

بررسی ارتباط ساختار محلی و ساختار الکترونی الکتروکاتالیست اکسید آهن نشانده شده بر زیرلایه رسانای شفاف ITOP با عملکرد آن در واکنش اکسایش آب با استفاده از طیف‌سنجی

جذب پرتو ایکس (XANES/EXAFS)

محمدرضا محمدی<sup>۱\*</sup>؛ ذیهاب صحبت زاده<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup>گروه فیزیک، دانشگاه سیستان و بلوچستان

\* نویسنده مسئول: r\_mohammadi@phys.usb.ac.ir

#### چکیده

در این پژوهش، ساختار الکترونی و محیط هماهنگی کاتالیست اکسید آهن نشانده شده بر روی زیرلایه شفاف رسانای ITOP به منظور بررسی عملکرد آن در واکنش اکسایش آب (WOR) مطالعه شد. با توجه به محدودیت‌های کاتالیست‌های مبتنی بر فلزات گران‌بها و نیاز به مواد ارزان، پایدار و در دسترس، اکسیدهای آهن به عنوان گزینه‌ای مناسب مورد توجه قرار گرفتند. الکتروکاتالیست اکسید آهن به روش لایه‌نشانی الکتروشیمیایی تهیه و پس از فعال‌سازی در محیط قلیایی، فعالیت الکتروشیمیایی آن با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای ارزیابی شد. نتایج نشان داد که فعالیت کاتالیستی نمونه پس از دو ساعت عملکرد به طور محسوسی افزایش می‌یابد که بیانگر وقوع تغییرات ساختاری در طی فرآیند کاتالیستی است. برای بررسی این تغییرات، از طیف‌سنجی جذب پرتو ایکس (XAS) شامل XANES و EXAFS استفاده شد. نتایج XANES نشان داد که عدد اکسایش متوسط آهن حدود ۲/۹ است و پس از واکنش تغییر قابل توجهی ندارد، در حالی که تحلیل EXAFS بیانگر بازآرایی در ساختار محلی پیوندهای Fe-O است. این نتایج نشان می‌دهد بهبود فعالیت کاتالیستی عمدتاً ناشی از تغییرات موضعی در محیط هماهنگی اکسیژنی اطراف اتم‌های آهن است.

**واژه‌های کلیدی:** اکسید آهن، واکنش اکسایش آب، الکتروکاتالیز، طیف‌سنجی جذب پرتو ایکس، XANES، EXAFS.

ساختار محلی

## Abstract

In this study, the electronic and local structure of an iron oxide catalyst deposited on a transparent conductive ITOP substrate was investigated to evaluate its performance in the water oxidation reaction (WOR). Considering the limitations of noble-metal-based catalysts and the need for low-cost and stable alternatives, iron oxides were explored as promising candidates. The iron oxide electrode was prepared via electrochemical deposition and, after activation in an alkaline medium, its electrochemical activity was evaluated using cyclic voltammetry. The results showed that the catalytic activity of the sample significantly increased after two hours of operation, indicating structural modifications during the catalytic process. To investigate these changes in detail, X-ray absorption spectroscopy (XAS), including XANES and EXAFS analyses, was employed. XANES results revealed that the average oxidation state of iron was approximately +2.9 and remained nearly unchanged after catalytic operation. In contrast, EXAFS analysis indicated a noticeable rearrangement in the local Fe–O coordination environment. These findings suggest that the improved catalytic performance mainly arises from local structural changes in the oxygen coordination environment around iron atoms rather than significant variations in their oxidation state.

مقدمه

هیدروژن به عنوان یکی از مهم‌ترین حامل‌های انرژی پاک، در دهه‌های اخیر به طور گسترده‌ای به عنوان گزینه‌ای کلیدی برای گذار از سیستم‌های انرژی مبتنی بر سوخت‌های فسیلی مطرح شده است [۱،۲]. اهمیت هیدروژن نه تنها در ظرفیت بالای انرژی ویژه آن، بلکه در امکان استفاده از آن به عنوان یک سوخت بدون انتشار کربن در کاربردهای مختلف صنعتی و حمل‌ونقل نهفته است. در این میان، تولید هیدروژن از طریق الکترولیز آب، به ویژه در صورت استفاده از منابع انرژی تجدیدپذیر مانند انرژی خورشیدی و بادی، یکی از پاک‌ترین و پایدارترین مسیرهای تولید انرژی شیمیایی محسوب می‌شود [۳-۵]. با این وجود، راندمان کلی این فرآیند به طور مستقیم تحت تأثیر واکنش اکسایش آب (Oxygen Evolution Reaction, OER) قرار دارد؛ واکنشی چهارالکترونی، پیچیده و چندمرحله‌ای که به دلیل موانع سینتیکی بالا و نیاز به بازآرایی‌های الکترونی گسترده، به عنوان گلوگاه اصلی فرآیند الکترولیز آب شناخته می‌شود [۶-۷].

از دیدگاه ترمودینامیکی و سینتیکی، OER یکی از کندترین واکنش‌های الکتروشیمیایی است، زیرا شامل تشکیل پیوند O–O و انتقال همزمان پروتون–الکترون در چندین مرحله واسطه‌ای است. این ویژگی‌ها موجب افزایش بیش‌پتانسیل

(overpotential) و کاهش بازده انرژی کلی سیستم می‌شود [۸،۹]. بنابراین، طراحی کاتالیست‌های کارآمد که بتوانند این موانع انرژی را کاهش دهند، یکی از مهم‌ترین اهداف تحقیقات در حوزه الکتروشیمی انرژی است.

در حال حاضر، کاتالیست‌های مبتنی بر فلزات گرانبها مانند  $\text{IrO}_2$  و  $\text{RuO}_2$  به‌عنوان فعال‌ترین مواد برای OER شناخته می‌شوند، اما محدودیت‌هایی نظیر هزینه بالا، کمیابی منابع و کاهش پایداری در شرایط عملیاتی طولانی‌مدت، استفاده گسترده از آن‌ها را محدود کرده است [۱۰،۱۱]. این چالش‌ها منجر به تمرکز گسترده بر توسعه کاتالیست‌های مبتنی بر عناصر فراوان و کم‌هزینه شده است [۱۲،۱۳].

در میان کاتالیست‌های غیرنجیب، مواد مبتنی بر فلزات واسطه به‌ویژه سیستم‌های نیکل-آهن (Ni-Fe) به‌عنوان یکی از کارآمدترین و پایدارترین گزینه‌ها برای OER معرفی شده‌اند [۱۴،۱۵]. این مواد به دلیل ساختار لایه‌ای، امکان تنظیم ترکیب شیمیایی و وجود مراکز فعال قابل تنظیم، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. مطالعات تجربی نشان داده‌اند که افزودن آهن به ساختار نیکل هیدروکسیدی می‌تواند فعالیت کاتالیستی را به‌طور چشمگیری افزایش دهد، حتی در غلظت‌های بسیار کم [۱۵،۱۶]. این افزایش فعالیت عمدتاً ناشی از تغییر در ساختار الکترونی، اصلاح چگالی حالات d و بهبود انتقال بار در ساختار است [۱۷،۱۸]. در واقع، برهم‌کنش Ni-Fe منجر به تنظیم انرژی جذب حدواسطه‌های کلیدی واکنش مانند  $\text{OH}^*$ ،  $\text{O}^*$  و  $\text{OOH}^*$  شده و مسیر واکنش را از نظر انرژی مطلوب‌تر می‌سازد [۱۹]. از این رو، نقش Fe در این سیستم‌ها صرفاً به‌عنوان یک آلاینده ساده تعریف نمی‌شود، بلکه به‌عنوان یک تنظیم‌کننده فعال ساختار الکترونی و حتی در برخی موارد به‌عنوان جزء مشارکت‌کننده در سایت فعال در نظر گرفته می‌شود [۱۸،۲۰].

در شرایط عملیاتی، کاتالیست‌های NiFe دچار بازآرایی ساختاری (operando reconstruction) می‌شوند که طی آن فاز اولیه هیدروکسیدی به ساختارهای oxyhydroxide فعال تبدیل می‌شود [۱۷،۲۱]. این فرآیند با تغییر در حالت اکسایش فلزات، بازتوزیع بار الکترونی و بازآرایی لیگاند‌های اکسیژنی همراه است و نقش کلیدی در ایجاد فاز فعال واقعی ایفا می‌کند [۱۷،۲۲].

مطالعات پیشرفته درجا (In situ) و برخط (Operando) نشان داده‌اند که اگرچه تغییر عدد اکسایش آهن ممکن است در برخی شرایط محدود باشد، اما تغییر در ساختار محلی و محیط هماهنگی نقش تعیین‌کننده‌ای در افزایش فعالیت کاتالیستی دارد [۱۸،۲۳]. به‌ویژه، تغییر در طول پیوند Fe-O و افزایش بی‌نظمی ساختاری (structural disorder) با افزایش فعالیت OER همبستگی مستقیم دارد [۱۶،۱۸].

از منظر ساختاری، بسیاری از این کاتالیست‌ها به صورت آمورف یا نیمه‌آمورف تشکیل می‌شوند، به طوری که روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD) به تنهایی قادر به ارائه اطلاعات دقیق از ساختار محلی آن‌ها نیستند [۲۴،۲۵]. بنابراین، استفاده از روش‌های طیف‌سنجی پیشرفته مانند X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) برای بررسی ساختار محلی و حالت اکسایش فلزات ضروری است [۲۶،۲۷].

در این روش، ناحیه XANES اطلاعات دقیقی درباره حالت اکسایش، ساختار الکترونی و تقارن محلی ارائه می‌دهد، در حالی که EXAFS امکان تعیین فاصله‌های پیوندی، عدد همسایگی و نوع اتم‌های اطراف را فراهم می‌سازد [۲۸،۲۹]. ترکیب این دو ناحیه امکان تحلیل جامع از ساختار محلی مواد در شرایط مختلف را فراهم می‌کند [۲۸،۳۰].

تحلیل داده‌های XAS معمولاً بر اساس نظریه پراکندگی چندگانه انجام می‌شود و با استفاده از کدهای محاسباتی مانند FEFF و نرم‌افزارهای تحلیلی پیشرفته، ساختار محلی به طور دقیق مدل‌سازی می‌شود [۲۸،۳۱]. این ابزارها به ویژه در مطالعات operando برای درک تغییرات ساختاری در حین واکنش نقش حیاتی دارند [۳۲،۳۳].

در کنار طراحی کاتالیست‌ها، انتخاب زیرلایه مناسب نیز نقش مهمی در عملکرد سیستم‌های الکتروشیمیایی و فوتوالکتروشیمیایی دارد. زیرلایه‌های رسانای شفاف (Transparent Conductive Substrates) به دلیل ترکیب همزمان رسانایی الکتریکی و شفافیت نوری، در ساخت الکترودهای پیشرفته کاربرد گسترده‌ای دارند [۳۴،۳۵]. در این میان، مواد مبتنی بر اکسیدهای رسانای شفاف (TCOs) مانند ITOP به دلیل پایداری مکانیکی، رسانایی مناسب و امکان استفاده در هندسه‌های متنوع، گزینه‌ای مناسب برای الکترودهای فوتوالکتروشیمیایی محسوب می‌شوند [۳۴،۳۵]. با این حال، یکی از چالش‌های مهم در استفاده از این زیرلایه‌ها، پایداری شیمیایی آن‌ها در محیط‌های قلیایی قوی است که می‌تواند منجر به تغییر در خواص سطحی و کاهش عملکرد بلندمدت شود [۳۶،۳۷]. علاوه بر این، برهم‌کنش بین الکترولیت و سطح کاتالیست نیز نقش مهمی در تعیین پایداری فاز فعال و مسیر انتقال بار دارد [۳۸،۳۹].

مطالعات اخیر نشان داده‌اند که عملکرد بالای کاتالیست‌های NiFe نتیجه تعامل پیچیده بین ساختار الکترونی، بازآرایی ساختاری و پویایی سطح در شرایط عملیاتی است [۴۰،۴۱]. به ویژه، تشکیل فازهای فعال سطحی در حین واکنش و تغییر در محیط هماهنگی فلزات انتقالی، نقش تعیین‌کننده‌ای در بهبود فعالیت OER دارد [۴۲،۴۳].

