



Semnan University



Research Article

Synthesis of palladium silver electrocatalyst by cyclic voltammetry on graphite substrate as high-performance electrocatalyst for electrochemical production of hydrogen in acid aqueous media

Negar Jamie^a, Ali Ghaffarinejad^{a,*}, Hojjatollah Kazemi^b

^aResearch Laboratory of Real Samples Analysis, Faculty of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, 1684613114, Iran

^bResearch Institute of Petroleum Industry, Tehran 1485733111, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 14/Apr/2022

Revised: 19/Mar/2023

Accepted: 20/Mar/2023

Keywords:

Electrochemical deposition, Electrocatalyst, Silver-palladium, Hydrogen production reaction

ABSTRACT

Electrochemical production of hydrogen using high-efficiency catalysts is an effective way to achieve a clean and renewable energy source. Palladium as one of the best elements as a catalyst has a very high price. In the present study, the use of silver metal reduced the consumption of palladium and improved its efficiency. In this research, Pd-Ag coating was generated using the cyclic voltammetry electrochemical deposition method in a deposition bath containing palladium and silver ions on the surface of graphite rods. Factors such as the deposition method, the concentration of two salts, the number of cycles, and the scanning speed were optimized. Various electrochemical tests were performed to measure the activity and catalytic stability of the samples in 0.1 M of sulfuric acid electrolyte. To study the surface characteristics of the coatings, field emission electron microscopy (FESEM) equipped with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD) were used. In the optimal case, the overvoltage in the current flux of -10 mA/cm^2 is equal to -177.5 mV and its Tafel slope was equal to $120.9 \text{ mV.dec}^{-1}$, which is one of the best catalytic activities. Compared to other coatings based on silver and palladium. The reasons for the high catalytic activity of the optimal sample include the synergy of silver and palladium atoms, the resulting nanocluster structure, and the high electrochemically active surface area. A very small change in the optimal potential of the electrode at a density of -100 mA/cm^2 for 5 h of electrolysis indicates the stability of the optimal electrode in working conditions and an acidic environment. The low-cost, single-step fabrication method without the use of any adhesives or binders and the very high catalyst activity and good stability of the optimal Pd-Ag sample make it possible to use this electrode commercially.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2023.26628.2063>

© 2024 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

* Corresponding author: Associate Professor of Analytical Chemistry. E-mail address: ghaffarinejad@iust.ac.ir

How to cite this article: Jamie, N., Ghaffarinejad, A., & Kazemi, H. (2024). Synthesis of palladium-silver electrocatalyst by cyclic voltammetry on graphite substrate for electrochemical production of hydrogen in acid media. *Applied Chemistry Today*, 19(70), 87-104. (in Persian)

سنتز الکتروکاتالیزگر نقره-پالادیوم به روش ولتامتری چرخه‌ای بر بستر گرافیتی برای

تولید الکتروشیمیایی هیدروژن در محیط اسیدی

نگار جمعی^۱، علی غفاری نژاد*^۱، سید حجت اله کاظمی قهفرخی^۲^۱آزمایشگاه آنالیز نمونه های حقیقی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران^۲پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۰۱/۲۵	
بازنگری مقاله: ۱۴۰۱/۱۲/۲۸	
پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۱۲/۲۹	
کلمات کلیدی:	
رسوب دهی الکتروشیمیایی، الکتروکاتالیزگر، نقره-پالادیوم، واکنش تولید هیدروژن.	تولید الکتروشیمیایی هیدروژن با استفاده از کاتالیزگرهایی با کارایی بالا از راهکار های مؤثر برای دستیابی به یک منبع انرژی پاک و تجدید پذیر است. پالادیوم به عنوان یکی از بهترین عناصر به عنوان کاتالیزگر دارای قیمت بسیار بالایی می باشد. در مطالعه‌ی حاضر با استفاده از فلز نقره میزان مصرف پالادیوم را کاهش داده و کارایی آن بهبود داده شده است. در این تحقیق پوشش Pd-Ag با استفاده از روش رسوب دهی الکتروشیمیایی ولتامتری چرخه‌ای در حمام رسوب دهی حاوی یون پالادیوم و نقره بر سطح میله‌ی گرافیتی ایجاد شد و فاکتورهایی از جمله روش نشانش پوشش، نسبت غلظت دو نمک، تعداد چرخه و سرعت روبش بهینه گردید. آزمون های مختلف الکتروشیمیایی جهت سنجش فعالیت و پایداری کاتالیزگری نمونه ها در الکترولیت یک دهم مولار سولفوریک اسید انجام شدند. به منظور مطالعه‌ی مشخصات سطحی پوشش های ایجاد شده، از آزمون میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) مجهز به طیف سنج پراش انرژی پرتوی ایکس (EDS) و آزمون های پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. در حالت بهینه اضافه ولتاژ در شار جریان $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ برابر با $177/5 \text{ mV}$ و شیب Tafel آن برابر با $120/9 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ می باشد که یکی از بهترین فعالیت های کاتالیزگری را نسبت به سایر پوشش ها بر پایه نقره و پالادیوم از خود نشان می دهد. از دلایل فعالیت بالای کاتالیزگری نمونه‌ی بهینه می‌توان به هم افزایی اتم های نقره و پالادیوم، ساختار نانو خوشه ای ایجاد شده و مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی بالا اشاره کرد. تغییر بسیار کم اضافه پتانسیل الکتروکاتالیزگری تحت چگالی 100 میلی آمپر بر سانتی متر مربع به مدت 5 ساعت الکترولیز، نشان از پایداری الکتروکاتالیزگری بهینه در شرایط کاری و محیط اسیدی می باشد. روش ساخت کم هزینه، تک مرحله‌ای و بدون استفاده از هیچ گونه چسب و اتصال دهنده و فعالیت کاتالیزگری بسیار بالا و پایداری خوب نمونه‌ی بهینه Pd-Ag، امکان استفاده تجاری این الکتروکاتالیزگر را میسر می‌سازد.
	DOI: https://doi.org/10.22075/CHEM.2023.26628.2063
	This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/)

۱- مقدمه

افزایش تقاضای انرژی و نگرانی های زیست محیطی، باعث تحقیقات زیادی روی توسعه جایگزین های انرژی پاک و تجدید پذیر شده است. هیدروژن یک حامل انرژی امید بخش است که نشر کربن آن صفر است و چگالی انرژی بالایی دارد که خیلی فراتر از مقدار انرژی گازوئیل و زغال سنگ است. امروزه هیدروژن اغلب از منابع فسیلی تولید می‌شود؛ اما زنجیره‌ی تولید، هنوز اثر

کربن را به جا می‌گذارد [۱] ایمنی و هزینه‌ی بالای ذخیره‌ی هیدروژن، مهمترین عوامل محدودکننده در استفاده از آن به عنوان سوخت است. راه‌های متفاوتی برای ذخیره‌ی هیدروژن وجود دارد مانند ذخیره در سیلندرهای گازی، منجمد کردن هیدروژن مایع و ذخیره‌ی الکتروشیمیایی آن که هیچ کدام از این موارد پاسخگوی نیاز جهانی انرژی نیست [۲].

