

## بررسی آزمایشگاهی و نظری الکترواکسایش متانول بر بستر پلی‌آنیلین اصلاح شده با نانوذره‌های نیکل

محمد سلیمانی لشکناری<sup>۱\*</sup>، رضا خاکپور<sup>۲</sup> و جابر فلاح<sup>۳</sup>

۱. استادیار مهندسی شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی الکتروشیمی پیل سوختی و مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی فناوری‌های نوین، دانشگاه تخصصی فناوری‌های

نوین امل، امل، ایران

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد، موسسه آموزش عالی کاوش، محمودآباد، ایران

۳. کارشناسی ارشد، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

دریافت: خرداد ۱۳۹۸، بازنگری: مهر ۱۳۹۸، پذیرش: آذر ۱۳۹۸

**چکیده:** در این پژوهش، پلی‌آنیلین از طریق چرخه‌های آمپرولت‌سنجی در محیط اسیدی بر سطح الکتروکربن شیشه‌ای تشکیل شد. پس از آن یون‌های نیکل از طریق غوطه‌ورسازی الکتروکود در محلول نیکل بر سطح پلی‌آنیلین قرار گرفت. با اعمال چرخه‌های آمپرولت‌سنجی در گستره ۰ تا ۱ ولت، فلز نیکل بر سطح پلی‌آنیلین رسوب داده شد. سپس، با روش‌های آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای و آمپرزمان‌سنجی ویژگی الکتروکاتالیستی الکتروکود اصلاح شده برای اکسایش متانول در محیط بازی مورد بررسی قرار گرفت. افزون بر آزمون‌های آزمایشگاهی، عملکرد الکتروکود پلی‌آنیلین/نیکل با روش نظری تابع چگال بررسی شد. نتایج آزمون آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای نشان داد که با افزایش سرعت روبش، پیک جریان آندی افزایش می‌یابد و همچنین، آزمون کرنوآمپرومتری مشخص کرد که پلی‌آنیلین/نیکل از پایداری مناسبی نسبت به زمان برخوردار است. در بررسی محاسباتی، با انرژی جذب متانول بر سه موقعیت متفاوت از پلی‌آنیلین/نیکل، مشخص شد که بهترین موقعیت برای جذب متانول، موقعیت M1 است که کمترین انرژی جذب را دارد و پایدارترین حالت است. نتایج به‌دست آمده از بررسی مسیر واکنشی نشان داد که بهترین مسیر با داشتن پایین‌ترین انرژی فعال‌سازی مربوط به جداشدن نخستین اتم هیدروژن از اکسیژن موجود در متانول است.

**واژه‌های کلیدی:** پلی‌آنیلین، نیکل، الکتروکاتالیست، متانول، نظریه تابعیت چگالی

### مقدمه

سوختی است [۱ تا ۳] که نوعی مبدل انرژی الکتروشیمیایی هستند. انرژی شیمیایی در این پیل‌ها با بازده بالا و آلودگی محیطی کم به جریان الکتریکی تبدیل می‌شود. از بین انواع پیل‌های سوختی، پیل سوختی متانولی مستقیم [۴ تا ۶] به دلیل ویژگی‌هایی مانند بازده بالا، چگالی انرژی و چگالی توان بالا

صرف روزافزون بنزین و دیگر سوخت‌های پایه نفتی در دنیای کنونی و نیز کمبود این منابع و آلودگی ناشی از مصرف آنها، پژوهشگران را برای یافتن سوخت‌ها و سامانه‌های تولید انرژی جایگزین، واداشته است. یکی از این جایگزین‌ها، سامانه پیل‌های

مولکولی از روش نظری تابع چگال استفاده می‌کنند [۱۷]. یکی از روش‌های رایج برای درک بهتر واکنش‌های الکتروشیمیایی و چگونگی اکسایش متانول، بررسی مسیر واکنش با نرم-افزارهای شبیه‌سازی مولکولی است [۱۸ و ۱۹].

در این پژوهش، ساختار پلی‌آنیلین/نیکل به‌عنوان کاتالیست در پیل سوختی متانولی مستقیم به‌کارگرفته شد. ابتدا، پلی‌آنیلین با روش الکتروشیمیایی بر سطح الکتروود کربن شیشه‌ای تهیه و سپس، نانوذره‌های نیکل با روش غوطه‌ورسازی بر سطح پلی‌آنیلین/نیکل نشانده شد. پس از تهیه الکتروکاتالیست، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) برای ریخت‌شناختی سطح الکتروود و شناسایی عناصر آن، آزمون‌های الکتروشیمیایی آمپرولت‌سنجی<sup>۱</sup> چرخه‌ای و آمپرزمان‌سنجی<sup>۲</sup> برای بررسی عملکرد و پایداری الکتروود پلی‌آنیلین/نیکل در اکسایش متانول به‌کارگرفته شدند.

### بخش تجربی

#### مواد شیمیایی

تکپار آنیلین، نیکل نیترات، سدیم هیدروکسید با خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک خریداری شدند. تکپار آنیلین پیش از مصرف تقطیر شد.

#### دستگاه‌ها

دستگاه الکتروشیمی مورد استفاده پتانسیواستات/گالوانواستات Autolab 204 بود که قابلیت اجرای بیشتر روش‌های الکتروشیمی را دارد. سل سه الکتروودی به‌کارگرفته شده و نمودار به‌دست آمده با کامپیوتر متصل به این سامانه ثبت شد. مجموعه سه الکتروودی شامل الکتروود کربن شیشه‌ای با سطح متوسط  $0.314$  سانتی‌مترمربع، الکتروود کمکی پلاتین، الکتروود مرجع اشباع  $Ag/AgCl$  به‌کارگرفته شد. برای بررسی سطح الکتروودها و تهیه تصاویر SEM، میکروسکوپ ZEISS آلمان مدل SIGMA VP که به دستگاه EDS ساخت شرکت Oxford Instrument

و سازگاری با محیط‌زیست بهترین گزینه برای توسعه پیل‌های سوختی اقتصادی بشمار می‌آید [۷]. یکی از واکنش‌های اصلی در این پیل‌ها، واکنش اکسایش متانول در آند است. فلزهای واسطه از جمله پلاتین، نیکل، کبالت، و ... فعالیت قابل‌توجهی برای اکسایش متانول از خود نشان می‌دهند. با این حال، فلز پلاتین به‌عنوان الکتروکاتالیست در پیل‌های سوختی با قیمت بالایی که دارد ممکن است به‌راحتی با کربن‌منوکسید در اکسایش متانول مسموم شود [۸]. بنابراین، تهیه و آماده‌سازی مواد جدید و ارزان قیمت به‌عنوان آند در اکسایش متانول، مورد علاقه بسیاری از دانشمندان قرار گرفته است [۹ تا ۱۱].

بسیارهایی مانند پلی‌پیرول، پلی‌تیوفن و پلی‌آنیلین به‌دلیل قابلیت بالای الکتروشیمیایی و شکل ساختاری مناسب، مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند. پلی‌آنیلین به‌دلیل داشتن ویژگی‌های رسانایی الکترونی بالا، پایداری محیطی و سهولت تهیه از شکل تکپاری می‌تواند به‌عنوان یک الکتروکاتالیست مناسب استفاده شود [۱۲ تا ۱۴]. به‌تازگی، پلی‌آنیلین به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان بستر فلزهای کاتالیستی برای افزایش عملکرد آن‌ها به‌کار گرفته شده است [۱۵]. ویژگی فیزیکی و شیمیایی بی‌همتای نانوذره‌های فلزی موجب شده این ترکیب‌ها در سال‌های اخیر، کاربرد گسترده‌ای در صنایع نوری، الکترونیک، پزشکی و الکتروشیمیایی داشته باشند. نانوذره‌های نیکل به‌عنوان یک کاتالیست مهم در فرایندهای هیدروژنه‌شدن، هیدروکلره‌شدن و تصفیه هیدروژنی شناخته می‌شود و در فرایندهای الکتروشیمیایی نیز عملکرد مناسبی از خود نشان داده است [۱۶]. الکتروکاتالیست‌های تهیه شده با روش غیرالکتروشیمیایی، مشکل‌هایی مانند مکان‌های غیرفعال که در دسترس واکنش پیل سوختی نیستند را دارند. برای غلبه بر این محدودیت‌ها، روش‌های الکتروشیمیایی برای آماده‌سازی الکتروکاتالیست پلی‌آنیلین/نیکل به‌کارگرفته شده‌اند. روش الکتروشیمیایی نه تنها موجب افزایش کارایی الکتروکاتالیست می‌شود، بلکه روش آماده‌سازی را نیز ساده‌تر می‌کند. به‌طور معمول پژوهشگران برای بررسی دقیق ساختارهای

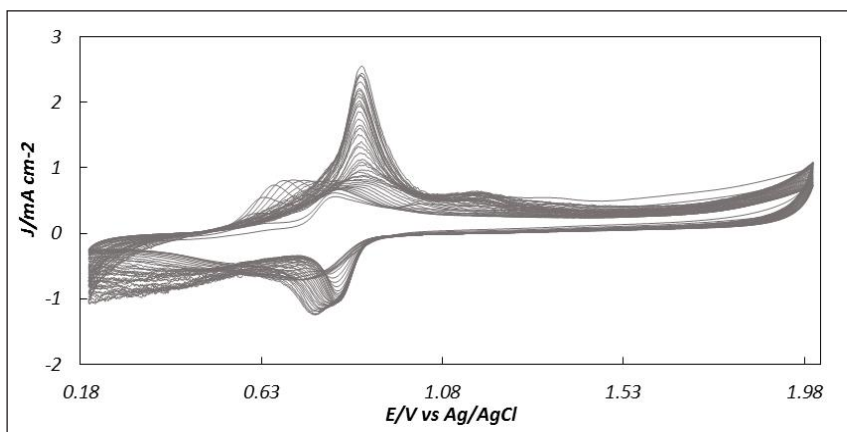
1. Voltammetry 2. Chronoamperometry

۱ نمودارهای آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای مربوط به تهیه پلی‌آنیلین با روش آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای آورده شده است.

