، به طور فزاینده‌ای مجبور به اتخاذ راه‌حل‌های انرژی غیرمتعارف، مانند باد، خورشید و غیره، می‌شوند [۱].

\*E-mail: reza.abazari@maragheh.ac.ir, ja.shariati@iaou.ac.ir

\*عهده‌دار مکاتبات

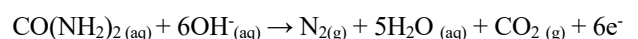
رجاع: رضا ابازری، جعفر شریعتی، پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی بر پایه مس و کبالت به عنوان یک الکتروکاتالیست کارآمد برای اکسایش اوره، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۴۴(۴): ۴۹ تا ۶۲ (۱۴۰۴).

امیدوارکننده‌ای برای واکنش تکامل اکسیژن در تجزیه آب برای تحقق همزمان حفظ انرژی و تجزیه مؤثر آلاینده‌ها ارائه می‌دهد [۱۷]. با این حال، محدودیت‌های ذاتی سینتیکی ناشی از فرآیند انتقال شش الکترونی و واسطه‌های مختلف مرتبط، محققان را تشویق کرده است تا بر توسعه کاتالیست‌های اکسیداسیون اوره که هم مقرون به صرفه و هم پایداری کافی را ارائه می‌دهند، تمرکز کنند [۱۸]. عملکرد الکتروکاتالیستی با ترکیب فلزات واسطه مانند Pt/C،  $\text{IrO}_2$  و  $\text{RuO}_2$  به طور قابل توجهی بهبود می‌یابد و منجر به کاربرد گسترده و در مقیاس بزرگ آنها می‌شود [۱۹ و ۲۰]. با این حال، این مواد کمیاب و پرهزینه هستند که استفاده گسترده از آنها را برای تجزیه آب محدود می‌کند. بنابراین، نیاز به تحقیقات بیشتر در مورد الکتروکاتالیست‌های فلزات غیر قیمتی جایگزین برای اطمینان از دسترسی کافی، هزینه‌های کمتر و عملکرد و پایداری بالاتر، برجسته می‌شود. چنین موادی برای جایگزینی فلزات نجیب طراحی شده‌اند و عملکرد کاتالیستی قابل مقایسه یا حتی بهتری را نیز ارائه می‌دهند [۲۱-۲۳]. پلیمرهای کئوردیناسیونی به عنوان الکتروکاتالیست‌ها توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند، زیرا عملکرد کاتالیستی آنها می‌تواند توسط لایه‌های کئوردیناسیونی طراحی‌شده‌ی خوب آنها با مکان‌های فلزی بسیار در دسترس و فعال، به خوبی تنظیم شود [۲۰-۲۲]. لی و همکاران<sup>۴</sup> [۲۰] از یک استراتژی ترکیبی فلزی برای ساخت پلیمرهای کئوردیناسیونی دوبعدی با جایگاه‌های فعال دوگانه برای اکسیداسیون الکتروکاتالیستی آب و اوره استفاده کردند و نتایج و عملکرد خوبی را گزارش دادند. همچنین، یانگ و همکاران<sup>۵</sup> [۷]، از پلیمرهای کئوردیناسیونی دو فلزی-آلی به عنوان یک الکتروکاتالیست دو منظوره عالی برای واکنش‌های اکسیداسیون آب و اوره استفاده کردند و چگالی جریان بالایی را گزارش دادند که پتانسیل آن را برای تولید عملی هیدروژن برجسته می‌کند.

دو یون فلزی مجزا در گره‌های معدنی<sup>۶</sup> پلیمرهای کئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی گنجانده شده‌اند. سیستم دوفلزی می‌تواند از طریق جایگزینی جزئی توسط یون‌های فلزی دوم در گره‌های معدنی یا واحدهای ساختمانی ثانویه در پیکربندی، اثرات هم‌افزایی از خود نشان دهد [۲۴-۲۷]. بنابراین، ویژگی‌های بهبود یافته و اثرات هم‌افزایی بهتر پلیمرهای کئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی نسبت به پلیمرهای کئوردیناسیونی متخلخل تک‌فلزی، منجر به طیف گسترده‌ای از کاربردهای آنها در زمینه‌های مختلف، از جمله فناوری‌های جداسازی، ابرخازن‌ها، سیستم‌های دارورسانی، فوتوکاتالیز، حسگری و غیره شده است [۲۸-۳۲]. نقاط قوت متعددی، از جمله مکان‌های فعال در معرض دید، پایداری کافی و رسانایی بهبود یافته،

ارزش حرارتی بسیار بالا و ذخیره‌سازی نسبتاً راحت، برخی از ویژگی‌های کلیدی هستند که هیدروژن را به یکی از امیدوارکننده‌ترین حامل‌های انرژی تبدیل می‌کند [۳]. هیدروژن را می‌توان از طریق الکترولیز آب، یک فرآیند الکتروشیمیایی، از برق تجدیدپذیر تولید کرد که هیدروژن با خلوص بالا تولید می‌کند و همزمان به چالش‌های تناوب زمانی و مکانی مرتبط با برق تجدیدپذیر می‌پردازد [۴]. علاوه بر این، تجزیه آب می‌تواند با ارائه مسیری برای ذخیره‌سازی و تبدیل موثر انرژی، از گذار به اقتصادهایی با انتشار کربن خالص صفر پشتیبانی کند، اگرچه سیستم‌های الکتروکاتالیستی آب تحت تأثیر منفی سینتیک آهسته واکنش تکامل اکسیژن<sup>۱</sup> قرار می‌گیرند که باعث کاهش راندمان کلی انرژی آنها می‌شود [۵-۶].

تصفیه صحیح فاضلاب غنی از اوره برای صرفه‌جویی در مصرف انرژی و حفاظت از محیط زیست بسیار مهم است [۷-۹]، که با استفاده از فاضلاب حاوی اوره به عنوان یک منبع انرژی پایدار، مزیت دوگانه تصفیه فاضلاب و تولید برق را ارائه می‌دهد [۱۰]. علاوه بر این، واکنش الکتروکاتالیستی اوره در محیط قلیایی در مقایسه با الکترولیز آب معمولی، مزایای دوگانه‌ای دارد که شامل نیترات‌زدایی فاضلاب در آند و تولید هیدروژن تقریباً ۷۰٪ مقرون به صرفه‌تر در کاتد است [۱۱]. با توجه به اینکه اوره ترکیب نیتروژنی اصلی در ادرار است، پیشبرد مکانیسم‌های عملی حذف یا استفاده از اوره، از جمله الکترولیز اوره، به ارتقاء جداسازی منبع کمک می‌کند. این نوآوری‌ها، مسائل مربوط به ذخیره‌سازی طولانی مدت و تخلیه نامناسب فاضلاب توالی را کاهش می‌دهند، درحالی‌که همزمان تولید هیدروژن را از طریق تخریب اوره برای اطمینان از تولید و مصرف انرژی پایدار امکان‌پذیر می‌کنند [۱۲]. الکترولیز اوره پتانسیل تعادل نظری بسیار پایین‌تری (۰/۳۷ ولت) نسبت به پتانسیل گزارش شده برای تجزیه آب (۱/۲۳ ولت) نشان می‌دهد [۱۳]. با توسعه فناوری و تحقیقات پیشرفته، الکترولیز اوره به روشی قدرتمند تبدیل شده است که از مزایای آن، تولید محصولات غیرسمی  $\text{CO}_2$ ،  $\text{N}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  می‌باشد. شش مرحله متوالی انتقال الکترون جفت‌شده با پروتون<sup>۲</sup> در حضور گروه‌های هیدروکسیل برای اکسیداسیون کامل اوره به منظور تولید  $\text{N}_2$  و  $\text{CO}_2$  طبق نیم‌واکنش‌های الکترونی زیر وجود دارد [۱۴ و ۱۵]:



گزارش‌ها نشان داده‌اند که جایگزینی واکنش تکامل اکسیژن آندی با واکنش اکسیداسیون اوره<sup>۳</sup> در الکترولیز آب می‌تواند منجر به ۳۰٪ صرفه‌جویی در انرژی و ۳۶٪ کاهش هزینه شود [۱۶]، که جایگزین

(۱) Oxygen Evolution Reaction (OER)

(۲) Urea Oxidation Reaction (UOR)

(۳) Yang C., et al.

(۴) proton-coupled electron transfer

(۵) Li Q., et al.

(۶) Inorganic Nods

## بخش تجربی

## مواد و دستگاه‌ها

نیترات کبالت ۶ آبه (شرکت مرک با درجه خلوص ۹۸ درصد)، نیترات مس ۳ آبه (شرکت مرک با خلوص ۹۷ درصد)، ۴،۴-اکسی بیس (بنزوئیک اسید) (شرکت آلدیج با خلوص ۹۵ درصد)، بیس-۴-پیریدیل فرمامید-۱،۴-بنزن دی آمین (شرکت آلفا با خلوص ۹۷ درصد)، دی متیل فرمامید (شرکت مرک با خلوص ۹۷ درصد)، و روتنیوم (IV) اکساید ( $\text{RuO}_2$ ) پودر سیاه رنگ (شرکت آلدیج با خلوص ۹۶ درصد) به عنوان نمونه تجاری برای مقایسه فعالیت الکتروشیمیایی به کار گرفته شد.

تصاویر FE-SEM با دستگاه Hitachi S-1460 و ولتاژ شتاب دهنده ۱۵ کیلوولت به دست آمدند. قبل از بررسی با FE-SEM، نمونه‌ها با اتانول رقیق شده و در آن خشک شدند، سپس با لایه‌ای از طلا پوشش داده شدند. اندازه‌گیری پراش اشعه ایکس پودری (PXRD) با استفاده از دستگاه Philips X'pert و اشعه مونوکرومات شده  $\text{Cu-K}\alpha$  و طول موج  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$  انجام گرفت. ایزوترم‌های جذب/دفع نیتروژن در دمای ۷۷ کلون توسط آنالیزگر Micromeritics ASAP 2020 ثبت شدند و سطح ویژه نمونه‌ها با روش براونر-امت-تلا (BET) محاسبه گردید. طیف‌های FT-IR در محدوده عدد موجی ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ سانتی‌متر مربع با دستگاه FT-IR مدل Prestige 21 برند Shimadzu و با استفاده از KBr ثبت شدند. فرآیند فراصوت در حمام فراصوت SONICA-2200 EP با فرکانس ۴۰ کیلوهرتز انجام شد. دستگاه سانتریفیوژ با دور ۴۰۰۰ با ۱۲ شاخه از شرکت شیماز تهیه شد و مورد استفاده قرار گرفت.