خوشایندترین راه برای تولید هیدروژن با خلوص بالا و مقدار زیاد فرایند شکافت آب چه از مسیر فوتوشیمیایی و چه از مسیر الکتروشیمیایی است [۱ و ۳]. تولید هیدروژن از الکترولیز آب و ذخیره‌ی آن برای استفاده در پیل‌های سوختی برای تولید الکتریسیته و آب در سال ۱۹۷۰ توسط باکرینس پیشنهاد شد [۴]. در این روش از طریق تجزیه آب روی الکتروقطبیده شده، هیدروژن تولید شده و جذب الکتروود می‌شود. با این حال پتانسیل اضافی در یک فرایند الکتروکاتالیزگری، طراحی یک الکتروکاتالیزگر بسیار فعال را برای آزادسازی گاز هیدروژن (HER) ضروری می‌سازد [۱]. یک کاتالیزگر خوب باید چند مشخصه اساسی داشته باشد: الف) تعداد زیادی مکان فعال دارای چگالی الکترونی بهینه برای ایجاد استحکام پیوند مناسب با اتم هیدروژن به گونه‌ای که مانعی در برابر فرایند جذب یا واجذب ایجاد نشود، ب) مقاومت انتقال بار کم در عرض فصل مشترک و نیز بر روی ماده‌ی الکتروود پایه و ج) پایداری در محیط الکتروولیت بر اساس این ویژگی‌ها، منطق عملکرد کاتالیزگرهای مختلف به آسانی قابل توصیف است. پلاتین و کاتالیزگرهای شامل آن، موثرترین و پایدارترین کاتالیزگر برای HER است؛ ولی قیمت بالای و منابع محدود آن استفاده از آن را محدود کرده است. فراوانی پلاتین در پوسته زمین تنها ۰/۰۰۵ ppm است [۵-۷]. به عنوان جایگزین موثر و اقتصادی کاتالیزگرهای بر پایه‌ی پلاتین، الکتروکاتالیزگرهای بر پایه‌ی نیکل، مانند نیتریدها، آلیاژها، فسفیدها و چهارچوب‌های فلز-آلی فعالیت الکتروکاتالیزگری خوب و پایداری برای HER نشان داده است. علی‌رغم قیمت پایین و هدایت بالای الکتروکاتالیزگرهای بر پایه نیکل، پتانسیل اضافی بیشتری نسبت به الکتروکاتالیزگرهای براساس پلاتین دارند، بنابراین الکتروکاتالیزگرهای بر پایه نیکل هنوز با چالش‌های زیادی روبه‌رو هستند [۸]. در مقایسه با پلاتین، فلزات نجیب مانند پالادیوم، روتنیوم، ایریدیوم و ... فراوانی بیشتری دارند و اخیراً تلاش‌های زیادی برای توسعه‌ی کاتالیزگرهای HER براساس این عناصر و با هدف کاهش وابستگی به پلاتین صورت گرفته است [۵]. پالادیوم که عنصری از خانواده‌ی پلاتین است، در خیلی از موارد ویژگی‌های الکتروکاتالیزگری مشابهی با پلاتین از خود نشان می‌دهد [۸]. بنابراین گزینه‌ی مناسبتری نسبت به پلاتین در طراحی الکتروکاتالیزگر است و توسط پژوهشگران متعددی نیز در شکل‌های Pd/TiO_2 [۹]، $Pd/Ni-NC$ [۸] و $C/N-CO-$ doped $Ag@Pd$ [۱۰] مورد ارزیابی قرار گرفته است.

نقره به عنوان یک فلز با قیمت نسبتاً مناسب در مقایسه با پلاتین، بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته است و برای کاتالیزگرهای هیبریدی شامل Ag_2S/CuS ، Ag_2S/Ag ، MoS_2/Ag_2S ، $Ag-Ag_2S/MoS_2$ ، AgS/CuS و Ag_2S/CuS [۵] و نانو نقطه‌های نقره‌ی قرار گرفته روی مس اکسید متخلخل [۱۱] مورد استفاده قرار گرفته است و فعالیت مناسب با پتانسیل اضافی پایین از خود نشان داده است.

در سال‌های اخیر استفاده از مواد کربنی به عنوان پایه برای کاتالیزورها در زمینه‌های تحقیقاتی متفاوتی توجه زیادی به خود جلب کرده است [۱۲] و علت آن هم مساحت سطح گسترده، رسانایی الکتریکی بالا و ساختار منفرد آن می‌باشد. تا به امروز مواد کربنی زیادی به عنوان پایه گزارش شده‌اند، مانند گرافیت [۱۳]، نانو لوله کربنی [۱۲]، گرافن [۱۴] و کربن مزومتخلخل [۱۵]. با این حال کربن به تنهایی فعالیتهای الکتروکاتالیزگری زیادی ندارد و بیشتر به عنوان یک پایه مکانیکی عمل می‌کند. روش‌های مختلفی برای تهیه آلیاژ وجود دارد ولی یکی از روش‌های بسیار راحت و ارزان برای ساخت بعضی از آلیاژهای دوتایی و سه تایی روش ترسیب الکتروشیمیایی است. نکته قابل توجه درباره این روش این است که به راحتی می‌توان با کنترل ساده متغیرهایی مانند پتانسیل و یا جریان اعمال شده به سامانه، اندازه هسته‌های ابتدایی تشکیل شده بر روی سطح و در نتیجه ابعاد بلوری ذرات را کنترل کرد. در نهایت می‌توان با استفاده از این روش ترکیباتی با ساختار نانو بلوری تهیه نمود. از آنجایی که بسیاری از مطالعات نشان می‌دهند که ترکیباتی با ساختار نانو، خواص فیزیکی و شیمیایی و همچنین الکتروشیمیایی بهتری دارند. در سال‌های اخیر تمایل به ساخت آلیاژهایی با ساختار نانو از طریق روش ترسیب الکتروشیمیایی به شدت افزایش پیدا کرده است.

با توجه به اهمیت موضوع تولید هیدروژن به روشی پاک و مقرون به صرفه، در این پژوهش الکتروکاتالیزور گرافیت به وسیله آلیاژ نقره-پالادیوم و به روش ترسیب الکتروشیمیایی اصلاح شد و پس از مشخصه یابی به روش‌های مختلف و بهینه سازی عوامل تاثیرگذار مهم، از این الکتروکاتالیزور برای واکنش احیا هیدروژن در محیط اسیدی استفاده شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و معرف‌های مورد استفاده

نقره نیترات (AgNO_3)، پالادیوم کلراید (PdCl_2)، پتاسیم نیترات (KNO_3)، نیتریک اسید (HNO_3)، آمونیاک و سولفوریک اسید (H_2SO_4) از شرکت مرک خریداری شد و مورد استفاده قرار گرفت. همه‌ی مواد شیمیایی دارای درجه‌ی خلوص تجزیه‌ای بوده و بدون هرگونه خالص سازی مورد استفاده قرار گرفته است. برای ساخت تمامی محلول‌ها از آب یون زدایی شده استفاده گردید.

۲-۲- آماده سازی سطح زیرلایه

میله‌ی گرافیتی داخل باتری قلمی پاناسونیک ۱/۵ ولت با قطر ۴ میلی متر خارج گردید و به عنوان الکتروکاتالیزور کار مورد استفاده قرار گرفت و طی سه مرحله برای رسوب دهی شیمیایی آماده شد. ابتدا با آب و صابون به طور کامل شسته شد سپس با سمباده P2000 صیقل داده شد. در ادامه سطح الکتروکاتالیزور ابتدا با آب یون زدایی شده شسته و سپس با استون جهت چربی زدایی شد و برای از بین رفتن کامل آلودگی‌ها به مدت ۵ دقیقه در حمام التراسونیک ۶۰ وات قرار گرفت. در نهایت سطح الکتروکاتالیزور با

آب یون زدایی شده شستشوی نهایی شد.

۳-۲- رسوب دهی الکتروشیمیایی پوشش‌ها

کاتالیزگرهای Ag و Pd با دو تکنیک ولتامتری چرخه‌ای (CV) و جریان ثابت (CP) در یک سلول استاندارد سه الکترودی سنتز شدند. میله Pt، الکترود نقره-نقره کلرید (۳M KCl) و میله گرافیت (با قطر ۴ میلی متر) به ترتیب به عنوان الکترود کمکی، مرجع و کار مورد استفاده قرار گرفتند. پس از انتخاب روش CV به عنوان روش بهتر، محلول‌هایی با نسبت‌های موجود در جدول ۱ از نمک‌های AgNO_3 و PdCl_2 در بافر آمونیاکی با $\text{pH} = 9/18$ تهیه شد. همچنین KNO_3 به عنوان الکترولیت کمکی به محلول اضافه گردید. تمامی محلول‌ها به مدت ۱۵ دقیقه قبل از استفاده در حمام تراسونیک قرار گرفت. دامنه‌ی اعمال پتانسیل CV بین +۱ تا -۱/۵ ولت نسبت به نقره-نقره کلراید تنظیم شد. پس از انتخاب نسبت (0.5mM PdCl_2 : 1mM AgNO_3) به عنوان بهترین نسبت، تعداد چرخه‌ها و سپس سرعت روبش بهینه گردید تا بهترین الکترود ساخته شود.

جدول ۱- نسبت مختلف فلزات استفاده شده برای بهینه سازی نسبت غلظت

نام الکترود	غلظت PdCl_2 (mM)	غلظت AgNO_3 (mM)
$\text{Ag}_1\text{-Pd}_1$	۱	۱
$\text{Ag}_{0.15}\text{-Pd}_1$	۱	۰/۱۵
$\text{Ag}_1\text{-Pd}_{0.15}$	۰/۱۵	۱
$\text{Ag}_1\text{-Pd}_{0.25}$	۰/۲۵	۱
$\text{Ag}_{0.25}\text{-Pd}_1$	۱	۰/۲۵

۴-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

به منظور مشخصه‌یابی پوشش‌های Ag-Pd از آزمون‌های مختلف مشخصه‌یابی سطح و آزمون‌های الکتروشیمیایی استفاده شد. برای بررسی ریز ساختارهای پوشش از میکروسکوپ روبش الکترونی گسیل میدانی مدل Mitra III مجهز به طیف سنجی اشعه ایکس پراکنده انرژی (EDS) تجزیه گر ترکیب شیمیایی و نقشه عنصری استفاده شد. به منظور شناخت ماهیت بلوری یا بی شکل بودن و شناسایی ساختارهای بلوری پوشش از آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) با دستگاه مدل PW1730 و با زاویه 2θ در بازه ی ۲۰ تا ۸۰ درجه استفاده شد.