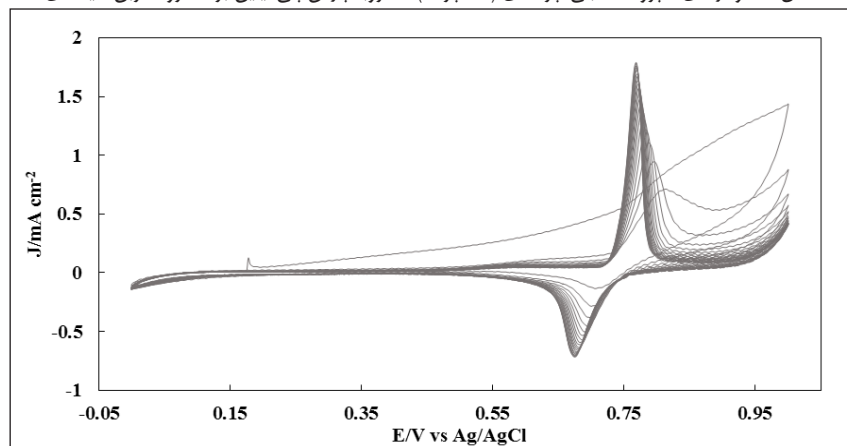
رسوب نیکل بر سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با پلی‌آنیلین پس از تشکیل پلی‌آنیلین بر سطح الکترود کربن شیشه‌ای، نیکل از طریق روش شناورسازی در محلول نمک نیکل بر سطح پلی‌آنیلین رسوب داده شد. برای این منظور، محلولی حاوی ۰٫۱ مولار نیکل سولفات تهیه و الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با پلی‌آنیلین به مدت ۲۰ دقیقه در آن شناور شد تا یون‌های نیکل به زوج الکترون ناپیوندی نیروژن پلی‌آنیلین متصل شوند، سپس، این الکترود در محلول ۰٫۵ مولار سود قرار داده شد و با اعمال ۲۰ چرخه آمپرولت‌سنجی یون نیکل به ذرات نیکل تبدیل شد (شکل ۲).

انگلستان برای تایید حضور نیکل در سطح الکترود مجهز بود، به کارگرفته شد.

تهیه پلی‌آنیلین با روش آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای در این پژوهش، به منظور تهیه پلی‌آنیلین نانو ساختار، ۲۰ میلی‌لیتر از محلول حاوی ۰٫۰۲ مولار آنیلین و ۰٫۵ مولار سولفوریک اسید را به داخل سامانه سل سه الکترودی منتقل کرده و سپس، الکترود کربن شیشه‌ای به همراه الکترود مرجع به داخل این سامانه منتقل شد. با توجه به گزارش‌های موجود، گستره‌ی آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای از ۰٫۲ ولت تا ۲ ولت نسبت به  $Ag/AgCl$  انتخاب شد. با اعمال ۲۵ چرخه با سرعت روبش  $50 \text{ mV/s}$ ، ساختار پلی‌آنیلین بر سطح الکترود تهیه شد. در شکل



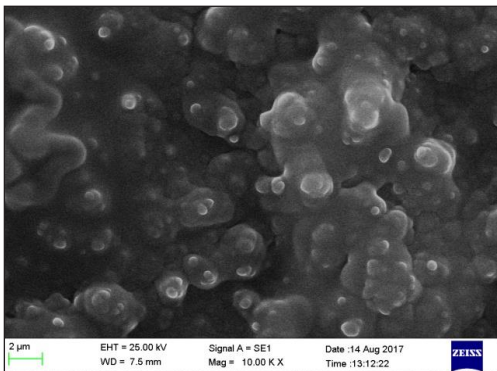
شکل ۱ نمودارهای آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای (۲۵ چرخه) الکتروسیپارش پلی‌آنیلین بر الکترود کربن شیشه‌ای



شکل ۲ نمودارهای آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای تشکیل نیکل بر سطح پلی‌آنیلین

### شیمی محاسباتی

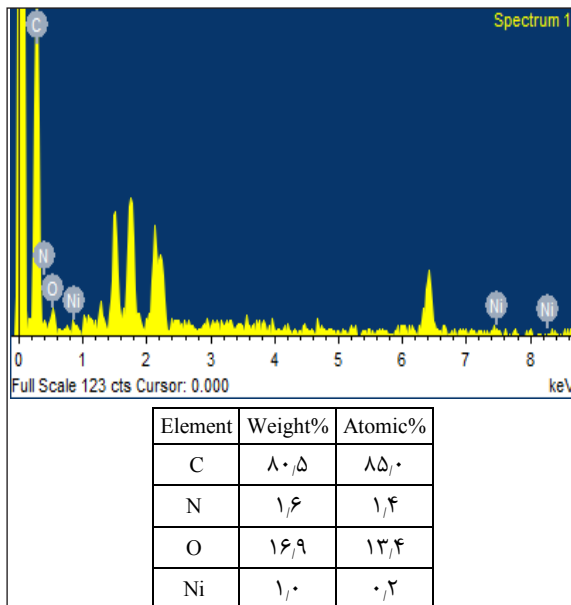
در این پژوهش، برای انجام محاسبه‌ها از نرم‌افزار DMol3 به‌کارگرفته شده است. DMol3 از برنامه‌های مکانیک کوانتومی است که امکان بررسی ساختار الکترونی و انرژی مولکول‌های آلی و معدنی، بلورهای مولکولی، جامدهای کوالانسی و فلزها و نیز قابلیت انجام محاسبات بهینه‌سازی ساختار و حالت گذار، دنبال کردن مسیر واکنش، محاسبه‌های ترمودینامیکی و محاسبه در فاز حلال را دارد [۲۰ و ۲۱]. همه محاسبه‌های بهینه‌سازی ساختارهای هندسی با نظریه تابعیت چگالی<sup>۱</sup> (DFT) و به‌کاربردن مجموعه پایه عددی DNP<sup>۲</sup> و تابعیت‌های تبدیلی همبستگی<sup>۳</sup> GGA/PW91<sup>۴</sup> [۲۲ و ۲۳] و در نظر گرفتن شرایط اسپین نامحدود<sup>۵</sup> برای الکترون‌ها و شعاع قطع اثرگذاری<sup>۶</sup> ۴/۴ انگستروم انجام شده است. پژوهش‌های انجام شده نشان داده است که نتایج به‌دست آمده از انجام محاسبه‌ها با مجموعه پایه DNP در تطابق با نتایج به‌دست آمده از مجموعه پایه 6-31G\*\* در گوسین است و با توجه به زمان و توان محاسبه‌ها داده‌هایی با صحت بالا تولید می‌کند.



شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با پلی‌آنیلین/نیکل

### بررسی طیف EDS

بررسی طیف EDS، تایید کننده حضور کاتالیست پلی‌آنیلین/نیکل بر الکتروود کربن شیشه‌ای است (شکل ۴). به غیر از عنصر نیکل، عناصر نیتروژن و کربن مربوط به پلی‌آنیلین تشکیل شده هستند. عنصر اکسیژن نشان داده شده در طیف EDS می‌تواند مربوط به تشکیل نیکل اکسید و یا نیکل هیدروکسید بر سطح بستر پلی‌آنیلین باشد. برپایه نتایج به‌دست آمده درصد وزنی نیکل در نمونه ۱ درصد است.



شکل ۴ طیف EDS الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با پلی‌آنیلین/نیکل به همراه جدول درصد عناصر

### تصویر میکروسکوپ الکترونی

برای تعیین اندازه و ریخت‌شناسی ذره‌ها تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به‌کارگرفته شد. شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح الکتروود اصلاح‌شده با نانوسازه پلی‌آنیلین/نیکل را نشان می‌دهد. همان‌طور که از این شکل مشخص است ساختار بسیاری پلی‌آنیلین به صورت یک فیلم بر سطح الکتروود قرار گرفته است و نانوذره‌های نیکل با ساختار شبه‌کروی و اندازه‌های در حدود ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر بر آن قرار گرفته‌اند. می‌توان گفت تشکیل ساختار کروی منجر به افزایش نسبت سطح به حجم و در نتیجه آن افزایش سطح فعال در دسترس برای اکسایش متانول می‌شود که نتایج به‌دست آمده از آزمون الکتروشیمی نیز این موضوع را تایید می‌کند.

1. Density Functional Theory 2. Numerical basis set 3. Exchange-correlation functional  
4. Generalized gradient approximation/ Perdew-Wang 91 5. Unrestricted spin 6. Cutoff radius

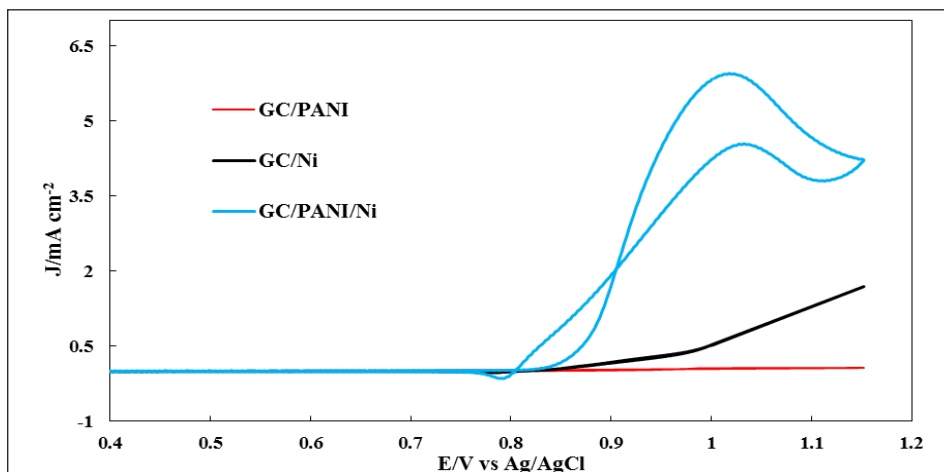
جریان در ۱ ولت به بیشترین مقدار خود می‌رسد و سپس، به دلیل محدودیت نفوذ کاهش می‌یابد. با افزایش پتانسیل به دلیل اینکه مکان‌های فعال الکتروکاتالیست به وسیله OH جذب شده پوشیده می‌شوند، سرعت جذب و اکسایش مولکول‌های متانول کند و مشکل می‌شوند. به طوری که در پتانسیل‌های بیشتر از پتانسیل پیک ( $E_p$ )، مکان‌های الکتروکاتالیست با مقدار زیادی از OH جذب شده پوشیده می‌شوند که از اکسایش متانول جلوگیری می‌کند و چگالی جریان شروع به کاهش می‌کند.

چگالی جریان پیک آندی برای الکتروکاتالیست کربن شیشه‌ای/ پلی‌انیلین/نیکل به مقدار  $6.2$  میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع می‌رسد که نسبت به دو الکتروکاتالیست کربن شیشه‌ای/نیکل، کربن شیشه‌ای/ پلی‌انیلین که عملکردی از خود نشان نداده‌اند عملکرد چشمگیری داشته است و این عملکرد را می‌توان به هم‌افزایی ویژگی انتقال الکترونی پلی‌انیلین و الکتروکاتالیستی نیکل نسبت داد.