سنتز  $[\text{Co}(\text{oba})_2(\text{bpfb})_4](\text{DMF})_2$ 

برای سنتز  $[\text{Co}(\text{oba})_2(\text{bpfb})_4](\text{DMF})_2$  با استفاده از روش سنتز هیدروترمال تک مرحله‌ای [۱۰]، ابتدا ۰/۱۲ میلی‌مول نیترات کبالت ۶ آبه را به ۰/۱۲ میلی‌مول ۴،۴-اکسی بیس (بنزوئیک اسید) (به عنوان لیگاند اول که به اختصار  $\text{H}_2\text{oba}$  نامیده می‌شود) و ۰/۰۹ میلی‌مول  $\text{N}_3\text{N}_0$  بیس-۴-پیریدیل فرمامید-۱،۴-بنزن دی آمین (به عنوان لیگاند دوم که به اختصار bpfb نامیده می‌شود) را به ۷ میلی‌لیتر دی متیل فرمامید اضافه نموده و در اتوکلاو ۱۲ میلی‌لیتری (اتوکلاو ساخته شده در ایران با جنس استیل ۳۱۶ با ظرف تفلونی ضد اسید) قرار داده شد و سپس تا دمای ۱۳۵ درجه سلسیوس حرارت داده شد و در یک دمای ثابت برای یک دوره سه روزه باقی ماند. مخلوط واکنش با خنک کردن آن با سرعت ۴ درجه سلسیوس در دقیقه به دمای محیط رسید که منجر به تشکیل کریستال‌های نارنجی Co-PCP شد.

به پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی پتانسیل واکنش‌های کاتالیستی چالش برانگیزتر و سیستم‌های ذخیره‌سازی و تبدیل انرژی الکتروشیمیایی را داده است [۳۵-۳۲]. علاوه بر این، پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل رسانایی و عملکرد قابل توجهی بهبود یافته‌ای را نسبت به واکنش تکامل اکسیژن و واکنش اکسیداسیون اوره نشان می‌دهند؛ اگرچه فروپاشی معماری و کانال‌های ذاتی و پسا سنتز آنها در طول فرآیند پس از تصفیه می‌تواند چالش برانگیز باشد [۳۶]. بنابراین، محققان رویکردهای مختلفی را برای بهبود رسانایی پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل بررسی کرده‌اند، در حالی که از هرگونه آسیب به خواص ساختاری این مواد جلوگیری می‌شود [۳۷]. منابع مرتبط نشان می‌دهند که اثرات هم‌افزایی بین اتم‌های دوفلزی منجر به بهبود قابل توجه عملکرد الکتروکاتالیستی در پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی می‌شود و آنها را به جایگزین‌های امیدوارکننده‌ای برای تجزیه کلی آب تبدیل می‌کند [۳۸]. پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی بر پایه کبالت به دلیل عملکرد کاتالیستی بهتر و ویژگی‌های ساختاری متمایز، از جمله مساحت سطح ویژه بالا، طراحی ساختاری پیچیده و خواص سازگار، به عنوان پیشرو فعلی در این زمینه، از سایر هم‌تایان دوفلزی خود متمایز هستند [۴۱-۳۸]. در پژوهش حاضر، از روش سنتز هیدروترمال تک مرحله‌ای [۱۰] برای انجام رشد درجا پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی  $\text{CuCo-PCP}$  روی فوم نیکل به صورت  $\text{CuCo-PCP/NF}$  استفاده شده است که به واکنش اکسیداسیون اوره با پتانسیل کم  $1.495 \text{ V}$  در چگالی جریان  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  منجر می‌شود، درحالی‌که پایداری ۴۸ ساعته بدون کاهش قابل توجه عملکرد حاصل می‌شود. یافته‌های این تحقیق به گسترش دانش موجود در مورد توسعه کاتالیست‌های پیشرفته کمک می‌کند و بینش‌های ارزشمندی در مورد استفاده از آنها در تبدیل فاضلاب غنی از اوره به انرژی هیدروژن سبز را ارائه می‌دهد. نمونه بهینه  $\text{CuCo-PCP}$  در این کار با نمونه تجاری  $\text{RuO}_2$  مورد مقایسه قرار گرفته است. بر اساس نتایج بدست آمده در چگالی جریان  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  نمونه تجاری به پتانسیل  $1.45 \text{ V}$  و نمونه  $\text{CuCo-PCP}$  به پتانسیل  $1.49 \text{ V}$  نیازمند است. روش‌هایی که برای شناسایی نمونه‌های سنتز شده به کار گرفته شدند، عبارتند از: میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) برای بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌ها، طیف سنجی پراش اشعه ایکس (XRD) برای شناسایی ساختار نمونه‌ها، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) برای شناسایی گروه‌های عاملی در ساختار نمونه‌ها و روش براونر-امت-تلا (BET) برای تعیین مساحت سطح ویژه نمونه‌ها. برای مطالعات الکتروشیمیایی نمونه‌ها نیز از دستگاه origaflex ساخت کشور فرانسه استفاده شده است.

که بر روی بستر فوم نیکل نشانداده شد. معادله زیر برای تبدیل تمام پتانسیل‌ها به الکتروکود هیدروژن برگشت پذیر<sup>(۱)</sup> (RHE) استفاده گردید.

$$E(V \text{ vs RHE}) = E(V \text{ vs Hg/HgO}) + 0.197 + 0.059 \cdot \text{pH} \quad (۱)$$

منحنی‌های ولتامتری روبش خطی<sup>(۲)</sup> (LSV) با سرعت اسکن  $5 \text{ mVs}^{-1}$  به دست آمدند و مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای<sup>(۳)</sup> (CV) بررسی شد. علاوه بر این، داده‌های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی<sup>(۴)</sup> (EIS) در محدوده  $100 \text{ kHz} - 1 \text{ Hz}$  با دامنه پتانسیل در جریان متناوب  $5 \text{ mV}$  ولت، و با استفاده از نرم‌افزار Z-View برآزش داده شدند. در نهایت، از کرومپتانسیومتری برای اندازه‌گیری پایداری طولانی‌مدت الکتروکاتالیست‌ها استفاده شد. فرکانس تبدیل (TOF) الکتروکاتالیست بر اساس معادله ۲ محاسبه شده است. در این فرمول  $J$  چگالی جریان در یک پتانسیل ثابت،  $A$  مساحت الکتروکود کار،  $F$  ثابت فارادی و  $n$  تعداد مول‌های الکتروکاتالیست می‌باشد.

$$\text{Turnover frequency (TOF)} = \frac{J \times A}{4 \times F \times n} \quad (۲)$$

## بحث و نتایج

### روش‌های مشخصه‌یابی فیزیکی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی<sup>(۵)</sup> (FE-SEM) ارائه شده برای مواد سنتز شده (سنتز Cu-PCP، Co-PCP و پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی-آلی CuCo-PCP) در شکل ۱ (a-c) نشان داده شده است که ورق‌های نامنظم را در توصیف ریخت‌شناسی آنها نشان می‌دهد. شکل ۱c هیچ تغییر ریخت‌شناسی در دوفلزی‌ها هنگام افزودن فلز دوم به ساختار Co-PCP را نشان نمی‌دهد و تنها نشان‌دهنده درجاتی از کاهش وضوح در لبه‌های وجوه آنهاست. علاوه بر این، تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>(۶)</sup> (TEM) ارائه شده در شکل ۱d برای نمونه بهینه یعنی پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP نشان دهنده مطابقت خوب آن با تصویر FE-SEM است.

شکل ۲ نقشه عنصری (Elemental Mapping) پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP به عنوان نمونه بهینه را نشان می‌دهد. این آنالیز برای شناسایی و اندازه‌گیری فراوانی عناصر در نمونه و نقشه توزیع آنها استفاده شده است. همان‌طور که در این شکل نشان داده شده است، عناصر کربن، نیتروژن، اکسیژن، کبالت و مس به صورت تقریباً یکنواختی در کل نمونه وجود دارد. همچنین تقریباً تعداد نقاط برای فلزات مس و کبالت به یک اندازه است

### سنتز پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی (CuCo-PCP) CuCo

برای سنتز پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo ابتدا  $0.12 \text{ mL}$  میلی‌مول نیترات کبالت ۶ آبه را اضافه نموده، سپس  $0.12 \text{ mL}$  میلی‌مول نیترات مس ۳ آبه،  $0.12 \text{ mL}$  میلی‌مول  $\text{H}_2\text{O}$  (۴،۴-اکسی‌بیس(بنزوئیک اسید)) و  $0.09 \text{ mL}$  میلی‌مول bpfb ( $\text{N}_2\text{N}_0$ -بیس(۴-پیریدیل فرمامید)-۱،۴-بنزن‌دی‌آمین) به  $7 \text{ mL}$  میلی‌لیتر دی‌متیل فرمامید اضافه شد و محلول یکنواختی از هم زدن مخلوط به مدت ۴۰ دقیقه حاصل شد. آنگاه، مخلوط حاصل در اتوکلاو  $12 \text{ mL}$  میلی‌لیتری با پوشش تفلون قرار داده و تا دمای  $135^\circ\text{C}$  درجه سلسیوس حرارت داده شد و در دمای  $135^\circ\text{C}$  درجه سلسیوس برای یک دوره سه روزه باقی ماند. مخلوط واکنش با خنک کردن آن با سرعت  $4^\circ\text{C}$  درجه سلسیوس در دقیقه به دمای محیط رسید. پس از سانتریفیوژ در مدت ۲ دقیقه با دور  $2000$ ، محصول حاصل تحت سه شستشوی متوالی با دی‌متیل فرمامید و اتانول و آب قرار گرفت (این عمل سبب می‌شود اگر لیگاندی در واکنش شرکت نکرده باشد و در داخل حفره‌ها باقی مانده باشد به صورت کامل از ماده سنتز شده خارج شود). سپس نمونه سنتز شده در یک آون خلأ به مدت  $24$  ساعت در دمای  $120^\circ\text{C}$  درجه سلسیوس قرار داده شد که در نهایت پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP سنتز شدند. لازم به ذکر است، پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP با نسبت Cu:Co برابر با ۱:۱ می‌باشد.

