

سنتز هیدروکسید دوتایی لایه ای نیکل-آهن با مساحت سطح بالا جهت استفاده

بعنوان الکتروکاتالیست اکسایش آب در محیط خنثی

لیلا جعفری فروزین*^۱، ذوالفقار رضوانی^۱، کاملیا نجاتی^۲

^۱گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

^۲گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۹/۱۲/۰۳

تاریخ تصحیح: ۰۰/۰۳/۲۳

تاریخ پذیرش: ۰۰/۰۸/۲۹

چکیده

در کار حاضر، هیدروکسید دوتایی لایه ای نیکل-آهن به روش هیدروترمال سنتز گردید. الکتروکاتالیزگر سنتز شده با استفاده از روش های الگوی پراش اشعه ایکس، طیف سنجی مادون قرمز، جذب و واجذب نیتروژن و میکروسکوپ الکترونی روشی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل، سنتز الکتروکاتالیزگر با مساحت سطح بالا را تایید کرد. در مرحله بعد فعالیت الکتروکاتالیزگری نمونه سنتز شده با قطره گذاری نمونه روی کربن شیشه ای در حضور محلول بافری خنثی، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج ولتامتری حاکی از کاهش پتانسیل شروع اکسایش و پتانسیل مازاد هیدروکسید دوتایی لایه ای نیکل-آهن سنتز شده به روش هیدروترمال، در مقایسه با هیدروکسید دوتایی لایه ای نیکل-آهن سنتز شده به روش هم رسوبی می باشد. مساحت سطح بالا، پتانسیل مازاد کم، پایداری بالا و تکرار پذیری از ویژگی های برجسته این الکتروکاتالیزگر می باشد.

کلمات کلیدی: هیدروکسید دوتایی لایه ای، اکسایش آب، هیدروترمال، نیکل-آهن.

۱- مقدمه

افزایش بی رویه مصرف سوخت های فسیلی کربنی و در نتیجه اثرات منفی زیست محیطی و بهداشتی آن، دانشمندان را به سمت مطالعه سیستم های ذخیره سازی انرژی های جدید و تجدیدپذیر راغب کرده است [۱]. یکی از بهترین سوخت های تجدید پذیر و ایده آل که با محیط زیست نیز سازگار است، هیدروژن می باشد که با سوختن، مقدار زیادی انرژی را به صورت گرما یا الکتریسیته آزاد می کند [۲]. از مهمترین روش های تولید هیدروژن، اکسایش آب را می توان نام برد که از مزایایی مهم آن، می توان به خلوص بالای هیدروژن تولید شده در مقایسه با سایر روشها در مقیاس صنعتی اشاره کرد [۳]. همچنین در روش اکسایش آب به مخازن تحت دما و فشار بالا نیازی نیست. در روش الکتروشیمیایی، دو واکنش نیمه سلولی اکسیداسیون آب (تولید اکسیژن در آند) و کاهش پروتون (تولید هیدروژن در کاتد) انجام می شود. نیم واکنش تولید اکسیژن در آند، به دلیل انتقال چهار الکترون و چهار پروتون در فرآیند تشکیل پیوند O-O، نقش اصلی در تعیین ولتاژ کلی دارد [۴ و ۵]. لذا پتانسیل مازاد بیشتری در مقایسه با واکنش کاهش آب لازم دارد. بنابراین واکنش تولید اکسیژن حتما باید توسط الکتروکاتالیزگرهایی انجام