یکی از عامل‌های اساسی در آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای الکتروکاتالیست‌ها، نسبت جریان آندی در رویش رفت ( $J_f$ ) به جریان کاتدی در رویش برگشت ( $J_b$ ) است ( $J_f/J_b$ ). نسبت  $J_f/J_b$  که توصیف‌کننده ظرفیت کاتالیست نسبت به گونه‌های حدواسط انباشته شده، برای الکتروکاتالیست کربن شیشه‌ای/پلی‌انیلین/نیکل  $1.2$  است. این مقدار برای الکتروکاتالیست کربن شیشه‌ای/پلی‌انیلین/نیکل نشان‌دهنده این است که بیشتر حد واسط‌های کربنی که در رویش رفت تولید شده به کربن دی‌اکسید تبدیل می‌شوند.

رفتار الکتروکاتالیستی نانوکامپوزیت پلی‌انیلین/نیکل در اکسایش متانول

شکل ۵ نمودار آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای الکترودهای کربن شیشه‌ای/نیکل، کربن شیشه‌ای/پلی‌انیلین و کربن شیشه‌ای/پلی‌انیلین/نیکل را در گستره پتانسیل  $0.4$  تا  $1.15$  ولت و محیط  $0.5$  مولار متانول و  $1$  مولار سدیم هیدروکسید نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است، در نمودار آمپرولت‌سنجی الکترودهای کربن شیشه‌ای/نیکل و کربن شیشه‌ای/پلی‌انیلین هیچ یک از پیک‌های اکسایش و کاهش مشاهده نمی‌شود که نشان‌دهنده عدم فعالیت الکتروکاتالیستی الکترودهای یادشده در گستره پتانسیل رویش شده است. از طرفی، در نمودار آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای الکتروکاتالیست کربن شیشه‌ای/پلی‌انیلین/نیکل، دو پیک مشاهده شده مشخصه اکسایش متانول بر الکتروکاتالیست پلی‌انیلین/نیکل در محیط بازی است. پیک مشاهده شده در پیماش پتانسیل در جهت مثبت، با قله پتانسیل در حدود  $1$  ولت، مربوط به اکسایش متانول است که به پیک آندی معروف است. پیک دوم که در پیماش معکوس پتانسیل به سمت منفی و در قله پتانسیل در حدود  $1.1$  ولت مشاهده می‌شود، مربوط به اکسایش و حذف حد واسط‌های باقی‌مانده بر سطح الکتروکاتالیست است که در حین پیماش مثبت پتانسیل از اکسایش جزئی متانول به دست آمده و معروف به پیک کاتدی است. وقتی که پتانسیل به  $0.85$  ولت می‌رسد، چگالی جریان شروع به افزایش می‌کند تا اینکه



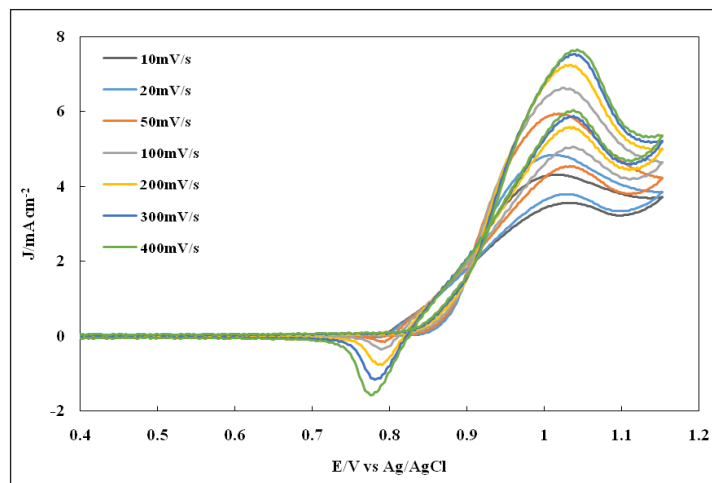
شکل ۵ نمودارهای آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای الکترودهای کربن شیشه‌ای/نیکل، کربن شیشه‌ای/پلی‌انیلین و کربن شیشه‌ای/پلی‌انیلین/نیکل در محیط متانول  $0.5$

مولار و سدیم هیدروکسید  $1$  مولار

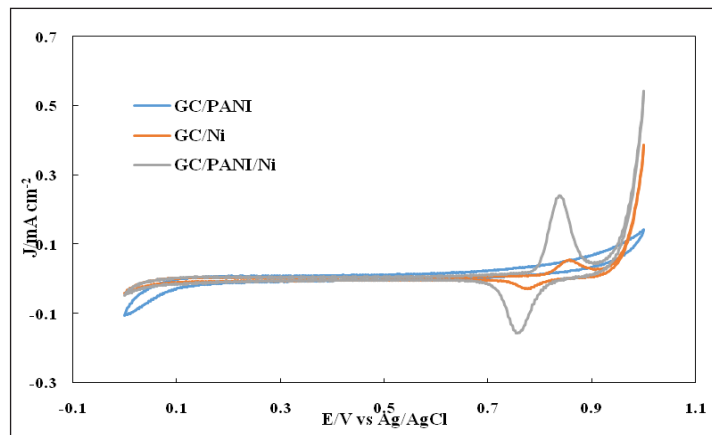
پلی‌انیلین/نیکل، اثر نرخ روبش پتانسیل در اکسایش متانول بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۷ دیده می‌شود، با افزایش سرعت روبش پتانسیل از ۱۰ میلی‌ولت بر ثانیه به ۴۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه جریان پیک آندی افزایش می‌یابد. با افزایش مقدار روبش پتانسیل، همان‌گونه که در فرایندهای انتقال بار شبه‌برگشت‌پذیر دیده می‌شود، پتانسیل دماغه آندی به صورت جزئی به سمت پتانسیل مثبت‌تر جابه‌جا می‌شود که نشانگر یک محدودیت سینتیکی در اکسایش متانول با افزایش سرعت روبش پتانسیل است. نتایج به‌دست آمده از بررسی نرخ روبش آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای بر عملکرد الکتروود کربن شیشه‌ای/پلی‌انیلین/نیکل در تطابق با نتایج پژوهشگران دیگر است [۲۴ و ۲۵].

شکل ۶ نمودارهای آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای الکترودهای کربن شیشه‌ای/نیکل، کربن شیشه‌ای/پلی‌انیلین و کربن شیشه‌ای/پلی‌انیلین/نیکل را در گستره پتانسیل ۰ تا ۱ و محیط ۱ مولار سدیم هیدروکسید نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است، در عدم حضور متانول در محیط، تنها الکترودهای کربن شیشه‌ای/پلی‌انیلین/نیکل و کربن شیشه‌ای/نیکل پیک اکسایش و کاهش با شدت بسیار کمتر، نسبت به حالت در حضور متانول، نشان دادند که مربوط به اکسایش و کاهش نیکل اکسید است.

تاثیر مقدار روبش آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای بر عملکرد الکتروود/اصلاح‌شده برای بررسی ویژگی انتقالی متانول بر الکتروکاتالیست



شکل ۶ نمودارهای آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای الکترودهای کربن شیشه‌ای/نیکل، کربن شیشه‌ای/پلی‌انیلین و کربن شیشه‌ای/پلی‌انیلین/نیکل در محیط سدیم هیدروکسید ۱ مولار

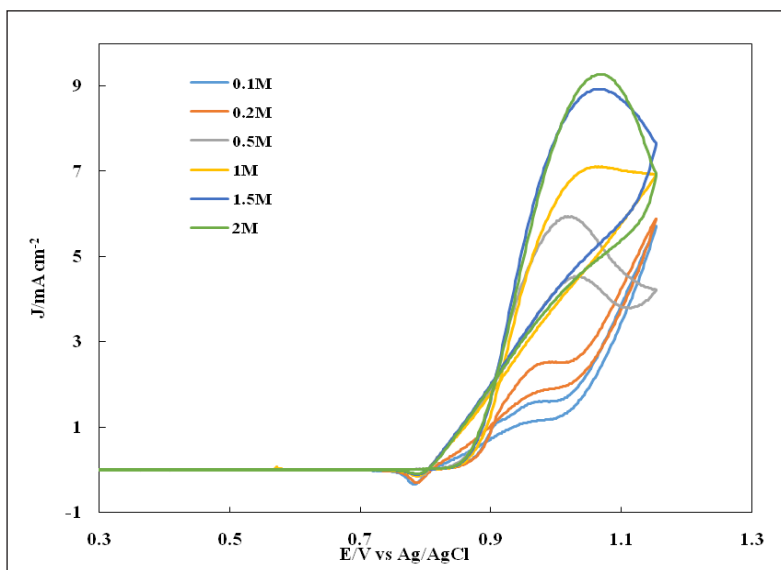


شکل ۷ نمودار آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای الکتروود کربن شیشه‌ای/پلی‌انیلین/نیکل در نرخ‌های متفاوت روبش پتانسیل

تأثیر غلظت متانول بر عملکرد الکتروود اصلاح شده

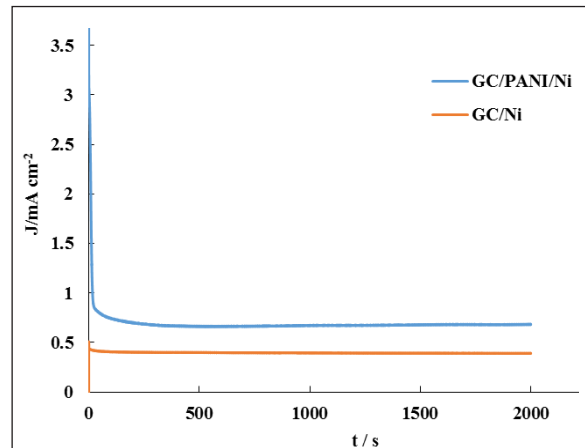
بررسی پایداری الکتروود اصلاح شده با آمپرزمان سنجی  
 آزمون آمپرزمان سنجی برای بررسی مقدار پایداری الکتروود  
 اصلاح شده در برابر مسمومیت به کار رفت. در این روش، پتانسیل  
 الکتروودهای کربن شیشه/ پلی آنیلین/ نیکل و الکتروود کربن شیشه/  
 نیکل در ۰.۹۵ ولت نسبت به الکتروود Ag/AgCl تنظیم شد.  
 سپس، جریان الکتروود نسبت به زمان در ۳۲۵ ثانیه اندازه گیری  
 شد. محلول مورد استفاده متانول ۰.۵ مولار و سدیم هیدروکسید  
 ۱ مولار با حجم کلی ۲۰ میلی متر بود. همان طوری که در  
 شکل ۹ مشاهده می شود، در ۳۲۵ ثانیه، الکتروود اصلاح شده با  
 پلی آنیلین جریان بیشتری نسبت به الکتروود فاقد ساختار متخلخل  
 پلی آنیلین از خود نشان می دهد. این نتیجه بیانگر این موضوع  
 است که اگر چه در ابتدا الکتروود فاقد اصلاح کننده پلی آنیلین رفتار  
 الکتروشیمیایی کمی از خود به نمایش می گذارد ولی با گذشت  
 زمان بسیار کوتاهی این رفتار تضعیف شده و توانایی تحمل  
 بیش از پیش عوامل مسمومیت را ندارد. از این رو، خیلی سریع  
 جریان افت کرده و پایین تر از مقدار جریان الکتروود اصلاح شده  
 قرار می گیرد. بهبود عملکرد الکتروود اصلاح شده را می توان ناشی از  
 ویژگی رسانش الکتریکی بهتر، سطح ویژه بالاتر و توزیع مناسب تر