### بررسی‌های الکتروشیمیایی

برای انجام تمام آزمایش‌های الکتروشیمیایی در یک سیستم سه الکترودی از پتانسیواستات / گالوانواستات (Origaflex) (ساخت کشور فرانسه)، متشکل از یک میله گرافیتی،  $\text{Hg}_2/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  و نمونه‌های نشانداده شده در فوم نیکل به ترتیب به عنوان الکترودهای کمکی، مرجع و کار، به کار گرفته شد. الکتروکود کار با استفاده از فوم نیکل  $1 \text{ cm}^2$  به عنوان بستر تهیه شد. فوم نیکل ابتدا در طی چندین مرحله توسط هیدروکلریک اسید غلیظ، اتانول، استون و آب شستشو داده شد و در آون خلأ خشک گردید. نمونه سنتز شده، پلی‌تترافلورو اتیلن و کربن فعال با نسبت ۱۰:۱۰:۸۰ در داخل حمام فراصوت به مدت ۳۰ دقیقه دیس پرس شد. بعد از آماده شدن آن، با میکروپیپت بر روی فوم نیکل خشک شده قطره‌گذاری انجام شد و در آون خلأ خشک گردید تا برای انجام تست‌های الکتروشیمیایی آماده شود. محلولی از  $1 \text{ M KOH}$ ، آب دریا و  $0.33 \text{ M}$  اوره بعنوان محلول الکترولیت در تمام اندازه‌گیری‌ها استفاده گردید. آماده‌سازی نمونه تجاری  $\text{RuO}_2$  نیز به مانند نمونه‌های سنتز شده در این کار می‌باشد

(۱) Reversible Hydrogen Electrode (RHE)

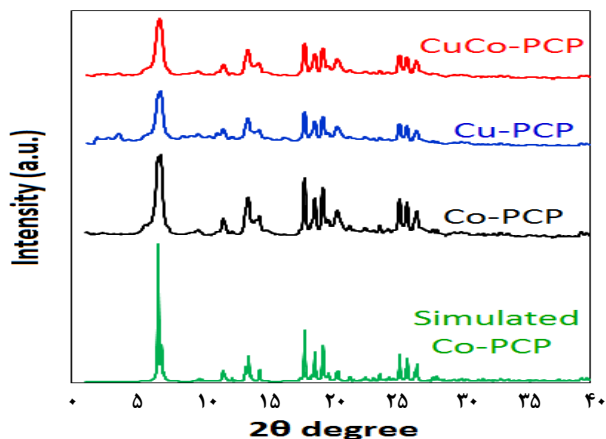
(۳) Cyclic voltammetry (CV)

(۵) Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM)

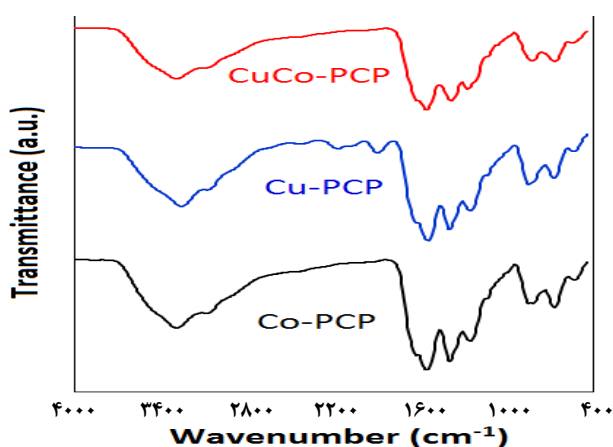
(۲) Linear sweep voltammetry (LSV)

(۴) Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

(۶) Transmission Electron Microscopy (TEM)

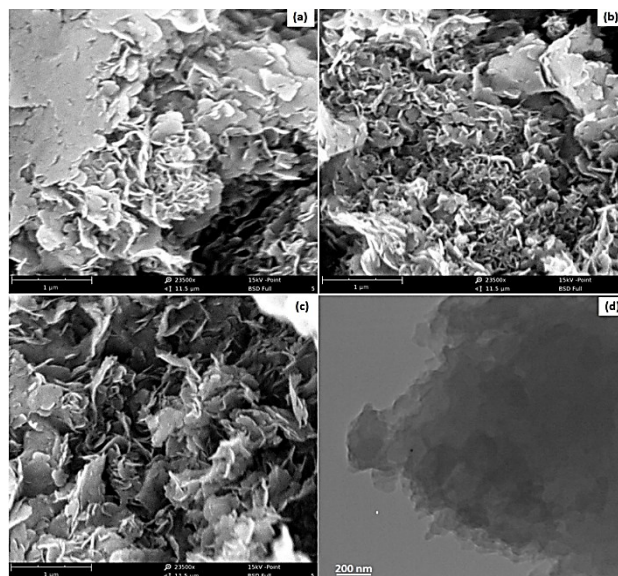


شکل ۳- الگوی پراش PXRD برای نمونه‌های Co-PCP، Cu-PCP و پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP.

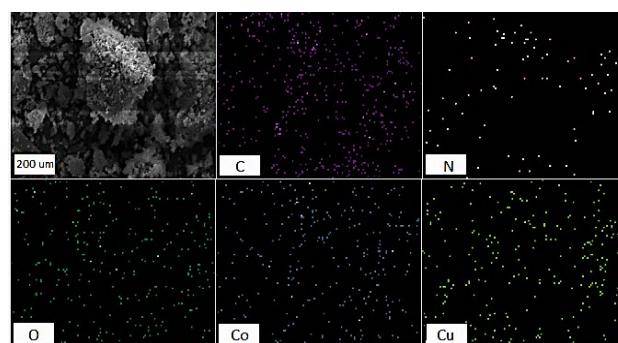


شکل ۴- طیف‌های FT-IR برای نمونه‌های Co-PCP، Cu-PCP و پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP.

شدت کمی برای برخی از پیک‌ها مشاهده شد. طبق این یافته‌ها، ساختار پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی بدون تغییر باقی ماند؛ اگرچه تغییراتی در نسبت‌های مولی دو جزء فلزی وجود داشت. بدون تغییر ماندن ساختار پلیمرهای کوئوردیناسیونی می‌تواند به دلیل وجود استفاده از لیگندهای پیلاز مانند  $N_3N_3$ -بیس (۴-پیریدیل فرامید) (۱،۴-بزن‌دی‌آمین باشد. شکل ۴ ارزیابی طیف‌سنجی تبدیل فوریه فرسرخ<sup>۲</sup> (FT-IR) از ساختار پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل را به ویژه با تمرکز بر گروه‌های عاملی ارائه می‌دهد. همان‌طور که نشان داده شد، ارتعاشات کششی مولکول‌های آب می‌تواند پیک په‌ن را در تقریباً  $3400\text{ cm}^{-1}$  نشان دهد [۴۲-۴۰]. در همین حال، ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه‌های کربونیل در ساختار پیوند دهنده، پیک‌های جذب مربوطه را در  $1621$  و  $1413\text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد [۴۳]. پیک ارتعاش خمشی NH در  $1560\text{ cm}^{-1}$  همراه با نوارهای جذب در  $665$  و  $839\text{ cm}^{-1}$  وجود گروه‌های کربوکسیلات هماهنگ متصل به اتم‌های Cu و Co را در پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی تأیید می‌کند [۴۴].



شکل ۱- تصاویر FE-SEM نمونه‌های (a) Cu-PCP، (b) Co-PCP، (c) پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP، و تصویر TEM (d) پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP.



شکل ۲- نقشه عنصری (Elemental Mapping) پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP.

و این موضوع می‌تواند نشان دهد که نسبت بین این دو فلز تقریباً در کل ساختار چارچوب یکسان است.

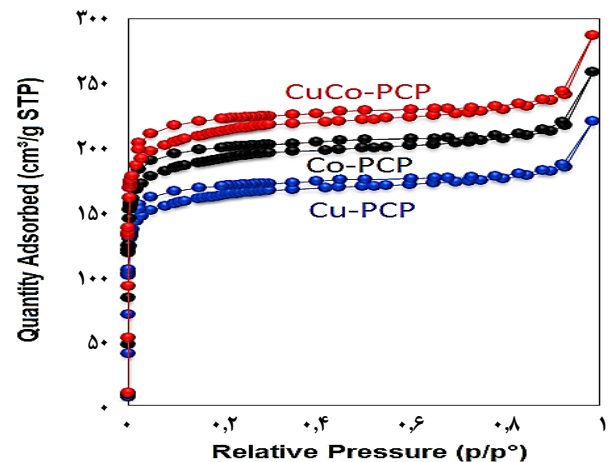
شکل ۳ طیف سنجی پراش اشعه ایکس<sup>۱</sup> (PXRD) مربوط به Co-PCP، Cu-PCP و پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP را نشان می‌دهد که پیک‌های اصلی Co-PCP را در موقعیت‌های ۲ تا برابر  $6.49^\circ$ ،  $6.90^\circ$ ،  $13.59^\circ$ ،  $18.01^\circ$ ،  $19.30^\circ$ ،  $25.19^\circ$ ،  $25.68^\circ$  و  $26.60^\circ$  نشان می‌دهد که مربوط به صفحات کریستالی (۰۰۱)، (۰۱۰)، (۱۲۰)، (۱۲۲)، (۲۰۱)، (۲۲۰)، (۲۲۲)، (۲۲۱) و (۳۴۱) است. از آنجایی که نمونه دو فلزی برای اولین بار در این مقاله گزارش شده، داده‌های حاصل از JCPDS برای آن تاکنون گزارش نگردیده است. موقعیت پیک‌ها پس از جایگزینی برخی از اتم‌های کبالت با مس در ساختار پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی بدون تغییر باقی ماند، اگرچه تغییرات

(۱) X-Ray Powder Diffraction (PXRD)

(۲) Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

در پتانسیل کمتری ظاهر شده است؛ اما در مقایسه با نمونه تجاری پتانسیل بیشتری دارد.

