

بررسی واکنش تکامل هیدروژن (HER) پوشش آلیاژی نیکل-مس-آهن به عنوان یک الکتروکاتالیست کارآمد

محمد مهدی تولایی، مرتضی علیزاده

دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شیراز

(دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۱۰/۱۸ - پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۱۱/۸)

چکیده

در این پژوهش پوشش‌های نیکل خالص، نیکل-مس و نیکل-مس-آهن به عنوان ماده الکتروکاتالیست با استفاده از روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی برای واکنش تکامل هیدروژن (HER) تولید شد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی و پراش پرتو ایکس به ترتیب برای بررسی مورفولوژی و ساختار پوشش‌های رسوب داده شده استفاده شد. رفتار الکتروکاتالیستی پوشش‌های تولیدی در محلول یک مولار هیدروکسید پتاسیم توسط آزمون‌های الکتروشیمیایی ولتامتری سیکنی، ولتامتری خطی روبشی و امپدانس الکتروشیمیایی بررسی شد. نتایج نشان داد مورفولوژی سطح از حالت هرمی و گل کلمی به ترتیب در پوشش‌های نیکل خالص و نیکل-مس به حالت میکرو/نانومخروط در پوشش نیکل-مس-آهن تغییر کرد. حضور آهن با تغییر ساختار الکترونی و تغییر مورفولوژی سطح پوشش، باعث بهبود رفتار الکتروکاتالیستی گردید. بهترین رفتار الکتروکاتالیستی در پوشش نیکل-مس-آهن بدست آمد که در دانسیته جریان 10 mA/Cm^2 برای واکنش تولید هیدروژن پتانسیل 195 mV مورد نیاز بود. شیب تافل این پوشش 69.4 mV.dec^{-1} اندازه‌گیری شد. همچنین بیشترین سطح فعال الکتروشیمیایی مربوط به این پوشش بود. این پژوهش یک روش کاربردی و موثر را جهت تولید یک ماده الکتروکاتالیست با رفتار مناسب معرفی می‌کند.

کلمات کلیدی: واکنش تکامل هیدروژن، رسوب‌دهی الکتروشیمیایی، آلیاژ نیکل-مس-آهن، الکتروکاتالیست

Investigation of hydrogen evolution reaction (HER) of Ni- Cu- Fe alloy coating as an efficient electrocatalyst

Abstract

In this research, pure Ni, Ni-Cu and Ni-Cu-Fe coatings were produced as electrocatalyst material using electrodeposition method for hydrogen evolution reaction (HER). Scanning electron microscope and X-ray diffraction were used to examine the morphology and structure of the deposited coatings, respectively. The electrocatalytic behavior of the produced coatings in 1M KOH solution was investigated by cyclic voltammetry, linear scanning voltammetry and electrochemical impedance tests. The results showed that the surface morphology changed from pyramidal and cauliflower state in pure Ni and Ni-Cu coatings respectively to micro/nano-cone state in Ni-Cu-Fe coating, respectively. The presence of Fe improved the electrocatalytic behavior by changing the electronic structure and changing the morphology of the coating surface. The best electrocatalytic behavior was obtained in the Ni-Cu-Fe coating, requires overpotential of 195 mV at a current density of 10 mA/Cm^2 for the hydrogen production reaction. The Tafel slope of this coating was measured 69.4 mV.dec^{-1} . Also, the highest electrochemically active surface was related to this coating. This research introduces a practical and effective method to produce an electrocatalyst material with appropriate behavior.

Keywords: Hydrogen Evolution Reaction, electrodeposition, Ni-Cu-Fe alloy, electrocatalyst

E-mail of Corresponding author: alizadeh@sutech.ac.ir

۱. مقدمه

فعالیت الکتروکاتالیستی ماده را بهبود می‌دهد [۱۳]. تحقیقات زیادی در رابطه با تولید آلیاژهای پایه نیکل با روش‌های مختلف از جمله پوشش‌دهی صورت پذیرفته است که بر اساس این تحقیقات فعالیت الکتروکاتالیستی پوشش آلیاژی نسبت به نیکل خالص ارتقا یافته است [۱۴-۱۶]. با استفاده از پوشش‌دهی می‌توان پوشش‌های نانو ساختار با سلول واحد کوچک و سطح موثر بالا تولید نمود [۱۷، ۱۸]. روش رسوب دهی الکتروشیمیایی یکی از راه‌های تولید پوشش‌های آلیاژی پایه نیکل است که با کنترل پارامترهای پوشش‌دهی می‌توان خواص فیزیکی و شیمیایی آلیاژهای پایه نیکل را کنترل نمود و به خواص متالورژیکی و الکتروشیمیایی دلخواه دست یافت. در این شرایط فعالیت الکتروکاتالیستی پوشش برای واکنش تکامل هیدروژن (HER^2) بهبود می‌یابد و به تولید هیدروژن کمک می‌کند [۱۹، ۲۰]. ناملردپوکین و همکارانش رفتار واکنش تکامل هیدروژن نیکل-مس را در دانسیته جریان‌های مختلف مورد بررسی قرار دادند و تاثیر تغییر دانسیته جریان بر مورفولوژی پوشش و رفتار را ارزیابی کردند [۲۱]. با کنترل ترکیب شیمیایی می‌توان به رفتار الکتروکاتالیستی ایده‌آل در پوشش دست یافت. به عنوان مثال جهانبازی و همکارش رفتار الکتروکاتالیستی پوشش کبالت-آهن را مورد بررسی قرار دادند و ترکیب شیمیایی بهینه با بهترین رفتار الکتروکاتالیستی را ارائه دادند. [۲۲].

هدف از این پژوهش تولید ماده الکتروکاتالیست نیکل-مس-آهن با استفاده از فرآیند آبرسانی الکتریکی است که مطابق دانش فعلی موجود، تحقیقات کمی در این زمینه انجام شده است. بررسی ساختار و رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌های تولیدی، از اهداف دیگر این پژوهش می‌باشد.

استفاده روز افزون و شتاب یافته از سوخت‌های فسیلی و افزایش آلودگی‌های ناشی از آن، محققین را بر آن داشته است تا از منابع انرژی جایگزین و تجدیدپذیر استفاده کنند. محدودیت‌های متعدد سوخت‌های فسیلی نظیر منابع محدود، هزینه تمام شده بالا، عوارض زیست محیطی، گرم شدن کره زمین و بهره‌وری پائین، باعث شده که تامین منابع انرژی پاک و نوین مورد توجه قرار گیرد [۱-۳]. هیدروژن و اکسیژن از جمله منابع انرژی با بهره‌وری بالا و عوارض زیست محیطی پائین هستند که از آنها به عنوان سوخت‌های آینده یاد می‌شود. الکترولیز آب یکی از مناسب‌ترین و اقتصادی‌ترین روش‌های تولید هیدروژن و اکسیژن است که به کمک جریان الکتریسیته انجام می‌شود [۴، ۵]. در سال‌های اخیر، طراحی و تولید مواد الکتروکاتالیست با بهره‌وری بالا مورد توجه محققین قرار گرفته است [۶، ۷]. مواد گروه پلاتین (Pt, Ru, Ir, Rh) از جمله بهترین و پایدارترین مواد الکتروکاتالیست می‌باشند اما هزینه بالای تولید آنها و محدودیت منابع، باعث شده است تا از مواد جایگزین استفاده شود و تلاش بر این است تا موادی با خواص الکتروکاتالیستی نزدیک به آنها تولید شود [۸، ۹]. از مواد مختلف به عنوان کاتد جهت الکترولیز آب و تولید هیدروژن و اکسیژن استفاده می‌کنند که در این بین فلز نیکل به دلیل فعالیت الکتروکاتالیستی مطلوب، پایداری شیمیایی قابل قبول، استحکام بالا و قیمت مناسب یکی از گزینه‌های مطمئن می‌باشد [۱۰، ۱۱]. یکی از راه کارهای کاربردی در بهبود فعالیت الکتروکاتالیستی نیکل، آلیاژ کردن آن با فلزات واسط نظیر مس، آهن، کبالت و تنگستن با استفاده از روش‌های پوشش‌دهی نظیر رسوب‌دهی الکتروشیمیایی می‌باشد [۱۲]. آلیاژ کردن نیکل با این عناصر، با تغییر خواص الکترونی و ایجاد اثر هم افزایی^۱