شود. البته واکنش تولید اکسیژن با استفاده از فلزات گرانبها از قبیل پلاتین، اکسید روتینیوم و اکسید ایریدیوم نیز انجام می‌گرفت ولی فراوانی کم و هزینه بالا دو مشکل اساسی استفاده از این قبیل فلزات می‌باشد که مانع استفاده بطور گسترده و در سطح صنعتی می‌شود [۶]. با توجه به اهمیت تولید اکسیژن، جهت دستیابی به سوخت هیدروژن لازم است به کاتالیزورهایی ارزان قیمت و با عملکرد بالا دسترسی پیدا کنیم. اخیراً از مواد الکترودی بر پایه فلزات واسطه نظیر اکسید نیکل، اکسید کبالت و اکسید منگنز در تولید اکسیژن استفاده شده است [۷ و ۸]. در این میان هیدروکسیدهای دوتایی لایه ای بعنوان مواد الکتروفعال توجه دانشمندان زیادی را به خود جلب کرده اند. به طور کلی، هیدروکسیدهای دوتایی لایه ای با فرمول عمومی منحصر به فرد $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ می‌شوند که در آن "M" کاتیونهای دو ظرفیتی و سه ظرفیتی را نشان می‌دهد و "A" نشان دهنده گونه های یونی است که به طور معمول آنیون های بزرگ یا کوچک هستند که می‌توانند به راحتی توسط گونه های دیگر با اندازه و بار مشابه جایگزین شوند [۹ و ۱۰]. اخیراً این مواد به دلیل توزیع یکنواخت هیدروکسیدهای فلزی بعنوان مواد مناسب در مطالعات الکتروشیمیایی، مانند واکنش های اکسیداسیون آب به روشهای الکتروشیمیایی و فوتوالکتروشیمیایی مورد توجه قرار گرفته اند. هیدروکسیدهای دوتایی لایه ای حاوی نیکل، کبالت، منگنز و ترکیبات آنها به عنوان کاتالیزگرهای کارآمد در تولید اکسیژن گزارش شده اند. به طور مشابه، ترکیبات مختلفی از کاتیون های دو ظرفیتی و سه ظرفیتی مانند نیکل-آهن [۱۲ و ۱۱]، نیکل-کبالت [۱۳]، کبالت-منگنز [۱۴]، کبالت-کروم [۱۵]، منگنز-آهن [۱۶]، نیکل-کروم-آهن [۱۷]، کبالت-آهن [۱۸]، نیکل-منگنز [۱۹]، نیکل-وانادیوم [۲۰] بعنوان الکتروکاتالیزگر در تولید اکسیژن گزارش شده اند. آخرین گزارشها نشان می‌دهند که از بین هیدروکسیدهای دوتایی لایه ای، هیدروکسید دوتایی لایه ای نیکل-آهن فعالیت فوق العاده ای را نسبت به سایر هیدروکسیدهای دوتایی لایه ای و اکسیدهای فلزی نشان می‌دهند [۲۱ و ۲۲]. لذا مطالعه بر روی هیدروکسید دوتایی لایه ای نیکل-آهن می‌تواند نقش کلیدی در بهبود بازدهی تولید اکسیژن داشته باشد. از طرفی اکسایش آب در محیط های قلیایی، در اشل صنعتی در طی زمان طولانی می‌تواند به تاسیسات و سیستم اکسایش آب صدمه بزند [۲۳]. لذا اکسایش آب در محیط خنثی با استفاده از الکتروکاتالیزگرهایی که انرژی کمتری جهت اکسایش آب نیاز داشته باشند، از اهمیت زیادی برخوردار است و بعنوان مشکل اساسی در اکسایش آب و تولید اکسیژن می‌باشد.

در این پژوهش هیدروکسید دوتایی لایه ای نیکل-آهن با استفاده از روش هیدروترمال سنتز شد. هیدروکسید دوتایی لایه ای نیکل-آهن سنتز شده به روش هیدروترمال جهت اکسایش آب و تولید هیدروژن در محیط خنثی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که الکتروکاتالیزگرهای سنتز شده با روش هیدروترمال، نانو پولکهایی با مساحت سطح ویژه بالا هستند که در مقایسه با روش هم‌رسوبی، پتانسیل شروع اکسایش پایین تری جهت اکسایش آب در محیط خنثی دارند. استفاده از هیدروکسید

دوتایی لایه ای نیکل-آهن سنتز شده به روش هیدروترمال در اکسایش آب و تولید اکسیژن در محیط خنثی نوآوری پژوهش حاضر می باشد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

نمکهای نیتрат آهن نه آب و نیترات نیکل شش آب از شرکت مرک خریداری شد و بدون هیچ خالص سازی مورد استفاده قرار گرفت. همه محلولها با آب دو بار تقطیر آماده شد. محلول سود ۰,۱ M برای تنظیم pH استفاده شد. کربنات سدیم از شرکت سیگما آلدریچ خریداری شد.

۲-۲- دستگاههای مورد استفاده

جهت تشخیص فاز کریستالی مواد سنتز شده از اشعه ایکس دستگاه Brucker-D8 advance با پرتو تابشی در محدوده زاویه پراش $5-70^\circ$ استفاده شد. طیف سنجی مادون قرمز با استفاده از اسپکتروفوتومتر Vector 22 Bruker و در محدوده $400-cm^{-1}$ به روش تهیه قرص جامد پتاسیم برمید ثبت شد. مورفولوژی نمونه ها با استفاده از دستگاه FESEM مدل Mira 3-XMU تعیین شده است. مساحت سطح ویژه مواد سنتز شده با استفاده از دستگاه آنالیز Emmett-Teller Brunauer با محاسبه حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط نمونه های سنتز شده، در شرایط دمایی جذب $88/333\text{ K}$ (دمای ثابت نیتروژن مایع) انجام شد.