مطابق شکل ۶b، واکنش اکسیداسیون اوره با استفاده از اوره در محلول الکترولیت انجام شد که نشان می‌دهد پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP به چگالی جریان که از  $10 \text{ mAcm}^{-2}$  در پتانسیل شروع پایین‌تر  $1.495 \text{ V}$  دست یافتند که از  $\text{RuO}_2$  ( $1.452 \text{ V}$ )،  $\text{Cu-PCP}$  ( $1.865 \text{ V}$ ) و  $\text{Co-PCP}$  ( $1.559 \text{ V}$ ) بهتر عمل می‌کند. عملکرد پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP به عنوان الکتروکاتالیست بهینه با انجام واکنش تکامل اکسیژن در غیاب اوره، با استفاده از الکترولیتی متشکل از  $1 \text{ M KOH}$  و آب دریا ارزیابی شد. نتایج شکل ۶c نشان می‌دهد که این ماده پتانسیل شروع پایین‌تری برای واکنش اکسیداسیون اوره ( $1.495 \text{ V}$ ) در مقایسه با واکنش تکامل اکسیژن ( $1.725 \text{ V}$ ) نشان داده است. همچنین، نشان داده شد که الکتروکاتالیست پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP برای دستیابی به چگالی جریان بالاتر، به پتانسیل کمتری نسبت به سایر نمونه‌ها نیاز دارد. ترکیب ترمودینامیکی مطلوب، که نشان‌دهنده فلزات  $\text{Cu}$  و  $\text{Co}$  در چندین حالت اکسیداسیون با نسبت بهینه است، واکنش‌های الکتروشیمیایی مؤثرتری را ممکن ساخته و انتقال الکترون را تسهیل می‌کند و بهبود مشاهده شده در عملکرد واکنش اکسیداسیون اوره را توجیه می‌کند. بنابراین، بهبود عملکرد را می‌توان به تأثیر هم‌افزایی بین فلزات  $\text{Cu}$  و  $\text{Co}$  در ساختار الکتروکاتالیست نسبت داد [۱۸ و ۲۳]. در همین حال، معماری متخلخل پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP، انتقال یون مؤثرتر را تسهیل کرده، ورود و خروج یون‌های الکترولیت را افزایش داده و به عملکرد الکتروشیمیایی کمک می‌کند. علاوه بر این، شکل ۶d نتایج بررسی‌های واکنش اکسیداسیون اوره را از دیدگاه سینتیکی نشان می‌دهد. معادله تافل به صورت  $\ln I = \beta \log(j/j_0)$  است که  $\beta$ ،  $J$  و  $J_0$  به ترتیب نشان‌دهنده شیب تافل، چگالی جریان و چگالی جریان در پتانسیل اضافی صفر هستند [۴۵]. بنابراین، چگالی جریان تبادلی بالا و شیب تافل پایین می‌تواند منجر به یک الکتروکاتالیست ایده‌آل با عملکرد بهینه شود. شکل ۶e شیب‌های تافل مختلف استخراج شده برای نمونه‌های  $\text{Cu-PCP}$ ،  $\text{Co-PCP}$ ،  $\text{RuO}_2$  و پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP (به ترتیب با مقادیر  $1.60$ ،  $1.55$ ،  $1.23$  و  $1.28$ ) را گزارش می‌دهد. همان‌طور که توسط منحنی‌های تافل، استخراج شده از منحنی‌های LSV نمونه‌ها، نشان داده شده است، سینتیک بهتر یافت شده برای پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP در واکنش اکسیداسیون اوره را می‌توان با شیب تافل پایین‌تر تأیید کرد [۴۶ و ۴۷]. این نتیجه به طور بالقوه توسط اثرات هم‌افزایی فلزات  $\text{Cu}$  و  $\text{Co}$  در شرایط نسبت بهینه توجیه می‌شود [۲۳ و ۴۷].

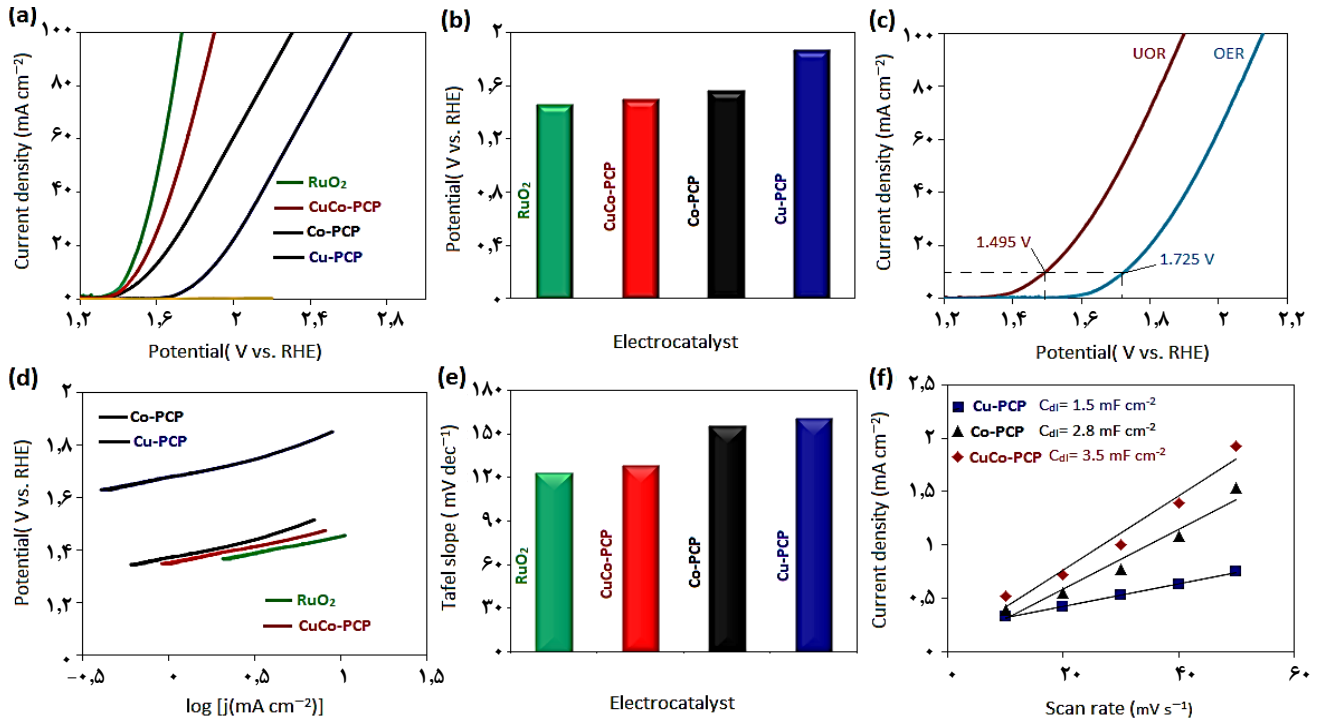


شکل ۵ - ایزوترم‌های جذب-وا جذب  $\text{N}_2$  برای نمونه‌های  $\text{Cu-PCP}$ ،  $\text{Co-PCP}$  و پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی  $\text{CuCo-PCP}$

ایزوترم‌های جذب-وا جذب  $\text{N}_2$  برای تعیین مساحت سطح BET و تخلخل  $\text{Cu-PCP}$ ،  $\text{Co-PCP}$  و پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی  $\text{CuCo-PCP}$  مورد استفاده قرار گرفتند و حلقه‌های هیستریزس نوع II و H4 را برای همه نمونه‌ها آشکار کردند (شکل ۵) که پیکربندی مزومتخلخل آنها را برجسته می‌کند. ارزیابی‌های مساحت سطح ویژه BET منجر به مقادیر به ترتیب  $521$ ،  $684$  و  $764 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  برای  $\text{Co-PCP}$ ،  $\text{Cu-PCP}$  و پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی  $\text{CuCo-PCP}$  شد. لازم به ذکر است، این نمونه‌ها برای اولین بار در این مقاله سنتز شدند و داده‌های حاصل از نتایج ایزوترم‌های جذب-وا جذب  $\text{N}_2$  برای اولین بار گزارش شده است.

#### بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکترودهای تهیه شده

عملکرد واکنش اکسیداسیون اوره  $\text{Cu-PCP}$ ،  $\text{Co-PCP}$  و پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی  $\text{CuCo-PCP}$  با استفاده از یک سیستم سه الکترودی در محلول  $1 \text{ M KOH}$  مخلوط با آب دریا و همچنین در محلول  $1 \text{ M KOH}$  و آب دریا حاوی  $0.33 \text{ M}$  اوره، تحت شرایط محیطی ارزیابی شد. غلظت اوره  $0.33 \text{ M}$  برای شبیه‌سازی محتوای معمول اوره موجود در ادرار انسان (تقریباً  $0.33 \text{ M}$ ) انتخاب شد. منحنی‌های LSV نمونه‌ها در ابتدا در الکترولیتی متشکل از محلول  $1 \text{ M KOH}$  و آب دریا حاوی  $0.33 \text{ M}$  اوره با سرعت اسکن  $5 \text{ mVs}^{-1}$  ثبت شدند. همان‌طور که در شکل ۶a نشان داده شده است، فعالیت‌های الکتروکاتالیستی فوم نیکل بدون پوشش  $\text{RuO}_2$  و تجاری نیز در همین الکترولیت برای بررسی‌های مقایسه‌ای ارزیابی شدند. در این شکل، نمونه‌های تک فلزی پلیمرهای کوئوردیناسیونی سنتز شده و همچنین نمونه‌های دوفلزی در کنار نمونه تجاری  $\text{RuO}_2$  با یکدیگر مقایسه شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمونه دوفلزی نسبت به نمونه‌های تک فلزی



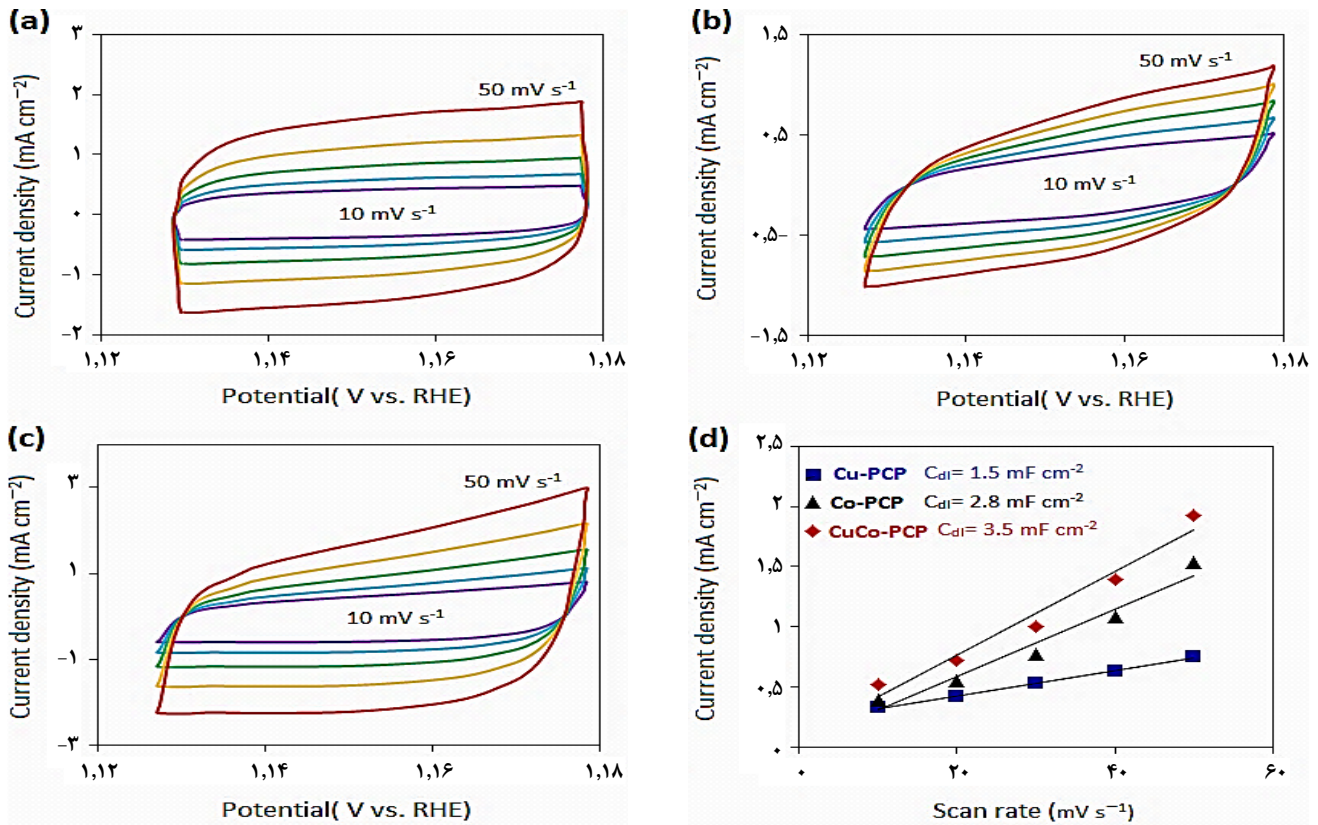
شکل ۶ - عملکرد واکنش اکسیداسیون اوره: (a) منحنی‌های LSV الکتروکاتالیست‌ها در سرعت اسکن  $5 \text{ mVs}^{-1}$ ، (b) پتانسیل الکتروکاتالیست‌ها در چگالی جریان  $10 \text{ mAcm}^{-2}$  عملکرد واکنش اکسیداسیون اوره و واکنش تکامل اکسیژن پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP در سرعت اسکن  $5 \text{ mVs}^{-1}$ ، (d) نمودارهای تافل الکتروکاتالیست‌ها حاصل از منحنی‌های LSV آنها، (e) شیب‌های تافل الکتروکاتالیست‌ها و (f) مقدار  $C_{dl}$  الکتروکاتالیست‌ها. تمام آزمایش‌های واکنش اکسیداسیون اوره در محلول الکترولیت  $1 \text{ M KOH}$  + آب دریا  $+ 0.33 \text{ M}$  اوره انجام شده است.

شده است. نتایج به‌دست‌آمده، مقدار  $3.5 \text{ mFcm}^{-2}$  را برای  $C_{dl}$  نمونه پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP نشان داد که بالاتر از سایر مواد، از جمله  $\text{Cu-PCP}$  ( $1.5 \text{ mFcm}^{-2}$ ) و  $\text{Co-PCP}$  ( $2.8 \text{ mFcm}^{-2}$ ) بود. بنابراین، افزایش سطح فعال الکتروشیمیایی، عملکرد الکتروکاتالیستی را در نسبت بهینه  $\text{Cu/Co}$  به طور قابل توجهی افزایش می‌دهد.

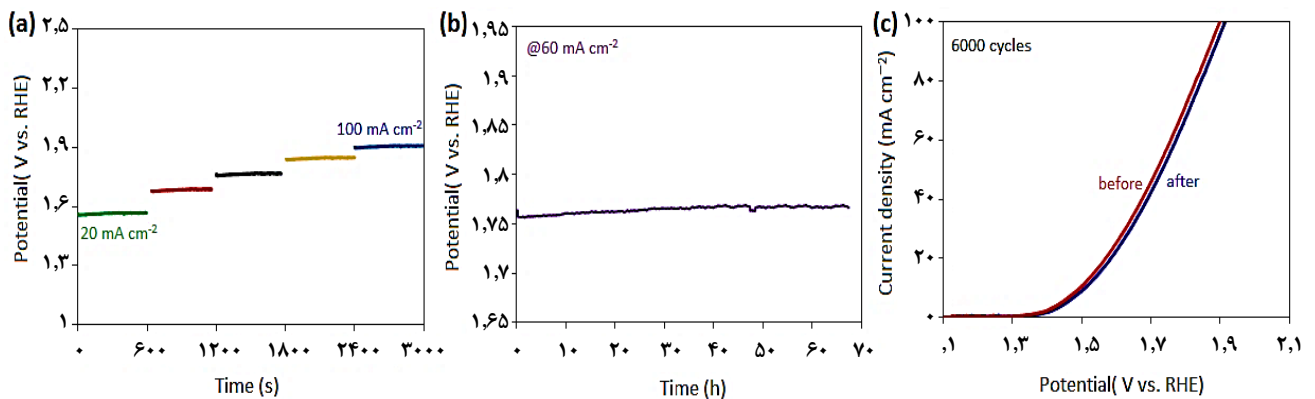
یکی از عوامل اصلی در عملکرد یک الکتروکاتالیست، پایداری آن است که به رفتار سطحی آن هنگام تعامل با الکترولیت اشاره دارد. با افزایش سطح تماس الکتروکاتالیست با محلول الکترولیت برای مدت طولانی‌تر، تعداد مکان‌های واکنش الکتروشیمیایی موجود افزایش می‌یابد و در نتیجه عملکرد الکتروکاتالیست بهبود می‌یابد [۴۹-۵۱]. به عبارت دیگر، یک الکتروکاتالیست پایدارتر، عملکرد کارآمدتری نیز خواهد داشت. شکل ۸a پایداری نمونه پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP را با استفاده از کروئوپتانسیومتری چند مرحله‌ای در چگالی‌های جریان  $20$ ،  $40$ ،  $60$ ،  $80$  و  $100 \text{ mAcm}^{-2}$  بررسی می‌کند و تأیید می‌کند که پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP تحت چگالی‌های جریان مختلف پایدار باقی مانده است. ارزیابی‌های پایداری بلندمدت پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP نیز در چگالی جریان  $60 \text{ mAcm}^{-2}$

علاوه بر این پارامتر مهم، عملکرد الکتروکاتالیست تحت تأثیر مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی<sup>۱</sup> (ECSA) آن نیز قرار دارد، که نشان می‌دهد ECSA و  $C_{dl}$  مستقیماً با هم مرتبط هستند و افزایش مقادیر ECSA در مقادیر بالاتر  $C_{dl}$  گزارش شده است (شکل ۶f) [۴۹، ۴۸، ۴۵]. ولتامتری چرخه‌ای با سرعت‌های اسکن مختلف در ناحیه پتانسیل غیر فارادی و در محلول الکترولیت  $1 \text{ M KOH}$  + آب دریا  $+ 0.33 \text{ M}$  اوره برای ارزیابی ECSA انجام شد. در این روش، منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای برای نمونه‌های مختلف در محدوده جریان غیر فارادی در سرعت‌های روبش مختلف رسم می‌شوند. پس از رسم منحنی‌ها، منحنی جریان بر حسب سرعت روبش رسم می‌گردد. شیب این منحنی برابر با  $C_{dl}$  است [۴۸]. مقادیر بالاتر  $C_{dl}$  نشان دهنده ECSA بزرگتر نمونه است که نشان‌دهنده در دسترس بودن سطح فعال‌تر برای شرکت در واکنش‌های الکتروشیمیایی است. همان‌طور که انتظار می‌رود، انتشار یون و الکترون در یک منطقه وسیع‌تر رخ می‌دهد، که انتقال بار و جرم کارآمدتر را تسهیل می‌کند و متعاقباً عملکرد الکتروکاتالیستی را بهبود می‌بخشد. همان‌گونه که در شکل‌های (a-c) نشان داده شده است، اندازه‌گیری‌های CV برای همه الکتروکاتالیست‌ها با سرعت‌های اسکن  $10$ ،  $20$ ،  $30$ ،  $40$  و  $50 \text{ mVs}^{-1}$  در ناحیه پتانسیل غیر فارادی انجام شد؛ که نمودارهای i-scan rate مربوطه در شکل ۷d ارائه

(۱) Specific Electrochemically Active Surface Area (ECSA)



شکل ۷- منحنی‌های CV الکتروکاتالیست‌ها در سرعت‌های اسکن مختلف و (d) مقدار C<sub>dl</sub> الکتروکاتالیست‌ها.