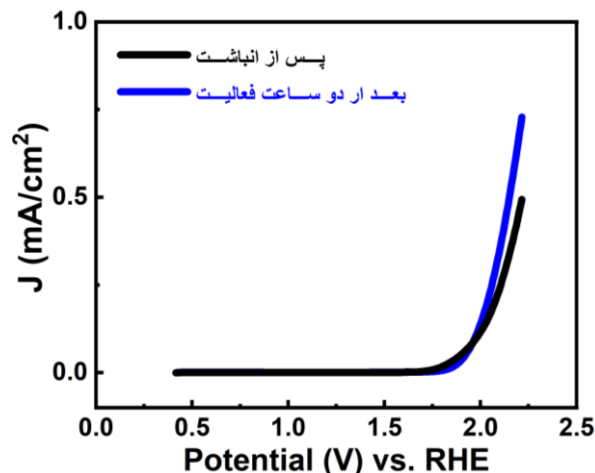
در نهایت، شواهد تجربی و نظری نشان می‌دهند که بهینه‌سازی عملکرد این دسته از کاتالیست‌ها نیازمند درک دقیق ارتباط بین ساختار محلی و فعالیت الکتروکاتالیستی است، به‌ویژه در شرایط واقعی عملکرد [۴۴،۴۵]. در این راستا، تکنیک‌های پیشرفته XAS از جمله XANES و EXAFS ابزارهای کلیدی برای بررسی این ارتباط ساختار-عملکرد محسوب می‌شوند [۲۶،۴۴].

بر این اساس، در این پژوهش با استفاده از تکنیک‌های XANES و EXAFS، ساختار الکترونی و ساختار محلی اکسید آهن/اکسی‌هیدروکسید نشانده‌شده بر بستر ITOP، پیش و پس از فرآیند OER مورد بررسی قرار گرفته است. هدف اصلی این مطالعه، روشن‌سازی نقش بازآرایی‌های موضعی اتمی در بهبود فعالیت الکتروکاتالیستی و درک عمیق‌تر رابطه بین ساختار و عملکرد در کاتالیست‌های آهن پایه است.

## روش انجام آزمایش

### الف - تهیه الکترود

برای تهیه الکترود، ابتدا محلول پنج میلی مولار نیترات آهن (X) به کمک آب خالص (Milli-Q water) تهیه گردید و لایه نشانی به مدت بیست دقیقه تحت ولتاژ ۱/۵ ولت برحسب ولتاژ هیدروژن استاندارد (1.5 V vs. RHE) روی زیرلایه شفاف رسانای ITOP (Indium Tin Oxide coated on Polyethylene Terephthalate) انجام شد و پس از اتمام لایه نشانی، الکترود با آب شست‌وشو داده شد. سپس کاتالیست اکسید آهن تحت پتانسیل ۲/۰۵ ولت برحسب ولتاژ هیدروژن استاندارد به مدت دو ساعت در محلول یک مولار هیدروکسید پتاسیم وادار به فعالیت گردید. در ابتدا و همچنین بعد از دو ساعت فعالیت کاتالیستی، سیکل ولتامتری چرخه‌ای در بازه ۰/۵۰ تا ۲/۲۵ ولت اعمال شد و فعالیت کاتالیستی آنها در ۲/۲۵ ولت با یکدیگر مقایسه گردید. تغییر در فعالیت کاتالیستی (شکل یک) می‌تواند ناشی از تغییر ساختار در حین فعالیت کاتالیستی باشد. لذا طیف‌سنجی جذب پرتو ایکس (X-ray Absorption Spectroscopy – XAS) در شتابدهنده برلین انجام گرفت که در ادامه به بررسی آن می‌پردازیم.



شکل ۱. چرخه ولتامتری کاتالیست اکسید آهن در محلول یک مولار هیدروکسید پتاسیم (KOH) برای نمونه بلافاصله پس از انباشت (منحنی سیاه‌رنگ) و پس از دو ساعت فعالیت کاتالیستی (منحنی آبی‌رنگ)، با سرعت روبش ۲۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

## ب - اصول تکنیک‌های XANES و EXAFS و کاربرد آن‌ها در مطالعات ساختار محلی کاتالیست‌ها

### ۱. مقدمه

شناخت ساختار اتمی و الکترونی مواد یکی از بنیادی‌ترین موضوعات در علوم مواد، شیمی حالت جامد، فیزیک ماده چگال و علم کاتالیز به شمار می‌رود. در بسیاری از سامانه‌های عملکردی، به‌ویژه مواد کاتالیستی، خواص فیزیکی و شیمیایی تنها به ترکیب شیمیایی وابسته نیست، بلکه نحوه آرایش اتم‌ها، نوع پیوندهای شیمیایی، محیط هماهنگی عناصر و ساختار الکترونی آن‌ها نقش تعیین‌کننده‌ای در عملکرد نهایی ماده ایفا می‌کند. از این‌رو توسعه روش‌هایی که بتوانند اطلاعات دقیقی از ساختار محلی مواد در مقیاس اتمی ارائه دهند، همواره مورد توجه پژوهشگران بوده است. در دهه‌های اخیر، پیشرفت فناوری‌های مبتنی بر تابش سنکروترونی امکان استفاده از تکنیک‌های بسیار پیشرفته‌ای را فراهم کرده است که قادرند اطلاعاتی فراتر از روش‌های متداول مشخصه‌یابی در اختیار پژوهشگران قرار دهند. در میان این روش‌ها، طیف‌سنجی جذب پرتو ایکس (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) به‌عنوان یکی از قدرتمندترین و پرکاربردترین ابزارهای مطالعه ساختار محلی مواد شناخته می‌شود.

برخلاف بسیاری از روش‌های ساختاری نظیر پراش پرتو ایکس (XRD) که برای تعیین ساختار به وجود نظم بلوری بلندبرد وابسته هستند، طیف‌سنجی جذب پرتو ایکس قادر است اطلاعات ساختاری را حتی در موادی با درجه بلورینگی بسیار کم،

ساختارهای نانومتری، مواد آمورف، لایه‌های نازک، خوشه‌های فلزی و سامانه‌های نامنظم استخراج کند. این ویژگی موجب شده است که XAS به یکی از مهم‌ترین ابزارهای مطالعه مواد پیشرفته، نانو کاتالیست‌ها، الکترودهای الکتروشیمیایی، مواد انرژی‌محور و سامانه‌های زیستی تبدیل شود. توانایی این روش در ارائه اطلاعات اختصاصی برای یک عنصر خاص نیز مزیت مهم دیگری محسوب می‌شود؛ به‌طوری‌که می‌توان ساختار و محیط شیمیایی هر عنصر را به‌صورت مستقل از سایر عناصر موجود در نمونه مورد بررسی قرار داد.

در سال‌های اخیر، اهمیت مطالعه ساختار محلی مواد به‌ویژه در حوزه کاتالیز ناهمگن و الکتروکاتالیز بیش از پیش آشکار شده است. تحقیقات متعدد نشان داده‌اند که عملکرد بسیاری از کاتالیست‌ها مستقیماً با محیط هماهنگی موضعی مراکز فعال ارتباط دارد و حتی تغییرات بسیار جزئی در فاصله‌های بین‌اتمی یا نحوه آرایش اتم‌های همسایه می‌تواند منجر به تغییرات چشمگیری در فعالیت، گزینش‌پذیری و پایداری کاتالیست شود. در بسیاری از موارد، ساختار واقعی مراکز فعال با ساختار میانگین بلوری ماده تفاوت قابل توجهی دارد؛ بنابراین روش‌هایی که بتوانند محیط موضعی اتم‌ها را مستقیماً بررسی کنند، برای درک مکانیسم‌های کاتالیستی ضروری هستند.

طیف‌سنجی جذب پرتو ایکس از جمله معدود تکنیک‌هایی است که قادر است به‌طور همزمان اطلاعات الکترونی و ساختاری را در مقیاس اتمی فراهم سازد. اساس این روش بر اندازه‌گیری ضریب جذب پرتو ایکس در هنگام تغییر انرژی تابش فرودی استوار است. هنگامی که انرژی فوتون تابشی به انرژی بستگی یک الکترون لایه‌های داخلی اتم برسد، احتمال جذب پرتو به‌طور ناگهانی افزایش می‌یابد و پدیده‌ای موسوم به «لبه جذب» ایجاد می‌شود. شکل و موقعیت این لبه جذب و همچنین نوسانات مشاهده‌شده در ناحیه بالاتر از آن حاوی اطلاعات ارزشمندی درباره ساختار الکترونی و محیط محلی عنصر جذب‌کننده است.

مزیت مهم دیگر این تکنیک، قابلیت مطالعه مواد در شرایط واقعی عملکرد است. توسعه منابع پرتو ایکس سنکروترونی با شدت و پایداری بالا، امکان انجام اندازه‌گیری‌های درجا (In situ) و برخط (Operando) را فراهم کرده است. در نتیجه پژوهشگران قادرند تغییرات ساختاری و الکترونی مواد را در حین انجام واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی دنبال کنند. این قابلیت به‌ویژه در مطالعات مربوط به کاتالیست‌های واکنش اکسایش آب، واکنش کاهش اکسیژن، باتری‌ها، ابرخازن‌ها و سامانه‌های تبدیل انرژی اهمیت فراوانی پیدا کرده است.

از دیدگاه تاریخی، طیف‌سنجی جذب پرتو ایکس از دهه ۱۹۷۰ میلادی به‌طور جدی توسعه یافت و با پیشرفت منابع تابش سنکروترونی به یکی از ابزارهای استاندارد مطالعه ساختار مواد تبدیل شد. امروزه تقریباً تمامی مراکز بزرگ سنکروترونی

جهان خطوط پرتوی اختصاصی برای اندازه‌گیری XAS در اختیار دارند و هزاران مقاله علمی در سال با استفاده از این تکنیک منتشر می‌شود. دلیل این استقبال گسترده، توانایی منحصربه‌فرد XAS در استخراج اطلاعاتی است که از طریق بسیاری از روش‌های متداول قابل دستیابی نیست.

در مطالعات مربوط به کاتالیست‌های مبتنی بر فلزات واسطه، اهمیت این روش دوچندان می‌شود. فلزاتی نظیر آهن، کبالت، نیکل و منگنز معمولاً در چندین حالت اکسایش مختلف حضور دارند و تغییرات ساختار الکترونی آن‌ها نقش مهمی در فرآیندهای کاتالیستی ایفا می‌کند. علاوه بر این، بسیاری از کاتالیست‌های فعال دارای ساختارهای نانومتری یا نیمه‌آمورف هستند که مطالعه آن‌ها با روش‌هایی مانند XRD با محدودیت‌های جدی همراه است. در چنین شرایطی، XAS امکان تعیین مستقیم حالت اکسایش، نوع محیط هماهنگی، فاصله‌های پیوندی و میزان بی‌نظمی ساختاری را فراهم می‌کند. در پژوهش حاضر، ساختار محلی و ساختار الکترونی کاتالیست اکسید آهن نشانده‌شده بر روی زیرلایه رسانای شفاف ITOP مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به مقدار کم آهن موجود در نمونه و همچنین ماهیت عمدتاً آمورف فاز تشکیل‌شده پس از فرآیند الکتروشیمیایی، روش‌های متداول پراش پرتو ایکس قادر به ارائه اطلاعات کافی درباره ساختار فعال کاتالیست نبودند. از این رو استفاده از طیف‌سنجی جذب پرتو ایکس به عنوان یک روش عنصرگزین و حساس به ساختار محلی، راهکاری مناسب برای شناسایی گونه‌های آهن و بررسی تغییرات ایجادشده در طول فرآیند کاتالیستی محسوب می‌شود. اندازه‌گیری‌های XAS انجام‌شده در مرکز تابش سنکروترون برلین امکان بررسی دقیق ساختار الکترونی و محیط هماهنگی آهن را فراهم کرده و نقش مهمی در تفسیر رفتار الکتروکاتالیستی نمونه‌ها ایفا نموده است.

به همین دلیل، پیش از ارائه نتایج تجربی، آشنایی با مبانی نظری و اصول فیزیکی تکنیک‌های XANES و EXAFS ضروری است. این دو بخش مکمل طیف جذب پرتو ایکس اطلاعات ارزشمندی درباره حالت اکسایش، ساختار الکترونی، فاصله‌های بین‌اتمی، تعداد همسایگان و نوع اتم‌های پیرامون عنصر جذب‌کننده فراهم می‌کنند و امروزه به عنوان مهم‌ترین ابزارهای مطالعه ساختار محلی مواد در مقیاس اتمی شناخته می‌شوند.

## ۲. اصول تکنیک اسپکتروسکوپی اشعه ایکس (XAS)

طیف‌سنجی جذب اشعه ایکس (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) یکی از مهم‌ترین و قدرتمندترین روش‌های مطالعه ساختار الکترونی و ساختار محلی مواد در مقیاس اتمی است. اساس این تکنیک بر اندازه‌گیری تغییرات ضریب جذب پرتو ایکس توسط یک عنصر مشخص در هنگام تغییر انرژی تابش فرودی استوار است. هنگامی که انرژی فوتون‌های

تابشی به انرژی بستگی الکترون‌های ترازهای داخلی اتم برسد، احتمال جذب به‌طور ناگهانی افزایش یافته و یک لبه جذب (Absorption Edge) در طیف ظاهر می‌شود. موقعیت این لبه و همچنین نوسانات ایجادشده در اطراف آن حاوی اطلاعات ارزشمندی درباره محیط شیمیایی و ساختار اتمی عنصر مورد مطالعه هستند.