برای بررسی رفتار الکتروود اصلاح شده در اکسایش متانول،  
 آزمایش بررسی اثر غلظت متانول انجام شده است. نمودارهای  
 آمپروولت سنجی چرخه ای اکسایش متانول در حضور غلظت های  
 متفاوت متانول از ۰.۱ تا ۲ مولار بر الکتروود کربن شیشه ای/  
 پلی آنیلین/ نیکل با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه و غلظت  
 ثابت سدیم هیدروکسید ۱ مولار در شکل ۸ نشان داده شده است.  
 به روشنی دیده می شود که، جریان پیک آندی اکسایش متانول با  
 افزایش غلظت متانول تا غلظت ۲ مولار افزایش می یابد و ولتاژ  
 پیک آندی به سمت ولتاژهای مثبت پیش می رود که این پدیده  
 به طور کامل با نتایج پژوهشگران دیگر همخوانی دارد [۲۶ و  
 ۲۷]. زمانی که غلظت متانول زیاد می شود، غلظت واسطه های  
 فعال اکسید نشده هم زیاد می شود که برای اکسید کردن آن ها  
 نیاز به ولتاژ اضافی است. از این رو، ولتاژ همراه با افزایش غلظت  
 متانول، زیاد شده و به سمت ولتاژهای مثبت پیش می رود که  
 مشابه با نتایج گزارش شده است [۲۴ و ۲۵]. با توجه به نتایج  
 بالا می توان به این نتیجه رسید که مکان فعال بیشتری هنگام  
 افزایش غلظت متانول در گیر واسطه های اکسید نشده می شوند.



شکل ۸ نمودارهای آمپروولت سنجی چرخه ای الکتروود کربن شیشه ای/ پلی آنیلین/ نیکل در غلظت های متفاوت

ذره‌های نیکل بر بستر بسپاری پلی‌آنیلین دانست که منجر به پایداری الکتروشیمیایی بیشتر این الکتروکاتالیست شده است.



شکل ۹ نمودار آمپر زمان سنجی الکتروکربن شیشه/پلی‌آنیلین/نیکل و الکتروکربن شیشه/نیکل در محلول ۰/۵ مولار متانول و ۱ مولار سدیم هیدروکسید

بررسی جذب مولکول متانول در سطح کاتالیست پلی‌آنیلین/نیکل ابتدا ساختار اولیه یک زنجیره چهار حلقه‌ای پلی‌آنیلین بهینه‌سازی شد و پایداری ساختار آن‌ها با بررسی نتایج محاسبه‌های فرکانس مورد تأیید قرار گرفت. سپس، اتم‌های نیکل در ساختار پلی‌آنیلین قرار داده شد تا مناسب‌ترین ساختارهای جذبی برای ادامه محاسبه‌ها پیدا شود. برای بررسی پایداری ساختار طراحی شده انرژی واکنش شکل‌گیری پلی‌آنیلین/نیکل از زنجیره یادشده پلی‌آنیلین و اتم‌های نیکل محاسبه شد. نتیجه محاسبه‌ها نشان می‌دهد که انرژی واکنش شکل‌گیری مولکول پلی‌آنیلین/نیکل  $-2/85$  الکترون ولت است که نشان‌دهنده گرمای بودن این واکنش و پایداری بودن ساختار طراحی شده است (شکل ۱۰).

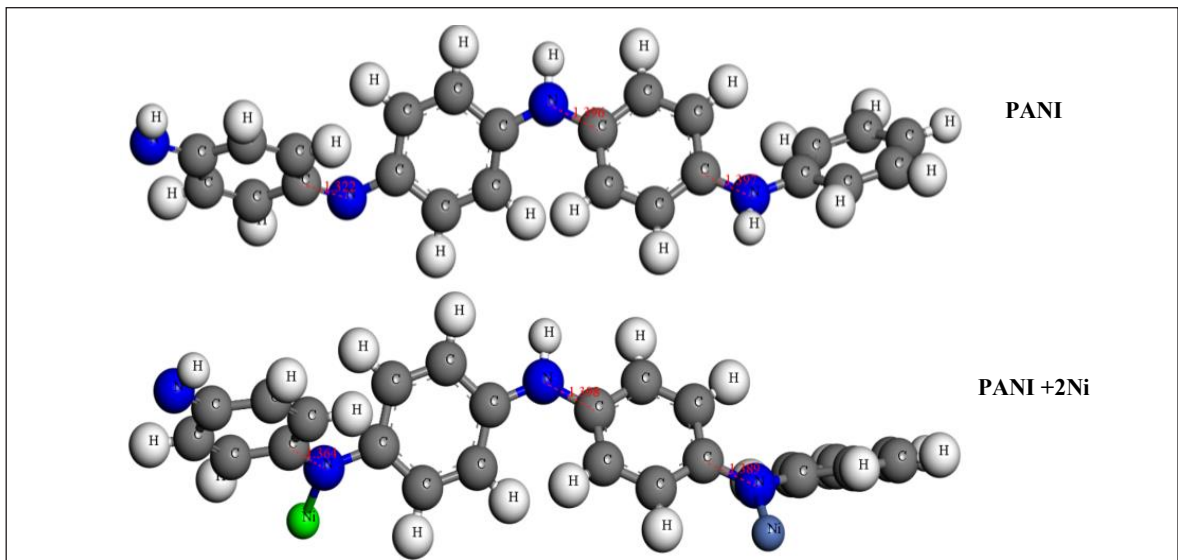
نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که با استقرار اتم‌های نیکل در ساختار مولکول پلی‌آنیلین تغییر چشمگیری در طول پیوند اتم‌ها ایجاد نمی‌شود. طول پیوندهای N-Ni حدود  $1/82$  انگستروم است و کاف انرژی<sup>۱</sup> از  $0/63$  الکترون ولت در پلی‌آنیلین به  $0/29$  در مولکول

پلی‌آنیلین/نیکل کاهش می‌یابد.

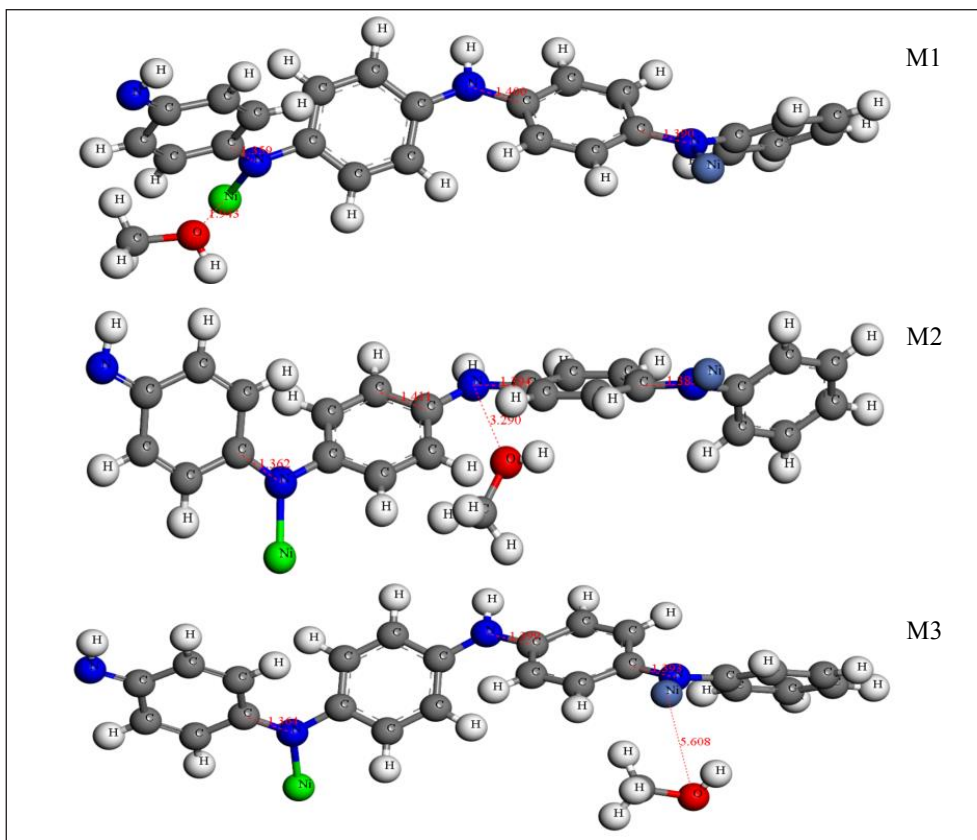
برای بررسی چگونگی اکسایش متانول در سطح کاتالیست پلی‌آنیلین/نیکل، مولکول متانول می‌تواند در موقعیت‌های متفاوتی از سطح پلی‌آنیلین/نیکل جذب شود. برای پیدا کردن پایدارترین ساختار جذبی مولکول متانول در موقعیت‌های متفاوت قرار داده شد. سپس، با بهینه‌سازی، پایدارترین ساختار از نظر انرژی الکترونی و فرکانس‌های ارتعاشی برای ادامه محاسبه‌ها انتخاب شد. به این منظور، متانول در سه موقعیت احتمالی M1، M2 و M3 نسبت به پلی‌آنیلین/نیکل قرار داده شد و سپس، ساختارهای کمپلکس‌ها بهینه‌سازی شد. کمپلکس‌های بهینه‌سازی شده در شکل ۱۱ نمایش داده شده‌اند. همچنین، انرژی الکترونی کلی و انرژی جذب متانول بر ساختار پلی‌آنیلین/نیکل در جدول ۱ آورده شده‌اند. بر پایه شکل ۱۱، کمترین فاصله بین متانول و پلی‌آنیلین/نیکل مربوط به موقعیت M1 ( $1/94$  انگستروم) است که نشان‌دهنده برهم‌کنش بالاتر متانول با پلی‌آنیلین/نیکل نسبت به موقعیت‌های M2 و M3 است. در نتیجه این برهم‌کنش بالا بین اتم اکسیژن و نیکل، انتظار می‌رود در موقعیت M1 تشکیل پیوند بین متانول (سر اکسیژن) و پلی‌آنیلین/نیکل (سر نیکل) با آزاد کردن انرژی بیشتر (انرژی جذب منفی‌تر) نسبت به موقعیت‌های M2 و M3 همراه باشد که این مطلب در جدول ۱ مشهود است. انرژی جذب متانول بر پلی‌آنیلین/نیکل در موقعیت M1، M2 و M3 به ترتیب  $-1/27$ ،  $-0/17$  و  $-0/15$  است. منفی‌تر بودن انرژی جذب در موقعیت M1 نشان‌دهنده قوی بودن پیوند بین اکسیژن و نیکل در این موقعیت است. این نکته یکی از دلایل پایداری بودن کمپلکس در موقعیت M1 است. افزون بر این، با توجه به انرژی الکترونی کلی کمپلکس‌ها، می‌توان دریافت که کمترین انرژی الکترونی مربوط به کمپلکس تشکیل شده در موقعیت M1 با  $1164/5$  الکترون ولت است. موقعیتی که کمترین انرژی الکترونی را دارد، پایدارترین حالت است که بر این پایه، موقعیت M1 پایدارتر از موقعیت‌های M2 و M3 است. در نتیجه، ادامه محاسبه‌ها و بررسی ویژگی الکترونی و مسیر واکنش اکسایش متانول بر پلی‌آنیلین/نیکل برای پایدارترین موقعیت یعنی M1 انجام شده است.