1 Synergetic effect

2 Hydrogen Evolution Reaction

۲. مواد و روش انجام تحقیق

جدول ۱- ترکیب شیمیایی حمام و پارامترهای مورد استفاده در فرآیند پوشش دهی

پوشش	پوشش نیکل-مس	پوشش نیکل-مس-آهن	ترکیب شیمیایی
نیکل خالص	(Ni-Cu)	(Ni-Cu-Fe)	
۶۰	60	60	(NiSO ₄ .5H ₂ O) (g/L) سولفات نیکل
-	4	4	(CuSO ₄ .5H ₂ O) (g/L) سولفات مس
۱۲	12	12	(NiCl ₂ .5(g/L)) کلرید نیکل
-	-	۲	(FeSO ₄ .5H ₂ O) (g/L) سولفات آهن
۱۲	12	12	(H ₃ BO ₃) (g/L) اسید بوریک
-	50	50	(Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇) (g/L) تری سدیم سیترات
۲.۵	2.5	2.5	(A.dm ⁻²) دانسیته جریان
۳۰	30	30	دما(°C)
۴.۵	4.5	4.5	pH
۲۵۰	250	250	سرعت (rpm) همزن مغناطیسی

در این تحقیق از فرآیند رسوب دهی الکتروشیمیایی جهت پوشش دهی و تولید ماده الکتروکاتالیست استفاده شد. فولاد ساده کربنی (St 52) با ابعاد ۵×۱۰×۳۰ میلیمتر به عنوان کاتد و نیکل خالص با همین ابعاد به عنوان آند مورد استفاده قرار گرفت. پوشش دهی با استفاده از ۳ آند که در فاصله ۲ سانتیمتری از کاتد قرار گرفت، انجام شد. در مراحل آماده سازی، ابتدا کاتد از سمباده ۱۸۰ تا ۲۰۰۰ پولیش شد. در مرحله بعد نمونه ها به مدت ۲۰ ثانیه در محلول اسید نیتریک ۲۰ درصد قرار داده شد و در نهایت نمونه ها با آب دیونیزه شده شستشو شد. جهت بررسی تاثیر آهن، پوشش نیکل-مس-آهن رسوب داده شد و با پوشش نیکل خالص و نیکل-مس مقایسه گردید. دمای پوشش دهی ۳۰ درجه سانتیگراد و pH مورد استفاده ۴/۵ در نظر گرفته شد. حمام مورد استفاده قبل از پوشش دهی توسط نازل التراسونیک به مدت ۳۰۰ ثانیه هم زده شد. مورفولوژی سطح و ساختار کریستالی پوشش های تولیدی به ترتیب توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی در ولتاژ ۲۰ کیلو ولت (دستگاه تسکان وگا^۱) و پراش پرتو ایکس (دستگاه فیلیپس^۲) در دامنه زاویه 2θ برابر ۳۰ تا ۹۰ درجه و زمان گام ۳ ثانیه ارزیابی شد. به این منظور از تابش Kα مس با طول موج برابر با ۱,۵۴۲ آنگستروم استفاده شد. تحلیل نتایج به کمک نرم افزار Xpert انجام شد. ترکیب شیمیایی حمام جهت انجام فرایند پوشش دهی در جدول ۱ نشان داده شده است.

به منظور بررسی رفتار الکتروشیمیایی پوشش های تولید شده، از آزمون های ولتامتری چرخه ای (CV^۳)، ولتامتری خطی روبشی (LSV^۴) و امپدانس الکتروشیمیایی (EIS^۵) در سلول

^۱ SEM, TESCAN VEGA3

^۲ XRD, Philips X'Pert diffractometer

^۳ Cyclic Voltammetry

^۴ Linear Sweep Voltammetry

^۵ Electrochemical Impedance Spectroscopy

۳ الکترودی و محلول ۱ مولار هیدروکسید پتاسیم، استفاده شد. در این سلول؛ پوشش، الکتروکاتالیزور Ag/AgCl (کلرید پتاسیم اشباع شده) و سیم پلاتین به ترتیب به عنوان الکتروکاتالیزور، الکتروکاتالیزور مرجع، و الکتروکاتالیزور استفاده شد. آزمون ولتامتری چرخه‌ای و ولتامتری خطی روبشی به ترتیب در سرعت اسکن -های 100 mV/s و 5 mV/s انجام شد. آزمون امپدانس شیمیایی در دامنه فرکانس 100kHz تا 100 mHz انجام شد. پایداری پوشش توسط آزمون کرونیوتانسوسنجی در دانسیته جریان 10 mA/cm² به مدت ۲۴ ساعت مورد بررسی قرار گرفت. تمام آزمون‌های الکتروشیمیایی در دمای محیط و با کمک دستگاه ایویوم^۱ انجام شد و به منظور اطمینان خاطر از تکرارپذیری آزمون‌های انجام شده، هر آزمون ۳ بار تکرار شد. یکی از معیارهای بررسی رفتار الکتروکاتالیستی ماده، بررسی و مقایسه شیب تافل حاصل از نمودار ولتامتری خطی روبشی است. شیب تافل مکانیزم و کینتیک واکنش را نشان می‌دهد. یکی از روش‌های ارزیابی رفتار الکتروکاتالیستی ماده، اندازه‌گیری سطح فعال الکتروشیمیایی (ECSA^۲) است که با کمک نمودار ولتامتری چرخه‌ای تعیین می‌شود. به این ترتیب که آزمون ولتامتری چرخه‌ای در سرعت اسکن‌های ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۲۰ و در بازه پتانسیلی ۰/۴۵ تا ۰/۵۵ ولت نسبت به Ag/AgCl انجام شد. شیب این منحنی‌ها بیانگر ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی پوشش می‌باشد.