در فرآیند جذب، یک فوتوالکترون از ترازهای داخلی اتم جذب‌کننده خارج شده و به سمت محیط اطراف منتشر می‌شود. این فوتوالکترون با اتم‌های همسایه برهم‌کنش کرده و بخشی از موج الکترونی آن بازپراکنده می‌شود. تداخل میان موج خروجی و امواج بازپراکنده‌شده باعث ایجاد نوسانات مشخصی در ضریب جذب می‌شود که مستقیماً به نوع اتم‌های مجاور، فاصله آن‌ها از اتم مرکزی و نحوه آرایش فضایی آن‌ها وابسته است. به همین دلیل، طیف جذب اشعه ایکس علاوه بر ارائه اطلاعات الکترونی، امکان استخراج پارامترهای ساختاری در مقیاس اتمی را نیز فراهم می‌کند.

یکی از مهم‌ترین مزایای XAS نسبت به روش‌های متداول مشخصه‌یابی ساختار، مستقل بودن آن از وجود نظم بلوری بلندبرد است. در حالی که روش‌هایی نظیر پراش پرتو ایکس (XRD) برای تعیین ساختار نیازمند بلورینگی مناسب نمونه هستند، XAS می‌تواند اطلاعات ساختاری را از مواد آمورف، نانوذرات بسیار کوچک، لایه‌های نازک، خوشه‌های فلزی و سامانه‌های دارای بی‌نظمی ساختاری استخراج کند. این ویژگی موجب شده است که این تکنیک به ابزاری کلیدی در مطالعات کاتالیز ناهمگن، مواد انرژی‌محور، نانوفناوری و شیمی حالت جامد تبدیل شود.

علاوه بر این، XAS یک تکنیک عنصرگزین (Element-Specific) محسوب می‌شود؛ به این معنا که اطلاعات به‌دست‌آمده تنها مربوط به عنصر انتخاب‌شده است و حضور سایر عناصر موجود در نمونه تأثیر مستقیمی بر تحلیل آن ندارد. این ویژگی به‌ویژه در سامانه‌های چندجزئی و کاتالیست‌های پیچیده اهمیت فراوانی دارد، زیرا امکان بررسی مستقل محیط شیمیایی و ساختاری هر عنصر را فراهم می‌سازد.

در مطالعات مربوط به کاتالیست‌های واکنش اکسایش آب، بسیاری از فازهای فعال در حین فرآیند الکتروشیمیایی تشکیل شده و اغلب دارای ماهیتی نیمه‌آمورف یا کاملاً آمورف هستند. در چنین شرایطی، روش‌های متداول ساختاری قادر به ارائه اطلاعات کافی درباره مراکز فعال نیستند. از این‌رو طیف‌سنجی جذب اشعه ایکس به یکی از مهم‌ترین ابزارهای شناسایی ساختار واقعی این کاتالیست‌ها تبدیل شده است. این تکنیک امکان بررسی همزمان تغییرات حالت اکسایش، محیط هماهنگی و بازآرایی ساختار محلی را فراهم کرده و نقش مهمی در درک مکانیسم واکنش‌های الکتروکاتالیستی ایفا می‌کند.

به طور کلی طیف جذب اشعه ایکس به دو ناحیه اصلی تقسیم می‌شود: ناحیه ساختار ریز نزدیک لبه جذب (X-ray Absorption Near Edge Structure; XANES) و ناحیه ساختار ریز گسترده جذب (Extended X-ray Absorption Fine Structure; EXAFS). XANES عمدتاً اطلاعات مربوط به حالت اکسایش، ساختار الکترونی و تقارن محیط هماهنگی اتم جذب‌کننده را فراهم می‌کند، در حالی که ناحیه EXAFS اطلاعات کمی و دقیق‌تری درباره فاصله‌های بین‌اتمی، تعداد همسایگان نزدیک، نوع اتم‌های مجاور و میزان بی‌نظمی ساختاری ارائه می‌دهد. از این رو، این دو بخش مکمل یکدیگر بوده و در کنار هم تصویری نسبتاً کامل از ساختار شیمیایی و هندسی ماده در مقیاس اتمی ارائه می‌کنند.

در پژوهش حاضر، به دلیل مقدار کم گونه‌های آهن موجود در نمونه و همچنین ماهیت عمدتاً آمورف فاز تشکیل‌شده پس از فرآیند الکتروشیمیایی، استفاده از تکنیک XAS ضروری بود. اندازه‌گیری‌های انجام‌شده در مرکز سنکروترون برلین امکان بررسی مستقیم ساختار الکترونی و محیط هماهنگی آهن را فراهم ساخت و اطلاعات ارزشمندی درباره تغییرات ساختاری ایجادشده در طی فرآیند اکسایش آب در اختیار قرار داد. در ادامه، اصول نظری و روش تحلیل هر یک از دو بخش XANES و EXAFS به طور جداگانه تشریح می‌شود.

## ۲-۱. ساختار ریز نزدیک لبه جذب (X-ray Absorption Near Edge Structure; XANES)

ناحیه ساختار ریز نزدیک لبه جذب (XANES) بخشی از طیف جذب اشعه ایکس است که معمولاً حدود ۳۰ تا ۵۰ الکترون‌ولت پایین‌تر و تا حدود ۱۰۰ الکترون‌ولت بالاتر از لبه جذب را در بر می‌گیرد. این ناحیه به دلیل انرژی نسبتاً پایین فوتوالکترون و برهم‌کنش شدید آن با پتانسیل اتم مرکزی و اتم‌های اطراف، حساسیت بسیار بالایی نسبت به تغییرات ساختار الکترونی و محیط شیمیایی عنصر جذب‌کننده دارد. به همین دلیل XANES یکی از مهم‌ترین ابزارهای مطالعه حالت اکسایش، ساختار الکترونی و هندسه موضعی اتم‌ها در مواد مختلف محسوب می‌شود.

برخلاف ناحیه EXAFS که عمدتاً اطلاعات هندسی و فاصله‌های بین‌اتمی را فراهم می‌کند، اطلاعات استخراج‌شده از XANES بیشتر به ساختار الکترونی سیستم مربوط است. شکل، شدت و موقعیت ویژگی‌های مختلف موجود در این ناحیه تحت تأثیر عواملی نظیر عدد اکسایش عنصر، نوع لیگاندهای اطراف، تقارن محیط هماهنگی، چگالی حالت‌های الکترونی

خالی و میزان کووالانسی پیوندهای شیمیایی قرار دارد. از این رو حتی تغییرات جزئی در محیط شیمیایی اتم جذب کننده می تواند منجر به تغییرات قابل توجهی در شکل طیف XANES شود.

به طور معمول طیف XANES شامل سه بخش اصلی است: ناحیه پیش لبه (Pre-edge)، لبه جذب (Absorption Edge) و ناحیه پس لبه (Near-edge Region) هر یک از این بخش ها اطلاعات متفاوتی درباره ساختار الکترونی و هندسی نمونه در اختیار قرار می دهند.

ناحیه پیش لبه که در انرژی های اندکی پایین تر از لبه جذب ظاهر می شود، ناشی از گذار الکترون از ترازهای داخلی به ترازهای خالی با انرژی بالاتر است. در فلزات واسطه، شدت و موقعیت این قله ها به شدت تحت تأثیر تقارن هندسی محیط اطراف اتم فلزی قرار دارد. به عنوان مثال، در ساختارهای چهاروجهی معمولاً شدت قله پیش لبه بیشتر از ساختارهای هشت وجهی است، زیرا احتمال وقوع گذارهای الکترونی مجاز افزایش می یابد. از این رو بررسی ناحیه پیش لبه می تواند اطلاعات ارزشمندی درباره نوع محیط هماهنگی و میزان اعوجاج ساختاری فراهم کند.

لبه جذب مهم ترین ویژگی طیف XANES محسوب می شود. موقعیت انرژی لبه جذب مستقیماً با حالت اکسایش عنصر جذب کننده مرتبط است. با افزایش عدد اکسایش، بار مؤثر هسته بر الکترون های داخلی افزایش یافته و در نتیجه انرژی بیشتری برای خروج الکترون از اتم مورد نیاز خواهد بود. بنابراین لبه جذب به سمت انرژی های بالاتر جابه جا می شود. این پدیده یکی از متداول ترین روش های تعیین حالت اکسایش عناصر در مطالعات XAS به شمار می رود. به عنوان مثال، در ترکیبات مختلف آهن، موقعیت لبه جذب Fe(III) در انرژی بالاتری نسبت به Fe(II) مشاهده می شود. در نتیجه، با مقایسه طیف نمونه مجهول با طیف ترکیبات مرجع می توان عدد اکسایش متوسط عنصر مورد مطالعه را با دقت مناسبی تعیین کرد.

همان گونه که در شکل ۲-الف نشان داده شده است، افزایش عدد اکسایش آهن موجب انتقال لبه جذب به سمت انرژی های بالاتر می شود. این ویژگی امکان تعیین کمی حالت اکسایش متوسط آهن را از طریق مقایسه با استانداردهای مرجع فراهم می کند. در بسیاری از مطالعات مربوط به کاتالیست های مبتنی بر آهن، نیکل، کبالت و منگنز، تحلیل موقعیت لبه جذب یکی از مهم ترین روش های بررسی تغییرات الکترونی ایجاد شده در طول فرآیند کاتالیستی محسوب می شود.

علاوه بر تعیین حالت اکسایش، XANES اطلاعات ارزشمندی درباره ساختار نوار الکترونی و توزیع حالت‌های خالی نیز ارائه می‌دهد. از آنجا که فرآیند جذب پرتو ایکس شامل انتقال الکترون از ترازهای داخلی به حالت‌های خالی بالاتر از سطح فرمی است، شکل طیف XANES به طور مستقیم به چگالی حالت‌های الکترونی خالی وابسته است. به همین دلیل این تکنیک به طور گسترده برای مطالعه ساختار نوار در فلزات انتقالی، نیمه‌رساناها و مواد اکسیدی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

یکی دیگر از ویژگی‌های مهم XANES حساسیت بالای آن نسبت به تقارن محیط هماهنگی است. تغییر در تعداد اتم‌های همسایه، نوع لیگاندها، طول پیوندها و میزان اعوجاج هندسی می‌تواند منجر به تغییرات قابل توجهی در شدت و شکل ویژگی‌های نزدیک لبه شود. در نتیجه، حتی زمانی که عدد اکسایش ثابت باقی بماند، تغییرات ساختاری موضعی ممکن است از طریق بررسی شکل طیف XANES قابل تشخیص باشد. این موضوع در مطالعات مربوط به کاتالیست‌های اکسایش آب اهمیت ویژه‌ای دارد؛ زیرا بسیاری از فرآیندهای فعال‌سازی کاتالیست با بازآرایی محیط هماهنگی فلز و تغییر ساختار موضعی آن همراه هستند.

در سال‌های اخیر، توسعه روش‌های اندازه‌گیری درجا (In situ) و برخط (Operando) موجب شده است که XANES به یکی از مهم‌ترین ابزارهای مطالعه مکانیسم واکنش‌های الکتروکاتالیستی تبدیل شود. این تکنیک امکان پایش لحظه‌ای تغییرات حالت اکسایش و ساختار الکترونی مراکز فعال را در حین انجام واکنش فراهم می‌کند. از طریق چنین مطالعاتی مشخص شده است که در بسیاری از کاتالیست‌های مبتنی بر فلزات واسطه، افزایش فعالیت کاتالیستی الزاماً با تغییر قابل توجه در عدد اکسایش همراه نیست و گاهی تغییرات ظریف در محیط هماهنگی یا ساختار الکترونی نقش مهم‌تری در عملکرد ماده ایفا می‌کنند.

در پژوهش حاضر، طیف‌های XANES لبه K آهن برای تعیین حالت اکسایش متوسط آهن و بررسی تغییرات ساختار الکترونی قبل و بعد از فعالیت الکتروکاتالیستی مورد استفاده قرار گرفتند. مقایسه طیف نمونه‌ها با ترکیبات مرجع نشان داد که عدد اکسایش متوسط آهن در حدود ۲٫۹ قرار دارد و پس از انجام واکنش اکسایش آب تغییر محسوسی مشاهده نمی‌شود. این نتیجه بیانگر آن است که افزایش فعالیت کاتالیستی مشاهده‌شده در نمونه‌ها عمدتاً ناشی از تغییرات موضعی در ساختار هماهنگی و بازآرایی پیوندهای فلز-اکسیژن بوده و نه تغییر اساسی در حالت اکسایش آهن.