تمام آزمون‌های CP و CV هم چنین ولتامتری روبش خطی (LSV) با استفاده از دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات مدل $\mu\text{Autolab-Type II}$ انجام شد. آزمایش‌های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) نیز با دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات مدل PGSTA 204N مجهز به ماژول امپدانس FRA انجام شد. داده‌های الکتروشیمیایی با نرم افزار Nova 1.11 به دست آمد و تحلیل داده‌های EIS با نرم افزار ZSimWin نسخه ۳/۴۰ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. پیل الکتروشیمیایی شامل الکترود نقره-نقره کلراید به عنوان الکترود مرجع، الکترود میله پلاتینی به عنوان الکترود کمکی و نمونه پوشش داده شده میله گرافیتی به عنوان الکترود کار مورد استفاده قرار گرفتند. تمام آزمون‌های الکتروشیمیایی در دمای اتاق انجام گرفت.

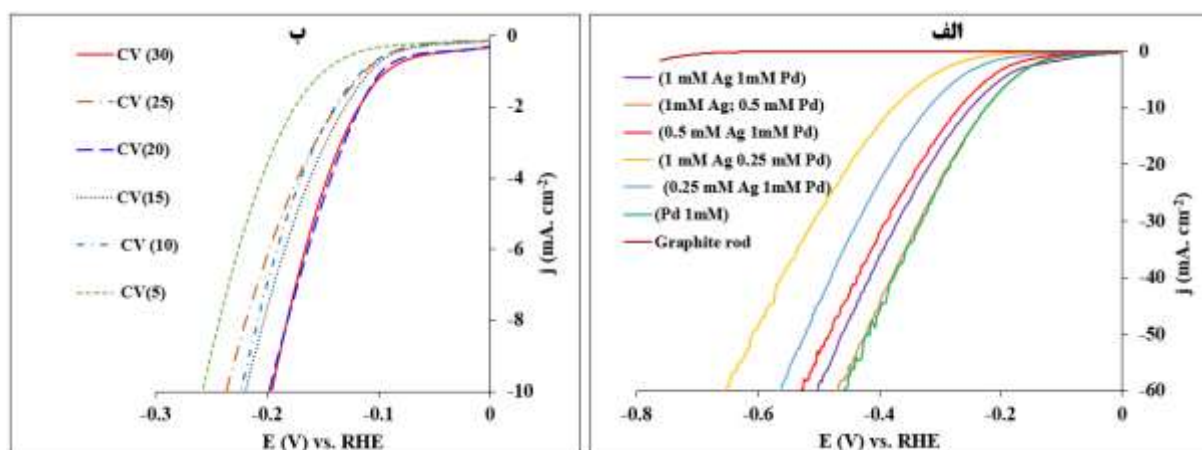
۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- بررسی فعالیت HER کاتالیزگر دو کاتالیزگر نقره و پالادیوم

در ابتدا برای ساخت بهترین الکتروود با بیشترین فعالیت کاتالیزگری عوامل مهم تاثیرگذار شامل غلظت یون های فلزات در محلول نشانش، تعداد چرخه ها و سرعت روبش پتانسیل بهینه شدند.

۳-۱-۱- نسبت غلظت فلزات

غلظت دو فلز نقره و پالادیوم در عملکرد کاتالیزگر می تواند نقش مهمی داشته باشد. برای این منظور محلول هایی با نسبت غلظت های متفاوت از نقره و پالادیوم مطابق با جدول ۱ در بافر آمونیاکی تهیه شد. سپس با روش CV تعداد ۱۰ چرخه و سرعت روبش $25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ الکتروود ها ساخته شد (شکل ۱). سپس از الکتروود های ساخته شده آزمون LSV در محدوده پتانسیل ۰/۵ تا ۱- ولت با سرعت $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ برای بررسی فعالیت کاتالیزگری آنها در الکتروولیت ۰/۱ M سولفوریک اسید گرفته شد. شکل ۱ الف) منحنی LSV و شیب تافلی الکتروود های مختلف را نمایش می دهد. همچنین در جدول ۲ خلاصه ای اطلاعات مهم استخراج شده از دو نمودار آورده شده است.



شکل ۱- مقایسه ولتاموگرام های روبش خطی الکتروود های ساخته شده با غلظت های مختلف فلزات (الف) و الکتروود های ساخته شده با تعداد چرخه متفاوت ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ (ب) در الکتروولیت سولفوریک اسید ۰/۱ مولار

جدول ۲- داده های شیب تافلی و اضافه ولتاژ برای بهینه سازی نسبت غلظت ها

نام الکتروود	شیب تافلی ($\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)	اضافه ولتاژ در شار جریان $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
$\text{Ag}_1\text{-Pd}_1$	۱۴۰/۷	-۲۴۸/۲
$\text{Ag}_1\text{-Pd}_{.15}$	۱۰۰/۲	-۲۶۶/۳
$\text{Ag}_{.15}\text{-Pd}_1$	۱۵۰/۴	-۲۶۷/۸
$\text{Ag}_1\text{-Pd}_{.۲۵}$	۴۲۰/۶	-۳۷۵/۲
$\text{Ag}_{.۲۵}\text{-Pd}_1$	۲۰۰/۶	-۳۱۹/۰
Pd_1	۱۰۰/۴	-۲۶۶/۷
میله گرافیتی	۲۸۰/۹	-

طبق داده‌های به دست آمده از دو نمودار تافل و LSV الکتروده Ag₁-Pd_{0.5} دارای کمترین شیب تافلی و اضافه ولتاژ می باشد که نشان دهنده سینتیک سریع تر کاتالیزگر نشانده شده در واکنش تولید هیدروژن است. هر چند نتایج به دست آمده از الکتروده ۱ میلی مولار پالادیوم تنها، خیلی نزدیک به الکتروده بهینه انتخاب شده می باشد اما میزان مصرف پالادیوم در الکتروده بهینه بسیار کمتر است. برای اثبات این مطلب بعد از بهینه سازی تمامی فاکتورها، در شرایط بهینه الکتروده پالادیوم تنها ساخته شد و از هر دو الکتروده برای به دست آوردن غلظت عناصر از تجزیه به روش پلاسمای جفت شده القایی (ICP) استفاده شد که در ادامه به طور کامل شرح داده می شود.

۲-۱-۳- تعداد چرخه ها

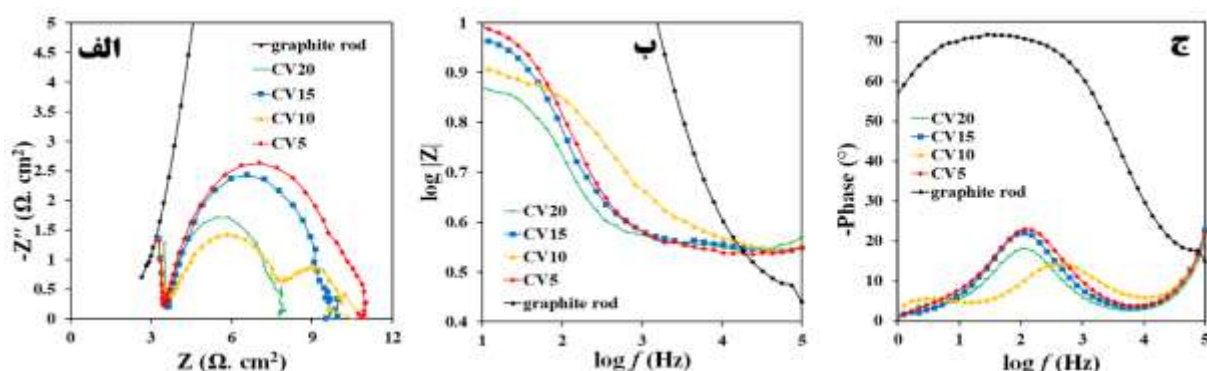
با انتخاب نسبت نیم میلی مولار پالادیوم و یک میلی مولار نقره به عنوان نسبت بهینه، در مرحله بعد تعداد چرخه های CV در ساخت الکتروده بهینه گردید. الکترودهایی با تعداد چرخه ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ ساخته شد و جهت مقایسه فعالیت HER آنها از هر یک آزمون LSV جهت مقایسه شیب تافلی و اضافه ولتاژ گرفته شد. هم چنین در این مرحله از تمامی الکترودها آزمایش EIS در پتانسیل DC -۰/۴۶۴ ولت نسبت به الکتروده مرجع هیدروژن (RHE) در محلول یک دهم مولار سولفوریک اسید در محدوده فرکانس ۰/۱ هرتز تا ۱۰۰ کیلوهرتز با بزرگی دامنه ۰/۱ ولت برای بررسی مقاومت انتقال بار (R_{ct}) فرایند HER انجام شد. برای انتخاب پتانسیل DC اعمالی از اضافه ولتاژ الکتروده بهینه در شار جریان مرحله قبل استفاده گردید. پتانسیلی که این الکتروده در آن جریانی ۱۰ mA.cm⁻² استفاده شد. شکل ۱ (ب) ولتاموگرام های LSV به دست آمده از الکترودهای ساخته شده با تعداد چرخه های متفاوت را نمایش می دهد. در جدول ۳ اطلاعات مهم استخراج شده از نمودارهای تافل به دست آمده از این ولتاموگرام ها آورده شده است.