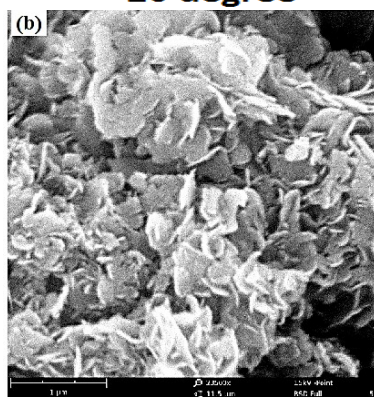
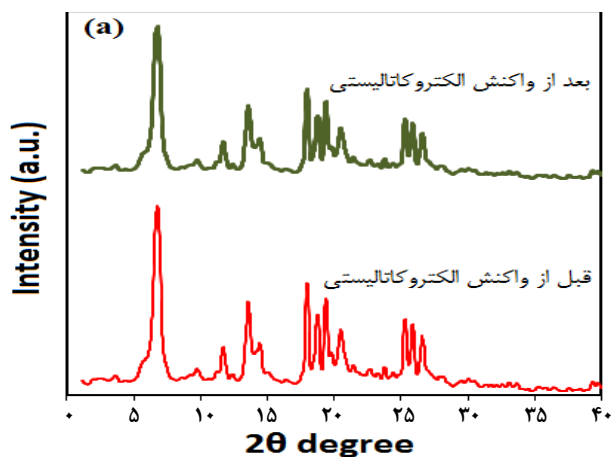
شکل ۸- (a) کرونیوپتانسیومتری چند مرحله‌ای الکتروکاتالیست پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP در چگالی جریان‌های مختلف، (b) کرونیوپتانسیومتری الکتروکاتالیست پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP در چگالی جریان 60 mA cm<sup>-2</sup> به مدت 48 ساعت و (c) منحنی‌های LSV الکتروکاتالیست پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP پس از 6000 چرخه CV.

بهبود پایداری می‌شود. همان‌طور که در شکل ۸c نشان داده شده است، پس از 6000 چرخه CV نیز انجام شد و پس از آن اندازه‌گیری‌های LSV با سرعت اسکن 5 mV s<sup>-1</sup> برای ارزیابی‌های بیشتر الکتروکاتالیست انجام شد که نشان‌دهنده تغییر جزئی در پتانسیل شروع نمونه پس از 6000 چرخه CV است که نشان‌دهنده پایداری عالی الکتروکاتالیست در واکنش اکسیداسیون اوره است. مقایسه عملکرد الکتروکاتالیستی CuCo-PCP با برخی نوشتجات مرتبط مقایسه شده و در جدول ۱ آورده شده است.

و یک دوره 48 ساعته انجام شد. شکل ۸b پایداری الکتروکاتالیست را در طول واکنش الکتروشیمیایی تأیید می‌کند، زیرا هیچ تغییر سطحی قابل توجهی در منحنی کرونیوپتانسیومتری به دست آمده مشاهده نمی‌شود. رفتار مشاهده‌شده الکتروکاتالیست پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP به‌طور بالقوه با افزایش سطح تماس سطحی آن با الکترولیت مرتبط است که توسط معماری متخلخل پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP تسهیل می‌شود و باعث انتشار کارآمد یون‌های الکترولیت به داخل منافذ و در نتیجه

جدول ۱ - مقایسه عملکرد الکتروکاتالیست CuCo-PCP برای واکنش اکسایش اوره با نوشتجات مختلف [۵۲-۵۷].

مرجع	الکترولیت	پتانسیل	الکتروکاتالیست
[۵۲]	1M KOH + 0.33M Urea	1.56@100	NH <sub>2</sub> -NiCoFe- MIL-101
[۵۳]	1M KOH + 0.5M Urea	1.50 @100	Ni-BDC-10/NF
[۵۴]	1M KOH + 0.5M Urea	1.48@50	Fe <sub>2</sub> V-MOF
[۵۵]	1M KOH + 0.33M Urea	1.70@10	Ni-MOF@NiO/Ni
[۵۶]	1M KOH + 0.33M Urea	1.47@10	Fe-MOF/FF-5
[۵۷]	1M KOH + 0.5M Urea	1.44@50	CoFeP/MOF
مطالعه حاضر	1M KOH + 0.33M Urea	1.49@10	CuCo-PCP

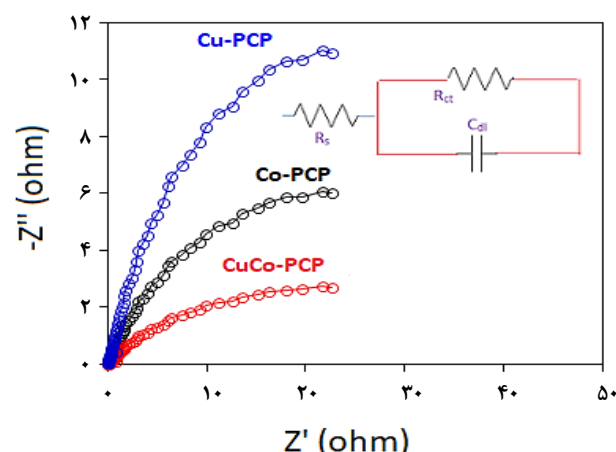


شکل ۱۰ - (a) الگوی PXR و (b) تصاویر FE-SEM از پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP به عنوان نمونه بهینه بعد از واکنش الکتروکاتالیستی.

که ممکن است به کاهش بلورینگی ترکیبات سنتز شده مرتبط باشد. بنابراین، تحلیل XRD این نمونه قبل و بعد از واکنش الکتروکاتالیستی نشان دهنده تغییر قابل توجهی در الگوی PXR نیست و ساختار ماده به خوبی حفظ شده است. علاوه بر این، شکل ۱۰b تصویر FE-SEM پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP به عنوان نمونه بهینه بعد از واکنش الکتروکاتالیستی را نشان می‌دهد. همان طور که در این شکل مشاهده می‌شود، ریخت‌شناسی پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP بعد از واکنش

جدول ۲ - مقادیر عناصر مدار معادل برای نمونه‌ها.

Electrocatalyst	R <sub>ct</sub> (ohm)	R <sub>s</sub> (ohm)	C <sub>dl</sub> (μF)
Cu-PCP	۲۶	۳٫۱	۱۷۹
Co-PCP	۲۴	۲٫۴	۲۹۲
CuCo-PCP	۲۱	۱٫۶	۴۷۰



شکل ۹ - نمودارهای نایکوئیست الکتروکاتالیست‌ها؛ مدل مدار برازش شده برای واکنش اکسیداسیون اوره.

از روش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی<sup>۱</sup> (EIS) برای بررسی بیشتر عملکرد الکتروکاتالیستی نمونه‌ها برای واکنش اکسیداسیون اوره استفاده شد. همان طور که توسط نمودارهای نایکوئیست در شکل ۹ برجسته شده است، نشان دهنده مقاومت کم در برابر انتقال بار و سینتیک بالای واکنش اکسیداسیون اوره برای پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP به دلیل قطر نیم‌دایره کوچکتر آن در مقایسه با سایر نمونه‌ها است. مقادیر عناصر مدار معادل در جدول ۲ آورده شده است.

همچنین، پایداری پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP به عنوان نمونه بهینه پس از یک چرخه طولانی توسط آنالیزهای FE-SEM و XRD بررسی شد. همان طور که در شکل ۱۰a مشخص شده است، ساختار ترکیبات سنتز شده بعد از واکنش الکتروکاتالیستی تغییر محسوسی نکرده است؛ جز تغییر شدت قله‌ها

(۱) Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

نسبت به Cu-PCP، Co-PCP و کاتالیست تجاری RuO<sub>2</sub> است. عملکرد الکتروکاتالیستی قابل توجه پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP را می‌توان با حقایق ذکر شده در زیر نشان داد: (۱) معماری سه‌بعدی پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP همراه با افزایش سطح ویژه و دسترسی بیشتر سایت‌های فعال که به امکان انتقال سریع جرم کمک می‌کند و طول نفوذ یون را کوتاه می‌کند؛ (۲) افزایش قابل توجه در عملکرد و پایداری الکتروکاتالیست ناشی از ترکیب راهبردی لیگاندها برای دستیابی به پیکریندی‌ها و رابط‌های ناهمگن است که فعالیت الکتروکاتالیستی را به طور قابل توجهی افزایش می‌دهد. بنابراین، به نظر می‌رسد پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP کاندیدهای عملی امیدوارکننده‌ای برای کاربردهای مختلف مرتبط با اوره، از جمله تولید هیدروژن، تصفیه اوره فاضلاب و سلول‌های سوختی با اوره باشند. این تحقیق می‌تواند به طور قابل توجهی در توسعه الکتروکاتالیست‌های مدرن و در عین حال پیشبرد کاربردهای عملی آنها در تبدیل فاضلاب غنی از اوره به انرژی هیدروژن پاک نقش داشته باشد.

الکتروکاتالیستی در مقایسه با شکل ۱c تغییر قابل توجهی نداشته و فقط اگلومره شدن آنها کمی افزایش یافته است که این موضوع می‌تواند به دلیل سانتریفیوژ کردن الکتروکاتالیست طی چند مرحله بعد از واکنش الکتروکاتالیستی باشد.