ناحیه ساختار ریز جذب گسترده (EXAFS) بخشی از طیف جذب اشعه ایکس است که از حدود ۵۰ الکترون‌ولت بالاتر از لبه جذب آغاز شده و معمولاً تا حدود ۸۰۰ تا ۱۰۰۰ الکترون‌ولت بالاتر از لبه جذب ادامه می‌یابد. برخلاف ناحیه XANES که عمدتاً اطلاعات مربوط به ساختار الکترونی و حالت اکسایش عنصر را در اختیار قرار می‌دهد، EXAFS ابزاری قدرتمند برای استخراج اطلاعات کمی درباره ساختار هندسی و محیط محلی اتم جذب‌کننده محسوب می‌شود. این تکنیک امکان بررسی مستقیم آرایش اتمی پیرامون یک عنصر مشخص را فراهم کرده و از این رو به یکی از مهم‌ترین روش‌های مطالعه ساختار مواد در مقیاس اتمی تبدیل شده است.

اساس فیزیکی EXAFS بر رفتار موجی فوتوالکترن خروجی استوار است. هنگامی که انرژی پرتو ایکس از لبه جذب فراتر می‌رود، فوتوالکترن تولیدشده دارای انرژی جنبشی بیشتری خواهد بود و می‌تواند در محیط اطراف اتم جذب‌کننده منتشر شود. این فوتوالکترن در مسیر حرکت خود با اتم‌های مجاور برخورد کرده و بخشی از موج الکترونی آن از این اتم‌ها بازپراکنده می‌شود. تداخل بین موج اولیه خروجی و امواج بازپراکنده‌شده باعث ایجاد نوسانات منظمی در ضریب جذب می‌شود که به صورت ساختار ریز EXAFS در طیف مشاهده می‌گردد. از آنجا که الگوی این نوسانات مستقیماً به فاصله و نوع اتم‌های همسایه وابسته است، تحلیل آن‌ها اطلاعات دقیقی درباره ساختار موضعی ماده فراهم می‌کند.

شدت، فرکانس و فاز نوسانات EXAFS تحت تأثیر چندین پارامتر ساختاری قرار دارند. مهم‌ترین این پارامترها شامل فاصله بین اتم جذب‌کننده و اتم‌های همسایه، تعداد اتم‌های موجود در هر پوسته هم‌هنگی، نوع اتم‌های پراکنده‌کننده و میزان بی‌نظمی ساختاری محیط اطراف اتم مرکزی هستند. به همین دلیل، تحلیل دقیق ناحیه EXAFS می‌تواند تصویری نسبتاً کامل از محیط اتمی عنصر مورد مطالعه ارائه دهد.

یکی از مهم‌ترین مزایای EXAFS توانایی تعیین فاصله‌های بین‌اتمی با دقت بسیار بالا است. این روش قادر است تغییرات بسیار کوچک در طول پیوندها را آشکار سازد و از این نظر یکی از دقیق‌ترین ابزارهای تعیین ساختار موضعی محسوب می‌شود. در بسیاری از سامانه‌های کاتالیستی، تغییرات جزئی در فاصله پیوندهای فلز-اکسیژن یا فلز-فلز می‌تواند تأثیر چشمگیری بر فعالیت کاتالیستی داشته باشد. از این رو EXAFS نقش مهمی در مطالعه ارتباط میان ساختار و عملکرد کاتالیست‌ها ایفا می‌کند.

علاوه بر فاصله‌های بین‌اتمی، EXAFS امکان تعیین عدد هم‌هنگی (Coordination Number) را نیز فراهم می‌کند. عدد هم‌هنگی بیانگر تعداد اتم‌های همسایه موجود در اطراف اتم مرکزی است و یکی از پارامترهای کلیدی در توصیف

ساختار مواد محسوب می‌شود. تغییر در عدد هماهنگی می‌تواند نشان‌دهنده تغییر فاز، تشکیل نقص‌های ساختاری، بازآرایی اتمی یا ایجاد مراکز فعال جدید در سطح کاتالیست باشد. به همین دلیل، تعیین دقیق این پارامتر در مطالعات ساختار کاتالیست‌ها اهمیت ویژه‌ای دارد.

پارامتر مهم دیگری که از تحلیل EXAFS استخراج می‌شود، عامل دبی-والر ( $\sigma^2$  (Å<sup>2</sup>)) (Debye-Waller Factor) است که معمولاً با  $\sigma^2$  (Å<sup>2</sup>) نمایش داده می‌شود. این پارامتر میزان بی‌نظمی ساختاری و ارتعاشات حرارتی موجود در محیط اطراف اتم جذب‌کننده را توصیف می‌کند. افزایش مقدار  $\sigma^2$  معمولاً بیانگر افزایش بی‌نظمی ساختاری، وجود نقص‌های بلوری یا توزیع گسترده‌تر فاصله‌های بین‌اتمی است. از این‌رو این پارامتر اطلاعات ارزشمندی درباره میزان نظم یا بی‌نظمی ساختار ارائه می‌دهد.

یکی از ویژگی‌های بسیار مهم EXAFS آن است که برخلاف روش‌های مبتنی بر پراش، برای استخراج اطلاعات ساختاری به وجود نظم بلوری بلندبرد وابسته نیست. در روش پراش پرتو ایکس، تشکیل الگوهای پراش مشخص مستلزم وجود آرایش منظم اتم‌ها در فواصل طولانی است؛ در حالی که EXAFS تنها به محیط محلی چند آنگسترومی اطراف اتم جذب‌کننده حساس است. به همین دلیل این روش برای مطالعه نانوذرات، خوشه‌های فلزی، مواد آمورف، لایه‌های نازک و کاتالیست‌های کم‌بلور بسیار مناسب است. این مزیت در مطالعات الکتروکاتالیستی اهمیت ویژه‌ای دارد، زیرا بسیاری از فازهای فعال در واکنش‌های الکتروشیمیایی دارای ساختارهای نیمه‌آمورف یا کاملاً آمورف هستند.

فرآیند تحلیل داده‌های EXAFS شامل چندین مرحله است. ابتدا طیف خام نرمال‌سازی شده و سهم زمینه جذب حذف می‌شود. سپس تابع EXAFS یا  $\chi(k)$  استخراج می‌گردد که بیانگر نوسانات جذب برحسب عدد موج فوتوالکترون است. از آنجا که دامنه نوسانات در مقادیر بالای  $k$  کاهش می‌یابد، معمولاً داده‌ها با توان‌های مختلف  $k$  نظیر  $k^2$  یا  $k^3$  وزن‌دهی می‌شوند تا سهم نواحی با انرژی بالاتر نیز در تحلیل حفظ شود. پس از آن، با استفاده از تبدیل فوریه، داده‌ها از فضای  $k$  به فضای  $R$  منتقل می‌شوند و اطلاعات مربوط به پوسته‌های هماهنگی مختلف به صورت قله‌هایی در طیف تبدیل فوریه ظاهر می‌شود.

لازم به ذکر است که موقعیت قله‌های حاصل از تبدیل فوریه دقیقاً معادل فاصله واقعی بین‌اتمی نیست و به دلیل وجود انتقال فاز ناشی از فرآیند پراکندگی، معمولاً در فواصل کوتاه‌تری مشاهده می‌شوند. بنابراین برای استخراج پارامترهای ساختاری واقعی، لازم است داده‌ها با مدل‌های نظری مناسب برازش شوند. امروزه نرم‌افزار FEFF یکی از پرکاربردترین

ابزارهای محاسبه مسیرهای پراکندگی و تولید مدل‌های نظری EXAFS محسوب می‌شود. این نرم‌افزار بر اساس ساختار اولیه ماده، مسیرهای مختلف پراکندگی فوتوالکترتون را محاسبه کرده و امکان استخراج پارامترهایی نظیر فاصله پیوندی، عدد هماهنگی و عامل دبای-والر را از طریق برازش داده‌های تجربی فراهم می‌کند.

در سال‌های اخیر، EXAFS نقش بسیار مهمی در مطالعه کاتالیست‌های واکنش اکسایش آب ایفا کرده است. بسیاری از مطالعات نشان داده‌اند که افزایش فعالیت الکتروکاتالیستی اغلب با تغییرات موضعی در ساختار پیوندهای فلز-اکسیژن، بازآرایی پوسته‌های هماهنگی و ایجاد نقص‌های ساختاری همراه است. از آنجا که این تغییرات معمولاً در مقیاس محلی رخ می‌دهند، روش‌هایی مانند XRD قادر به آشکارسازی کامل آن‌ها نیستند؛ در حالی که EXAFS می‌تواند چنین تغییراتی را با حساسیت بالا شناسایی کند.

در پژوهش حاضر، تحلیل EXAFS لبه K آهن برای بررسی ساختار موضعی گونه‌های آهن قبل و بعد از فعالیت الکتروکاتالیستی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که اگرچه عدد اکسایش آهن بر اساس داده‌های XANES تقریباً ثابت باقی می‌ماند، اما تغییرات قابل توجهی در محیط هماهنگی اطراف آهن مشاهده می‌شود. تغییر در فاصله پیوندهای Fe-O، تغییر در تعداد اتم‌های همسایه و افزایش بی‌نظمی ساختاری پس از فعالیت کاتالیستی نشان‌دهنده وقوع بازآرایی موضعی در ساختار اکسید آهن است. این نتایج بیان می‌کنند که بهبود عملکرد کاتالیستی نمونه‌ها عمدتاً ناشی از تغییرات ساختاری در مقیاس اتمی و بازسازی محیط هماهنگی اطراف مراکز آهن بوده است؛ پدیده‌ای که تنها با استفاده از تکنیک‌های حساس به ساختار محلی نظیر EXAFS قابل شناسایی است.

### ۳. مراحل تحلیل داده EXAFS

#### ۳-۱. تبدیل فضای انرژی ( $\mu(E)$ ) به فضای عدد موج ( $\chi(k)$ )

داده‌های خام حاصل از آزمایش EXAFS در ابتدا به صورت ضریب جذب اشعه ایکس بر حسب انرژی تابش فرودی، یعنی  $\mu(E)$ ، ثبت می‌شوند. با وجود آن که این داده‌ها حاوی تمامی اطلاعات ساختاری مورد نیاز هستند، نوسانات مربوط به ساختار محلی در میان روند کلی جذب پنهان شده‌اند و به صورت مستقیم قابل تحلیل نیستند. بنابراین نخستین مرحله در

پردازش داده‌های EXAFS، جداسازی نوسانات ساختاری از زمینه جذب و تبدیل داده‌ها از فضای انرژی به فضای عدد موج فوتوالکترون است.

پس از جذب فوتون و خروج الکترون از ترازهای داخلی اتم، فوتوالکترون دارای انرژی جنبشی مشخصی خواهد بود که مقدار آن به اختلاف بین انرژی فوتون فرودی و انرژی لبه جذب بستگی دارد. از آنجا که رفتار فوتوالکترون در تحلیل EXAFS ماهیتی موجی دارد، توصیف داده‌ها بر حسب عدد موج  $k$  به جای انرژی  $E$  مناسب‌تر است. عدد موج فوتوالکترون از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$k = \sqrt{\frac{2m_e (E - E_0)}{\hbar^2}} \quad (1)$$

که در آن  $m_e$  جرم الکترون،  $\hbar$  ثابت پلانک کاهش‌یافته،  $E$  انرژی فوتون تابشی و  $E_0$  انرژی لبه جذب است. در این رابطه،  $k$  معمولاً بر حسب  $\text{\AA}^{-1}$  بیان می‌شود.

پیش از محاسبه تابع EXAFS، لازم است سهم جذب زمینه حذف شود. برای این منظور ابتدا خط پایه پیش‌لبه (Pre-edge Background) از داده‌ها کسر شده و سپس طیف نسبت به ارتفاع لبه جذب نرمال‌سازی می‌شود. در ادامه، تابع جذب اتم منفرد یا زمینه اتمی  $\mu_0(E)$  تعیین می‌گردد. این تابع بیانگر جذب ایده‌آل یک اتم منفرد در غیاب اثرات ساختاری است. با حذف این سهم، نوسانات ناشی از حضور اتم‌های همسایه آشکار می‌شود.

تابع EXAFS از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\chi(k) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (2)$$

در این رابطه  $\mu(E)$  ضریب جذب اندازه‌گیری‌شده،  $\mu_0(E)$  تابع جذب زمینه و  $\chi(k)$  تابع نوسانات EXAFS است.

تابع  $\chi(k)$  در واقع اثر مستقیم پراکندگی فوتوالکترون توسط اتم‌های همسایه را نشان می‌دهد و اطلاعات مربوط به محیط محلی عنصر جذب‌کننده را در خود دارد. دامنه و فرکانس این نوسانات به فاصله بین‌اتمی، نوع اتم‌های همسایه، تعداد آن‌ها و میزان بی‌نظمی ساختاری وابسته است.