۲-۳- تست های الکتروشیمیایی

برای بررسی فعالیت الکتروکاتالیزگری نمونه های سنتز شده در اکسایش آب، سیستم سه الکترودی متشکل از الکترود مرجع Hg/Hg_2Cl_2 حاوی محلول اشباع پتاسیم کلرید، الکترود کمکی نقره و الکترود کار کربن شیشه ای (اصلاح شده و یا اصلاح نشده) استفاده شد. جهت آماده سازی الکترود کار، ابتدا الکترود کربن شیشه ای با استفاده از پودر آلومینای ۰/۰۵ میکرومتری صیقل داده شد. در مرحله بعد، الکترود صیقل داده شده در محلول اتانول و سپس در محلول آب مقطر دوبار تقطیر غوطه ور گردید و به مدت ۵ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار داده شد. سپس عملیات قطره گذاری روی الکترود صیقل داده شده و آماده انجام پذیرفت. محلول های بافر فسفات با افزودن محلول های رقیق اسید فسفریک و هیدروکسید پتاسیم و تنظیم pH محلول حاصل با استفاده از دستگاه pH متر در ۷، با غلظت ۰/۱ مولار تهیه شد.

۲-۴- سنتز هیدروکسید دوتایی لایه ای نیکل-آهن

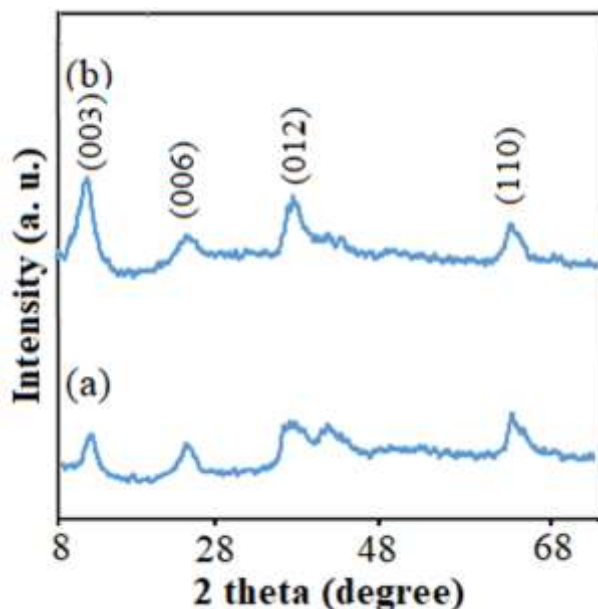
ابتدا ۰,۱۲ گرم (۲۰ میلی مول) نیترات نیکل شش آب و ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه را داخل بالن انتقال داده و دما در ۸۰ درجه سانتیگراد تنظیم شد. سپس ۰,۰۴ گرم (۱۰ میلی مول) نیترات آهن (III) نه آب که در کمی آب دیونیزه حل شده است را

قطره قطره به مخلوط فوق اضافه کرده و پس از تنظیم واکنش در pH برابر با ۱۰ توسط سود ۱ نرمال، مخلوط به اتوکلاو منتقل و ۱۵ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد در کوره قرار گرفت. سپس محصول بدست آمده، سه بار با آب دیونیزه شستشو داده شد و رسوب حاصل در دمای اتاق خشک گردد. بمنظور مقایسه نتایج حاصل از هیدروکسید دوتایی لایه ای نیکل-آهن سنتز شده به روش هیدروترمال، هیدروکسید دوتایی لایه ای نیکل-آهن تحت شرایط بالا و به روش همرسوبی نیز سنتز گردید.