1. Energy gap





شکل ۱۰ ساختار بهینه‌شده زنجیره چهار حلقه‌ای پلی‌انیلین و پلی‌انیلین/نیکل



شکل ۱۱ جذب متانول در موقعیت‌های متفاوت بر سطح پلی‌انیلین/نیکل

جدول ۱ انرژی کلی و انرژی جذبی برای فرایند جذب متانول بر پلی‌آنیلین/ نیکل در موقعیت های M1، M2 و M3

موقعیت	انرژی جذب (eV)	انرژی الکترونی کلی (eV)
M1	-۱,۲۷	-۱۱۶۴,۵
M2	-۰,۱۷	-۱۱۶۴,۴
M3	-۰,۱۵	-۱۱۶۴,۴

#### ساختار بهینه‌شده مولکول‌ها

همان‌طور که در بخش پیش اشاره شد، برای جذب متانول در موقعیت M1، فقط اتم اکسیژن با اتم نیکل موجود در پلی‌آنیلین/نیکل برهم‌کنش دارد و باعث جذب متانول بر پلی‌آنیلین/نیکل می‌شود. برهم‌کنش بین اتم کربن در متانول و اتم نیکل در پلی‌آنیلین/نیکل بسیار ناچیز است زیرا اتم کربن در اوربیتال‌های 2P ۴ ظرفیت خالی دارد و ۴ الکترون موجود در لایه ظرفیت با ۱ اکسیژن و ۳ هیدروژن پیوند برقرار کرده است. در نتیجه کربن موجود در متانول نتوانسته با اتم نیکل که هم الکترون آزاد و هم ظرفیت خالی برای برقراری پیوند دارد، برهم‌کنش ایجاد کند. از طرفی، اوربیتال‌های 2P برای اکسیژن موجود در متانول، ۲ ظرفیت خالی پیوندی و ۶ الکترون دارد که در مولکول متانول دو ظرفیت پیوندی اکسیژن با اتم‌های کربن و هیدروژن پر شده است و در نتیجه، اکسیژن ۲ جفت الکترون آزاد دارد که می‌تواند با ظرفیت خالی پیوندی نیکل پیوند داتیو تشکیل بدهد.

به‌منظور اکسایش متانول بر پلی‌آنیلین/نیکل باید هیدروژن‌های متانول مرحله به مرحله جدا شود. این کار با جذب بر سطح پلی‌آنیلین/نیکل صورت می‌پذیرد. دو مسیر مشخص برای جداسازی هیدروژن از متانول وجود دارد:

۱. در مرحله نخست هیدروژنی که با اکسیژن پیوند دارد، جدا شود. سپس، هیدروژن‌هایی که با کربن پیوند دارند.
۲. در مرحله دوم هیدروژن‌هایی که با کربن پیوند دارند، جدا شوند. سپس، هیدروژنی که با اکسیژن پیوند دارد.

مسیر اول (جداسازی نخستین هیدروژن از اکسیژن موجود در متانول)

ابتدا به بررسی ویژگی جذبی و الکترونی مسیر اول پرداخته می‌شود. ساختار بهینه شده کمپلکس‌ها در شکل ۱۲ نمایش داده شده است. پس از جداسازی نخستین هیدروژن از متانول در مسیر اول گونه فعال  $\text{CH}_3\text{O}$  تشکیل می‌شود. با جداسازی هیدروژن از اکسیژن موجود در متانول، در اوربیتال‌های 2P اکسیژن افزون بر دو جفت الکترون آزاد، یک ظرفیت خالی پیوندی نیز ایجاد می‌شود. این حالت سبب چرخش گونه  $\text{CH}_3\text{O}$  و برهم‌کنش آن از سر اکسیژن با نیکل موجود در پلی‌آنیلین/نیکل می‌شود. فاصله بهینه بین اتم اکسیژن و نیکل، ۱,۷۷۱ آنگستروم است که بیانگر تشکیل پیوند بین این دو اتم است (شکل ۱۲). از طرفی کربن موجود در گونه  $\text{CH}_3\text{O}$  برهم‌کنش ناچیز و فاصله زیادی با اتم نیکل در پلی‌آنیلین/نیکل در حالت بهینه دارد، زیرا در اتم کربن تمام ظرفیت‌های پیوندی موجود در اوربیتال‌های 2P پر است و در نتیجه تمایل چندانی برای شرکت در واکنش و جذب ندارد. به‌طور کلی، انرژی جذب گونه  $\text{CH}_3\text{O}$  بر پلی‌آنیلین/نیکل  $-۳,۳۷$  eV است (جدول ۲) که نشان‌دهنده گرم‌آزاد بودن این واکنش است. انرژی‌های هومو و لومو و کاف انرژی هومو-لومو برای گونه  $\text{CH}_3\text{O}$  در جدول ۳ گزارش شده است. به‌طور کلی این الکتروکاتالیست کاف انرژی هومو-لومو بالایی دارد که موجب می‌شود رسانایی الکتریکی پایین باشد و در نتیجه حرکت الکترون در ساختار کاتالیست سخت‌تر انجام شود. نتایج به‌دست آمده از کاف انرژی هومو-لومو نشان‌دهنده عملکرد ضعیف این الکتروکاتالیست در رودرروی با متانول است. این نتایج به‌روشنی نتایج مربوط به آزمون‌های آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای برای پلی‌آنیلین/نیکل را تایید می‌کند. کمپلکس  $\text{CH}_3\text{O}$  با پلی‌آنیلین/نیکل، انرژی هومو و لومو پایین‌تر و همچنین، کاف انرژی بالاتری نسبت به کمپلکس متانول با پلی‌آنیلین/نیکل، دارد. این نتایج نشان می‌دهد که، کمپلکس  $\text{CH}_3\text{O}$  با پلی‌آنیلین/نیکل پایدارتر از کمپلکس متانول با پلی‌آنیلین/نیکل است. این به آن معناست که جداسازی نخستین هیدروژن از متانول منجر به تشکیل کمپلکس پایدارتر

نیکل نزدیک می‌شود. به طوری که، فاصله تعادلی اتم‌های اکسیژن و کربن با اتم نیکل به ترتیب ۱٫۹۹۲ و ۱٫۸۸۷ آنگستروم است. این فاصله پایین نشان‌دهنده برهم‌کنش تقریبی یکسان اتم نیکل با هر دو اتم اکسیژن و کربن است. همچنین، انرژی جذب CO بر پلی‌آنیلین/نیکل ۱٫۳۵ eV- است. همچنین، شکاف انرژی هومو-لومو در این کمپلکس ۰٫۳۱۱ eV است.

مسیر دوم (جدایشدن نخستین هیدروژن از کربن موجود در متانول) در مسیر دوم، نخستین اتم هیدروژن از کربن موجود در متانول جدا می‌شود و طی آن گونه  $\text{CH}_2\text{OH}$  تشکیل می‌شود. پس از بهینه‌سازی کامل، فاصله بین اتم‌های اکسیژن و کربن با اتم نیکل موجود در پلی‌آنیلین/نیکل به ترتیب ۱٫۹۷۱ و ۱٫۸۷۵ آنگستروم است که نشان‌دهنده برهم‌کنش تعادلی اتم نیکل با دو اتم اکسیژن و کربن موجود در  $\text{CH}_2\text{OH}$  است. انرژی جذب گونه  $\text{CH}_2\text{OH}$  بر پلی‌آنیلین/نیکل ۲٫۵۶ eV- است. همچنین، شکاف انرژی هومو-لومو در کمپلکس  $\text{CH}_2\text{OH}$  بر پلی‌آنیلین/نیکل، ۰٫۱۱۹ eV است که نشان‌دهنده رسانایی الکتریکی بهتر و واکنش‌پذیری بالاتر نسبت به کمپلکس  $\text{CH}_3\text{OH}$  بر پلی‌آنیلین/نیکل است. سپس، هیدروژن دوم از  $\text{CH}_2\text{OH}$  جدا شده و گونه  $\text{CHOH}$  تشکیل می‌شود. جذب این گونه بر پلی‌آنیلین/نیکل در فاصله‌های تعادلی ۱٫۹۸۵ (O-Ni) و ۱٫۸۲۳ (C-Ni) آنگستروم انجام می‌شود. این فاصله‌های کم نشان می‌دهد که هر دو اتم اکسیژن و کربن در فرایند جذب تاثیر مستقیم داشته‌اند. به طوری که، انرژی جذب  $\text{CHOH}$  بر پلی‌آنیلین/نیکل ۲٫۲۷ eV- محاسبه شده است. افزون‌بر این، کاف انرژی هومو-لومو نسبت به کمپلکس  $\text{CH}_2\text{OH}$  با پلی‌آنیلین/نیکل افزایش پیدا کرده است. در مرحله بعدی، با جدایشدن یک اتم هیدروژن دیگر از اتم کربن، گونه  $\text{COH}$  تشکیل می‌شود. در جذب این گونه نیز هر دو اتم اکسیژن و کربن در برهم‌کنش بین  $\text{COH}$  و پلی‌آنیلین/نیکل تاثیر مستقیم دارند. به طوری که فاصله تعادلی پس از جذب، ۱٫۹۸۲ (O-Ni) و ۱٫۷۷۱ (C-Ni) آنگستروم به دست آمده است. همچنین، انرژی جذب  $\text{COH}$  بر پلی‌آنیلین/نیکل، ۲٫۳۵ eV-

با پلی‌آنیلین/نیکل می‌شود. این نتیجه با مقایسه انرژی‌های جذب برای دو کمپلکس نیز تایید می‌شود.