### ۳-۲. وزن دهی ( $k$ weighting)

پس از استخراج  $\chi(k)$ ، معمولاً داده‌ها با یک توان مناسب از  $k$  وزن دهی می‌شوند. دلیل این کار آن است که دامنه نوسانات EXAFS با افزایش انرژی فوتوالکترن به تدریج کاهش می‌یابد. در نتیجه اگر وزن دهی انجام نشود، سهم نواحی با عدد موج بالا در تحلیل کاهش خواهد یافت. متداول‌ترین روش‌ها استفاده از توابع  $k\chi(k)$ ،  $k^2\chi(k)$  و  $k^3\chi(k)$  است. در مطالعات مربوط به فلزات واسطه، به‌ویژه آهن، معمولاً از وزن دهی  $k^2$  یا  $k^3$  استفاده می‌شود تا اطلاعات موجود در ناحیه‌های با انرژی بالاتر نیز به‌خوبی در فرآیند برازش لحاظ شوند. هرچه توان انتخاب‌شده بزرگ‌تر باشد، سهم داده‌های مربوط به ناحیه‌های با عدد موج بالا افزایش یافته و اطلاعات مربوط به پوسته‌های هماهنگی دورتر با وضوح بیشتری نمایان می‌شوند. از سوی دیگر، انتخاب توان بسیار بزرگ می‌تواند موجب تقویت نویز در انتهای طیف شود؛ بنابراین انتخاب مقدار مناسب وزن دهی همواره نوعی مصالحه میان افزایش اطلاعات ساختاری و جلوگیری از تقویت نویز محسوب می‌شود. در مطالعات مربوط به فلزات واسطه نظیر آهن، کبالت، نیکل و منگنز معمولاً از وزن دهی  $k^2$  یا  $k^3$  استفاده می‌شود، زیرا این روش‌ها تعادل مناسبی میان کیفیت سیگنال و دقت پارامترهای استخراج‌شده ایجاد می‌کنند.

وزن دهی مناسب نقش بسیار مهمی در افزایش دقت تحلیل EXAFS دارد. این فرآیند موجب بهبود نسبت سیگنال به نویز، افزایش وضوح نوسانات ساختاری و فراهم شدن شرایط مناسب برای انجام تبدیل فوریه می‌شود. علاوه بر این، دقت تعیین پارامترهایی نظیر فاصله‌های بین‌اتمی، عدد هماهنگی، عامل دبابی-والر و حتی تشخیص مسیرهای پراکندگی چندگانه نیز تا حد زیادی به انتخاب صحیح وزن دهی وابسته است.

در پژوهش حاضر، پس از استخراج تابع  $\chi(k)$ ، داده‌ها با وزن دهی مناسب در محدوده مشخصی از عدد موج مورد پردازش قرار گرفتند. این مرحله سبب شد تا اطلاعات مربوط به پیوندهای Fe-O و Fe-Fe با وضوح بیشتری نمایان شده و امکان برازش دقیق‌تر داده‌های تجربی با مدل‌های نظری فراهم شود.

### ۳-۳. تبدیل فوریه (FT) و ورود به فضای حقیقی ( $R$ -space)

پس از استخراج و وزن دهی تابع EXAFS، مرحله بعدی تحلیل داده‌ها انجام تبدیل فوریه (Fourier Transform) است. هدف از این مرحله، تبدیل نوسانات موجود در فضای عدد موج ( $k$ ) به فضای فاصله ( $R$ ) است تا اطلاعات ساختاری موجود

در طیف به صورت قابل تفسیر نمایش داده شوند. در واقع، تبدیل فوریه امکان مشاهده توزیع شعاعی اتم‌های همسایه پیرامون اتم جذب کننده را فراهم می کند و یکی از مهم ترین مراحل تحلیل EXAFS به شمار می رود.

در فضای  $k$ ، اطلاعات ساختاری به صورت مجموعه ای از نوسانات پیچیده ظاهر می شوند که تفسیر مستقیم آن ها بسیار دشوار است. با اعمال تبدیل فوریه، این نوسانات به تابع شعاعی  $\chi(R)$  تبدیل شده و به شکل مجموعه ای از قله ها (Peaks) نمایش داده می شوند. هر قله متناظر با یکی از پوسته های هماهنگی اطراف اتم جذب کننده بوده و اطلاعاتی درباره فاصله و نوع اتم های همسایه ارائه می دهد.

در بسیاری از اکسیدهای فلزی، نخستین قله در طیف تبدیل فوریه مربوط به پیوندهای فلز-اکسیژن (Metal-Oxygen) است که معمولاً نزدیک ترین همسایگان اتم مرکزی را تشکیل می دهند. قله دوم اغلب به برهم کنش های فلز-فلز (Metal-Metal) مربوط می شود که بیانگر آرایش شبکه فلزی یا ساختار اکسیدی ماده است. قله های بعدی نیز ناشی از پوسته های هماهنگی دورتر و یا مسیرهای پراکندگی چندگانه (Multiple Scattering) هستند که اطلاعات تکمیلی درباره ساختار ماده فراهم می کنند.

لازم به ذکر است که محل قله های مشاهده شده در فضای  $R$  دقیقاً معادل فاصله واقعی بین اتم ها نیست. به دلیل وجود انتقال فاز (Phase Shift) در فرآیند پراکندگی فوتوالکترن، قله ها معمولاً حدود ۰.۲ تا ۰.۵ آنگستروم کمتر از فاصله واقعی ظاهر می شوند. از این رو برای تعیین دقیق فاصله های بین اتمی، لازم است طیف تجربی با مدل های نظری محاسبه شده توسط نرم افزارهایی نظیر FEFF برازش شود. تنها پس از انجام این برازش است که می توان مقادیر واقعی فاصله پیوندی، عدد هماهنگی و میزان بی نظمی ساختاری را با دقت بالا استخراج کرد.

یکی دیگر از مزایای تبدیل فوریه، امکان جداسازی پوسته های هماهنگی مختلف است. از آنجا که هر پوسته در فاصله متفاوتی از اتم مرکزی قرار دارد، سهم هر یک از آن ها در فضای  $R$  به صورت قله ای مجزا ظاهر می شود. این ویژگی امکان تحلیل مستقل پیوندهای Fe-O، Fe-Fe و سایر برهم کنش های ساختاری را فراهم کرده و دقت فرآیند برازش را به میزان قابل توجهی افزایش می دهد.

در پژوهش حاضر، پس از اعمال وزن دهی مناسب بر تابع EXAFS، تبدیل فوریه در بازه مشخصی از عدد موج انجام شد و طیف شعاعی  $\chi(R)$  به دست آمد. بررسی این طیف نشان داد که نخستین قله مربوط به پوسته هماهنگی Fe-O و

قله‌های بعدی متناظر با برهم‌کنش‌های Fe-Fe هستند. سپس این داده‌ها با استفاده از مسیرهای پراکندگی محاسبه‌شده توسط نرم‌افزار FEFF برازش شدند و پارامترهای ساختاری شامل فاصله پیوندی، عدد هماهنگی و عامل دبی-والر استخراج گردیدند. این پارامترها مبنای اصلی تحلیل تغییرات ساختار محلی کاتالیست قبل و بعد از فرآیند اکسایش آب قرار گرفتند.

### ۳-۴. مدل‌سازی طیف‌های EXAFS با نرم‌افزار FEFF

پس از استخراج تابع EXAFS و تبدیل آن به فضای حقیقی، تعیین دقیق پارامترهای ساختاری تنها از طریق مشاهده طیف امکان‌پذیر نیست و لازم است داده‌های تجربی با مدل‌های نظری برازش شوند. به همین منظور از نرم‌افزار FEFF استفاده می‌شود که یکی از معتبرترین و پرکاربردترین نرم‌افزارهای محاسباتی در تحلیل داده‌های EXAFS و XANES به شمار می‌رود. این نرم‌افزار بر پایه نظریه پراکندگی چندگانه (Multiple Scattering Theory) و تقریب پتانسیل مافین‌تین (Muffin-Tin Approximation) توسعه یافته و قادر است طیف‌های نظری جذب اشعه ایکس را برای ساختارهای مختلف محاسبه کند.

اساس عملکرد FEFF بر شبیه‌سازی حرکت فوتوالکترن پس از جذب پرتو ایکس استوار است. پس از خروج فوتوالکترن از اتم جذب‌کننده، موج الکترونی در محیط اطراف منتشر شده و توسط اتم‌های همسایه پراکنده می‌شود. این امواج پراکنده‌شده مجدداً با موج اولیه تداخل کرده و نوسانات EXAFS را ایجاد می‌کنند. FEFF با محاسبه تمامی مسیرهای ممکن پراکندگی، سهم هر مسیر را در تشکیل طیف جذب تعیین می‌کند و بدین ترتیب امکان تولید طیف نظری متناظر با ساختار مورد نظر را فراهم می‌آورد.

برای انجام این محاسبات، ابتدا یک مدل اولیه از ساختار ماده شامل نوع عناصر، مختصات اتمی و ساختار بلوری یا مدل ساختاری پیشنهادی به نرم‌افزار معرفی می‌شود. سپس FEFF با در نظر گرفتن اثرات پراکندگی تک‌گانه (Single Scattering) و در صورت لزوم پراکندگی چندگانه (Multiple Scattering)، دامنه، فاز، طول مسیر و سایر پارامترهای مربوط به هر مسیر پراکندگی را محاسبه می‌کند. این اطلاعات، پایه اصلی برازش طیف‌های تجربی EXAFS را تشکیل می‌دهند.

پس از تولید مسیرهای پراکندگی، داده‌های محاسبه‌شده در نرم‌افزار SimXLite مورد استفاده قرار می‌گیرند .  
SimXLite با بهره‌گیری از خروجی FEFF، طیف نظری را بر داده‌های تجربی برازش داده و پارامترهای ساختاری را از طریق کمینه‌سازی اختلاف بین طیف محاسبه‌شده و طیف اندازه‌گیری‌شده استخراج می‌کند. کیفیت برازش معمولاً با شاخص‌هایی نظیر R-factor و  $\chi^2$  Reduced ارزیابی می‌شود؛ به‌گونه‌ای که هرچه این مقادیر کوچک‌تر باشند، تطابق بین مدل نظری و داده‌های تجربی بهتر خواهد بود.

مهم‌ترین پارامترهای قابل استخراج از برازش FEFF عبارت‌اند از:

الف- فاصله پیوندی ( $R$ ): فاصله متوسط بین اتم جذب‌کننده و اتم‌های همسایه که یکی از مهم‌ترین شاخص‌های ساختار محلی محسوب می‌شود .

ب- عدد هماهنگی ( $N$ ): تعداد متوسط اتم‌های موجود در هر پوسته هماهنگی اطراف اتم مرکزی که بیانگر آرایش فضایی و میزان تراکم محیط اتمی است .

ج - عامل دبای-والر ( $\sigma^2 (Å^2)$ ): پارامتری که میزان بی‌نظمی ساختاری و ارتعاشات حرارتی را توصیف می‌کند و افزایش آن معمولاً نشان‌دهنده افزایش نقص‌های ساختاری یا کاهش نظم موضعی است .

د - اختلاف انرژی لبه جذب ( $\Delta E_0$ ): پارامتری که اختلاف بین انرژی لبه جذب در مدل نظری و داده‌های تجربی را بیان می‌کند و برای اصلاح موقعیت انرژی در فرآیند برازش مورد استفاده قرار می‌گیرد .

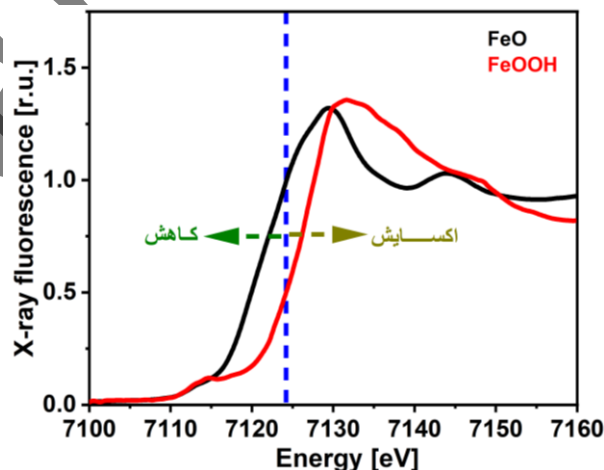
یکی از مهم‌ترین مزایای FEFF آن است که برخلاف بسیاری از روش‌های کلاسیک تحلیل ساختار، برای استخراج اطلاعات ساختاری نیازی به وجود نظم بلوری بلندبرد ندارد. از این رو این نرم‌افزار به طور گسترده در مطالعه نانوذرات، مواد آمورف، لایه‌های نازک، خوشه‌های فلزی و الکتروکاتالیست‌هایی که در حین واکنش دچار بازآرایی ساختاری می‌شوند، مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ویژگی، FEFF را به ابزاری بسیار مناسب برای بررسی ساختار محلی کاتالیست‌های واکنش اکسایش آب تبدیل کرده است.