۳. نتایج و بحث

۳-۱. میکروساختار و مورفولوژی

یکی از مهمترین پارامترهای موثر بر رفتار الکتروکاتالیستی پوشش، مورفولوژی آن می‌باشد. در شکل ۱-الف و ۱-ب مورفولوژی پوشش نیکل خالص در دو بزرگنمایی مختلف نشان داده شده است. چنانچه ملاحظه می‌شود مورفولوژی پوشش بصورت هرمی شکل می‌باشد. در این شکل نشان داده شده است که کلونی‌های مختلف در کنار هم رشد یافته‌اند و سطحی تخت و با برجستگی کم تشکیل داده‌اند. این مورفولوژی می‌تواند سطح موثر پوشش را افزایش دهد که باید با استفاده از آزمون‌های الکتروشیمیایی ارزیابی شود. [۲۳]. در شکل ۱-پ و ۱-ت مورفولوژی پوشش نیکل-مس نشان داده شده است. چنانچه ملاحظه می‌شود، در اثر افزودن مس، مورفولوژی از هرمی به گل کلمی تبدیل شده است [۱۲]. در واقع در این نمونه تعدادی کلونی^۳ شکل گرفته است که روی هر کلونی تعداد زیادی ذرات ریز رشد کرده‌اند. رشد این ذرات باعث شده است که سطح نسبتاً زبری ایجاد شود و تا حدودی سطح موثر نسبت به پوشش نیکل خالص افزایش یابد [۱۲، ۲۴]. زبری ایجاد شده در پوشش می‌تواند ناشی از تفاوت در سرعت رسوب یون‌های مختلف باشد که روی سطح کاتد نشسته‌اند و سطح زبرتری ایجاد کرده‌اند. این پدیده باعث می‌شود که اتم‌های با دانسیته متفاوت در نقاط مختلف سطح توزیع شوند که سطحی زیر ایجاد کنند [۲۵]. در شکل ۱-ث و ۱-ج مورفولوژی پوشش نیکل-مس - آهن نشان داده شده است. چنانچه مشاهده می‌شود، حضور آهن مورفولوژی پوشش را به صورت میکرو/نانومخروط^۴ تغییر داده است که در آن جزیره‌های میکرومخروط ایجاد شده که روی سطح آنها نانومخروط‌ها رشد یافته‌اند. این مورفولوژی دارای سطح زبری است که

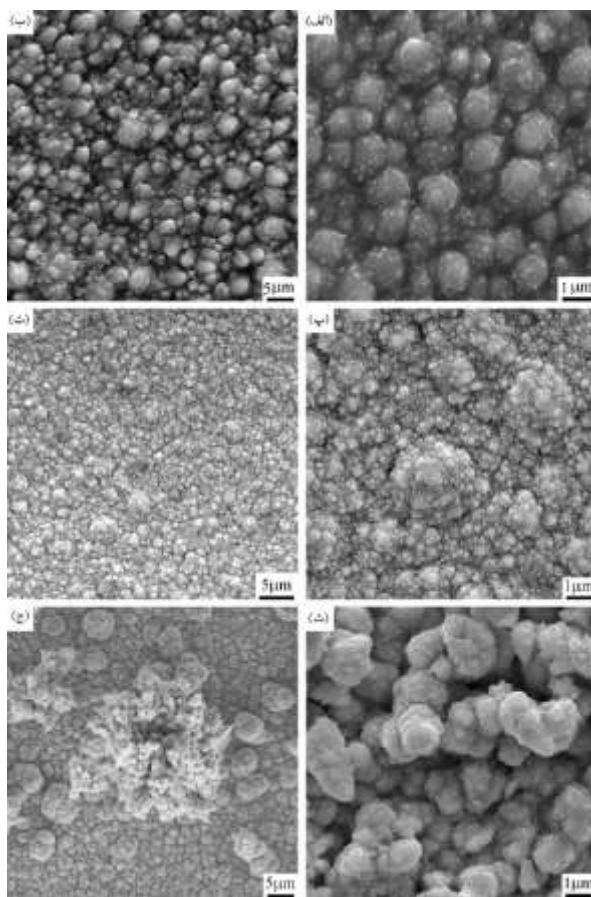
^۱ Ivium

^۲ Electrochemically Active Surface Area

^۳ colony

^۴ Micro/nanocone

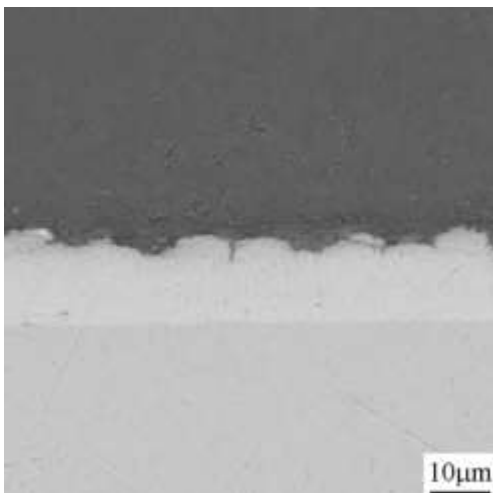
سطح موثر بالایی فراهم می‌کند و در اثر آن، جدایش حباب‌های هیدروژن بیشتر تسهیل می‌شود [۲۱]. میکرومخروط‌های بزرگتر به عنوان بستر تشکیل و رشد نانومخروط‌ها عمل می‌کنند و میکرومخروط‌های کوچکتر در کنار آنها پنهان و محو می‌شوند [۲۶]. در این نمونه میکرو/نانومخروط‌ها در زمینه مورفولوژی گل کلمی دیده می‌شود. ترکیب مورفولوژی گل کلمی و نانومخروط، به ایجاد سطح بالاتر در الکتروکاتالیز می‌کند. در این نمونه تعداد نقاط جوانه‌زنی زیاد هستند و اندازه ذرات کوچک هستند که در نتیجه آن سطح موثر بالایی ایجاد شده است. ساختار نانومخروط ایجاد شده ناشی از حضور آهن در ترکیب شیمیایی پوشش می‌باشد.



شکل ۱- مورفولوژی پوشش، الف، ب) نیکل خالص، پ، ت) نیکل-مس، ج) نیکل-مس-آهن در بزرگنمایی‌های مختلف.

در شکل ۲-الف مورفولوژی بخشی از پوشش که ترکیب شیمیایی آن مورد بررسی قرار گرفته است، نشان داده شده است و در شکل ۲-ب نتایج EDS پوشش و ترکیب شیمیایی نشان داده شده است. چنانچه ملاحظه می‌شود، ترکیب شیمیایی حاوی ۶۰ درصد نیکل، ۲۸/۱ درصد مس و ۱۱/۹ درصد آهن می‌باشد. در شکل ۲-ب-ج توزیع عناصر در سطح پوشش نشان داده شده است. همانطور که دیده می‌شود، عناصر به صورت یکنواخت توزیع شده‌اند [۲۶].