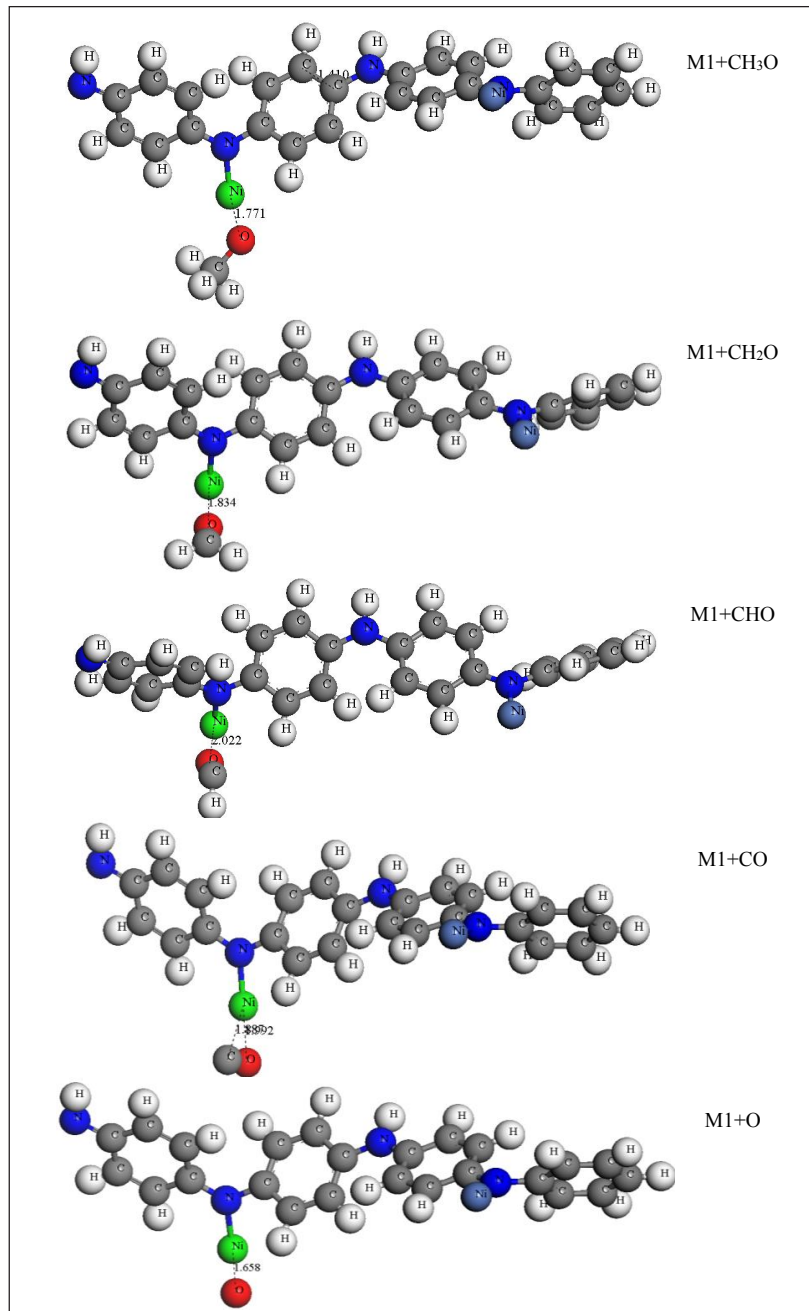
در مرحله بعدی، یک اتم هیدروژن از کربن موجود در گونه  $\text{CH}_3\text{O}$  جدا و گونه  $\text{CH}_2\text{O}$  تشکیل می‌شود. سپس، گونه  $\text{CH}_2\text{O}$  بر پلی‌آنیلین/نیکل جذب می‌شود. طی این فرایند به دلیل ایجاد ظرفیت خالی پیوندی اتم کربن موجود در  $\text{CH}_2\text{O}$ ، این گونه از سمت کربن به اتم نیکل موجود در پلی‌آنیلین/نیکل نزدیک می‌شود و در فاصله ۱٫۸۳۴ آنگستروم با اتم نیکل به تعادل جذبی می‌رسد. همچنین، طول پیوند C-O در  $\text{CH}_2\text{O}$  تنها و جذب شده بر پلی‌آنیلین/نیکل به ترتیب ۱٫۲۱۱ و ۱٫۳۱۸ آنگستروم است که این افزایش طول پیوند در اثر نیروی جاذبه بین اتم نیکل و کربن ایجاد شده است. مقدار انرژی جذب گونه  $\text{CH}_2\text{O}$  بر پلی‌آنیلین/نیکل ۲٫۱۶ eV- است که نشان‌دهنده پایداری کمتر کمپلکس  $\text{CH}_2\text{O}$  با پلی‌آنیلین/نیکل نسبت به کمپلکس  $\text{CH}_3\text{O}$  است. پایداری کمتر این گونه باعث افزایش واکنش‌پذیری آن می‌شود. که این نتیجه با کاهش قابل‌توجه در کاف انرژی هومو-لومو  $\text{CH}_2\text{O}$  نسبت به  $\text{CH}_3\text{O}$  همخوانی دارد. مقدار شکاف انرژی هومو-لومو برای  $\text{CH}_2\text{O}$ ، ۰٫۳۲۵ eV است.

در مرحله بعدی جدایشدن یک اتم هیدروژن از  $\text{CH}_2\text{O}$  منجر به تشکیل گونه  $\text{CHO}$  می‌شود. جذب این گونه با برهم‌کنش بین اتم نیکل در پلی‌آنیلین/نیکل و اتم اکسیژن در  $\text{CHO}$  در فاصله تعادلی ۲٫۰۲۲ آنگستروم انجام می‌شود. همچنین، طول پیوند C-O پس از جذب نسبت به حالت تنها، به اندازه ۰٫۲۲۹ آنگستروم افزایش داشته است. افزون‌بر این، انرژی تشکیل کمپلکس  $\text{CHO}$  با پلی‌آنیلین/نیکل ۲٫۲۷ eV- است. تغییرهای انرژی هومو و لومو باعث کاهش چشمگیر در شکاف انرژی هومو-لومو شده است. کاف انرژی هومو-لومو برای کمپلکس  $\text{CHO}$  با پلی‌آنیلین/نیکل ۰٫۱۲ eV محاسبه شده است که دلیلی برای افزایش واکنش‌پذیری این گونه است.

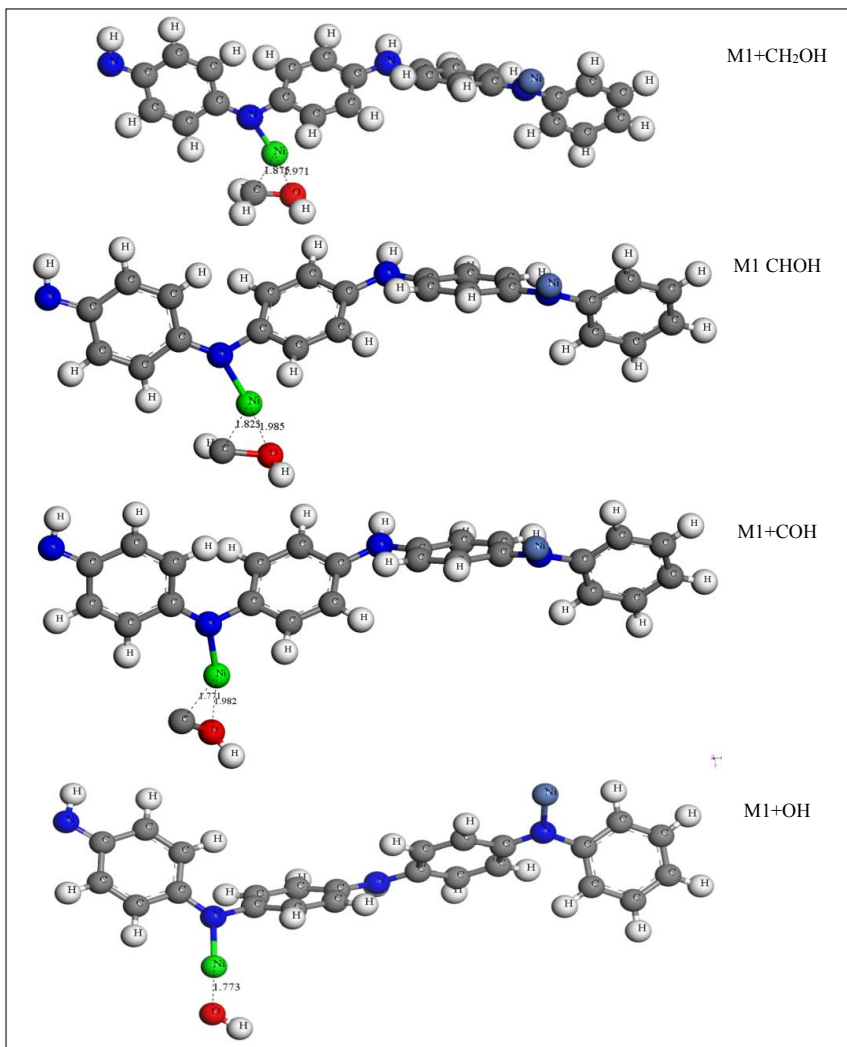
مرحله بعدی، تنها هیدروژن باقی‌مانده در گونه  $\text{CHO}$  جدا شده و گونه کربن‌مونو اکسید را تشکیل می‌دهد. CO به دلیل ظرفیت بالای واکنش‌پذیری هم از سر اکسیژن و هم از سر کربن به اتم

راحت‌تری نسبت به کمپلکس  $\text{CHOH}$  بر پلی‌آنیلین/نیکل دارد. با جداشدن یک اتم هیدروژن از گونه  $\text{COH}$ ، کربن مونو اکسید تشکیل شده که ویژگی جذبی آن در بالا مورد بررسی قرار گرفت.