در پژوهش حاضر، مسیرهای پراکندگی نظری با استفاده از نرم‌افزار FEFF بر اساس مدل ساختاری اکسید آهن محاسبه شدند. سپس طیف‌های تجربی EXAFS نمونه‌های قبل و بعد از فعالیت الکتروکاتالیستی در نرم‌افزار SimXLite برازش گردیدند. از نتایج این برازش، پارامترهایی نظیر فاصله پیوندهای Fe-O، عدد هماهنگی، عامل دبای-والر و تغییرات ساختار

محلی استخراج شد. مقایسه این پارامترها نشان داد که افزایش فعالیت کاتالیستی نمونه‌ها عمدتاً ناشی از بازآرایی محیط هماهنگی اکسیژنی و تغییرات موضعی ساختار اطراف اتم‌های آهن است، در حالی که تغییر محسوسی در حالت اکسایش آهن مشاهده نشد. این نتایج با تحلیل‌های XANES نیز همخوانی داشته و نقش تعیین‌کننده بازسازی ساختار محلی را در بهبود عملکرد الکتروکاتالیستی تأیید می‌کند.

#### ۴. جابجایی لبه جذب XANES در اثر فرآیندهای اکسایش و احیا

همان‌گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، موقعیت لبه جذب با تغییر حالت اکسایش آهن دچار جابجایی می‌شود. با اکسید شدن نمونه و افزایش عدد اکسایش آهن، لبه جذب به سمت انرژی‌های بالاتر منتقل شده و در نتیجه منحنی به سمت راست شیفت پیدا می‌کند. در مقابل، در حالت احیا و کاهش عدد اکسایش، جابجایی لبه جذب به سمت انرژی‌های پایین‌تر رخ داده و منحنی به سمت چپ منتقل می‌شود. این رفتار، بیانگر حساسیت طیف‌های XANES به تغییرات حالت اکسایش و ساختار الکترونی اتم‌های آهن است.



شکل ۲. طیف‌های ساختار نزدیک لبه جذب اشعه ایکس (XANES) در مد فلورسانس اشعه ایکس به‌عنوان تابعی از انرژی فوتون (Energy [eV]) برای فیلم‌های نازک FeO و FeOOH. تغییرات شدت فلورسانس اشعه ایکس (X-ray fluorescence) و جابجایی لبه جذب، تفاوت در حالت اکسایش و محیط شیمیایی اتم‌های آهن را نشان می‌دهد.

## ۵. تحلیل نتایج XANE و EXAFS

به منظور بررسی حالت اکسایش و ساختار الکترونی اتم‌های آهن، طیف‌های XANES در لبه جذب آهن برای هر دو نمونه ثبت و تحلیل شدند. شکل مربوطه طیف‌های XANES نمونه پس از انباشت و همچنین بعد از دو ساعت فعالیت کاتالیستی را نشان می‌دهد. موقعیت لبه جذب و ویژگی‌های ساختار نزدیک لبه در هر دو نمونه با نمونه‌های مرجع مورد مقایسه قرار گرفت. به منظور تعیین کمی عدد اکسایش آهن، طیف‌های XANES در لبه  $K$  آهن با استفاده از سه ترکیب مرجع تجاری شامل  $\text{FeO} (\text{Fe}^{2+})$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})$  و  $\text{FeOOH} (\text{Fe}^{3+})$  ثبت شدند. موقعیت لبه جذب با استفاده از روش انتگرالی (Integral Method) تعیین شد و سپس رابطه کالیبراسیون بین انرژی لبه و عدد اکسایش اسمی نمونه‌های مرجع به دست آمد. با استفاده از این منحنی، عدد اکسایش متوسط نمونه مجهول محاسبه شد. منحنی کالیبراسیون ارائه شده در شکل ۴ بر اساس نمونه‌های مرجع با عدد اکسایش مشخص تهیه شد و به طور مستقیم برای تعیین عدد اکسایش متوسط آهن در نمونه مورد مطالعه از طریق مقایسه انرژی لبه جذب XANES مورد استفاده قرار گرفت.

بر اساس کالیبراسیون موقعیت لبه جذب با استفاده از نمونه‌های استاندارد اندازه‌گیری شده پیشین، عدد اکسایش مؤثر اتم‌های آهن برای نمونه مورد بررسی برابر با ۲/۹ به دست آمد. مقدار به دست آمده حاصل درون‌یابی موقعیت لبه جذب نمونه بین ترکیبات مرجع بوده و نشان می‌دهد که آهن عمدتاً در حالت  $\text{Fe}^{3+}$  قرار دارد و تنها سهم اندکی از گونه‌های با عدد اکسایش پایین‌تر یا بالاتر ممکن است وجود داشته باشد. از آنجا که عدد اکسایش گزارش شده یک مقدار متوسط آماری برای تمامی اتم‌های آهن در نمونه است، مقدار ۲/۹ به معنی وجود یک گونه شیمیایی مجزا با عدد اکسایش دقیق ۲/۹ یا تشکیل گونه غالب  $\text{Fe}^{4+}$  نیست، بلکه بیانگر غالب بودن گونه‌های  $\text{Fe}^{3+}$  همراه با مقدار اندکی گونه‌های  $\text{Fe}^{2+}$  با تغییرات جزئی در محیط الکترونی اتم‌های آهن است. عدم مشاهده جابه‌جایی قابل توجه در موقعیت لبه جذب پس از دو ساعت فعالیت کاتالیستی نشان می‌دهد که، علی‌رغم بازآرایی‌های موضعی مشاهده شده در نتایج EXAFS، حالت اکسایش میانگین آهن در حین فرآیند کاتالیستی تقریباً پایدار باقی می‌ماند.

به منظور بررسی تغییرات ساختار اتمی موضعی نمونه‌ها، اندازه‌گیری‌های EXAFS در لبه جذب آهن برای دو نمونه، یکی بلافاصله پس از انباشت و دیگری بعد از دو ساعت فعالیت کاتالیستی انجام شد. طیف‌های EXAFS با وزن‌دهی  $k^3\chi(k)$  و همچنین طیف‌های تبدیل فوریه شده آن‌ها به ترتیب در شکل‌های مربوطه نشان داده شده‌اند.

همان طور که از طیف‌های  $k^3\chi(k)$  مشاهده می‌شود، هر دو نمونه دارای نوسانات مشخص EXAFS در بازه عدد موج مورد بررسی هستند، با این تفاوت که پس از دو ساعت فعالیت کاتالیستی، تغییراتی در دامنه نوسانات دیده می‌شود که می‌تواند نشان‌دهنده بازآرایی ساختار محلی اطراف اتم‌های آهن باشد. این تغییرات در فضای  $R$  نیز به صورت اختلاف در شدت قله‌های تبدیل فوریه شده قابل مشاهده است.

برآزش کمی داده‌های EXAFS با استفاده از مدل ساختاری مناسب انجام شد و پارامترهای به دست آمده در جدول ۱ خلاصه شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که در نمونه پس از انباشت، پوسته اول شامل دو فاصله Fe-O کوتاه و Fe-O بلند با اعداد همسایگی تقریباً ۲/۵ و ۳/۵ است که بیانگر یک محیط اکسیژنی نامتقارن اطراف اتم آهن می‌باشد. پس از دو ساعت فعالیت کاتالیستی، عدد همسایگی پیوند Fe-O کوتاه به طور قابل توجهی کاهش یافته، در حالی که عدد همسایگی Fe-O بلند افزایش پیدا کرده است. این تغییر می‌تواند به هیدروکسیله شدن سطح و یا بازآرایی پیوندهای Fe-O در شرایط عملیاتی نسبت داده شود. وجود دو فاصله متفاوت Fe-O در نتایج برآزش EXAFS بیانگر آن است که محیط هماهنگی اطراف اتم‌های آهن کاملاً متقارن نبوده و هشت وجهی‌های  $FeO_6$  دچار اعوجاج موضعی هستند. در ساختار اکسیدها و اکسی هیدروکسیدهای آهن، این اعوجاج می‌تواند ناشی از اختلاف طول پیوندهای محوری و استوایی، حضور نقص‌های ساختاری، توزیع ناهمگن لیگاندهای اکسیژنی و یا بی‌نظمی ذاتی ساختارهای نانوبلوری و آمورف باشد. از آنجا که نمونه مورد بررسی به روش لایه‌نشانی الکتروشیمیایی تهیه شده و فاقد نظم بلوری بلندبرد است، مشاهده دو فاصله مجزا برای پیوندهای Fe-O با ساختارهای گزارش شده برای اکسیدها و اکسی هیدروکسیدهای آهن سازگار است. وجود دو فاصله مجزا برای پیوندهای Fe-O الزاماً به معنی حضور دو فاز بلوری متفاوت نیست، بلکه می‌تواند بیانگر توزیع پیوسته‌ای از محیط‌های هماهنگی موضعی در ساختارهای آمورف یا کم‌بلور باشد که به صورت دو پوسته مؤثر در تحلیل EXAFS مدل سازی شده‌اند.

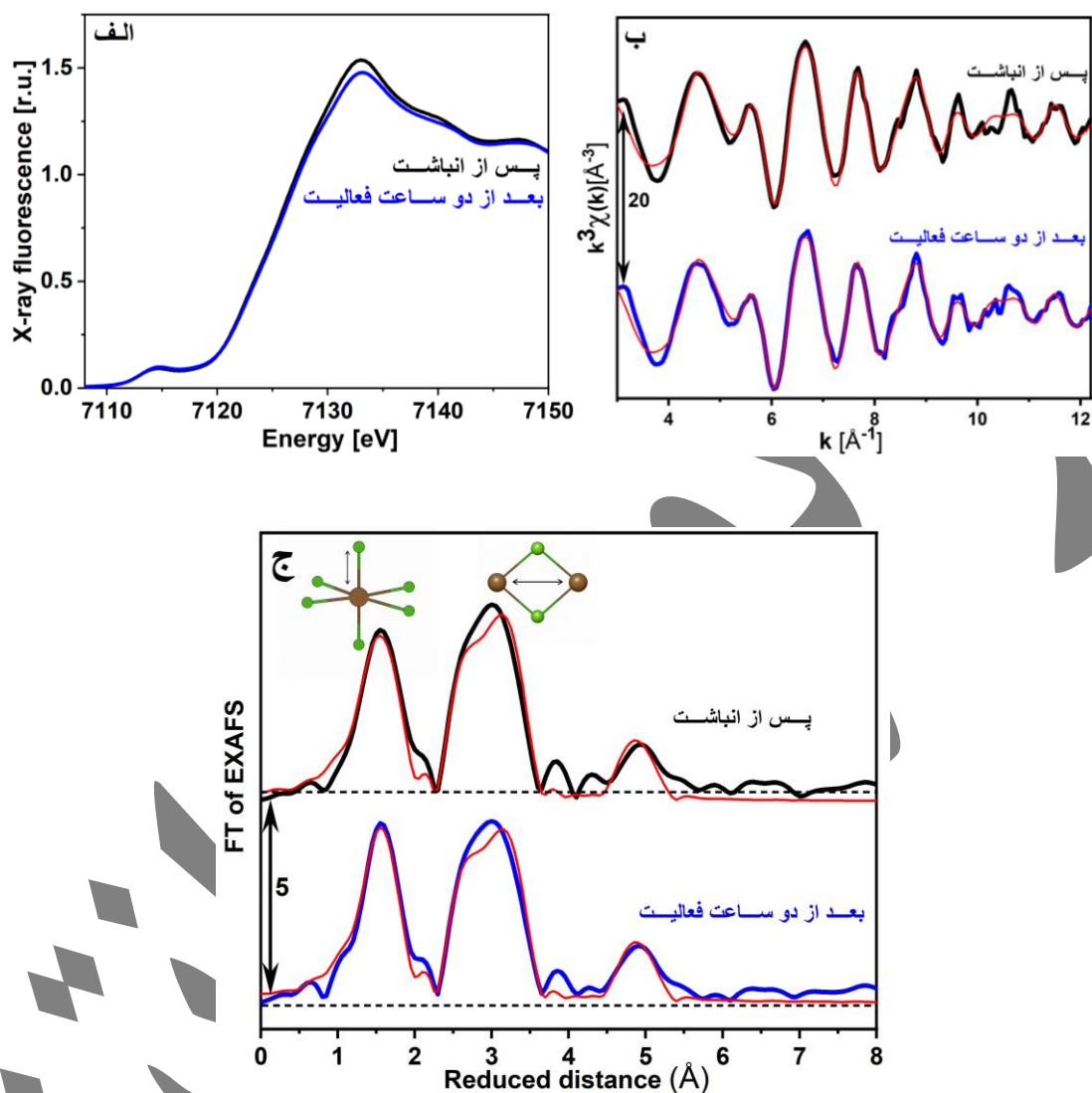
پس از دو ساعت فعالیت الکتروکاتالیستی، تغییرات مشاهده شده در فاصله‌ها و پارامترهای ساختاری Fe-O نشان می‌دهد که محیط هماهنگی اطراف آهن در طی فرآیند اکسایش آب دچار بازآرایی شده است. این بازآرایی را می‌توان به تشکیل گونه‌های فعال سطحی، تغییر در شبکه پیوندهای فلز-اکسیژن و افزایش انعطاف پذیری ساختار موضعی نسبت داد؛ پدیده‌ای که در مطالعات اخیر Operando XAS بر روی کاتالیست‌های آهن پایه نیز گزارش شده است. لازم به ذکر است که مقادیر داخل پرانتز در جدول ۱، عدم قطعیت پارامترهای حاصل از برآزش EXAFS را نشان می‌دهند. از این رو، تغییرات

مشاهده شده در اعداد همسایگی با در نظر گرفتن این عدم قطعیت ها و در کنار سایر پارامترهای ساختاری، از جمله فاصله های پیوندی و فاکتور دبای-والر، مورد تفسیر قرار گرفته اند و نتیجه گیری نهایی صرفاً بر مبنای تغییر عدد همسایگی انجام نشده است.