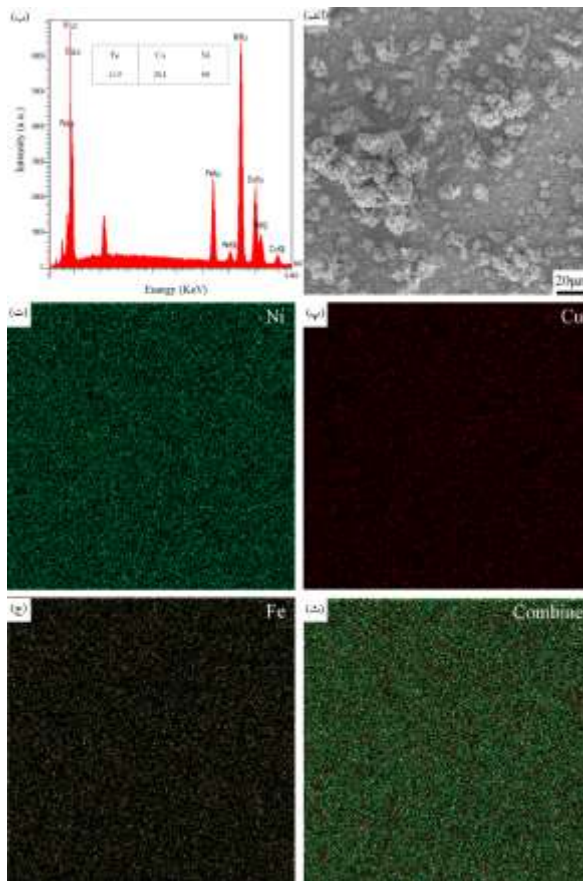
در فرآیند رسوب‌دهی الکتروشیمیایی یک پوشش آلیاژی، رسوب عناصر مختلف وابسته به پتانسیل احیای عناصر می‌باشد. در واقع عنصر نجیب‌تر بیشتر رسوب کرده و مانع رسوب عنصر کمتر نجیب می‌شود [۱۵]. در این پژوهش عنصر مس نجیب‌تر از نیکل و آهن می‌باشد و لذا پیش بینی می‌شود در شرایط عادی تمایل ترمودینامیکی برای رسوب مس بیشتر است. با توجه به تفاوت در پتانسیل احیای عناصر مورد استفاده در این پژوهش، رسوب همزمان این عناصر دشوار است و لذا پیش بینی می‌شود که میزان رسوب نیز متفاوت باشد. در این پژوهش با توجه به پتانسیل احیای بالای مس (+0.34 ولت)، این عنصر راحت‌تر رسوب می‌کند و پس از آن نیکل با پتانسیل احیای کمتر (-0.25 ولت) رسوب خواهد کرد. برای حل این مشکل، از ۲ راهکار استفاده شد. الف) استفاده از مواد کمپلکس‌ساز تری سدیم سیترات که منجر به کاهش پتانسیل احیای مس، نزدیک شدن پتانسیل احیای عناصر مورد استفاده و رسوب همزمان عناصر می‌شود و ب) استفاده از مقادیر بالاتر یون فلز کمتر نجیب (نیکل) در محلول اولیه پوشش‌دهی، که به رسوب همزمان عناصر کمک کرده است [۱۲، ۲۷].



شکل ۳- تصویر مقطع پوشش نیکل-مس-آهن

۳-۲. پراش پرتو ایکس

در شکل ۴ تصویر پراش پرتو ایکس نمونه‌های نیکل خالص، نیک-مس و نیکل-مس-آهن نشان داده شده است. نتایج پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) پراش داشته‌اند و این مفهوم را بیان می‌کند که ساختار کریستالی تمامی نمونه‌ها FCC می‌باشد [۲۷]. حضور مس و آهن در ترکیب شیمیایی پوشش منجر شده است که پراش صفحات در زاویه‌های بالاتری مشاهده شود. عدم مشاهده پیک‌های مس و آهن بیانگر عدم حضور این عناصر نیست بلکه به دلیل نزدیک بودن قطر اتمی این عناصر و احتمال تشکیل کامل آلیاژ و محلول جامد پیک این عناصر مشاهده نشده است [۷]. حضور پیک‌های مشخصه در صفحات مذکور و عدم وجود اکسیدها و هیدروکسیدها نشان می‌دهد که محلول جامد شکل گرفته است [۲۶، ۲۸]. عدم مشاهده پیک‌های اضافی نشان می‌دهد که ناخالصی‌هایی نظیر اکسید و هیدروکسید در نمونه‌ها تشکیل نشده است [۲۸].



شکل ۲- تصویر SEM و آنالیز EDS، ترکیب شیمیایی سطحی و توزیع عناصر در پوشش نیکل-مس-آهن.

سطح مقطع پوشش نیکل-مس-آهن نیز در این پژوهش مورد ارزیابی قرار گرفت. در شکل ۳ تصویر مقطع این پوشش نشان داده شده است. چنانچه ملاحظه می‌شود در محل اتصال پوشش به زیرلایه هیچ گونه جدایشی مشاهده نمی‌شود که بیانگر ایجاد اتصال مطلوب می‌باشد. پوشش رسوب داده شده دارای ضخامت ۱۵-۱۸ میکرومتر می‌باشد.

میانگین اندازه بلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر به شرح زیر اندازه‌گیری شد [۲۹]:

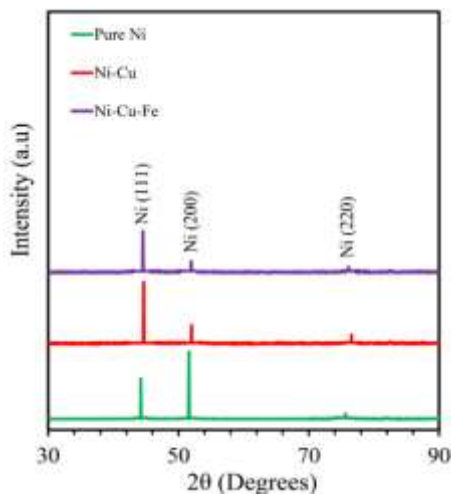
$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

در این رابطه d اندازه بلورک، λ طول موج، β پهنای پیک در نیمه ارتفاع بر حسب رادیان و θ محل پیک روی محور افقی می‌باشد.

میانگین اندازه بلورک‌ها محاسبه و تخمین زده برای پوشش نیکل خالص، نیکل-مس و نیکل-مس-آهن، به ترتیب برابر با ۸۱، ۳۹ و ۲۵ نانومتر می‌باشد. علت این کاهش اندازه کریستال، مربوط به حضور عنصر آهن می‌باشد که نقاط جوانه-زنی بیشتری را فراهم کرده و لذا میانگین اندازه بلورک یا کریستالیت کاهش یافته است که این خود منجر به افزایش سطح موثر می‌شود [۳۰].

۳-۳. مطالعه رفتار واکنش تکامل هیدروژن

رفتار الکتروکاتالیستی پوشش‌های تولید شده با استفاده از آزمون‌های ولتامتری خطی روبشی و امپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. اصلی‌ترین معیار بررسی رفتار الکتروکاتالیستی یک ماده، میزان اورپتانسیل^۱ آن می‌باشد. در واقع در یک دانسیته جریان مشخص (به عنوان مثال 10, 20 mA.cm⁻²), میزان اورپتانسیل مورد نیاز اندازه‌گیری می‌شود که هرچه میزان پتانسیل مورد نیاز کمتر باشد، نشان-دهنده راندمان بالاتر ماده الکتروکاتالیست می‌باشد [۳۱]. در شکل ۵-الف نتایج آزمون ولتامتری خطی روبشی الکتروکاتالیست‌های تولید شده نشان داده شده است. چنانچه ملاحظه می‌شود؛ میزان اورپتانسیل الکتروکاتالیست نیکل-مس کمتر از نیکل خالص می‌باشد که ناشی از حضور عنصر مس در ترکیب شیمیایی و تغییر ساختار الکترونی ماده می‌باشد [۱۲]. حضور مس در ترکیب شیمیایی پوشش، الکترون‌های باند ظرفیت و نزدیک سطح فرمی^۲ را افزایش می‌دهد و در نتیجه آن انرژی مورد نیاز برای تولید هیدروژن کاهش می‌یابد. [۳۲]. مطابق شکل ۵-ب کمترین مقدار عددی اورپتانسیل مربوط به پوشش نیکل-مس-آهن می‌باشد.



شکل ۴- نتایج پراش پرتو ایکس پوشش‌های مختلف تولید شده.