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- الگوی پراش اشعه ایکس

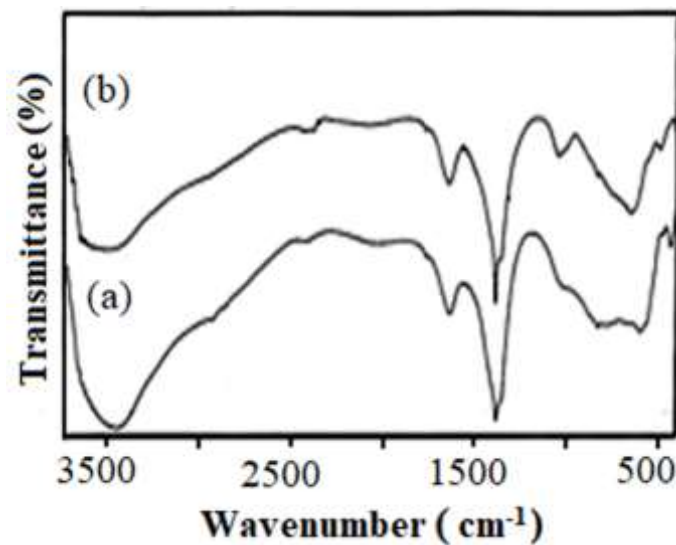
شکل ۱ (a) و (b) الگوی پراش اشعه ایکس برای هیدروکسید دوتایی لایه ای نیکل-آهن سنتز شده با روش هیدروترمال و همرسوبی را نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود، پیکهای مشخصه هیدروکسید دو تایی لایه ای نیکل-آهن در زاویه 2θ برابر با ۱۱,۶، ۲۳,۷، ۳۴,۴ و ۶۰° ظاهر شده است که به ترتیب به صفحات کریستالی (۰۰۳)، (۰۰۶) و (۱۱۰) مربوط هستند [۲۴]. در نمونه سنتز شده به روش هیدروترمال، شدت پیکها افزایش یافته است (شکل ۱(b)) که حاکی از افزایش خاصیت کریستالی در هیدروکسید دوتایی لایه ای سنتز شده می‌باشد. فاصله بین لایه ای محاسبه شده (d_{003}) در هر دو نمونه ۰,۷۲ nm می‌باشد که بیانگر حضور آنیونهای بین لایه ای کربنات است [۲۵].



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس برای هیدروکسید دوتایی لایه ای نیکل-آهن سنتز شده با روش (a) همرسوبی و (b) هیدروترمال

۲-۳- طیف سنجی مادون قرمز

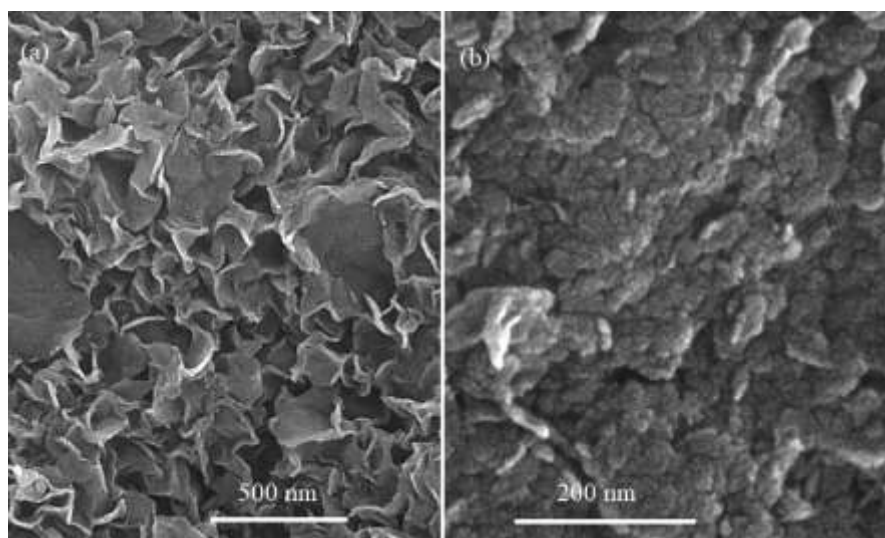
شکل ۲ (a) و (b) طیف مادون قرمز هیدروکسید دوتایی لایه ای نیکل-آهن سنتز شده به روش همرسوبی و هیدروترمال را نشان می‌دهد. در هر دو نمونه، پیک در نواحی $3600-3400 \text{ cm}^{-1}$ به ارتعاشات کششی گروههای هیدروکسیل مولکولهای آب بین لایه ای و هیدروکسید دوتایی لایه نسبت داده می‌شود. ارتعاشات خمشی مولکولهای آب در محدوده 1633 cm^{-1} ظاهر شده است [۲۶]. همچنین پیک جذبی در ناحیه 1349 cm^{-1} به حضور یون کربنات مربوط می‌باشد [۲۷]. ارتعاشات کششی اکسیژن-فلز (M-O) در فرکانسهای پایینتر بین $800-400 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شود. لازم به ذکر است، اشاره شود که پیکهای جذبی گروه عاملی هیدروکسیل فلزی (OH-M) در فرکانس 799 cm^{-1} و پیک ارتعاشات نوسانی اکسیژن-فلز-اکسیژن (O-M-O) در فرکانس جذبی حدود 511 cm^{-1} گزارش شده است [۲۸].