در پوسته های بالاتر، فاصله های Fe-Fe کوتاه و بلند در هر دو نمونه تقریباً ثابت باقی مانده اند، اما کاهش جزئی در عدد همسایگی آنها پس از فعالیت کاتالیستی مشاهده می شود. این امر حاکی از افزایش بی نظمی ساختاری در شبکه اکسید آهن در اثر فرآیند کاتالیستی است. نتایج برازش طیف های EXAFS نشان داد که پس از دو ساعت فعالیت الکتروکاتالیستی، مقدار فاکتور دبای-والر ( $\sigma^2$  (Å<sup>2</sup>)) برای هر دو پوسته Fe-O و Fe-Fe افزایش یافته است. مقدار  $\sigma$  برای پوسته Fe-O از ۰/۰۶۶ به ۰/۰۸۷ و برای پوسته Fe-Fe از ۰/۰۹۰ به ۰/۰۹۲ افزایش یافت. از آنجا که فاکتور دبای-والر بیانگر دامنه نوسانات حرارتی و همچنین میزان بی نظمی ساختاری موضعی است، افزایش این پارامتر نشان می دهد که در طی فرآیند اکسایش آب، محیط هماهنگی اطراف اتم های آهن دچار بازآرایی و افزایش بی نظمی موضعی شده است. این بازآرایی احتمالاً ناشی از تشکیل گونه های فعال اکسی هیدروکسیدی، تغییر در طول پیوندهای Fe-O و ایجاد نقص های ساختاری سطحی در حین فرآیند فعال سازی الکتروشیمیایی است. چنین تغییراتی در مطالعات اخیر بر روی کاتالیست های مبتنی بر آهن و نیکل نیز گزارش شده و به عنوان یکی از عوامل مؤثر در افزایش فعالیت واکنش تکامل اکسیژن شناخته می شود. افزایش جزئی  $\sigma$  احتمالاً بیانگر بازآرایی دینامیکی ساختار و تشکیل مراکز فعال جدید در طول فرآیند OER است، نه تخریب ساختار کاتالیست.

در تمامی مراحل برازش EXAFS، مقدار ضریب کاهش دامنه ( $S_0^2$ ) برابر با ۰/۶۵ و ثابت در نظر گرفته شد. این پارامتر که بیانگر اثرات برانگیزش بسیاری الکترونی و ویژگی های ذاتی فرآیند جذب پرتو ایکس است، برای یک لبه جذب مشخص معمولاً ثابت فرض می شود. همچنین، به دلیل هم بستگی بالای  $S_0^2$  با عدد همسایگی، ثابت نگه داشتن آن موجب افزایش پایداری فرآیند برازش و کاهش عدم قطعیت پارامترهای ساختاری استخراج شده می شود.

ترکیب نتایج XANES و EXAFS نشان می دهد که تغییرات ایجاد شده در اثر فعالیت کاتالیستی عمدتاً به بازآرایی پیوندهای Fe-O و تغییر محیط هماهنگی موضعی مربوط بوده و نه به تغییر اساسی در عدد اکسایش آهن. این موضوع نقش مهم ساختار موضعی اکسیژنی را در عملکرد کاتالیستی نمونه برجسته می کند.



شکل ۳. طیف‌های XANES (الف)، نوسانات EXAFS با وزن‌دهی  $k^3$  (ب) و تبدیل فوریه طیف‌های EXAFS (ج) مربوط به اکسیدهای آهن برای نمونه بلافاصله پس از انباشت (مشکی) و پس از ۲ ساعت فعالیت (آبی). خطوط ضخیم مشکی و آبی داده‌های تجربی را نشان می‌دهند، در حالی که خطوط نازک قرمز مربوط به نتایج شبیه‌سازی هستند. پارامترهای برازش شبیه‌سازی‌ها در جدول ۱ ارائه شده‌اند. موتیف‌های ساختاری شناسایی شده به صورت شماتیک نمایش داده شده‌اند. به منظور افزایش خوانایی شکل، اتم‌های آهن با رنگ قهوه‌ای و اتم‌های اکسیژن با رنگ سبز نمایش داده شده‌اند.

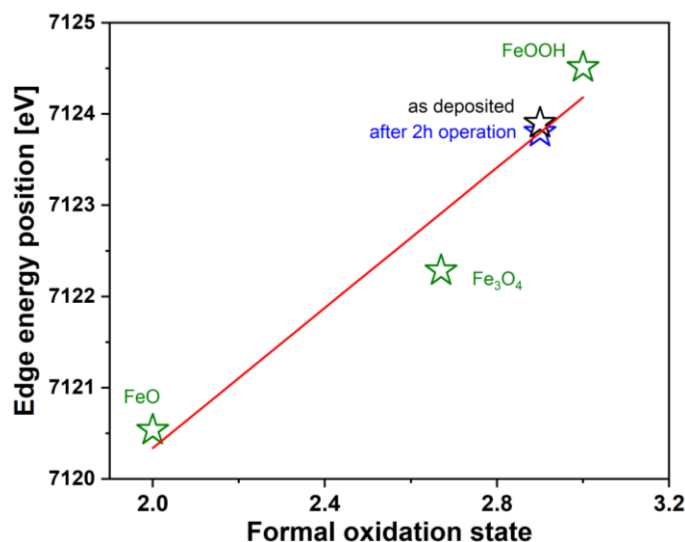
شرایط واکنش: آمپرومتری در پتانسیل ۲٫۰۵ ولت نسبت به الکترود هیدروژن برگشت‌پذیر (RHE) به مدت ۲ ساعت در محلول هیدروکسید پتاسیم با غلظت یک مولار.

جدول یک. پارامترهای به دست آمده از شبیه سازی طیف های EXAFS با وزن دهی  $k^3$ . طیف های شبیه سازی شده متناظر با طیف های EXAFS تبدیل فوریه شده نشان داده شده در شکل ۳ هستند.

( $N$ : عدد همسایگی،  $R$ : فاصله جاذب-پراکننده، RFF: عامل  $R$  فیلتر شده).

اعداد داخل پرانتز بیانگر خطاهای برازش بوده و متناظر با بازه اطمینان ۶۸ درصدی پارامترهای برازش می باشند. مقدار فاکتور دبای-والر ( $\sigma^2 (\text{\AA}^2)$ ) برای پوسته های اکسیژن و نیکل تمامی نمونه ها توسط نرم افزار شبیه سازی تعیین شده است. عامل کاهش دامنه ( $S_0^2$ ) مطابق نتایج شبیه سازی برابر ۰.۶۵ در نظر گرفته شده و در فرآیند برازش ثابت نگه داشته شده است.

| نوع پیوند              | پس از انباشت     |            |                       | بعد از دو ساعت فعالیت کاتالیستی |            |                       |
|------------------------|------------------|------------|-----------------------|---------------------------------|------------|-----------------------|
|                        | $R [\text{\AA}]$ | $N$        | $\sigma [\text{\AA}]$ | $R [\text{\AA}]$                | $N$        | $\sigma [\text{\AA}]$ |
| Fe-O <sub>short</sub>  | 1.86 (0.03)      | 2.5 (0.9)  | 0.066                 | 1.84 (0.03)                     | 0.9 (0.2)  | 0.087                 |
| Fe-O <sub>long</sub>   | 1.99 (0.03)      | 3.5        | 0.066                 | 1.95 (0.01)                     | 5.1        | 0.087                 |
| Fe-Fe <sub>short</sub> | 2.98 (0.01)      | 5.0 (0.9)  | 0.090                 | 2.98 (0.01)                     | 4.6 (0.8)  | 0.092                 |
| Fe-Fe <sub>long</sub>  | 3.45 (0.01)      | 11.0 (2.0) | 0.090                 | 3.45 (0.01)                     | 9.8 (1.9)  | 0.092                 |
| Fe-Fe-Fe (MS)          | 5.14 (0.02)      | 11.0 (3.4) | 0.090                 | 5.14 (0.02)                     | 10.6 (3.4) | 0.092                 |



شکل ۴. منحنی کالیبراسیون اندازه‌گیری‌های XANES در لبه K آهن با استفاده از نمونه‌های نمونه‌های مرجع شامل FeO (Fe<sup>2+</sup>), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Fe<sup>2.67+</sup>) و FeOOH (Fe<sup>3+</sup>) بودند و منحنی کالیبراسیون با استفاده از موقعیت لبه K این ترکیبات تهیه شد این منحنی کالیبراسیون مبنای محاسبه عدد اکسایش متوسط آهن در نمونه مورد مطالعه بوده است. برازش خطی موقعیت لبه K بر حسب عدد اکسایش اسمی منجر به رابطه

$$Z_{ox} = (E_{edge} - 7112.6) / 3.84$$

گردید. موقعیت لبه جذب با استفاده از روش انتگرالی تعیین شده است. بر اساس این کالیبراسیون، عدد اکسایش مؤثر آهن در نمونه مورد بررسی برابر با ۲٫۹ به‌دست آمده است.

### نتیجه‌گیری

در این مطالعه، رفتار الکتروشیمیایی و ساختار محلی کاتالیست اکسید آهن نشانده‌شده روی زیرلایه شفاف ITOP در واکنش اکسایش آب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج الکتروشیمیایی نشان داد که فعالیت کاتالیستی الکتروکاتالیست از دو ساعت عملکرد در محیط قلیایی به‌طور محسوسی افزایش می‌یابد که این امر بیانگر وقوع تغییرات ساختاری در طول فرآیند کاتالیستی است.

تحلیل‌های XANES نشان دادند که عدد اکسایش متوسط آهن در نمونه‌ها حدود ۲٫۹ می‌باشد. از آنجا که طیف XANES میانگین حالت الکترونی تمام اتم‌های آهن را اندازه‌گیری می‌کند، عدد اکسایش به‌دست‌آمده یک مقدار متوسط بوده و الزاماً متناظر با یک گونه شیمیایی منفرد نیست. بنابراین مقدار ۲٫۹ را می‌توان معادل غالب بودن گونه‌های Fe<sup>3+</sup>

همراه با مقدار اندکی  $\text{Fe}^{2+}$  یا تغییرات جزئی در چگالی الکترونی موضعی دانست و در حین فعالیت کاتالیستی تغییر قابل توجهی در حالت اکسایش آهن رخ نمی‌دهد. این موضوع بیانگر آن است که بهبود عملکرد کاتالیستی عمدتاً ناشی از تغییرات الکترونی کلی نیست. در مقابل، نتایج EXAFS حاکی از بازآرایی قابل ملاحظه در ساختار محلی اطراف اتم‌های آهن، به‌ویژه در پیوندهای Fe-O و تغییر در اعداد همسایگی، پس از فعالیت کاتالیستی است. این بازآرایی‌ها می‌تواند ناشی از هیدروکسیله شدن سطح، افزایش بی‌نظمی موضعی و تغییر در محیط هماهنگی اکسیژنی باشد.