به‌دست آمده است. مقدار کاف انرژی هومو-لومو  $0.141 \text{ eV}$  است. که این مقدار کمتر از کمپلکس  $\text{CHOH}$  بر پلی‌آنیلین/نیکل است. در نتیجه، کمپلکس  $\text{COH}$  بر پلی‌آنیلین/نیکل انتقال الکترون



شکل ۱۲ جذب حدواسط‌های ممکن بر پلی‌آنیلین/نیکل در اکسایش متانول بر پلی‌آنیلین/نیکل



ادامه شکل ۱۲

جدول ۲ انرژی جذبی و فاصله‌های تبادلی برای گونه‌های متفاوت حدواسط در اکسایش متانول بر پلی-آنیلین/نیکل

گونه‌ها	$E_g$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$E_{HOMO}$ (eV)
CH <sub>3</sub> OH	۰٫۳۱۵	-۳٫۰۹۳	-۳٫۴۰۸
CH <sub>3</sub> O	۰٫۵۵۴	-۳٫۴۶۴	-۴٫۰۰۸
CH <sub>2</sub> O	۰٫۳۲۵	-۳٫۶۴۱	-۳٫۹۶۶
CHO	۰٫۰۱۲	۳٫۸۱۳	-۳٫۸۲۵
CO	۰٫۳۱۱	-۳٫۶۷۰	-۳٫۹۸۱
O	۰٫۶۳۳	-۳٫۶۴۲	-۴٫۲۷۵
CH <sub>2</sub> OH	۰٫۱۱۹	-۳٫۳۹۷	-۳٫۵۱۶
CHOH	۰٫۳۰۱	-۳٫۴۷۶	-۳٫۷۷۷
COH	۰٫۱۴۱	-۳٫۵۸۰	-۳٫۷۲۱
OH	۰٫۵۹۳	-۳٫۴۷۹	-۴٫۰۷۲

جدول ۳ انرژی هومو و لومو و کاف انرژی هومو-لومو برای گونه‌های متفاوت حدواسط در اکسایش متانول بر پلی-آنیلین/نیکل

گونه‌ها	$d_{Ni-O}$	$d_{Ni-C}$	$d_{C-O}$	$E_{ads}$ (eV)
CH <sub>3</sub> OH	۲٫۹۳۴	۱٫۹۴۳	۱٫۴۵۹	-۱٫۲۷
CH <sub>3</sub> O	۲٫۸۴۷	۱٫۷۷۱	۱٫۴۰۳	-۳٫۳۷
CH <sub>2</sub> O	۱٫۹۴۲	۱٫۸۳۴	۱٫۳۱۸	-۲٫۱۶
CHO	۱٫۷۸۰	۲٫۰۲۲	۱٫۲۴۷	-۲٫۲۷
CO	۱٫۸۸۷	۱٫۹۹۲	۱٫۲۰۱	-۱٫۳۵
O	-----	۱٫۶۵۸	-----	-۴٫۶۲
CH <sub>2</sub> OH	۱٫۸۷۵	۱٫۹۷۱	۱٫۴۷۱	-۲٫۵۶
CHOH	۱٫۸۲۳	۱٫۹۸۵	۱٫۴۷۳	-۲٫۲۷
COH	۱٫۷۷۱	۱٫۹۸۲	۰٫۹۸۳	-۲٫۳۵
OH	۲٫۳۵۵	۱٫۷۷۳	۰٫۹۷۲	-۴٫۱۲

بررسی مسیر واکنش اکسایش متانول بر پلی‌آنیلین/نیکل

برای بررسی دقیق‌تر اکسایش متانول بر پلی‌آنیلین/نیکل، مسیرهای ممکن برای واکنش اکسایش متانول با نظریه حالت گذار (TS) بررسی شد. مسیرهای متفاوت برای اکسایش متانول بر پلی‌آنیلین/نیکل در شکل ۱۳ نشان داده شده است. با بررسی‌های مناسب می‌توان مطلوب‌ترین مسیر که انجام پذیری واکنش اکسایش در آن محتمل‌تر است را، مشخص کرد. واکنش اکسایش چندین مرحله دارد که در هر مرحله یک حالت گذار با انرژی بالا تشکیل شده است. سپس، فراورده تولید شده (حد واسطها) به‌عنوان واکنشگر مرحله بعدی قرار می‌گیرد. از نقطه نظر انرژی، واکنشگر با گرفتن مقداری انرژی که انرژی فعال‌سازی نام دارد به حالت گذار می‌رسد که در این حالت پیوندهایی که باید شکسته شوند سست شده و پیوندهای جدید در حال تشکیل هستند. نخستین هیدروژن از طریق دو مسیر می‌تواند از متانول جدا شود مسیر اول جدا شدن نخستین هیدروژن از اکسیژن موجود در متانول و مسیر دوم جدا شدن نخستین هیدروژن از کربن موجود در متانول، همچنین در شرایط مناسب حتی ممکن است  $\text{CH}_3$  به‌طور یکجا جدا شود. با توجه به شکل ۱۳ انرژی فعال‌سازی برای رسیدن از متانول به TS1 (مسیر نخست)، TS5 (مسیر دوم) و TS10 به ترتیب ۰٫۷۵۴، ۱٫۸۴۳ و ۱٫۰۵۵ eV است. این نتایج به‌روشنی نشان می‌دهد که مسیر نخست به‌دلیل داشتن پایین‌ترین مقدار انرژی فعال‌سازی، راحت‌ترین مسیر برای اکسایش متانول بر پلی‌آنیلین/نیکل است و واکنش اکسایش متانول از مسیر نخست انجام می‌شود. بر پایه شکل ۱۴، در TS1 فاصله اتم هیدروژن با اتم نیکل در پلی‌آنیلین/نیکل، ۱٫۴۸۲ آنگستروم است که نشان می‌دهند که در حالت گذار نخستین اتم هیدروژن از متانول جدا شده و به اتم نیکل نزدیک می‌شود و با اتم نیکل از ساختار جدا می‌شود. در TS5 اتم هیدروژن جدا شده از اتم کربن در فاصله ۲٫۴۵۸ آنگستروم از اتم کربن و ۱٫۵۱۳ آنگستروم از اتم نیکل قرار گرفته است که نشان‌دهنده سست شدن پیوند C-H و تشکیل پیوند با نیکل را نشان می‌دهد. این اتم هیدروژن با جذب اتم هیدروژن

بر اتم نیکل از ساختار کلی جدا می‌شود. همچنین، TS10 نشان می‌دهد که فاصله  $\text{CH}_3$  از اتم اکسیژن و نیکل به ترتیب ۱٫۹۸۰ و ۲٫۵۲۴ آنگستروم است که در این حالت هم اتم هیدروژن با حرکت به سمت اتم نیکل از ساختار جدا می‌شود. در مسیر نخست، انرژی فعال‌سازی جدا شدن نخستین اتم هیدروژن (۰٫۷۵۴ eV) بسیار کمتر از انرژی واجذب متانول (۱٫۲۷ eV) است که نشان می‌دهد پیش از واجذب متانول از پلی‌آنیلین/نیکل، اتم هیدروژن از متانول جدا می‌شود و در واقع عمل واجذب کامل متانول اتفاق نمی‌افتاد. با دنبال کردن مسیر نخست و جدا شدن نخستین اتم هیدروژن حدواسط  $\text{CH}_3\text{O}$  تشکیل می‌شود. سپس، دومین اتم هیدروژن باید از کربن جدا شود تا حدواسط  $\text{CH}_2\text{O}$  تشکیل شود. انرژی فعال‌سازی برای رسیدن به TS2، ۲۲٫۵۳۲ eV است. همچنین، انرژی واکنش برای تشکیل حدواسط  $\text{CH}_2\text{O}$ ، ۰٫۸۹۹ eV است که از تفاوت بین سطح انرژی فراورده و واکنشگر به‌دست می‌آید. این نتایج نشان می‌دهد که واکنش تجزیه  $\text{CH}_3\text{O}$  به  $\text{CH}_2\text{O}$  گرماگیر است. همچنین، شکل ۱۴ نشان می‌دهد که در TS3 هیدروژن جدا شده از  $\text{CH}_3\text{O}$  به سمت اتم نیکل موجود در پلی‌آنیلین/نیکل در حال حرکت است و در شرایط حالت گذار در فاصله ۳٫۱۸۵ آنگستروم از اتم نیکل قرار گرفته است. سپس،  $\text{CH}_2\text{O}$  با از دست دادن سومین اتم هیدروژن به CHO تبدیل می‌شود. برپایه شکل ۱۳ انرژی فعال‌سازی و انرژی واکنش برای تجزیه  $\text{CH}_2\text{O}$  به CHO به ترتیب ۲٫۲۸۱ و ۲٫۰۰۱ eV است. در نتیجه می‌توان دریافت که واکنش جدا شدن یک اتم هیدروژن از  $\text{CH}_2\text{O}$  و تشکیل CHO یک فرایند گرماگیر است. همچنین، شکل ۱۴ نشان می‌دهد که در TS3 هیدروژن جدا شده از سمت راست به اتم نیکل موجود در پلی‌آنیلین/نیکل نزدیک می‌شود. به طوری که، در حالت گذار فاصله اتم هیدروژن با اتم نیکل به ۱٫۴۸۲ آنگستروم می‌رسد. در نتیجه می‌توان دریافت که سطح نیکل به‌عنوان یک کاتالیست موجب جدا شدن اتم هیدروژن از ساختار متانول و اکسایش آن می‌شود. در مرحله آخر، برای اکسایش کامل متانول چهارمین هیدروژن از مولکول حدواسط  $\text{CHO}$  جدا و گاز

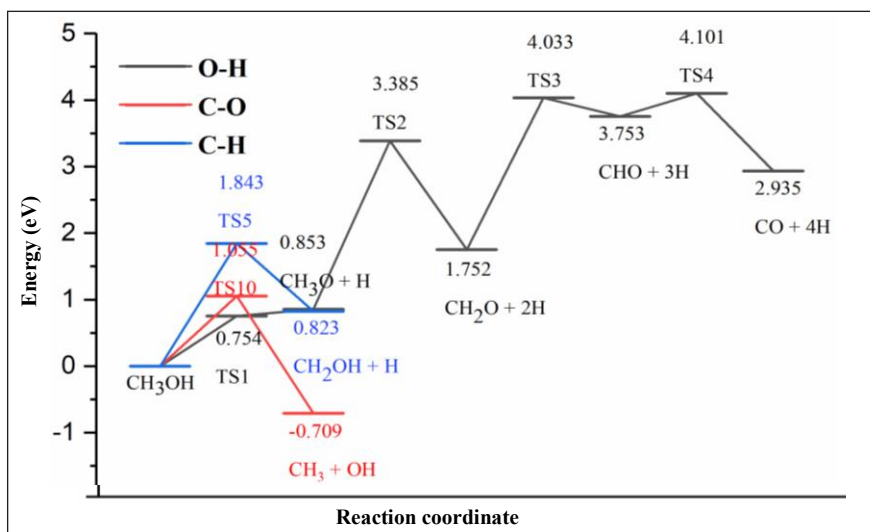
1. Transition state

نخستین اتم هیدروژن از اتم اکسیژن است. با ادامه مسیر دریافتیم که واکنش کلی اکسایش متانول گرماگیر است.