شکل ۲ - طیف مادون قرمز تبدیل فوریه برای هیدروکسید دوتایی لایه ای نیکل-آهن سنتز شده با روش (a) همرسوبی و (b) هیدروترمال

۳-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی

مورفولوژی هیدروکسید دوتایی لایه ای نیکل-آهن سنتز شده به روش هیدروترمال و همرسوبی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه گرفت که در شکل ۳ (a) و (b) نشان داده است. در این تصویر به وضوح مشاهده می‌گردد که هیدروکسید دوتایی لایه ای نیکل-آهن سنتز شده به روش هیدروترمال، دارای مورفولوژی ورقه ای شکل هستند. ضخامت نانو صفحات سنتز شده حدود 15 nm تعیین شده است (شکل ۳(a)). در حالیکه در هیدروکسید دوتایی لایه ای نیکل-آهن سنتز شده به روش همرسوبی، نانو ذراتی با ابعاد حدود 14 nm مشاهده می‌شود ولی کلوخه شدگی نانوذرات در این روش بیشتر است.



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی هیدروکسید دوتایی لایه ای نیکل-آهن سنتز شده به روش (a) هیدروترمال و (b) همرسوبی

۴-۳- مساحت سطح ویژه

داده های جدول ۱ مساحت سطح ویژه هیدروکسید دوتایی لایه ای نیکل-آهن سنتز شده به روش همرسوبی و هیدروترمال را نشان می دهد. با توجه به جدول ۱ چنین استنباط می شود که در نمونه سنتز شده به روش هیدروترمال، مساحت سطح ویژه و مجموع حجم حفرات و اندازه حفرات نمونه های سنتز شده افزایش یافته است که این امر کارایی هیدروکسیدهای دوتایی لایه ای را جهت استفاده بعنوان الکتروکاتالیزگر افزایش می دهد. با توجه به اندازه حفرات گزارش شده در جدول ۱، هیدروکسیدهای دوتایی لایه ای سنتز شده، از دسته مواد مزو حفره می باشند. در نمونه سنتز شده به روش هیدروترمال علاوه بر مساحت سطح، حجم حفرات نیز بیشتر است. این باعث می شود، واکنشگر بیشتری جذب الکتروکاتالیزگر شود که به نوبه خود عامل مهمی در بهبود فرآیند اکسایش آب خواهد بود. علاوه بر این با توجه به شکل ۳ (b) چنین استدلال می شود که در نمونه سنتز شده به روش همرسوبی، کلوخه شدگی باعث کاهش مساحت سطح شده است.

جدول ۱- مقایسه مساحت سطح ویژه هیدروکسید دوتایی لایه ای نیکل-آهن سنتز شده به روش همرسوبی و هیدروترمال

اندازه حفرات nm	حجم حفرات [cm ³ g ⁻¹]	مساحت سطح [m ² g ⁻¹]	نمونه
۲/۳۸	۳/۷۶	۱۰۷/۵۹	هیدروکسید دوتایی لایه ای نیکل-آهن (همرسوبی)
۳/۳۲	۵/۳۲	۱۶۰/۹	هیدروکسید دوتایی لایه ای نیکل-آهن (هیدروترمال)

۴-۴- فعالیت الکتروکاتالیزگری

شکل ۴ منحنی روبش خطی نمونه های هیدروکسید دوتایی لایه ای نیکل-آهن سنتز شده به روش همرسوبی و هیدروترمال را نشان می دهد. با توجه به منحنی های ولتامتری خطی، پتانسیل شروع اکسایش هیدروکسیدهای دوتایی لایه ای نیکل-آهن سنتز شده با روش همرسوبی حدود ۱,۶۵ V RHE گزارش شده است در حالیکه پتانسیل شروع اکسایش نمونه سنتز شده به

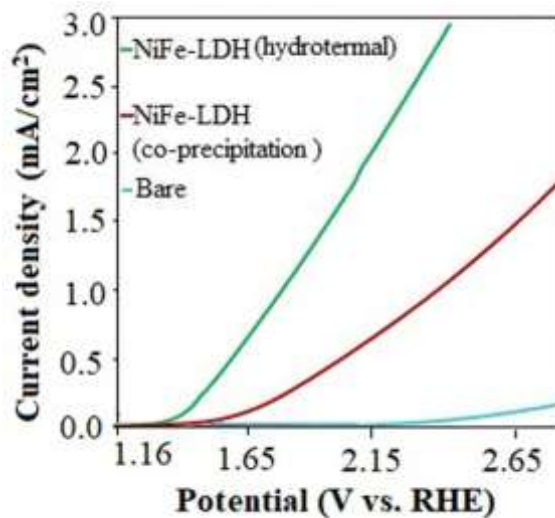
روش هیدروترمال به 1.41 V RHE کاهش یافته است که این تایید کننده عملکرد بهتر هیدروکسیدهای دوتایی لایه ای نیکل- آهن سنتز شده به روش هیدروترمال در واکنش اکسایش آب می باشد.