در مجموع، نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که عملکرد کاتالیستی اکسید آهن در واکنش اکسایش آب بیش از آنکه به تغییر عدد اکسایش وابسته باشد، تحت تأثیر ساختار محلی و بازآرایی پیوندهای فلز-اکسیژن در شرایط عملیاتی قرار دارد. همچنین استفاده از زیرلایه شفاف ITOP و تکنیک XAS امکان بررسی دقیق ساختارهای آمورف و کم‌غلظت را فراهم کرده و رویکردی مؤثر برای مطالعه کاتالیست‌های شفاف و انعطاف‌پذیر ارائه می‌دهد. این یافته‌ها می‌توانند در طراحی و بهینه‌سازی الکترودهای کم‌هزینه و کارآمد برای سامانه‌های تولید هیدروژن نقش مهمی ایفا کنند.

#### منابع

- [1] International Energy Agency (IEA). (2024). *Global Hydrogen Review 2024*. IEA Publications, Paris.
- [2] A. Buttler; H. Spliethoff. (2023). Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling. *Energy & Environmental Science*, **16**, 421–456.
- [3] M. Carmo; D. L. Fritz; J. Mergel; D. Stolten. (2013). A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**(12), 4901–4934.
- [4] M. R. Mohammadi; S. Loos; P. Chernev; I. Zaharieva; C. Pasquini; D. Gonzalez-Flores; K. Klingan; P. Kubella; R. D. L. Smith; H. Dau. (2020). Exploring the limits of self-repair in cobalt oxide films for electrocatalytic water oxidation. *ACS Catalysis*, **10**(14), 7990–7999.
- [5] M. Khateri; M. R. Mohammadi; M. M. Najafpour. (2024). A transparent and flexible electrode with water-oxidation activity. *ACS Applied Engineering Materials*, **2**(8), 2682–2689.
- [6] M. R. Mohammadi; P. Aleshkevych; Y. Mousazade; M. Tasbihi; H. Dau; M. M. Najafpour. (2024). Innovative insights into water-oxidation mechanism: Investigating birnessite's reaction with cerium (IV) ammonium nitrate. *Inorganic Chemistry*, **63**, 22665–22673.
- [7] I. Roger; M. A. Shipman; M. D. Symes. (2017). Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting. *Nature Reviews Chemistry*, **1**, 0003.
- [8] C. Pasquini; I. Zaharieva; D. González-Flores; P. Chernev; M. R. Mohammadi; L. Guidoni; R. D. L. Smith; H. Dau. (2019). H/D isotope effects reveal factors controlling catalytic activity in Co-based oxides for water oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, **141**(7), 2938–2948.
- [9] B. M. Hunter; H. B. Gray; A. M. Müller. (2016). Earth-abundant heterogeneous water oxidation catalysts. *Chemical Reviews*, **116**(22), 14120–14136.
- [10] L. C. Seitz; C. F. Dickens; K. Nishio; Y. A. Hikita; Y. Montoya; A. Doyle; C. Kirk; A. Vojvodic; H. Y. Hwang; J. K. Nørskov; T. F. Jaramillo. (2016). A highly active and stable  $\text{IrO}_x/\text{SrIrO}_3$  catalyst for the oxygen evolution reaction. *Science*, **353**(6303), 1011–1014.
- [11] Z. W. Seh; J. Kibsgaard; C. F. Dickens; I. B. Chorkendorff; J. K. Nørskov; T. F. Jaramillo. (2017). Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. *Science*, **355**(6321), eaad4998.

- [12] D. Y. Chung; P. P. Lopes; P. Farinazzo Bergamo Dias Martins; H. He; T. Kawaguchi; P. Zapol; H. You; D. Tripkovic; D. Strmcnik; Y. Zhu; S. Seifert; S. Lee; V. R. Stamenkovic; N. M. Markovic. (2020). Dynamic stability of active sites in hydr(oxy)oxides for the oxygen evolution reaction. *Nature Energy*, **5**(3), 222–230.
- [13] R. Wan; Y. Li; J. Wang; X. Liu; H. Li; Y. Shao; L. Zhang. (2024). Earth-abundant electrocatalysts for acidic oxygen evolution. *Nature Catalysis*, **7**(12), 1288–1304.
- [14] W. Liu; K. Wang. (2025). Recent development of non-noble metal catalysts for the oxygen evolution reaction (OER) under different pH. *Reaction Chemistry & Engineering*, **10**, 1704–1729.
- [15] S. Iqbal; M. A. Khan; A. Rauf; M. Arif; F. Ahmad; M. Bilal; M. Aslam. (2024). Trends and industrial prospects of NiFe-layered double hydroxide for the oxygen evolution reaction. *Chemical Engineering Journal*, **499**, 156219.
- [16] R. D. L. Smith; C. Pasquini; S. Loos; P. Chernev; K. Klingan; P. Kubella; M. R. Mohammadi; D. González-Flores; H. Dau. (2018). Geometric distortions in nickel (oxy)hydroxide electrocatalysts by redox inactive iron ions. *Energy & Environmental Science*, **11**(9), 2476–2485.
- [17] F. Dionigi; Z. Zeng; I. Sinev; T. Merzdorf; S. Deshpande; M. B. Lopez; S. Kunze; I. Zegkinoglou; H. Sarodnik; D. Fan; A. Bergmann; J. Drnec; J. F. de Araujo; M. Gliech; D. Teschner; J. Zhu; W. X. Li; J. Greeley; B. Roldan Cuenya; P. Strasser. (2020). In-situ structure and catalytic mechanism of NiFe and CoFe layered double hydroxides during oxygen evolution. *Nature Communications*, **11**, 2522.
- [18] J. Halldin Stenlid; M. Görlin; O. Diaz-Morales; B. Davies; V. Grigorev; D. Degerman; A. Kalinko; M. Börner; M. Shipilin; M. Bauer; A. Gallo; F. Abild-Pedersen; M. Bajdich; A. Nilsson; S. Koroidov. (2025). Operando characterization of Fe in doped Nix(Fe1-x)OyHz catalysts for electrochemical oxygen evolution. *Journal of the American Chemical Society*, **147**, 4120–4134.
- [19] F. Dionigi; P. Strasser. (2016). NiFe-based (oxy)hydroxide catalysts for oxygen evolution reaction in non-acidic electrolytes. *Advanced Energy Materials*, **6**, 1600621.
- [20] D. Friebe; M. W. Louie; M. Bajdich; K. E. Sanwald; Y. Cai; A. M. Wise; M. J. Cheng; D. Sokaras; T. C. Weng; R. Alonso-Mori; R. C. Davis; J. R. Bargar; J. K. Nørskov; A. Nilsson; A. T. Bell. (2015). Identification of highly active Fe sites in (Ni,Fe)OOH for electrocatalytic water splitting. *Journal of the American Chemical Society*, **137**(3), 1305–1313.
- [21] M. S. Burke; M. G. Kast; L. Trotochaud; A. M. Smith; S. W. Boettcher. (2015). Cobalt–iron (oxy)hydroxide oxygen evolution electrocatalysts: The role of structure and composition on activity, stability, and mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, **137**(10), 3638–3648.
- [22] Y. Sun; Y. Xie; X. Chen; J. Li; H. Wang; Z. Zhang; Y. Liu; J. Luo. (2025). Updating the sub-nanometric cognition of reconstructed oxyhydroxide active phase for water oxidation. *Nature Communications*, **16**, 3073.
- [23] D. Wu; L. Hu; X. Liu; Y. Zhao; X. Zhang; C. Wang; H. Li; Y. Chen. (2025). Time-resolved spectroscopy uncovers deprotonation-induced reconstruction in oxygen-evolution NiFe-based (oxy)hydroxides. *Nature Communications*, **16**, 726.
- [24] O. Aalling-Frederiksen; N. Schlegel; S. Punke; A. S. Anker; G. K. H. Wiberg; B. Wang; J. Edelvang-Pejrup; F. B. Holde; M. P. Salinas-Quezada; N. P. L. Magnard; L. G. Graversen; M. Arenz; R. K. Pittkowski; K. M. Ø. Jensen. (2025). Structural changes of NiFe layered double hydroxides during the oxygen evolution reaction: A diffraction and total scattering operando study. *Small*, **21**, 2411211.
- [25] S. Y. Lee; H. J. Oh; M. Kim; H. S. Cho; Y. K. Lee. (2023). Insights into enhanced activity and durability of hierarchical Fe-doped Ni(OH)<sub>2</sub>/Ni catalysts for alkaline oxygen evolution reaction: In situ XANES studies. *Applied Catalysis B: Environmental*, **324**, 122269.
- [26] J. Timoshenko; B. Roldan Cuenya. (2020). In situ/operando electrocatalyst characterization by X-ray absorption spectroscopy. *Chemical Reviews*, **121**(2), 882–961.
- [27] M. Risch; A. Stoerzinger; A. Grimaud; J. Suntivich; Y. Shao-Horn. (2022). What X-ray absorption spectroscopy can tell us about the active state of earth-abundant electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, **61**, e202211949.

- [28] J. J. Rehr; R. C. Albers. (2000). Theoretical approaches to X-ray absorption fine structure. *Reviews of Modern Physics*, **72**(3), 621–654.
- [29] M. Newville. (2001). IFEFFIT: Interactive XAFS analysis and FEFF fitting. *Journal of Synchrotron Radiation*, **8**(2), 322–324.
- [30] M. Newville. (2014). Fundamentals of XAFS. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **78**(1), 33–74.
- [31] A. L. Ankudinov; B. Ravel; J. J. Rehr; S. D. Conradson. (1998). Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of X-ray-absorption near-edge structure. *Physical Review B*, **58**(12), 7565–7576.
- [32] B. Ravel; M. Newville. (2005). ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*, **12**(4), 537–541.
- [33] A. Bergmann; I. Zaharieva; H. Dau; P. Strasser. (2018). Unified structural motifs of the catalytically active state of Co(oxyhydr)oxides during the electrochemical oxygen evolution reaction. *Nature Catalysis*, **1**(9), 711–719.
- [34] L. Liu; Y. Zhang; X. Wang; J. Chen; H. Li; Z. Xu. (2026). Research progress and perspective of transparent electrode materials in flexible perovskite solar cells. *Nanoscale*, **18**, 6221–6248.
- [35] J. O'Sullivan; T. Kirchartz; S. De Wolf; M. A. Green; A. Polman. (2026). Transparent conducting electrodes for perovskite–silicon tandem solar cells. *Nature Reviews Physics*, **8**, 1–21.
- [36] C. Sang; Y. Li; H. Chen; J. Wang; X. Zhao; L. Sun. (2026). Transparent conductive oxide electrodes in perovskite solar cells: Challenges, strategies, and outlook. *ChemSusChem*, **19**, e202502745.
- [37] A. A. Goje; M. Kumar; S. Singh; P. Sharma; R. Gupta. (2025). Transparent conductive oxides in flexible perovskite solar cells: Material properties and device performance review. *Solar Energy*, **302**, 113964.
- [38] P. Sebastián-Pascual; J. Pérez-Ramírez; M. T. M. Koper; I. Chorkendorff. (2025). Electrolyte effects in proton–electron transfer reactions and implications for renewable fuels and chemicals synthesis. *Nature Catalysis*, **8**, 1–14.
- [39] Q. Wu; Z. J. Xu. (2025). Mechanistic insights into cation effects in electrolytes for electrocatalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, **64**, e202505022.
- [40] R. H. Manso; P. López; A. Martínez; J. García; M. Sánchez; F. Ruiz. (2024). Revealing structural evolution of nickel phosphide–iron oxide core–shell nanocatalysts in alkaline medium for the oxygen evolution reaction. *Chemistry of Materials*, **36**(13), 6440–6453.
- [41] H. Yu; P. Chernev; M. R. Mohammadi; K. Klingan; C. Pasquini; S. Loos; P. Kubella; H. Dau. (2025). Synergy between Ni and Fe in NiFe aerogel oxygen evolution reaction catalyst: In situ <sup>57</sup>Fe Mössbauer and X-ray absorption spectroscopy studies. *EES Catalysis*, **3**, 1229–1245.
- [42] B. He; X. Liu; Y. Zhang; J. Wang; Z. Li; H. Chen. (2025). A review of surface reconstruction and transformation of 3d transition-metal (oxy)hydroxides and spinel-type oxides during the oxygen evolution reaction. *Small*, **21**, 2411479.
- [43] S. Xie; H. Zhao; Y. Wang; X. Zhang; L. Chen; J. Li. (2024). Phase transition of catalysts for advanced electrocatalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, **514**, 215920.
- [44] T. Yang; H. Sun; Z. Wang; Y. Liu; J. Chen; X. Zhao. (2025). Shining light on the local chemical environment in electrocatalysis: Fundamental understanding, operando characterizations, and regulation strategies. *ACS Catalysis*, **15**, 15224–15242.
- [45] A. Prajapati; S. Roy; P. Strasser; B. Roldan Cuenya; M. Risch; A. Bergmann. (2025). Best practices for in-situ and operando techniques within electrocatalytic systems. *Nature Communications*, **16**, 2593.