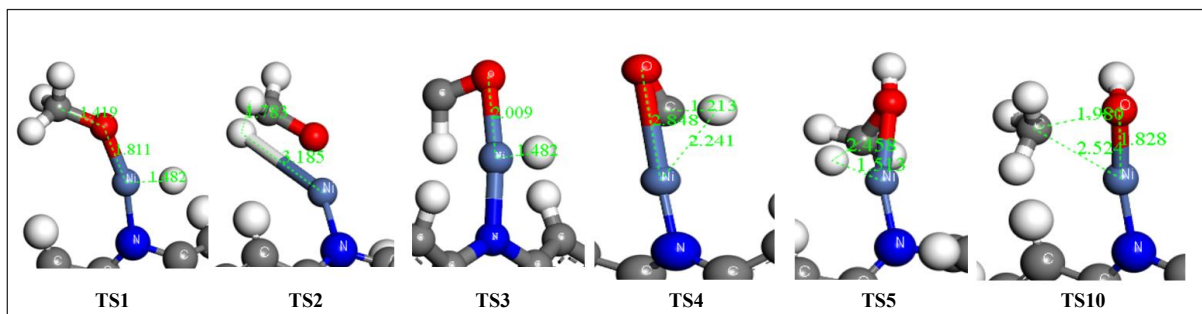
### نتیجه گیری

پس از تهیه الکتروشیمیایی بستر پلی آنیلین و رسوب نانوذره‌های نیکل بر آن با روش غوطه‌ورسازی، نتایج آزمون آمپرولتسنجی چرخه‌ای نشان داد که افزایش سرعت روبش باعث افزایش پیک جریان آندی می‌شود. همچنین، جریان پیک آندی اکسایش

CO را تشکیل می‌شود که طی این فرایند انرژی فعال‌سازی و انرژی واکنش به ترتیب  $0.348$  eV و  $-0.818$  eV است (شکل ۱۳). نتایج نشان می‌دهد که این مرحله از اکسایش گرماده است و با آزاد کردن انرژی همراه است. شکل ۱۴ برای TS4 مشخص می‌کند که اتم هیدروژن از سمت راست در حال جدا شدن از اتم کربن و متصل شدن به اتم نیکل است تا با اتم نیکل از ساختار اصلی جدا شود. با تعیین مسیر پیشرفت واکنش اکسایش متانول بر پلی آنیلین/نیکل می‌توان دریافت که محتمل‌ترین مسیر، جدا شدن



شکل ۱۴ حالت‌های گذار (TS) متفاوت موجود در مسیر واکنشی اکسایش متانول بر پلی آنیلین/نیکل



شکل ۱۳ مسیر واکنش برای جذب متانول بر پلی آنیلین/نیکل

نیکل بررسی شد. در انتها، برای بررسی مسیر اکسایش متانول نظریه حالت گذار به کار گرفته شد. نتایج به دست آمده نشان داد که کمترین انرژی فعال سازی مربوط به جدا شدن نخستین اتم هیدروژن از اتم اکسیژن موجود در متانول (مسیر نخست) است. نتایج کلی نشان داد که به دلیل مثبت بودن انرژی واکنش کلی اکسایش متانول بر پلی آنیلین/نیکل (eV ۲/۹۳۵)، این فرایند گرماگیر است.

متانول با افزایش غلظت متانول تا غلظت ۲ مولار افزایش می یابد. سپس، جریان آندی با افزایش غلظت متانول به دلیل اشباع شدن مکان های فعال الکتروکاتالیست، پیک جریان آندی ثابت می ماند. در این پژوهش، فرایند جذب مولکول متانول در سه موقعیت M1، M2 و M3 مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با توجه به انرژی های جذب، بهترین موقعیت برای جذب متانول M1 است. سپس، ادامه بررسی ها با توجه به موقعیت M1 انجام شد. سپس، جذب تمام گونه های حدواسط اکسایش متانول بر پلی آنیلین/

## مراجع

- [1] Maya-Cornejo, J.; Garcia-Bernabé, A.; Compañ, V.; Int. J. Hydrog. Energy. 43, 872-884, 2018.
- [2] McElroy, J.; Venkataraman, S.; Finn, J.; Levan, M.D.; Mitlitsky, F.; US Patent 20100239924A1, 2018.
- [3] Serov, A.; Artyushkova, K.; Niangar, E.; Wang, C.; Dale, N.; Jaouen, F.; Sougrati, M.T.; Jia, Q.; Mukerjee, S.; Atanassov, P.; Nano Energy 16, 293-300, 2015.
- [4] Abdullah, N.; Kamarudin, S.K.; Shyuan, L.K.; Karim, N.A.; Int. J. Hydrog. Energy 26, 112-118, 2018.
- [5] Carrillo, I.; Leo, T.J.; Santiago, O.; Acción, F.; Moreno-Gordaliza, E.; Raso, M.A.; Int. J. Hydrog. Energy 43, 16913-16921, 2018.
- [6] Chai, Z.; Zhang, C.; Wang, H.; Bi, X.; Bai, P.; Wang, X.; Int. J. Hydrog. Energy 44, 4794-4808, 2019.
- [7] Liu, H.; Song, C.; Zhang, L.; Zhang, J.; Wang, H.; Wilkinson, D.P.; J. Power Sources 155, 95-110, 2006.
- [8] Jang, H.D.; Kim, S.K.; Chang, H. J.; Choi, H.; Cho, B.G.; Jo, E.H.; Choi, J.W.; Huang, J.; Carbon 93, 869-877, 2015.
- [9] Çögenli, M.S.; Yurtcan, A.B.; Int. J. Hydrog. Energy. 43, 10698-10709, 2018.
- [10] Huynh, T.T.; Pham, H.Q.; Van Nguyen, A.; Mai, A.T.N.; Nguyen, S.T.; Bach, L.G. D.; Vo, V.N.; Int. J. Hydrog. Energy 25, 114-125, 2018.
- [11] Zhu, J. F.; Cheng, Z.; Tao, J.; J. Phys. Chem. C. 112, 6337-6345, 2008.
- [12] Molapo, K.M.; Ndagili, P.M.; Ajayi, R.F.; Mbambisa, G.; Mailu, S.M.; Njomo, N. M.; Masikini, P.; Baker, E.I.; Int. J. Electrochem. Sci. 7, 11859-11875, 2012.
- [13] Parveen, N.; Mahato, N.; Ansari, M.O.; Cho, M.H.; Compos. Part B-Eng. 87, 281-290, 2016.
- [14] Wang, H.; Ma, L.; Gan, M.; Zhou, T.; Sun, X.; Dai, W.; Wang, S.; Compos. Part B-Eng. 92, 405-412, 2016.
- [15] Wang, H.; Lin, J.; Shen, Z.X.; J. Sci: Adv. Mat. Dev. 1, 225-255, 2016.
- [16] Vij, V.; Sultan, S.; Harzandi, A.M.; Meena, A.; Tiwari, J.N.; Lee, W.G.; Yoon, T.; Kim, K.S.; Acs Catalysis 7, 7196-7225, 2017.



- [17] Osouleddini, N.; Rastegar, S.F.; Electron. Spectros. Relat. Phenomena 232, 105-110, 2018.
- [18] Basri, S.; Kamarudin, S.K.; Wan Daud, W.Z.; khadum, A.H.; Int. J. Energy Res. 39, 181-190, 2015.
- [19] Sheng, T.; Sun, S.G.; J. Electroanal. Chem. 781, 24-29, 2016.
- [20] Delley, B.; The Journal of chemical physics 92, 508-517, 1990.
- [21] Delley, B.; The Journal of physical chemistry 100, 6107-6110, 1996.
- [22] Perdew, J.P.; Chevary, J.A.; Vosko, S.H.; Jackson, K.A.; Pederson, M.R.; Singh, D.J.; Physical Review B 46, 6671, 1992.
- [23] Perdew, J.P.; Wang, Y.; Physical Review B 46, 12947, 1992.
- [24] Khouchaf, A.; Takky, D.; Chbihi, M.E.; Benmokhtar, M.S.; Journal of Materials Science and Chemical Engineering 4, 97, 2016.
- [25] Nagashree, K.L.; Ahmed, M.F.; Journal of Solid State Electrochemistry 14, 2307-2320, 2010.
- [26] Ghasemi, A.K.; Lashkenari, M.S.; Shabnian, S.R.; Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 91, 345-357, 2018.
- [27] Sheikh-Mohseni, M.H.; Nezamzadeh-Ejhih, A.; Electrochimica Acta 147, 572-581, 2014.

## Experimental and theoretical electro-oxidation of methanol on polyaniline modified by nickel nanoparticles

Mohammad Soleimani Lashkenari<sup>1</sup>, Reza Khakpour<sup>2</sup>, Jaber Fallah<sup>3</sup>

1. Assistant Professor of Chemical Engineering, Fuel Cell Electrochemistry and Advanced Material Research Laboratory, Faculty of Engineering Modern Technologies, Amol University of Special Modern Technologies, Amol, Iran.
2. Masters student, Kavosh Institute of Higher Education, Mahmood Abad, Iran.
3. Masters, Faculty of Chemistry, University of Mnazandaran, Babolsar, Iran.

Received: May 2019, Revised: September 2019, Accepted: November 2019

**Abstract:** In this study, polyaniline was formed by voltammetric cycles in an acidic environment on a glassy carbon electrode surface. Subsequently, nickel ions were placed on the polyaniline surface by immersing the electrode in a nickel solution. By applying voltammetric cycles in the range of 0 to 1 volt, nickel was formed on the surface of polyaniline. Then, by using cyclic voltammetric and chronoamperometry techniques, electrocatalytic properties of the modified electrode were studied for methanol oxidation. In addition, the performance of the polyaniline/nickel electrode was evaluated using the Density Functional Theory method. The results of the cyclic voltammetric test showed that with increasing the scan rate, the current density of anodic peak increased, and also the chronoamperometry test showed that the polyaniline/nickel had a good stability over time. In a computational study, using the energy of methanol adsorption on three different positions of polyaniline/nickel, it was determined that the best position for methanol adsorption was the position of M1, which had the least adsorption energy and the most stable state. The results of the reaction path analysis showed that the best pathway with the lowest activation energy was the separation of the first hydrogen atom from the oxygen in the methanol.

**Keywords:** Polyaniline, Nickel, Electrocatalyst, Methanol, Density functional theory