^۱ Overpotential

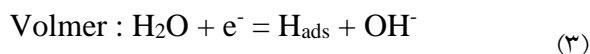
^۲ Fermi Surface

سطح موثر ماده الکتروکاتالیست که در اثر آن، جدایش حباب-های هیدروژن راحت تر انجام شده و لذا رفتار الکتروکاتالیستی بهبود می یابد، (۴) افزایش سطح تماس بین محلول و ماده الکتروکاتالیست که رفتار واکنش تکامل هیدروژن را بهتر می کند [۳۰، ۳۳].

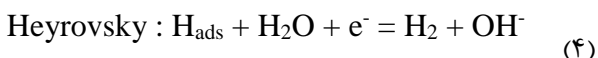
از جمله پارامترهای دیگری که معرف رفتار الکتروکاتالیستی ماده می باشد، شیب تافل است که نشان دهنده مکانیزم و کینتیک واکنش می باشد. پائین تر بودن شیب تافل، بیانگر سرعت بالاتر واکنش و جدایش راحت تر حباب های هیدروژن می باشد [۷]. شیب تافل از نمودار ولتامتری خطی روبشی استخراج می شود که در شکل ۵-پ نمودار شیب تافل مواد الکتروکاتالیست مورد بررسی نشان داده شده است. شیب تافل با استفاده از رابطه ۱ اندازه گیری می شود [۲۸]:

$$\eta = b \log J + a \quad (2)$$

در این رابطه η و i اورپتانسیل اعمالی است و J دانسیته جریان بر حسب A/dm^2 و b شیب تافل می باشد. در حالت کلی فرآیند واکنش تکامل هیدروژن در محیط قلیایی مطابق واکنش های زیر رخ می دهد [۳۴]:



$$b \approx 120mV \text{ dec}^{-1}$$

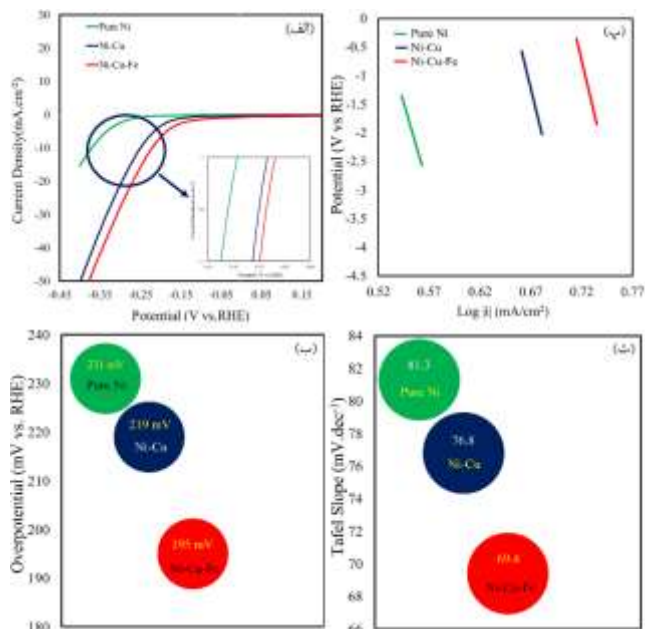


$$b \approx 40mV \text{ dec}^{-1}$$



$$b \approx 30mV \text{ dec}^{-1}$$

در مرحله اول و یا همان ^۲لمر جذب هیدروژن رخ می دهد. به دلیل اینکه این مرحله کندترین مرحله واکنش می باشد لذا



شکل ۵- الف) نتایج آزمون ولتامتری خطی روبشی نمونه های مختلف، ب) نمودار ستونی میزان اورپتانسیل نمونه های مختلف، پ) شیب تافل نمونه های پوشش شده، ت) نمودار ستونی میزان شیب تافل نمونه های مختلف.

میزان اورپتانسیل الکتروکاتالیست نیکل-مس- آهن در دانسیته جریان 10 mA.cm^{-2} برابر با 195 mV می باشد. از جمله دلایل کمتر بودن پتانسیل اضافی این الکتروکاتالیست نسبت به سایر الکتروکاتالیست های تولید شده، می تواند ناشی از: (۱) اثر فزاینده^۱ بین عناصر نیکل، مس و آهن که منجر به بهبود رفتار الکتروکاتالیستی ماده می شود، (۲) تغییر ساختار الکترونی ماده در اثر حضور عناصر مختلف با ظرفیت های الکترونی متفاوت، (۳) تغییر مورفولوژی پوشش و افزایش

^۱ Synergistic effect

^۲ Volmer

تحقیق حاضر کمتر است و رفتار الکتروکاتالیستی بهتری از خود نشان داده است.

جدول ۲- نتایج تحقیقات مشابه در زمینه رفتار الکتروکاتالیستی

شماره مرجع	شیب تافل (mV.dec ⁻¹)	*η ₁₀	محلول آزمون	کاتالیست
تحقیق حاضر	69.4	195	1 M KOH	Ni-Cu-Fe
[36]	-	250	1 M KOH	Ni(OH) ₂ /N F
[37]	124.1	209	1 M KOH	NiCoP/rGO
[38]	105	290	2 M KOH	Ni/C NFs
[39]	130	197	1 M KOH	NiFe-NCs
[40]	135	222	1 M KOH	Ni-OCNT

*میزان پتانسیل اضافی در دانسیته جریان 10mA.cm⁻²

از راه‌های دیگر بررسی عملکرد واکنش تکامل هیدروژن ماده، اندازه‌گیری نقاط فعال الکتروشیمیایی می‌باشد. این پارامتر بصورت کمی نقاط فعالی که در واکنش تکامل هیدروژن شرکت می‌کند را نشان می‌دهد. این پارامتر به کمک اندازه‌گیری ظرفیت لایه دو گانه الکتریکی (C_{dl})^۳ و از طریق رابطه ۵ محاسبه می‌شود [۴۱]:

$$ECSA = C_{dl} / C_s \quad (۶)$$

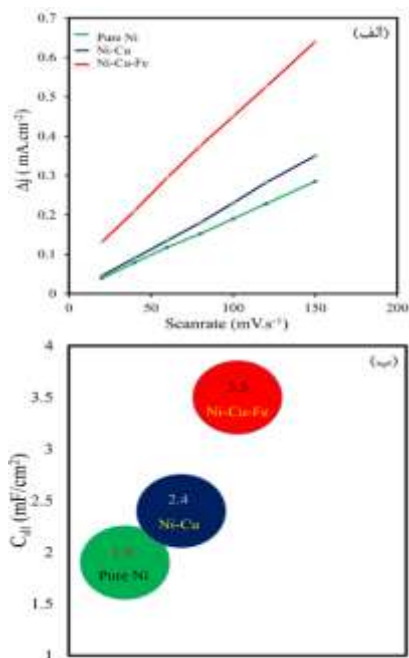
این مرحله تعیین کننده سرعت واکنش است. در ادامه فرآیند الکتروشیمیایی هیروسکی^۱ و فرآیند شیمیایی تافل^۲ اتفاق می‌افتد. بر اساس رابطه‌های ۲ تا ۴ مکانیزم جذب هیدروژن روی سطح زیر لایه شرح داده می‌شود [۸]. در صورتیکه مرحله ولمر تسریع شود، تجزیه آب و تولید هیدروژن سریعتر اتفاق می‌افتد و واکنش تکامل هیدروژن بهبود می‌یابد. در ادامه مراحل بعدی واکنش تکامل هیدروژن انجام می‌شود. این مورد در خصوص اکسید و هیدروکسید فلزات واسطه بیشتر رخ می‌دهد. در واقع موادی که مکانهای بیشتری برای جذب هیدروژن دارند، بصورت فزاینده رفتار واکنش تکامل هیدروژن را بهبود می‌دهند [۳۵]. میزان شیب تافل مواد الکتروکاتالیست مورد بررسی در این پژوهش در شکل ۴-ت نشان داده شده است. چنانچه ملاحظه می‌شود کمترین شیب تافل مربوط به الکتروکاتالیست نیکل-مس-آهن می‌باشد که ناشی از سطح موثر بالای این ماده و سرعت بالای واکنش تکامل هیدروژن و جدایش حباب‌ها می‌باشد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که شیب تافل تمامی نمونه‌های مورد بررسی در این پژوهش نزدیک به 40 mV.dec⁻¹ می‌باشد لذا به نظر می‌رسد واکنش تکامل هیدروژن از مکانیزم ولمر- هیروسکی تبعیت می‌کند. در واقع علاوه بر مکانیزم ولمر، مکانیزم هیروسکی نیز برای جذب هیدروژن در واکنش نقش دارد [۳۵].