جدول ۳- داده های شیب تافلی و اضافه ولتاژ در شار جریان ۱۰ mA.cm⁻² برای مقایسه تعداد چرخه های متفاوت بر روی الکتروده Ag₁-Pd_{0.5}

تعداد چرخه ها در CV	شیب تافلی (mV.dec ⁻¹)	اضافه ولتاژ (mV)
۳۰	۱۲۱/۱	-۱۹۷
۲۵	۱۴۷/۲	-۲۳۶
۲۰	۱۱۰/۲	-۱۹۹
۱۵	۱۵۰/۴	-۲۲۱
۱۰	۲۳۰/۵	-۲۶۶
۵	۳۱۰/۹	-۲۵۸

همانگونه که از داده های جدول ۳ استنباط می شود الکترودهی که با تعداد ۲۰ چرخه ساخته شده است، دارای کمترین میزان شیب تافلی و بوده و از نظر اضافه ولتاژ نیز بسیار نزدیک به نتایج تعداد چرخه ۳۰ می باشد؛ لذا با توجه به سینتیک و ترمودینامیک خوب HER بر روی این الکتروده و نیز جهت صرفه جویی در زمان تهیه الکتروده تعداد چرخه ۲۰ به عنوان بهینه انتخاب شد.

در شکل ۲ نمودار های نایکوئیست، بد و بدفاز الکتروود های ساخته شده با تعداد چرخه های متفاوت آورده شده است. همچنین در جدول ۴ اطلاعات مهم استخراج شده از نمودار های EIS با استفاده از مدار های معادل برازش شده نمایش داده شده است. در این مدار های معادل R_s نشانگر مقاومت محلول، CPE یا Q عنصر فاز ثابت (به دلیل عدم ایده آل بودن رفتار خازن دولایه الکتریکی) می باشند. در نمودار های نایکوئیست قطر نیم دایره همان R_{ct} است. R_{ct} پایین نشان می دهد که انتقال بار روی سطح الکتروود به راحتی انجام می شود. همانگونه که در شکل ۲ و مقادیر جدول ۴ مشاهده می شود، الکتروودی که کاتالیزگر با تعداد ۲۰ چرخه روی آن نشانده شده است، دارای کمترین R_{ct} بوده در نتیجه به عنوان الکتروود بهینه انتخاب گردید. از ساخت الکتروود با تعداد چرخه بیشتر به علت طولانی بودن فرآیند صرف نظر گردید.



شکل ۲- مقایسه امپدانس الکتروود های ساخته شده با تعداد چرخه متفاوت (الف) نمودار نایکوئیست (ب) نمودار بد و (ج) نمودار بدفاز

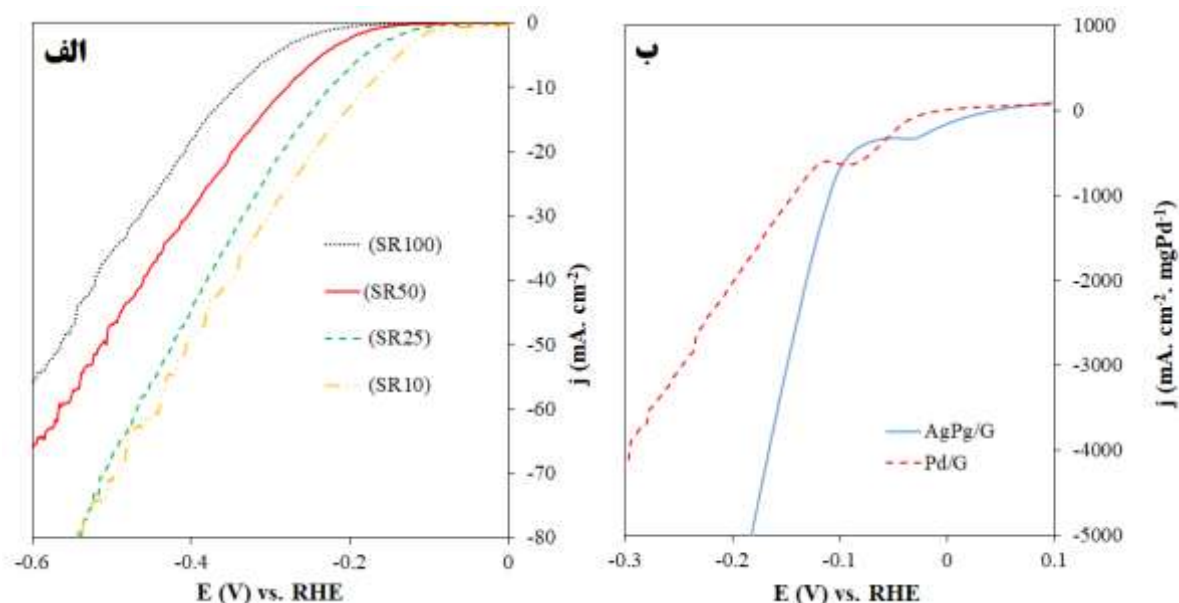
جدول ۴- پارامتر های استخراج شده از مدار معادل نمودار نایکوئیست الکتروود های ساخته شده با تعداد چرخه متفاوت بر روی الکتروود $Ag_1-Pd_{.15}$

مدار معادل	R_s (Ω)	R_{ct1} (Ω)	R_{ct2} (Ω)	$Q1.N$	$Q2.N$	$Q1.Y0$ (μF)	$Q2.Y0$ (μF)	تعداد چرخه ها
$R_s(R_{ct}Q)$	۲۸/۹	-	۳۱/۳	۰/۹۹۸۴	-	۶۵/۲	-	۲۰
$R_s(R_{ct}Q)$	۲۹/۵	-	۴۵/۵	۰/۹۹۸۲	-	۵۳/۲	-	۱۵
$R_s(R_{ct1}Q1)(R_{ct2}Q2)$	۲۸/۶	۲۴/۱	۳۵/۸	۰/۹۹۵۰	۰/۹۹۳۴	۱۶/۶	۱۷۵/۷	۱۰
$R_s(R_{ct}Q)$	۲۷/۶	-	۵۶/۸	۰/۹۹۶۶	-	۴۲/۶	-	۵
$R_s(R_{ct}Q)$	۲۱/۲	-	۹۱۷۷۴	۰/۹۹۶۱	-	۸۲۰۲۸	-	میله گرافیتی

۳-۱-۳- اثر سرعت روبش پتانسیل

به منظور بهینه کردن سرعت روبش، چهار الکتروود با سرعت روبش ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه با تعداد ۲۰ چرخه در غلظت بهینه تهیه گردید. سپس از هر الکتروود در محلول ۰/۱ M سولفوریک اسید در محدوده پتانسیل ۰/۵ تا ۱- ولت نسبت به $Ag/AgCl$ آزمون LSV گرفته شد. نتایج LSV و نمودار های تافل به دست آمده در شکل ۳ نمایش داده شده است. همچنین اطلاعات مهم استخراج شده از این شکل به طور خلاصه در جدول ۵ آورده شده است. مطابق با داده های به دست آمده،

الکترودی که با سرعت روبش ۱۰ میلی ولت بر ثانیه ساخته شده است، دارای کمترین شیب Tafel است در نتیجه به ازای تغییر کوچکی در اضافه ولتاژ، تغییر زیادی در چگالی جریان ایجاد می‌شود که نشان دهنده‌ی سینتیک سریع تر در واکنش HER می‌باشد. هم چنین این الکتروود دارای اضافه ولتاژ کمتری نسبت به سایر الکتروودها در شار جریان $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ بوده که شرایط بهتر این الکتروود در واکنش HER را تایید می‌کند.