با استفاده از رابطه (۱-۱) و (۱-۲) مقادیر پتانسیل مازاد برای شروع واکنش اکسیداسیون آب با استفاده از هیدروکسید دوتایی لایه ای نیکل- آهن سنتز شده به روش همسویی 420 mV و هیدروترمال 180 mV به دست آمد.

$$ERHE = ESCE + 0.0242 + 0.059 \text{ pH} \quad (1)$$

$$\eta(\text{V}) = ERHE - 1/23 (\text{V}) \quad (2)$$

همانطور که مشاهده می شود، الکتروکاتالیست هیدروکسید دوتایی لایه ای نیکل- آهن سنتز شده به روش هیدروترمال کمترین پتانسیل مازاد را نسبت به هیدروکسید دوتایی نیکل- آهن سنتز شده به روش همسویی نشان می دهد و این بدین معنی است که برای شروع واکنش اکسیداسیون آب و تولید اکسیژن به پتانسیل اعمالی کمتری نیاز دارد. عواملی از قبیل کریستالیتها بالا و مساحت سطح بالا در هیدروکسیدهای دوتایی لایه ای سنتز شده به روش هیدروترمال بر واکنش تولید اکسیژن توسط هیدروکسیدهای دوتایی لایه ای تأثیر می گذارد. بطوریکه با کاهش مساحت سطح و کریستالیتها، سرعت واکنش تولید اکسیژن هیدروکسیدهای دوتایی لایه ای کاهش می یابد.



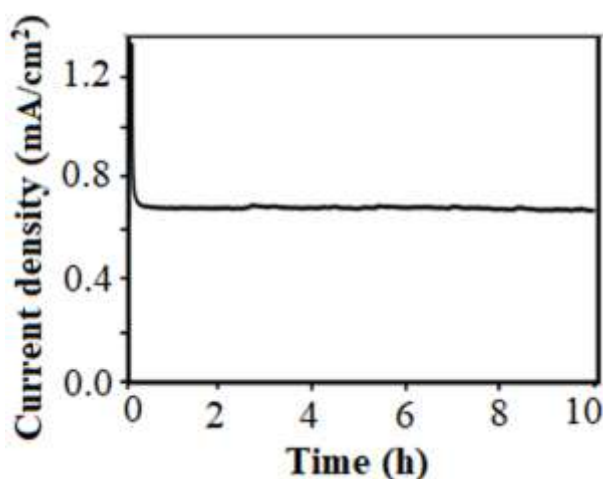
شکل ۴- منحنی روبش خطی نمونه های هیدروکسید دوتایی لایه ای نیکل- آهن سنتز شده به روش همسویی و هیدروترمال

نتایج مقایسه ای میزان پتانسیل مازاد مورد نیاز برای اکسایش آب برای الکتروکاتالیست هیدروکسید دوتایی لایه ای نیکل- آهن سنتز شده به روش هیدروترمال و سایر مقالات در جدول ۲ گزارش شد.

جدول ۲- نتایج مقایسه ای میزان پتانسیل مازاد مورد نیاز برای اکسایش آب برای الکتروکاتالیزگر هیدروکسید دوتایی لایه ای نیکل-آهن سنتز شده به روش هیدروترمال و سایر مقالات

نمونه	شرایط	pH	پتانسیل مازاد (mV)	رفرنس
NiFe-LDH	همرسوبی	بازی	۲۲۰	۲۹
NiFe-LDH	هیدروترمال	۱۳	۲۳۰	۳۰
NiFe-LDH	----	۱۳,۸	۲۲۰	۳۱
NiFe-LDH	گالوانیک	۱۳,۸	۲۷۰	۳۲
NiFe-LDH	هیدروترمال	۱۳	۳۰۰	۳۳
Ni ₂ Fe-LDH-NO ₃	هیدروترمال	۷	۴۲۰	۳۴
Ni ₃ Fe-LDH-CO ₃	اولتراسونیک	۷	۴۲۵	۳۵
Ni ₂ Fe-LDH-CO ₃	همرسوبی	۷	۴۷۵	۳۶
Ni ₂ Fe-LDH-CO ₃	هیدروترمال	۷	۱۸۰	این مطالعه