## نتیجه‌گیری

مطالعه حاضر، کارایی پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP را برجسته کرده و درک عمیق‌تری از رابطه ساختار-عملکرد برای اکسیداسیون فاضلاب غنی از اوره هنگام تولید هیدروژن را تسهیل نمود. اثرات هم‌افزایی مراکز فلزی و تغییرات اطراف آنها منجر به دوام و بهبود عملکرد در پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP در مقایسه با تک‌فلزی‌های Cu-PCP و Co-PCP می‌شود. کمترین پتانسیل (۱/۴۹۵ V) و کمترین مورد نیاز برای رسیدن به چگالی جریان ۱۰ mAcm<sup>-2</sup> و کمترین شیب تافل (۱۲۸ mVdec<sup>-1</sup>) نشان‌دهنده عملکرد الکتروکاتالیستی برتر پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دو فلزی CuCo-PCP با نسبت Cu:Co برابر با ۱:۱ است که نشان‌دهنده دوام عالی و برتری آن

## مراجع

- [1] Sanati S., Morsali A., García H., [First-row Transition Metal-Based Materials Derived from Bimetallic Metal–Organic Frameworks as Highly Efficient Electrocatalysts for Electrochemical Water Splitting](#), *Energy & Environmental Science*, **15**: 3119-3151 (2022).
- [2] Zhang Y., Du J., Shan Y., Wang F., Liu J., Wang M., Liu Z., Yan Y., Xu G., He G., Shi X., Lian Z., Yu Y., Shan W., He H., [Toward Synergetic Reduction of Pollutant and Greenhouse Gas Emissions from Vehicles: A Catalysis Perspective](#), *Chemical Society Reviews*, **54**: 1151-1215 (2025).
- [3] Shi M.M., Bao D., Yan J.M., Zhong H.X., Zhang X.B., [Coordination and Architecture Regulation of Electrocatalysts for Sustainable Hydrogen Energy Conversion](#), *Accounts of Materials Research*, **5**: 160-172 (2024).
- [4] Ren J.T., Chen L., Wang H.Y., Tian W.W., Yuan Z.Y., [Water Electrolysis for Hydrogen Production: From Hybrid Systems to self-Powered/Catalyzed Devices](#), *Energy & Environmental Science*, **17**: 49-113 (2024).
- [5] Gayathri A., Ashok V., Jayabharathi J., Thiruvengadam D., Thanikachalam V., [Multifunctional Iron–Cobalt Heterostructure \(FeCoHS\) Electrocatalysts: Accelerating Sustainable Hydrogen Generation Through Efficient Water Electrolysis and Urea Oxidation](#), *Nanoscale*, **17**: 3958-3972 (2025).
- [6] Ghanbarian M., Afzali D., Mostafavi A., Fathirad F., [Displacement-Dispersive Liquid–Liquid Microextraction Based on Solidification of Floating Organic Drop of Trace Amounts of Palladium in Water and Road Dust Samples Prior to Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Determination](#), *Journal of AOAC INTERNATIONAL*, **96**: 880-886 (2013).

- [7] Yang C., Zhao M., Zhang C., Zhang S., Zhu D., Guo C., [An Fe-Doped Ni-Based Oxalate Framework with a Favorable Electronic Structure for Electrocatalytic Water and Urea Oxidation](#), *Chemical Communications*, **61**: 141-144 (2025).
- [8] Zhou X., Du X., Zhang X., [Controlled Synthesis of M Doped NiMoO<sub>4</sub> \(M = Co, Cu and Fe\) for Urea, Freshwater and Seawater Oxidation Reaction](#), *Fuel*, **371**: 132050 (2024).
- [9] George A., Rahul S., Raj A.D., Yang Q., Jayakumar G., [Photocatalytic Degradation of Dyes Using Cu<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Nanorods](#), *Inorganic Chemistry Communications*, **168**: 112890 (2024).
- [10] Sanati S., Cordes D.B., Slawin A.M.Z., Qian J., Abazari R., [Highly Conductive Non-Calcined 2D Cu<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub> Bimetallic–Organic Framework for Urea Electrolysis in Simulated Seawater](#), *Inorganic Chemistry*, **64**: 510-518 (2025).
- [11] Wang J., Abazari R., Sanati S., Ejsmont A., Goscianska J., Zhou Y., Dubal D.P., [Water-Stable Flurea Oxidation Reactionous Metal–Organic Frameworks with Open Metal Sites and Amine Groups for Efficient Urea Electrocatalytic Oxidation](#), *Small*, **19**: 2300673 (2023).
- [12] Ding H., Zhao Z., Zeng H., Li X., Cui K., Zhang Y., Chang X., [Heterojunction-Induced Local Charge Redistribution Boosting Energy-Saving Hydrogen Production Via Urea Electrolysis](#), *ACS Materials Letters*, **6**: 1029-1041 (2024).
- [13] Li J., Yin C., Wang S., Zhang B., Feng L., [Built-in Electrophilic/Nucleophilic Domain of Nitrogen-Doped Carbon Nanofiber-Confined Ni<sub>2</sub>P/Ni<sub>3</sub>N Nanoparticles for Efficient Urea-Containing Water-Splitting Reactions](#), *Chemical Science*, **15**: 13659-13667 (2024).
- [14] Pérez-Sosa M.A., Ramírez-Meneses E., Manzo-Robledo A., Mateos-Santiago J., Hernández-Pérez M.A., Garibay-Febles V., Lartundo-Rojas L., Zacahua-Tlacuatl G., [Enhanced Performance of Urea Electro-Oxidation in Alkaline Media on PtPdNi/C, PtNi/C, and Ni/C Catalysts Synthesized by One-Pot Reaction from Organometallic Precursors](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**: 21419-21432 (2021).
- [15] Ge J., Liu Z., Guan M., Kuang J., Xiao Y., Yang Y., Tsang C.H., Lu X., Yang C., [Investigation of the Electrocatalytic Mechanisms of Urea Oxidation Reaction on the Surface of Transition Metal Oxides](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **620**: 442-453 (2022).
- [16] Tang S., Zhang Z., Lv Q., Pan X., Dong J., Liu L., Wan Y., Han J., Song F., [Heteroatom Engineering in Earth-Abundant Cobalt Electrocatalyst for Energy-Saving Hydrogen Evolution Coupling with Urea Oxidation](#), *ACS Applied Materials & Interfaces*, **16**: 66008-66017 (2024).
- [17] Yu X., Zhang W., Ma L., Tang J., Lu W., Li J., Zhang J., Xu X., [Interfacial Engineering of a CoSe@NiFe Heterostructure Electrocatalyst for High-Efficiency Water and Urea Oxidation](#), *Green Chemistry*, **27**: 31-742 (2025).
- [18] Abazari R., Sanati S., Stelmachowski P., Wang Q., Krawczuk A., Goscianska J., Liu M., [Water-Stable Pillared Three-Dimensional Zn–V Bimetal–Organic Framework for Promoted Electrocatalytic Urea Oxidation](#), *Inorganic Chemistry*, **63**: 5642-5651 (2024).
- [19] Sun H., Luo Z., Chen M., Zhou T., Wang B., Xiao B., Lu Q., [Manipulating Trimetal Catalytic Activities for Efficient Urea Electrooxidation-coupled hydrogen production at Ampere-Level Current Densities](#), *ACS Nano*, **18**: 35654-35670 (2024).

- [20] Li Q., Lu L., Liu J., Shi W., Cheng P., [Two-Dimensional Bimetallic Coordination Polymers as Bifunctional Evolved Electrocatalysts for Enhanced Oxygen Evolution Reaction and Urea Oxidation Reaction](#), *Journal of Energy Chemistry*, **63**: 230-238 (2021).
- [21] Lingappan N., Lakshmanan S., Lee W., [Multifunctional Characteristics of a One-Dimensional Bimetallic Oxyhydroxide Nanorod-Coupled Polyaniline Interface for Accelerated Water and Urea Electrolysis](#), *Journal of Materials Chemistry A*, **12**: 30743-30756 (2024).
- [22] Rajaram Patil D., Patil S., Chavan H.S., Lee A.-Y., Lee K., [Layered Ammonium Metal Phosphate Based Heterostructure with Phosphate-Sulfide Interfacial Synergy for Efficient Oxygen Evolution and Urea Oxidation Reactions](#), *Sustainable Energy Fuels*, **9**: 1588-1595 (2025).
- [23] Sanati S., Abazari R., Kirillov A.M., [Bimetallic NiCo Metal-Organic Frameworks with High Stability and Performance Toward Electrocatalytic Oxidation of Urea in Seawater](#), *Inorganic Chemistry*, **63**: 15813-15820 (2024).
- [24] Zhou Y., Abazari R., Chen J., Tahir M., Kumar A., Ikreedeegh R.R., Rani E., Singh H., Kirillov A.M., [Bimetallic Metal-Organic Frameworks and MOF-Derived Composites: Recent Progress on Electro- and Photoelectrocatalytic Applications](#), *Coordination Chemistry Reviews*, **451**: 214264 (2022).
- [25] Sanati S., Abazari R., Alberio J., Morsali A., Garcia H., Liang Z., Zou R., [Metal-Organic Framework Derived Bimetallic Materials for Electrochemical Energy Storage](#), *Angewandte Chemie International Edition*, **60**: 11048-11067 (2021).
- [26] Jiang Y., Chen T.-Y., Chen J.-L., Liu Y., Yuan X., Yan J., Sun Q., [Heterostructured Bimetallic MOF-on-MOF Architectures for Efficient Oxygen Evolution Reaction](#), *Advanced materials*, **36**: 2306910 (2024).
- [۲۷] مهرعلیزاده، محمدرضا، عبداللهی، بهمن، رنگ زدایی ری اکتیو بلک ۵ (RBS) از محلول آبی توسط فرآیند الکتروفوتون با کاتد اصلاح شده به وسیله چارچوب های فلز-آلی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۴۴**(۱): ۷۶ تا ۵۹ (۱۴۰۴).
- [28] Luo J., Guo H., Zhou J., Guo F., Liu G., Hao G., Jiang W., [Rational Construction of Heterogeneous Interfaces for Bimetallic MOFs-Derived/rGO Composites Towards Optimizing the Electromagnetic Wave Absorption](#), *Chemical Engineering Journal*, **429**: 132238 (2022).
- [29] Li J.-M., Lin Q.-C., Li N., Li Z.-H., Tan G., Liu S.-J., Chung L.-H., Liao W.-M., Yu L., He J., [Symbiotically Reinforced Bimetallic Photocatalysis in Conjugated Metal-Organic Framework Nanosheets](#), *Advanced Functional Materials*, **33**: 2210717 (2023).
- [30] Lin H.W., Senthil Raja D., Chuah X.F., Hsieh C.T., Chen Y.A., Lu S.Y., [Bi-Metallic MOFs Possessing Hierarchical Synergistic Effects as High Performance Electrocatalysts for Overall Water Splitting at High Current Densities](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **258**: 118023 (2019).
- [31] Razaq R., Ud Din M.M., Småbråten D.R., Eyupoglu V., Janakiram S., Olav Sunde T., Allahgoli N., Rettenwander D., Deng L., [Synergistic Effect of Bimetallic MOF Modified Separator for Long Cycle Life Lithium-Sulfur Batteries](#), *Advanced Energy Materials*, **14**: 2302897 (2024).
- [32] Jahan I., Islam M.A., Rupam T.H., Palash M.L., Rocky K.A., Saha B.B., [Enhanced Water Sorption Onto Bimetallic Mof-801 for Energy Conversion Applications](#), *Sustainable Materials and Technologies*, **32**: e00442 (2022).