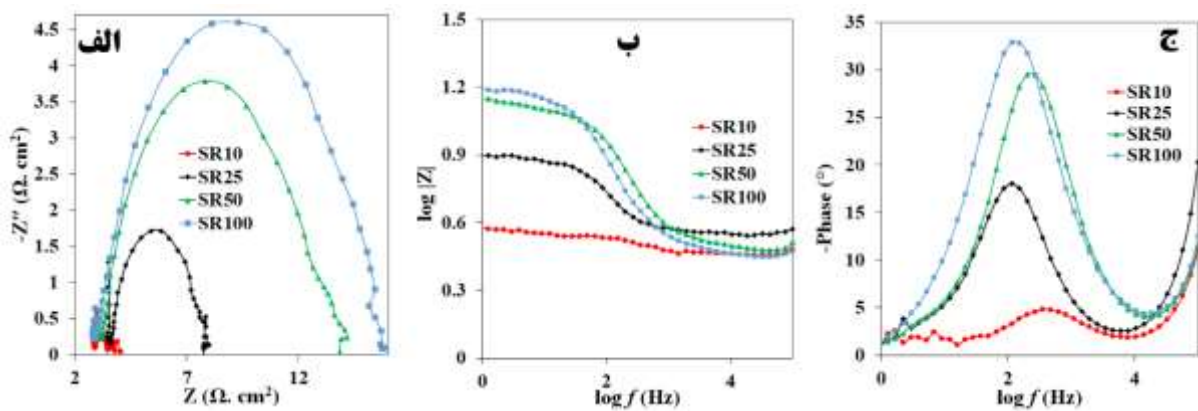
شکل ۳- منحنی‌های LSV به دست آمده برای الکتروودهای ساخته شده با سرعت‌های روبش متفاوت (۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه) (الف) و مقایسه LSV های به دست آمده برای الکتروودهای Pd/G و AgPd/G با در نظر گرفتن میزان پالادیوم (ب) در محلول ۰/۱ M سولفوریک اسید

جدول ۵- داده‌های شیب Tafel و اضافه ولتاژ در شار جریان $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ برای مقایسه سرعت روبش‌های متفاوت بر روی الکتروود Pd-Ag₁

سرعت روبش ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	شیب Tafel ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	اضافه ولتاژ (mV)
۱۰	۱۲۰/۹	-۱۷۸
۲۵	۱۵۰/۳	-۲۳۰
۵۰	۱۹۰/۸	-۲۷۸
۱۰۰	۲۳۰/۵	-۳۴۸

در این مرحله نیز از تمامی الکتروودها آزمون EIS در پتانسیل $-0/464$ ولت نسبت به RHE در محلول ۰/۱ M سولفوریک اسید در محدوده فرکانس ۰/۱ هرتز تا ۱۰۰ کیلوهرتز با بزرگی دامنه ۰/۰۱ ولت گرفته شد. شکل ۴ نمودارهای نایکوئیست، بد و بدفاز الکتروودهای ساخته شده در سرعت روبش‌های متفاوت را نمایش می‌دهد و در جدول ۶ داده‌های به دست آمده از انطباق نمودار نایکوئیست با مدار معادل الکتروودها آورده شده است. همان گونه که اطلاعات به دست آمده نشان می‌دهند، الکتروودی که

با سرعت روبش ۱۰ میلی ولت بر ثانیه ساخته شده است دارای کمترین مقدار R_{ct} می باشد در نتیجه دارای کمترین میزان مقاومت انتقال بار بوده و انتقال الکترون در فصل مشترک الکتروود و الکتروولیت راحت تر از سایر الکتروودها امکان پذیر است.



شکل ۴- مقایسه امپدانس الکتروود های ساخته شده با سرعت روبش متفاوت (الف)، نمودار نایکوئیست (ب)، نمودار بد و (ج) نمودار بدفاز

جدول ۶- پارامتر های استخراج شده از مدار معادل نمودار نایکوئیست الکتروود های ساخته شده با سرعت روبش متفاوت بر روی الکتروود $Ag_1-Pd_{.15}$

مدار معادل	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	CPE.N	CPE.Y0 (μF)	سرعت روبش
$R_s(R_{ct}Q)$	۲۴/۳	۲۹۲/۳	۰/۹۹۷۶	۲۸/۵	۱۰۰
	۲۵/۸	۷۰/۵	۰/۹۹۷۴	۳۲/۴	۵۰
	۲۸/۹	۳۱/۴	۰/۹۹۸۴	۶۵/۲	۲۵
	۳۰/۳	۲۰/۱	۰/۹۹۸۱	۱۴۵/۸	۱۰

با توجه به بررسی های انجام شده، در نهایت الکتروودی که با غلظت 0.5 mM پالادیوم و 1 mM نقره، با تعداد ۱۰ چرخه CV و سرعت روبش ۱۰ میلی ولت بر ثانیه ساخته شده بود، به عنوان الکتروود بهینه انتخاب شد این الکتروود از این پس $AgPd/G$ نامیده می شود. در ادامه برای مقایسه رفتار این الکتروود برای HER با الکتروود پالادیوم تنها، الکتروودی در شرایط بهینه اما فقط در حضور یون پالادیوم ساخته شد. در ادامه به مقایسه این الکتروود با الکتروود بهینه پرداخته می شود. مقادیر پالادیوم نشان شده بر روی این الکتروود با الکتروود بهینه به روش ICP اندازه گیری شد که نتیجه این بررسی حاکی از این بود که در حضور نقره مقدار پالادیوم نشانده شده بر روی الکتروود حدود یک چهارم می باشد که از نظر اقتصادی بسیار مقرون به صرفه تر است.

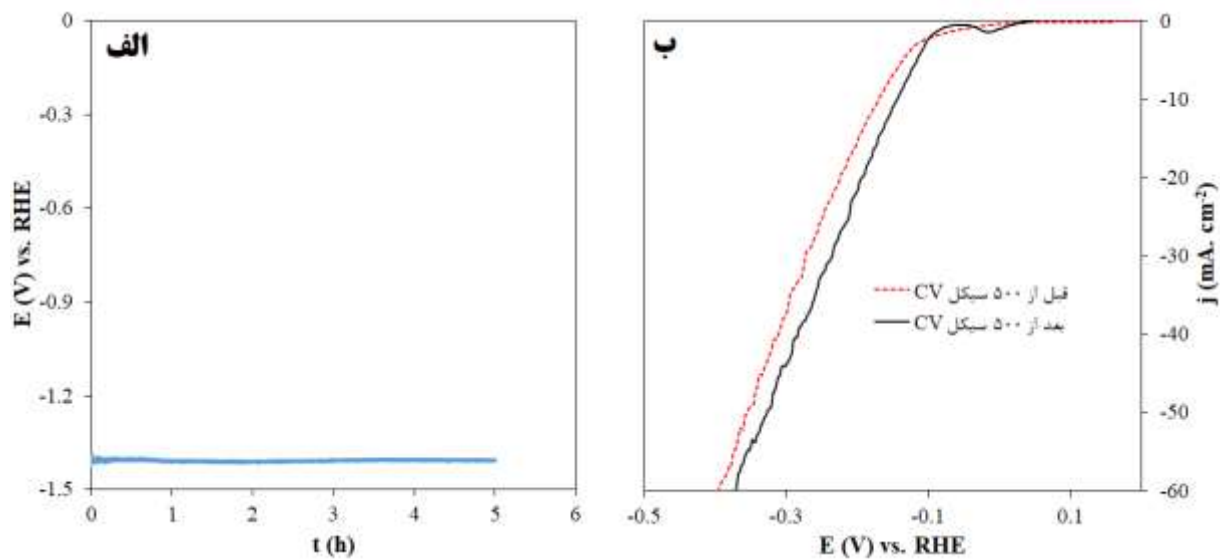
شکل ۳ (ب) ولتاموگرام های به دست آمده در محلول سولفوریک اسید 0.1 M را بر روی الکتروودهای $AgPd/G$ و Pd/G را که بر اساس مقدار پالادیوم بارگذاری شده بر روی الکتروود نرمال شده اند را نشان می دهد. همان طور که در این شکل کاملاً مشهود است رفتار Pd در حضور نقره بسیار بهبود یافته است. این امر می تواند طبق تئوری مرکز نوار d [۱۶] به خاطر اثر نقره بر روی سطح انرژی اوربیتال d پالادیوم و جابجایی آن به نفع واکنش HER باشد.