نتایج تحقیقات مشابه در جدول ۲ ارائه شده است. در پوشش-های بررسی شده در این تحقیقات، همانند تحقیق حاضر، نیکل عنصر اصلی پوشش بوده است و عناصر دیگر به پوشش اضافه شده‌اند. مشاهده می‌شود که میزان پتانسیل اضافه و شیب تافل

^۱ Heyrovsky

^۲ Tafel

^۳ Electrochemical double layer capacitances



شکل ۶- الف) نمودار دانسیته جریان بر حسب سرعت اسکن در نمونه‌های مختلف، ب) نمودار ستونی میزان ظرفیت لایه دوگانه نمونه‌های مختلف.

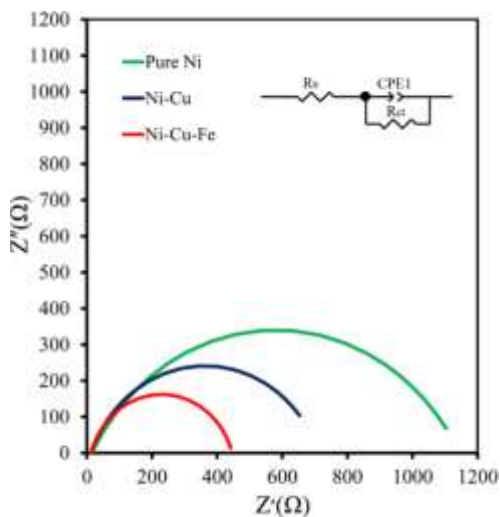
پارامتر دیگری که در رفتار الکتروکاتالیستی مواد مختلف مورد بررسی قرار می‌گیرد، پایداری ماده الکتروکاتالیست می‌باشد. در این خصوص از آزمون کرونیوپتانسیومتری استفاده می‌شود. این آزمون ماده الکتروکاتالیست به مدت ۲۴ ساعت در یک پتانسیل مشخص قرار داده می‌شود. چنانچه در ۷-الف نشان داده شده است، ماده الکتروکاتالیست نیکل-مس-آهن، تحت داده شده است، این آزمون قرار داده شده است که طی مدت ۲۴ ساعت آزمون، کاهش چشمگیری در پتانسیل مشاهده نشده است که این موضوع بیانگر پایداری مطلوب ماده الکتروکاتالیست مورد بررسی می‌باشد. همچنین با هدف بررسی تغییر احتمالی در رفتار الکتروکاتالیستی، آزمون ولتامتری خطی روبشی، قبل و بعد از آزمون کرونیوپتانسیومتری انجام شد که نتایج در شکل

در این رابطه C_{dl} ظرفیت لایه دو گانه و C_s ظرفیت ویژه خازن می باشد. C_{dl} با استفاده از رابطه ۶ تعیین می شود [۴۱]:

$$C_{dl} = \Delta J / V = (J_{anodic} / J_{cathodic}) \quad (7)$$

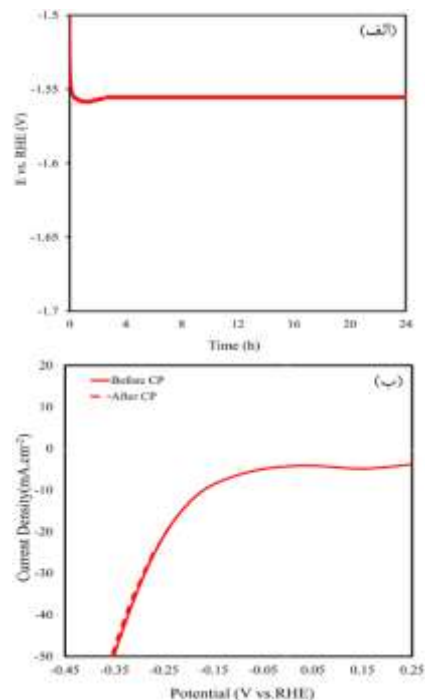
نقاط فعال الکتروکاتالیستی از نمودار ولتامتری چرخه‌ای در سرعت اسکن‌های مختلف استخراج می‌شود. این پارامتر با استفاده از نصف کردن اختلاف پتانسیل مثبت و منفی (ΔJ) در سرعت اسکن‌های مختلف در مرکز دامنه پتانسیل تعیین می‌شود [۴۲]. اندازه‌گیری این پارامتر در دامنه پتانسیل تقریبی $0.18-0.28V$ بر اساس RHE انجام شد. به منظور اندازه‌گیری C_{dl} ، آزمون ولتامتری چرخه‌ای در دامنه پتانسیل ذکر شده در سرعت اسکن‌های ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ میلی‌ولت بر ثانیه انجام شد. در شکل ۶-الف نتایج مقادیر دانسیته جریان بر حسب سرعت اسکن‌های مختلف برای مواد الکتروکاتالیست مورد بررسی نشان داده شده است. همچنین در شکل ۶-ب مقادیر اندازه‌گیری شده برای C_{dl} و ECSA نمونه‌ها نشان داده شده است. در محاسبات انجام شده C_s معادل با $20 \mu F.cm^{-2}$ در نظر گرفته شده است. مطابق این نتایج، سطح فعال الکتروشیمیایی برای الکتروکاتالیست‌های نیکل خالص، نیکل-مس و نیکل-مس-آهن، به ترتیب برابر با $95, 120, 175 cm^2$ می‌باشد. چنانچه ملاحظه می‌شود، بیشترین سطح فعال الکتروشیمیایی مربوط به ماده الکتروکاتالیست نیکل-مس-آهن می‌باشد که این افزایش سطح می‌تواند ناشی از مورفولوژی میکرو/نانومخروط می‌باشد که سطح موثر بالایی فراهم می‌کند. نتایج این آزمون، نتایج آزمون ولتامتری خطی روبشی را نیز تایید می‌کند و رفتار مطلوب الکتروکاتالیستی این ماده را صحه‌گذاری می‌کند [۲۸، ۴۳].