- [۳۳] شهراب، فاطمه، اخباری، کامران، بررسی بازار جهانی چارچوب‌های فلز-آلی و کاربردهای آن‌ها با رویکرد صنعتی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۴۴(۱): ۱-۴۶ (۱۴۰۴).
- [34] Li S., Gao Y., Li N., Ge L., Bu X., Feng P., [Transition Metal-Based Bimetallic MOFs and MOF-Derived Catalysts for Electrochemical Oxygen Evolution Reaction](#), *Energy & Environmental Science*, **14**: 1897-1927 (2021).
- [35] Luo X., Abazari R., Tahir M., Fan W.K., Kumar A., Kalhorizadeh T., Kirillov A.M., Amani-Ghadim A.R., Chen J., Zhou Y., [Trimetallic Metal–Organic Frameworks and Derived Materials for Environmental Remediation and Electrochemical Energy Storage and Conversion](#), *Coordination Chemistry Reviews*, **461**: 214505 (2022).
- [36] Shrestha N.K., Patil S.A., Salunke A.S., Inamdar A.I., Im H., [Unprecedented Urea Oxidation on Zn@Ni-MOF with an Ultra-High Current Density: Understanding the Competition Between Urea Oxidation Reaction and Oxygen Evolution Reaction, Catalytic Activity Limitation and Reaction Selectivity](#), *Journal of Materials Chemistry A*, **11**: 14870-14877 (2023).
- [37] Vo P., Haranczyk M., [Insights Into Thermal Conductivity at the MOF-Polymer Interface](#), *ACS Applied Materials & Interfaces*, **16**: 56221-56231 (2024).
- [38] Zhang Z., Han L., Tao K., [MnO<sub>x</sub>-Decorated MOF-Derived Nickel–Cobalt Bimetallic Phosphide Nanosheet Arrays for Overall Water Splitting](#), *Dalton Transactions*, **53**: 1757-1765 (2024).
- [39] Qin C., Wang B., Wu N., Han C., Wang Y., [General Strategy to Fabricate Porous Co-Based Bimetallic Metal Oxide Nanosheets for High-Performance CO Sensing](#), *ACS applied materials & interfaces*, **13**: 26318-26329 (2021).
- [40] Lim G.J.H., Liu X., Guan C., Wang J., [Co/Zn Bimetallic Oxides Derived from Metal Organic Frameworks for High Performance Electrochemical Energy Storage](#), *Electrochimica Acta*, **291**: 177-187 (2018).
- [41] Abazari R., Sanati S., Nadafan M., Cordes D. B., Slawin A.M.Z., Kirillov A.M., [Elevating the Optical Nonlinearity: Design, Synthesis, and Properties of a Mixed-Ligand Zinc \(II\) Metal–Organic Framework, Elevating the Optical Nonlinearity: Design, Synthesis, and Properties of a Mixed-Ligand Zinc \(II\) Metal–Organic Framework](#), *ACS applied materials & interfaces*, **17**: 17066-17074 (2025).
- [42] Abazari R., Ahmadi Torkamani Z., Ejsmont A., Krawczuk A., Goscianska J., Varma R. S., Sanati S., [Interfacial Engineering of Pillared Co \(II\) Metal–Organic Framework@NiMn-Layered Double Hydroxide Nanocomposite for Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysis](#), *Inorganic Chemistry*, **64**: 361-370 (2025).
- [43] Abazari R., Sanati S., Nadafan M., Cordes D.B., Slawin A.M.Z., Safin D.A., Liu M., [Integration of Open Metal Sites in an Amino-Functionalized Sm \(III\)–Organic Framework Toward Enhanced Third-Order Nonlinear Optical Property](#), *Inorganic Chemistry*, **63**: 18173-18181 (2024).
- [44] Ghafarifar F., Molaie S., Abazari R., Hasan Z.M., Foroutan M., [Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Bio-MOF Nanoparticles Combined with Artemisinin, Glucantime®, or Shark Cartilage Extract on Iranian Strain of Leishmania Major \(MRHO/IR/75/ER\): An In-Vitro and In-Vivo Study](#), *Iranian Journal of Parasitology*, **15**: 537-548 (2020).

- [45] He Q., Ye N., Han L., Tao K., [Sulfur Vacancy-Engineered Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub>-Interfaced Nanosheet Array for Enhanced Alkaline Overall Water Splitting](#), *Inorganic Chemistry*, **62**: 21240-21246 (2023).
- [46] Yun W.H., Das G., Kim B., Park B.J., Yoon H.H., Yoon Y.S., [Ni-Fe Phosphide Deposited Carbon Felt as Free-Standing Bifunctional Catalyst Electrode for Urea Electrolysis](#), *Scientific Reports*, **11**: 22003 (2021).
- [47] Zhu Z., Yin H., He C.T., Al-Mamun M., Liu P., Jiang L., Zhao Y., Wang Y., Yang H.G., Tang Z., Wang D., Chen X.M., Zhao H., [Ultrathin Transition Metal Dichalcogenide/3d Metal Hydroxide Hybridized Nanosheets to Enhance Hydrogen Evolution Activity](#), *Advanced Materials*, **30**: 1801171 (2018).
- [48] Andaveh R., Sabour Rouhaghdam A., Seif A., Wang K., Maleki M., Ai J., Barati Darband G., Li J., [In Situ Assembly of a Superaerophobic CoMn/CuNiP Heterostructure as a Trifunctional Electrocatalyst for Ampere-Level Current Density Urea-Assisted Hydrogen Production](#), *ACS Applied Materials & Interfaces*, **16**: 8717-8732 (2024).
- [49] Fathollahi A., Shahrabi T., Barati Darband G., [Modulation of Active Surface Sites on Ni-Fe-S by the Dynamic Hydrogen Bubble Template Method for Energy-Saving Hydrogen Production](#), *Journal of Materials Chemistry A*, **12**: 9038-9054 (2024).
- [50] Han C., Zhu X., Ding J., Miao T., Huang S., Qian J., [MOF-Derived Pt/ZrO<sub>2</sub> Carbon Electrocatalyst for Efficient Hydrogen Evolution](#), *Inorganic Chemistry*, **61**: 18350-18354 (2022).
- [51] Yang J., Hübner R., Zhang J., Wan H., Zheng Y., Wang H., Qi H., [A Robust PtNi Nanoframe/N-Doped Graphene Aerogel Electrocatalyst with Both High Activity and Stability](#), *Angewandte Chemie International Edition*, **60**: 9590-9597 (2021).
- [52] Tran N.Q., Le Q.M., Tran T.T.N., Truong T.K., Yu J., Peng L., Le T.A., Doan T.L.H., Phan T.B., [Boosting Urea-Assisted Natural Seawater Electrolysis in 3D Leaf-Like Metal-Organic Framework Nanosheet Arrays Using Metal Node Engineering](#), *ACS Applied Materials & Interfaces*, **16**: 28625-28637 (2024).
- [53] Huang L., Li N., Xiao J., Lou H., Xie C., Yang Y., Jiang H., Zhang W., [Morphology-Controlled Nickel-Organic Framework Nanosheet Arrays for Efficient Urea Electrolysis in Alkaline Media](#), *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **965**: 118363 (2024).
- [54] Chai N., Kong Y., Jiang Q., Guo Q., Chen T., Ma X., Yi F.-Y., [Vanadium-Doped Bimetallic Nanoporous Metal-Organic Frameworks as Bifunctional Electrocatalysts for Urea-Assisted Hydrogen Production](#), *ACS Applied Nano Materials*, **7**: 14392-14405 (2024).
- [55] Li Q., Zheng S., Du M., Pang H., [Ultrathin Nanosheet Metal-Organic Framework@NiO/Ni Nanorod Composites](#), *Chemical Engineering Journal*, **417**: 129201 (2021).
- [56] Xu Y., Wang R., Feng C., Zhang X., Wang N., Zhang Q., Xie M., Xu Y., Jiao Y., Chen J., [Controlling the Electronic Structure of Fe-MOF Electrocatalyst for Enhanced Water Splitting and Urea Oxidation: A Plasma-Assisted Approach](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **650**: 1290-1300 (2023).
- [57] Wang L.W., Tang S.F., [Rational Phosphorization of Ferrocene-Based Metal Organic Framework for Enhanced Oxygen Evolution and Urea Oxidation Performance](#), *Applied Surface Science*, **680**: 161392 (2025).