میزان کارایی الکتروکاتالیزگر در سیستمهای صنعتی از اهمیت ویژه ای برخوردار است. پایداری الکتروود و عملکرد طی مدت زمان طولانی یکی از پارامترهای مهم مورد بررسی در فرایند اکسایش آب بمنظور تولید اکسیژن می باشد. کروئوآمپرومتری یکی از روشهای الکتروشیمیایی موثر جهت مطالعه پایداری الکتروود، می باشد. از رسم دانسیته جریان بر حسب زمان، منحنی کروئوآمپرومتری (آمپر سنجی زمانی) به دست می آید [۳۷]. شکل ۵ کروئوآمپرومتری هیدروکسید دوتایی لایه ای نیکل-آهن سنتز شده به روش هیدروترمال را طی ۱۰ ساعت نشان می دهد. همانگونه که شکل ۵ نشان داده شده است، طی ۱۰ ساعت دانسیته جریان الکتروود تغییر چندانی نشان نداده که این تایید می کند، هیدروکسید دوتایی لایه ای فعالیت الکتروکاتالیزوری خود را در طول بلند مدت حفظ کرده است.



شکل ۵- منحنی کروئوآمپرومتری هیدروکسید دوتایی لایه ای نیکل-آهن سنتز شده به روش هیدروترمال

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، هیدروکسید دوتایی لایه ای نیکل-آهن به روش هیدروترمال سنتز و جهت استفاده بعنوان الکتروکاتالیزگر اکسایش آب در محیط بافری خنثی بکار برده شد. الکتروکاتالیزگر سنتز شده مزایای الکتروشیمیایی قابل ذکری مانند دانسیته جریان بالا، پتانسیل شروع اکسایش کم، تکرارپذیری و پایداری بالا دارد. نتایج مطالعات الکتروشیمیایی نشان داد، هیدروکسید دوتایی نیکل-آهن سنتز شده به روش هیدروترمال به دلیل داشتن مساحت سطح بالا، اضافه ولتاژ کمتری جهت اکسایش آب در مقایسه با هیدروکسید دوتایی لایه ای نیکل-آهن سنتز شده به روش همرسوبی نیاز دارد. بنابراین می توان نتیجه گرفت این الکتروکاتالیزگر دارای قابلیت کاربردی جهت اکسایش آب و تولید اکسیژن در محیط خنثی هست.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان از دانشگاه شهید مدنی آذربایجان بخاطر حمایت های مادی کمال تقدیر و تشکر را دارند.

۶- مراجع

- [1] S. Chu and A. Majumdar, *nature*, **488** (2012) 294.
- [2] Y. Zhao, R. Nakamura, K. Kamiya, S. Nakanishi and K. Hashimoto, *Nature Commun.*, **4** (2013) 2390.
- [3] M. Nozari-asbmarz, M. Amiri, A. Bezaatpour, S. Arshi, *J. Appl. Chem.*, **16** (2021) 137, in Persian.
- [4] Y. Shi and B. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, **45** (2016) 1529.
- [5] S. Anantharaj, S.R. Ede, K. Sakthikumar, K. Karthick, S. Mishra and S. Kundu, *Acs Catal.*, **6** (2016) 8069.
- [6] Y. Lee, J. Suntivich, K.J. May, E.E. Perry and Y. Shao-Horn, *J. phys. Chem. lett.*, **3** (2012) 399.
- [7] H. Tüysüz, Y.J. Hwang, S.B. Khan, A.M. Asiri and P. Yang, *Nano Res.*, **6** (2013) 47.
- [8] L. Trotochaud, J.K. Ranney, K.N. Williams and S.W. Boettcher, *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (2012) 17253.
- [9] X. Zhao, Y. Zhang, S. Xu, X. Lei and F. Zhang, *J. Phys. Chem.*, **116** (2012) 5288.
- [10] L.-J. Zhou, X. Huang, H. Chen, P. Jin, G.-D. Li and X. Zou, *Dalton Trans.*, **44** (2015) 11592.
- [11] F. Beigi, F. Manteghi, *J. Appl. Chem.*, **15** (2020) 299, in Persian.
- [12] X. Zhang, Y. Zhao, Y. Zhao, R. Shi, G.I. Waterhouse and T. Zhang, *Adv. Energy Mater.*, **9** (2019) 1900881.
- [13] Y. Zhang, B. Cui, C. Zhao, H. Lin and J. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15** (2013) 7363.
- [14] F. Song and X. Hu, *J. Am. Chem. Soc.*, **136** (2014) 16481.
- [15] C. Dong, X. Yuan, X. Wang, X. Liu, W. Dong, R. Wang, Y. Duan and F. Huang, *J. Mater. Chem.*, **4** (2016) 11292.