[۴۴]. چنانچه ملاحظه می‌شود، کمترین میزان مقاومت و بیشترین هدایت الکتریکی مربوط به نمونه نیکل-مس-آهن می‌باشد که قطر نیم دایره نمودار نایکوئست این ماده کوچکتر از سایر نمونه‌ها می‌باشد که نشان دهنده فرآیند انتقال بار افزایش یافته است و در نتیجه رفتار الکتروکاتالیستی بهبود داشته است. این پوشش دارای سریع‌ترین کینتیک واکنش تکامل هیدروژن نسبت به سایر پوشش‌های مورد بررسی می‌باشد [۴۵]. خواص بهتر الکتروکاتالیستی این ماده به دلیل تاثیر متقابل عناصر نیکل و مس و آهن روی هم و ایجاد اثر افزایشی و در نتیجه آن تغییر ساختار الکترونی ماده، ایجاد شده است [۳۰]. نتایج حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در جدول ۳ نشان داده شده است. در این جدول R_s مقاومت محلول، CPE ظرفیت لایه دوگانه، R_{ct} مقاومت انتقال بار می‌باشد.



شکل ۸ - نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های مختلف.

۷-ب آمده است. نتایج نشان می‌دهد که تغییر قابل توجهی در رفتار الکتروکاتالیستی ماده نیکل-مس-آهن مشاهده نشده است و این امر نشان دهنده پایداری مناسب پوشش است.



شکل ۷- الف) نتیجه آزمون پایداری پوشش نیکل-مس-آهن، ب) نتایج آزمون ولتامتری خطی روبشی نیکل-مس-آهن قبل و بعد از آزمون پایداری.

در بررسی رفتار الکتروکاتالیستی مواد، از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای مقاومت انتقال بار و مکانیزم واکنش تکامل هیدروژن استفاده می‌شود. در شکل ۸ نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست‌های نیکل خالص، نیکل-مس و نیکل-مس-آهن به همراه مدار معادل استفاده شده، نشان داده شده که این آزمون در پتانسیل اضافی مثبت 50 mV انجام شده است. با توجه به اینکه شکل نمودارها مشابه به هم است، می‌توان به این نتیجه رسید که تمامی پوشش‌ها دارای فرآیند انتقال بار^۱ مشابه و مکانیزم الکتروکاتالیستی یکسان می‌باشند

¹ charge transfer process

در جدول ۳ نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای مواد الکتروکاتالیست نیکل خالص، نیکل-مس و نیکل-مس-آهن آورده شده است.

جدول ۳- نتایج حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی

کاتالیست	R _s (Ω.cm ⁻²)	R _{ct} (Ω.cm ⁻²)	CPE (F)
نیکل خالص	2۴.۱۱	37۱	0.0001۶
نیکل-مس	1۶.۹۴	38۵.۲	0.000۵۳
نیکل-مس-آهن	11.۵	17۸.۲	۰,۰۰۰۶

چنانچه ملاحظه می شود مقاومت R_s پوشش نیکل-مس-آهن بیشتر از پوشش نیکل-مس و نیکل خالص است که این بیانگر کینتیک سریعتر واکنش تکامل هیدروژن در این پوشش می باشد. میزان CPE پوشش نیکل-مس-آهن نیز کمتر از سایر پوشش ها می باشد که نشان دهنده این موضوع است که در پوشش نیکل-مس-آهن به دلیل مورفولوژی میکرو/نانومخروط با زبری سطح بالا، حبس شدن حباب های هیدروژن رخ نمی دهد و حباب ها براحتی جدا می شوند [۱۷].

مطابق موارد مطرح شده در این پژوهش، پوشش نیکل-مس-آهن، به عنوان یک ماده الکتروکاتالیست با قابلیت واکنش تکامل هیدروژن مطلوب مطرح است. حضور آهن در پوشش نیکل-مس، منجر ایجاد مورفولوژی میکرو/نانومخروط شده است که دارای سطح موثر بالایی است و در نتیجه آن رفتار الکتروکاتالیستی مناسبی ایجاد شده است. اثر متقابل نیکل، مس و آهن و ایجاد اثر فزاینده، از جمله دلایل اصلی دستیابی به رفتار مناسب واکنش تکامل هیدروژن مطلوب شده است.

۴. نتیجه گیری :

- مورفولوژی پوشش ها کاملاً متأثر از ترکیب شیمیایی پوشش ها می باشد. در اثر حضور آهن در ترکیب پوشش، مورفولوژی پوشش از حالت گل کلمی، به میکرو نانومخروط تغییر کرد.
- بهترین رفتار الکتروکاتالیست و کمترین پتانسیل اضافی مربوط به پوشش نیکل-مس-آهن حاوی ۲ گرم بر لیتر سولفات آهن می باشد. میزان اورپتانسیل این پوشش در دانسیته جریان 10mA/cm² برابر با 195 mV بر اساس RHE بدست آمد. کمترین شیب Tafel نیز مربوط به همین پوشش است که برابر با 69.4 mV.dec⁻¹ می باشد.
- بیشترین سطح فعال الکتروکاتالیستی ESCA مربوط به پوشش نیکل-مس-آهن می باشد که به دلیل سطح موثر بالای ناشی از مورفولوژی میکرو/نانومخروط می باشد.
- کمترین مقاومت الکتروکاتالیستی و بیشترین هدایت الکتروکاتالیستی مربوط به پوشش نیکل-مس-آهن می باشد.

۵. منابع

- [1] Suen N-T, Hung S-F, Quan Q, Zhang N, Xu Y-J, Chen HM. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives. *Chemical Society Reviews*. 2017,45
- [2] Liu W, Tan W, Yang Y, He H. One-step galvanostatic electrodeposition of Ni-Se-Dy film on Ni foam for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022, 925.
- [3] Wu Y, Zhou Z, Yao Q, Wang J, Tian Y, Liu S, et al. Electrodeposition nanoarchitectonics of nickel cobalt phosphide films from methyltriphenylphosphonium bromide-ethylene glycol deep eutectic solvent for hydrogen evolution reaction. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023, 924.