۳-۲- سطح فعال الکتروشیمیایی (ECSA)

به طور کلی فعالیت بالای الکتروکاتالیزگرها به دو عامل افزایش سطح فعال الکتروکاتالیزگری و بهبود فعالیت کاتالیزگری ذاتی الکترودها نسبت داده می‌شود. به منظور مقایسه‌ی فعالیت الکتروکاتالیزگری الکترودها بهینه و الکترودها پالادیوم تنها، سطح فعال الکتروشیمیایی (ECSA) برای دو نمونه به کمک محاسبه ظرفیت لایه دوگانه الکترودها (C_{dl}) محاسبه شد. به این شکل که آزمون CV در نرخ روبش‌های مختلف (۵ تا $150 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)، در بازه‌ی جریان غیر فارادی بر دو نمونه انجام شد. سپس اختلاف جریان آندی و کاتدی در منحنی CV در پتانسیل مدار باز هر دو نمونه (OCP) در نرخ‌های مختلف روبش CV محاسبه شد و منحنی تغییرات آن نسبت به تغییرات نرخ روبش CV ترسیم گردید. شیب خط ترسیم شده طبق رابطه $i_c = v \cdot C_{dl}$ نشان دهنده‌ی C_{dl} نمونه است. با توجه به این رابطه می‌توان دریافت که با افزایش شیب خط، ظرفیت لایه دوگانه افزایش یافته است. مقدار ECSA به کمک رابطه $ECSA = C_{dl}/C_s$ محاسبه می‌گردد؛ که در آن C_s بیانگر ظرفیت مشخص یک سطح کاملاً صاف (مثل الکترودها جیوه) است که مطابق با گزارش‌های قبلی $20 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ در نظر گرفته می‌شود [۱۷]. مقدار ECSA به دست آمده برای Pd/G و AgPd/G به ترتیب ۳۰ و ۵۰ می‌باشد. دلیل این افزایش سطح می‌تواند به خاطر ساختارهای درختچه‌ای شکل آلیاژ نقره پالادیوم باشد. زیرا در حضور نقره کاتالیزگر حالت درختچه‌ای پیدا کرده و از حالت دانه‌ای خارج می‌شود.

۳-۳- بررسی پایداری الکتروکاتالیزگری

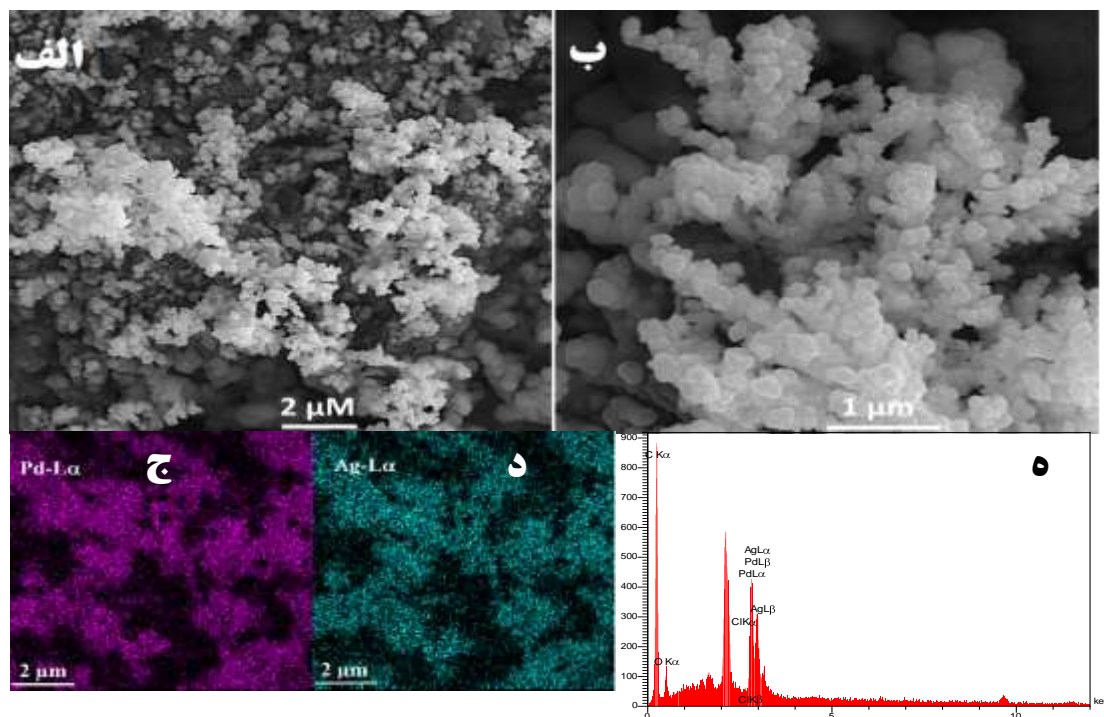
یکی از فاکتورهای اساسی الکتروکاتالیزگرها به منظور استفاده تجاری از آنها، پایداری کاتالیزگری آنها در زمان‌های طولانی است. پایداری کاتالیزگری HER الکترودها بهینه به کمک آزمون‌های CV و CP مورد ارزیابی قرار گرفت. با توجه به شکل ۵ (الف) که منحنی CP الکترودها بهینه در چگالی جریان $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ به مدت ۵ ساعت را نشان می‌دهد، تغییر چندانی در پتانسیل در این مدت زمان مشاهده نمی‌شود. این مساله نشان از پایداری این الکترودها دارد. روش دومی که برای بررسی پایداری الکترودها بهینه استفاده شد، مقایسه منحنی‌های قطبش پیش و پس از انجام ۵۰۰ چرخه CV با سرعت روبش $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ در محدوده پتانسیل ۰ تا -۱ ولت (نسبت به Ag/AgCl) در الکترولیت ۰/۱ مولار سولفوریک اسید است. همان گونه که در شکل ۵ (ب) مشاهده می‌شود، منحنی LSV این الکترودها پس از انجام ۵۰۰ چرخه CV نه تنها به سمت پتانسیل‌های منفی‌تر (پتانسیل اضافی مورد نیاز بیشتر) منتقل نشده است، بلکه به سمت پتانسیل‌های مثبت حرکت کرده و عملکرد آن در واکنش HER بهتر نیز گشته که حاکی از پایداری بالای این الکتروکاتالیزگر و فعال شدن سطح الکترودها برای HER می‌باشد. در روش رسوبدهی الکتروشیمیایی، به دلیل چسبندگی بالای پوشش به زیرلایه و عدم نیاز به استفاده از چسب‌ها، پوشش‌های سنتز شده، پایداری الکتروکاتالیزگری بیشتری نسبت به روش‌های دیگری که نیاز به استفاده از چسب دارند، نشان می‌دهند [۱۸].



شکل ۵- آزمون های سنجش پایداری الکتروود بهینه (الف) منحنی مربوط به آزمون CP در چگالی جریان $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ و (ب) منحنی LSV قبل و بعد از اعمال ۵۰۰ چرخه CV

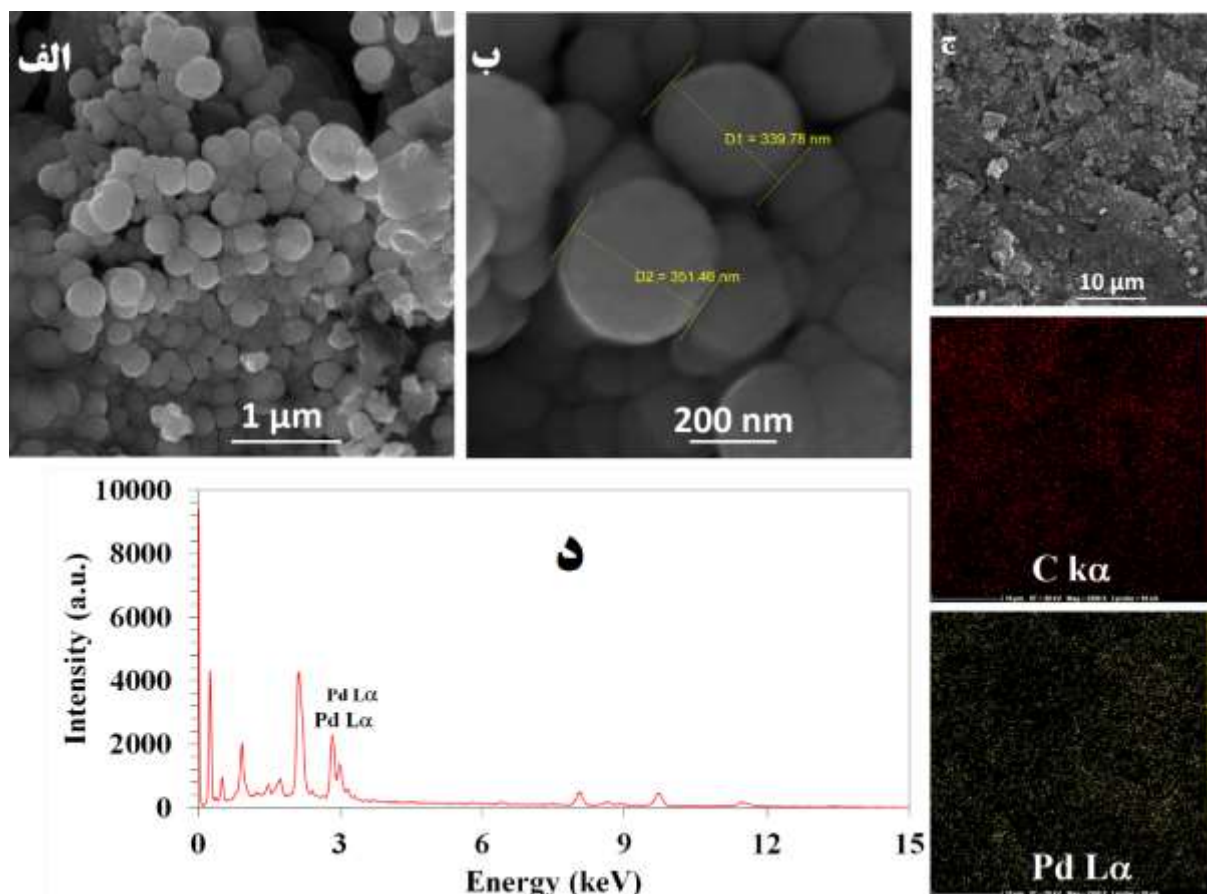
۳-۴- بررسی ریخت شناسی و ترکیب شیمیایی سطح الکتروودها

به منظور شناسایی بهتر و مشخصه یابی سطح الکتروودها آزمون XRD و تصاویر SEM از سطح الکتروودها گرفته شد. تصاویر SEM ریخت شناسی سطح کاتالیزگر های آماده شده به روش CV در شکل ۶ نمایش داده شده است.