- [16] R. Li, Y. Liu, H. Li, M. Zhang, Y. Lu, L. Zhang, J. Xiao, F. Boehm and K. Yan, *Small Methods*, **3** (2019) 1800344.
- [17] Y. Yang, L. Dang, M.J. Shearer, H. Sheng, W. Li, J. Chen, P. Xiao, Y. Zhang, R.J. Hamers and S. Jin, *Adv. Energy Mater.*, **8** (2018) 1703189.
- [18] Y. Wang, T. Wang, R. Zhang, Q. Liu, Y. Luo, G. Cui, S. Lu, J. Wang, Y. Ma and X. Sun, *Inorg. Chem.*, **59** (2020) 9491.
- [19] X. Yu, J. Liu, W. Yin, T. Wang, L. Quan, Y. Ran, J. Cui, L. Wang and Y. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* **492** (2019) 264.
- [20] K. Fan, H. Chen, Y. Ji, H. Huang, P.M. Claesson, Q. Daniel, B. Philippe, H. Rensmo, F. Li, Y. Luo and L. Sun, *Nature Commun.*, **7** (2016) 11981.
- [21] C.C. McCrory, S. Jung, I.M. Ferrer, S.M. Chatman, J.C. Peters and T.F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.*, **137** (2015) 4347.
- [22] R. Chen, G. Sun, C. Yang, L. Zhang, J. Miao, H. Tao, H. Yang, J. Chen, P. Chen and B. Liu, *Nanoscale Horiz.*, **1** (2016) 156.
- [23] K.S. Joya, Y.F. Joya, H.J.M. de Groot, *Adv. Energy Mater.*, **4** (2014) 1301929.
- [24] Z. Lu, W. Xu, W. Zhu, Q. Yang, X. Lei, J. Liu, Y. Li, X. Sun and X. Duan, *Chem. Commun.*, **50** (2014) 6479.
- [25] J. Song, M. Leng, X. Fu and J. Liu, *J. alloys compd.*, **543** (2012) 142.
- [26] K. Nejati, Z. Rezvani, N. Jarolmasjed and M. Saati, *J. Appl. Chem.*, **9** (2014) 87, in Persian.
- [27] S. Sanati and Z. Rezvani, *Ultrason. Sonochem.*, **48** (2018) 199.
- [28] F. Khodam, Z. Rezvani and A.R. Amani-Ghadim, *J. Ind. Eng. Chem.*, **21** (2015) 1286.
- [29] L. Jafari Foruzin and Z. Rezvani, *Ultrason. Sonochem.*, **64** (2020) 104919.
- [30] Z. Lu, W. Xu, W. Zhu, Q. Yang, X. Lei, J. Liu, Y. Li, X. Sun, X. Duan, *Chem. Commun.*, **50** (2014) 6479.
- [31] L.-J. Zhou, X. Huang, H. Chen, P. Jin, G.-D. Li, X. Zou, *Dalton Trans.*, **44** (2015) 11592.
- [32] S.H. Kim, Y.S. Park, C. Kim, I.Y. Kwon, J. Lee, H. Jin, Y.S. Lee, S.M. Choi, Y. Kim, *Energy Reports*, **6** (2020) 248.
- [33] D.-c. Xia, L. Zhou, S. Qiao, Y. Zhang, D. Tang, J. Liu, H. Huang, Y. Liu, Z. Kang, *Mater. Res. Bull.*, **74** (2016) 441.
- [34] L. Jafari Foruzin, Z. Rezvani, B. Habibi, *Appl. Clay Sci.*, **188** (2020) 105511.
- [35] L.J. Foruzin, B. Habibi, Z. Rezvani, *New J. Chem.*, **42** (2018) 13963.
- [36] L.J. Foruzin, Z. Rezvani, Y.H. Shishavan, B. Habibi, *Int. J. Hydrogen Energy*, **43** (2018) 150.
- [37] R. Chen, G. Sun, C. Yang, L. Zhang, J. Miao, H. Tao, H. Yang, J. Chen, P. Chen, B. Liu, *Nanoscale Horizons*, **1** (2016) 156.