- [13] He X-D, Xu F, Li F, Liu L, Wang Y, Deng N, et al. Composition-performance relationship of Ni_xCu_y nanoalloys as hydrogen evolution electrocatalyst. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2017, 46-61.
- [14] Zhang Z, Wu Y, Zhang D. Potentiostatic electrodeposition of cost-effective and efficient Ni-Fe electrocatalysts on Ni foam for the alkaline hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022, 34-47.
- [15] Hatami E, Toghræi A, Darband GB. Electrodeposition of Ni-Fe micro/nano urchin-like structure as an efficient electrocatalyst for overall water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021, 405.
- [16] Meng A, Zhang H, Huangfu B, Tian W, Sheng L, Li Z, et al. Bimetal nickel-cobalt phosphide directly grown on commercial graphite substrate by the one-step electrodeposition as efficient electrocatalytic electrode. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2020.
- [17] Darband GB, Aliofkhaezrai M, Rouhaghdam AS. Facile electrodeposition of ternary Ni-Fe-Co alloy nanostructure as a binder free, cost-effective and durable electrocatalyst for high-performance overall water splitting. *Journal of colloid and interface science*. 5019, 547.
- [18] Cao M, Xue Z, Niu J, Qin J, Sawangphruk M, Zhang X, et al. Facile electrodeposition of Ni-Cu-P dendrite nanotube films with enhanced hydrogen evolution reaction activity and durability. *ACS applied materials & interfaces*.
- [19] Alizadeh M, Cheshmpish A. Electrodeposition of Ni-Mo/Al₂O₃ nano-composite coatings at various deposition current densities. *Applied Surface Science*. 2019, 413.
- [20] Jesmani SM, Mohammadian-Semnani H, Abdollah-Pour H, Amini R. The effect of pH on electrocatalytic properties of electrodeposited Ni-Mo/Ni coating using 1-ethyl-3-methylimidazolium bromide. *Materials Research Express*. 2019, 6-15.
- [21] Ngamlerdpokin K, Tantavichet N. Electrodeposition of nickel-copper alloys to use as a cathode for hydrogen evolution in an alkaline media. *International journal of hydrogen energy*.
- [22] Goujani MJ, Alizadeh M. One-step electrodeposition of Co-Fe electrocatalysts with micro/nano-cauliflower like structure for highly
- [4] Mohammadi O, Bahari Y, Daryakenari AA, Koldeh FJ, Zhang X, Tian ZQ, et al. NiCoP nanoarchitectures: One-step controlled electrodeposition and their application as efficient electrocatalysts for boosting hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022, 54-63
- [5] Fang Y, Li M, Guo X, Duan Z, Safikhani A. Pulse-reverse electrodeposition of Ni-Mo-S nanosheets for energy saving electrochemical hydrogen production assisted by urea oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2023.
- [6] Raimundo RA, Silva VD, Ferreira LS, Loureiro FJ, Fagg DP, Macedo DA, et al. High magnetic moment of nanoparticle-sphere-like Co, Fe based composites and alloys prepared by proteic sol-gel synthesis: Structure, magnetic study and OER activity. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023, 940.
- [7] Abdollahi A, Ghaffarinejad A, Arabi M. Electrodeposition of Ni-Fe on graphite rod as an efficient and binder-free electrocatalyst for oxygen and hydrogen evolution reactions. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023, 947.
- [8] Li R, Li Y, Yang P, Wang D, Xu H, Wang B, et al. Electrodeposition: Synthesis of advanced transition metal-based catalyst for hydrogen production via electrolysis of water. *Journal of Energy Chemistry*. 2021, 62-72.
- [9] Cho G, Kim H, Park YS, Hong Y-K, Ha D-H. Phase transformation of iron phosphide nanoparticles for hydrogen evolution reaction electrocatalysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018- 36-43.
- [10] Xie Y, Miche A, Vivier V, Turmine M. Electrodeposition of Ni-Co Alloys from Neat Protic Ionic Liquid: Application to the Hydrogen Evolution Reaction. *Applied Surface Science*. 2023, 961.
- [11] Navarro-Flores E, Chong Z, Omanovic S. Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005, 97.
- [12] Negem M, Nady H. Electroplated Ni-Cu nanocrystalline alloys and their electrocatalytic activity for hydrogen generation using alkaline solutions. *international journal of hydrogen energy*. 2017, 96.

- [34] Lotfi N, Shahrabi T, Yaghoobinezhad Y, Darband GB. Surface modification of Ni foam by the dendrite Ni-Cu electrode for hydrogen evolution reaction in an alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2019, 848.
- [35] Luo J, Im J-H, Mayer MT, Schreier M, Nazeeruddin MK, Park N-G, et al. Water photolysis at 12 % efficiency via perovskite photovoltaics and Earth-abundant catalysts. *Science*. 2014, 345.
- [36] Li J, Yan M, Zhou X, Huang ZQ, Xia Z, Chang CR, et al. Mechanistic insights on ternary Ni₂-Co-P for hydrogen evolution and their hybrids with graphene as highly efficient and robust catalysts for overall water splitting. *Advanced Functional Materials*. 2016, 96.
- [37] Ding Q, Liu M, Miao Y-E, Huang Y, Liu T. Electrospun nickel-decorated carbon nanofiber membranes as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*.
- [38] Kumar A, Bhattacharyya S. Porous NiFe-oxide nanocubes as bifunctional electrocatalysts for efficient water-splitting. *ACS applied materials & interfaces*. 2017, 5-9.
- [39] Wang L, Li Y, Yin X, Wang Y, Lu L, Song A, et al. Comparison of three nickel-based carbon composite catalysts for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017, 62.
- [40] Pei Y, Yang Y, Zhang F, Dong P, Baines R, Ge Y, et al. Controlled electrodeposition synthesis of Co-Ni-P film as a flexible and inexpensive electrode for efficient overall water splitting. *ACS applied materials & interfaces*. 2017, 96.
- [41] Wu Y, Lian J, Wang Y, Sun J, He Z, Gu Z. Potentiostatic electrodeposition of self-supported NiS electrocatalyst supported on Ni foam for efficient hydrogen evolution. *Materials & Design*.
- [42] Lin Y, Liu M, Pan Y, Zhang J. Porous Co-Mo phosphide nanotubes: an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution. *Journal of Materials Science*. 2017, 252.
- [43] Li Y, Yang S, Li H, Li G, Li M, Shen L, et al. Electrodeposited ternary iron-cobalt-nickel catalyst on nickel foam for efficient water electrolysis at high current density. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2016, 694.
- efficient oxygen evolution reaction (OER). *Journal of Alloys and Compounds*. 2023, 967.
- [23] Ahn SH, Park H-Y, Choi I, Yoo SJ, Hwang SJ, Kim H-J, et al. Electrochemically fabricated NiCu alloy catalysts for hydrogen production in alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013, 501.
- [24] Bandal HA, Jadhav AR, Kim H. Facile synthesis of bicontinuous Ni₃Fe alloy for efficient electrocatalytic oxygen evolution reaction. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, 84.
- [25] Liu Y, Lu H, Kou X. Electrodeposited Ni-Co-Sn alloy as a highly efficient electrocatalyst for water splitting. *International journal of hydrogen energy*. 2019, 108.
- [26] Hang T, Li M, Fei Q, Mao D. Characterization of nickel nanocones routed by electrodeposition without any template. *Nanotechnology*. 2007.
- [27] Goranova D, Avdeev G, Rashkov R. Electrodeposition and characterization of Ni-Cu alloys. *Surface and Coatings Technology*. 2014.
- [28] Lotfi N, Shahrabi T, Yaghoobinezhad Y, Darband GB. Electrodeposition of cedar leaf-like graphene Oxide@ Ni-Cu@ Ni foam electrode as a highly efficient and ultra-stable catalyst for hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*.
- [29] Anantharaj S, Kundu S, Noda S. "The Fe Effect": A review unveiling the critical roles of Fe in enhancing OER activity of Ni and Co based catalysts. *Nano Energy*. 2021, 80-92.
- [30] Brauns J, Turek T. Alkaline water electrolysis powered by renewable energy: A review. *Processes*. 2020, 248.
- [31] Darband GB, Lotfi N, Aliabadi A, Hyun S, Shanmugam S. Hydrazine-assisted electrochemical hydrogen production by efficient and self-supported electrodeposited Ni-Cu-P@ Ni-Cu nano-micro dendrite catalyst. *Electrochimica Acta*. 2021, 382.
- [32] Ganesan P, Sivanantham A, Shanmugam S. Nanostructured nickel-cobalt-titanium alloy grown on titanium substrate as efficient electrocatalyst for alkaline water electrolysis. *Acs Applied Materials & Interfaces*. 2017, 9-12.
- [33] Chen Z, Zhu C, Cai M, Yi X, Li J. Growth and morphology tuning of ordered nickel nanocones routed by one-step pulse electrodeposition. *Applied Surface Science*. 2020.

[44] Ashraf MA, Li C, Pham BT, Zhang D. Electrodeposition of Ni-Fe-Mn ternary nanosheets as affordable and efficient electrocatalyst for both hydrogen and oxygen evolution reactions. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020, 45-63.