شکل ۶- تصاویر FESEM از سطح الکتروود (الف و ب)، تصاویر نقشه عنصری (ج و د) و طیف EDS (ه) بعد از نشانش الکتروکاتالیزگر نقره-پالادیوم

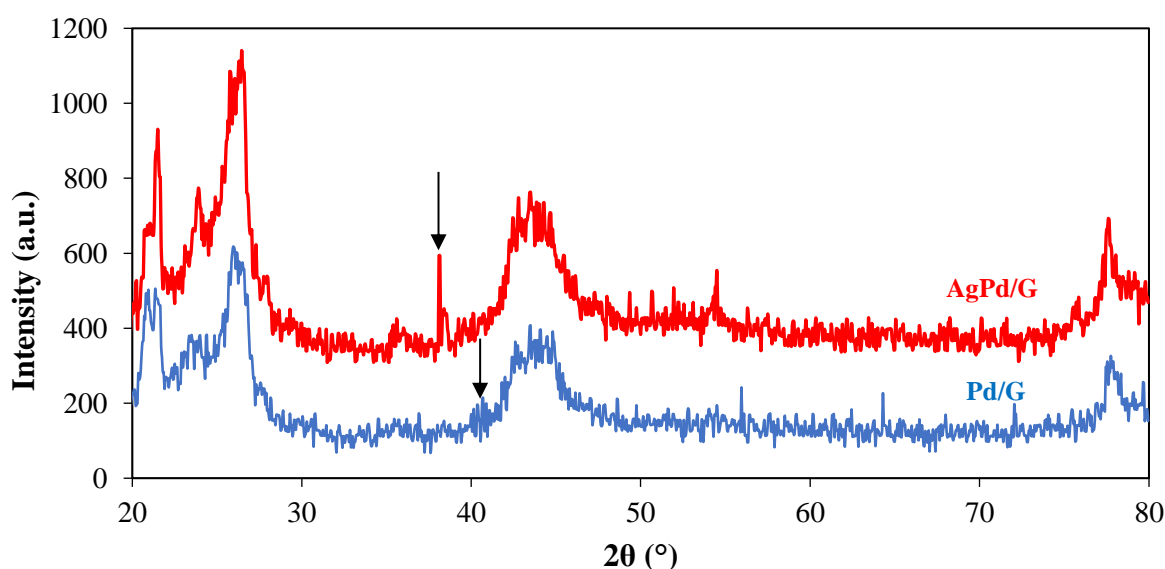
ریخت شناسی ذرات نشان دهنده‌ی بهبود سطح تماس است. همانگونه که در تصاویر مشاهده می‌شود کاتالیزگرهایی که به روش CP روی سطح نشانده شده اند یکنواخت نبوده اما در روش CV دو عنصر نقره و پالادیوم تشکیل آلیاژ داده و ساختار خوشه‌ای به دست آمده است. مطابق با شکل ۶ دو عنصر نقره و پالادیوم به صورت شاخه‌ای رسوب کرده که در آن Ag به عنوان چارچوب اصلی باعث کاهش رسوب Pd شده است [۱۹]. برای اطمینان از حضور پالادیوم در سطح این ساختار، نقشه‌برداری عنصری مورد بررسی قرار گرفت. همانگونه که در شکل ۱۱ مشخص است ذرات پالادیوم (نقاط بنفش) به طور یکنواخت روی سطح توزیع شده‌اند. در نتیجه، این ساختارهای شاخه ای سطح Pd بزرگتری را به عنوان مکان فعال فراهم می‌کنند که فعالیت کاتالیزگری را در واکنش HER افزایش می‌دهد. مزیت دیگری که این کاتالیزگر دو فلزی دارد قیمت پایین تر آن است. چرا که یک فلز گرانتز (Pd) روی سطح فلز نسبتاً ارزان قیمت در این (Ag) قرار گرفته است و در نتیجه ضمن کاهش مصرف پالادیوم، پالادیوم بیشتری در معرض مستقیم محلول قرار گرفته و باعث عملکرد بهتر آن می‌گردد.



شکل ۷- تصاویر FESEM (الف و ب)، نقشه آنالیز عنصری (ج) و طیف EDS (د) الکتروکاتالیزگر Pd/G

به منظور مقایسه بهتر از الکتروکاتالیزگر پالادیوم تنه‌ای ساخته شده در شرایط بهینه و الکتروکاتالیزگر بهینه نیز تصاویر SEM تهیه گردید که در شکل ۷ نمایش داده شده است. همان گونه که در شکل ۷ (الف) دیده می‌شود ذرات پالادیوم به صورت تجمعی از ذراتی با ابعاد بزرگتر از ۱۰۰ نانومتر بر روی سطح میله گرافیتی نشسته است. اما در الکتروکاتالیزگر نشسته روی سطح اندازه

ذرات بسیار کوچک تری داشته که می‌تواند باعث افزایش مساحت سطح فعال الکتروکاتالیزگر شده و شاید بهتر شدن کارایی این الکتروود را بتوان به ریخت شناسی نامنظم و ذرات ریزتر آن نسبت داد. در شکل ۷ (ج) نقشه‌ی تجزیه عنصری الکتروود Pd/G و در شکل ۷ (د) طیف EDS نمایش داده شده است که سندی دیگر بر نشانش موفق پالادیوم بر روی سطح الکتروود می‌باشند. هم چنین از سطح دو الکتروود AgPd/G و Pd/G آزمون XRD گرفته شد که نتایج آن در شکل ۸ نمایش داده می‌شود. پیک مشاهده شده در ۴۰ درجه، در الگوی Pd/G مربوط به صفحه (۱ ۱ ۱) با ساختار بلوری مکعبی است (کد مرجع: ۰۴۶-۰۰-۱۰۴۳). پیک‌های پراش الکتروود بهینه نشان می‌دهد که پیک جدید در موقعیت ۳۸ درجه ظاهر می‌شوند که طبق تحقیقات قبلی تشکیل آلیاژ AgPd را آشکار می‌کند [۱۹].



شکل ۸- الگوی XRD الکتروودهای Pd/G و AgPd/G

به طور کلی استفاده همزمان از دو فلز نقره و پالادیوم با تشکیل نانو ساختارهای خوشه‌ای مکان‌های کاتالیزگری فراوانی را برای واکنش HER فراهم می‌کند و نمونه‌ی بهینه فعالیت کاتالیزگری قابل قبولی را نسبت به سایر کاتالیزگرها بر پایه‌ی پالادیوم نشان می‌دهد که می‌تواند نامزد مناسبی برای الکتروولیز آب در مقیاس صنعتی باشد. جدول ۷ مقایسه‌ی ای از الکتروود پیشنهادی و گزارش‌های اخیر را ارائه می‌دهد. در این جدول داده‌ها نشان می‌دهد با وجود این که در این پژوهش از غلظت پایین تری از سولفوریک اسید استفاده شده است، اما نتایج در برخی موارد بهتر و یا قابل مقایسه می‌باشد. همچنین نوع الکتروود به کار رفته در پژوهش حاضر از نظر قیمت بسیار به صرفه تر می‌باشد.

جدول ۷- مقایسه فعالیت کاتالیزگری کاتالیزگرهای ساخته شده جهت واکنش HER با کاتالیزگر ساخته شده در این تحقیق

مرجع	شیب Tafel (dec ⁻¹ mV)	اضافه ولتاژ (mV) در چگالی جریان ۱۰ mA. cm ⁻²	محلول الکتروولیت	کاتالیزگر	الکتروود
------	----------------------------------	---	------------------	-----------	----------

الکتروکاتالیزگر	$C_3N_4/AgPd$	$0.5 M$ H_2SO_4	-۳۰۸	۱۲۰	[۲۰]
الکتروکاتالیزگر حلقه-صفحه چرخان (RRDE)	$Pd@CeO_2$	$0.5 M$ H_2SO_4	-۱۴۰	۲۳۵	[۲۱]
الکتروکاتالیزگر	MoS_2/Au NPs	$0.05 M$ H_2SO_4	-۲۳۰	۳۵۰	[۲۲]
الکتروکاتالیزگر	$Ni@Pd$	$0.5 M$ H_2SO_4	۱۵۸	۲۱۵	[۲۳]
میله گرافیت	$AgPd$	$0.1 M$ H_2SO_4	-۱۷۷	۱۲۱	این مطالعه

۴- نتیجه گیری

به طور خلاصه یک نانو ساختار از دو فلز نقره و پالادیوم با روش الکتروشیمیایی ولتامتری چرخه‌ای در سامانه سه الکترودی سنتز گردید و فعالیت HER الکتروکاتالیزگر سنتز شده در محلول ۰/۱ مولار سولفوریک اسید ارزیابی شد. پارامترهای روش نشانش، غلظت دو فلز، تعداد چرخه و سرعت روبش بهینه گردید. اضافه پتانسیل الکتروکاتالیزگر برای رسیدن به چگالی جریان ۱۰- میلی آمپر بر سانتی متر مربع، ۱۷۷/۵- میلی ولت به دست آمد که یکی از کمترین اضافه ولتاژهای گزارش شده در واکنش HER برای پالادیوم و نقره است. علاوه بر آن، شیب تافل محاسبه شده برای الکتروکاتالیزگر بهینه $120/9 \text{ mV.dec}^{-1}$ برای HER به دست آمد. یکی از دلایل این فعالیت کاتالیزگری برجسته را می‌توان به ریخت شناسی خاص کاتالیزگر نسبت داد. ساختار خوشه‌ای کاتالیزگر Ag-Pd باعث افزایش مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی شده که انتقال جرم را تسهیل می‌کند و مکان‌های کاتالیزگری فراوانی را برای واکنش HER به وجود می‌آورد. هم چنین اثر هم افزایی نقره و پالادیوم (شاید به دلیل اثر مرکز نوار d) به همراه کاهش مصرف فلز گران قیمت پالادیوم در حضور نقره نقشی اساسی در تقویت فعالیت کاتالیزگری ذاتی دارد. در این شیوه نیازی به چسباننده لایه کاتالیزگر به سطح نمی‌باشد و نانو ساختارهای تولید شده با روش آسان و مقرون به صرفه الکتروشیمیایی می‌تواند گزینه مناسبی برای الکتروکاتالیز آب در مقیاس صنعتی باشد.

۵- فهرست منابع و مآخذ

- [1] Huang, D., Lu, J., Li, S., Luo, Y., Zhao, C., Hu, B., ... & Shen, Y. (2014). Fabrication of cobalt porphyrin. Electrochemically reduced graphene oxide hybrid Films for electrocatalytic hydrogen evolution in aqueous solution. *Langmuir*, 30(23), 6990-6998.
- [2] Honarpazhouh, Y., Astaraei, F. R., Naderi, H. R., & Tavakoli, O. (2016). Electrochemical hydrogen storage in Pd-coated porous silicon/graphene oxide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(28), 12175-12182.
- [3] Hosseini, M., & Ariankhah, E. (2016). Electrochemical Evaluation of Ni/RuO₂ and Ni/RuO₂/Mixed-Metal Oxide Coatings Electrodes toward Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Medium. *Applied Chemistry*, 11(41), 147-164.

- [4] Oberoi, A. S., Nijhawan, P., & Singh, P. (2018). A novel electrochemical hydrogen storage-based proton battery for renewable energy storage. *Energies*, 12(1), 82.
- [5] X. Ji, B. Liu, X. Ren, X. Shi, A.M. Asiri, X. Sun, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6** (2018) 4499.
- [6] Amirhosseiny, A., & Zarei, K. (2019). Electrochemical preparation of an electrocatalytic layer containing hollow platinum nanoparticles and reduced graphene oxide on the pencil graphite electrode for hydrogen evolving reaction. *Applied Chemistry*, 14 (51), 135-146. (in persion)
- [7] Ghaffarinead, A., Tabatabaei, A., Sohrabi, B., & Salahandish, R. (2019). The effect of surfactants on electrochemical hydrogen production. *Applied Chemistry*, 14 (50), 25-39. (in persion)
- [8] Liu, H., Shang, J., Zeng, L., Cao, B., Geng, H., Lang, J., ... & Gu, H. (2021). A setaria-shaped Pd/Ni-NC electrocatalyst for high efficient hydrogen evolution reaction. *Chemical Engineering Journal Advances*, 6, 100101.
- [9] Nie, M., Sun, H., Liao, J., Li, Q., Xue, Z., Xue, F., ... & Teng, L. (2021). Study on the catalytic performance of Pd/TiO₂ electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(9), 6441-6447.
- [10] Liu, Y. Y., Zhang, H. P., Zhu, B., Zhang, H. W., Fan, L. D., Chai, X. Y., ... & He, C. X. (2018). C/N-co-doped Pd coated Ag nanowires as a high-performance electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, 283, 221-227.
- [11] Song, C., Zhao, Z., Sun, X., Zhou, Y., Wang, Y., & Wang, D. (2019). In situ growth of Ag nanodots decorated Cu₂O porous nanobelts networks on copper foam for efficient HER electrocatalysis. *Small*, 15(29), 1804268.
- [12] Akhtar, A., Ghaffarinejad, A., Hosseini, S. M., Manteghi, F., & Maminejad, N. (2015). Electrocatalytic hydrogen production by bulk and nano Fe₂O₃ and carbon nanotube modified with Fe₂O₃. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 739, 73-83.
- [13] Beshkar, F., & Salavati-Niasari, M. (2015). Facile synthesis of nickel chromite nanostructures by hydrothermal route for photocatalytic degradation of acid black 1 under visible light. *Journal of Nanostructures*, 5(1), 17-23.
- [14] Huang, H., Yan, M., Yang, C., He, H., Jiang, Q., Yang, L., ... & Yamauchi, Y. (2019). Graphene nanoarchitectonics: recent advances in graphene-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Advanced Materials*, 31(48), 1903415.
- [15] Dong, X., Liu, X., Chen, H., Xu, X., Jiang, H., Gu, C., ... & Hu, Y. (2021). Hard template-assisted N, P-doped multifunctional mesoporous carbon for supercapacitors and hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Science*, 56, 2385-2398.
- [16] Pandurangan, M., & Kim, D. H. (2015). In vitro toxicity of zinc oxide nanoparticles: a review. *Journal of Nanoparticle Research*, 17, 1-8.

- [17] Qiu, L., Jiang, L., Ye, Z., Liu, Y., Cen, T., Peng, X., & Yuan, D. (2019). Phosphorus-doped $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{C}/\text{Co}/\text{CNFs}$ hybrid: A remarkable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, 325, 134962.
- [18] Sun, Y., Liu, C., Grauer, D. C., Yano, J., Long, J. R., Yang, P., & Chang, C. J. (2013). Electrodeposited cobalt-sulfide catalyst for electrochemical and photoelectrochemical hydrogen generation from water. *Journal of the American Chemical Society*, 135(47), 17699-17702.
- [19] Nodehi, Z., Rafati, A. A., & Ghaffarinejad, A. (2018). Palladium-silver polyaniline composite as an efficient catalyst for ethanol oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 554, 24-34.
- [20] Nazir, R., Fageria, P., Basu, M., & Pande, S. (2017). Decoration of carbon nitride surface with bimetallic nanoparticles (Ag/Pt, Ag/Pd, and Ag/Au) via galvanic exchange for hydrogen evolution reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(36), 19548-19558.
- [21] Gao, X., Yu, G., Zheng, L., Zhang, C., Li, H., Wang, T., ... & Chen, W. (2019). Strong electron coupling from the sub-nanometer Pd clusters confined in porous ceria nanorods for highly efficient electrochemical hydrogen evolution reaction. *ACS Applied Energy Materials*, 2(2), 966-973.
- [22] Kim, J., Byun, S., Smith, A. J., Yu, J., & Huang, J. (2013). Enhanced electrocatalytic properties of transition-metal dichalcogenides sheets by spontaneous gold nanoparticle decoration. *The journal of physical chemistry letters*, 4(8), 1227-1232.
- [23] Bhalothia, D., Wang, S. P., Lin, S., Yan, C., Wang, K. W., & Chen, P. C. (2020). Atomic Pt-Clusters Decoration Triggers a High-Rate Performance on Ni@Pd Bimetallic Nanocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction in Both Alkaline and Acidic Medium. *Applied Sciences*, 10(15), 5155.

