

## کارایی نانو کاتالیست‌های آلی فلزی بر روی واکنش پیل سوختی اکسیژن-پروپانول

آرزو طحان\*

گروه شیمی، واحد سمنان، دانشگاه آزاد اسلامی، سمنان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۰۸/۱۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۱/۱۲/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۲/۰۴/۲۸

### چکیده

در این مطالعه، اثرات نانو کاتالیست‌های آلی فلزی با فرمول کلی  $TMC_5H_5$  و  $TMC_4H_4$  (TM هر یک از فلزات واسطه Cu, Ni و Zn) در فعال‌سازی و افزایش واکنش پذیری سلول سوختی "اکسیژن-پروپانول" در سطح محاسباتی  $B3PW91/6-311++G^*$  بررسی شدند. نتایج نشان دادند که جذب مولکول‌های اکسیژن و پروپانول بر روی کاتالیست‌های فوق از لحاظ انرژی و ترمودینامیکی مطلوب، گرمازا و خودبه‌خودی است و جریان الکترونی از کاتالیست‌ها به عنوان دهنده به سوی اکسیژن و پروپانول به عنوان گیرنده‌های الکترونی است. بیشترین تبادل الکترونی بین  $NiC_4H_4$  با اکسیژن و پروپانول رخ داد و کمپلکس‌های  $O_2/NiC_4H_4$  و  $P/NiC_4H_4$  با مقادیر انرژی جذب به ترتیب،  $-97/825$  و  $-30/044$  kcal/mol در کاتد و آند سلول سوختی تشکیل شدند. همچنین، وقتی اکسیژن مولکولی در کاتد و پروپانول در آند جذب کاتالیست‌های آلی فلزی شدند، پیوندهای  $O=O$ ،  $O-H$  و  $C-O$  در اکسیژن و پروپانول جذب شده کشیده شده و بیشترین کشیدگی در پیوند  $O=O$  در کمپلکس‌های  $O_2/NiC_4H_4$  و  $O_2/ZnC_4H_4$  و در پیوند  $C-O$  پروپانول نیز در  $P/NiC_4H_4$  و  $P/ZnC_4H_4$  مشاهده شد. از سوی دیگر، کمپلکس‌های  $O_2/NiC_4H_4$  و  $O_2/ZnC_4H_4$  در کاتد و  $P/NiC_4H_4$  و  $P/Cu_4H_4$  در آند نسبت به سایر کمپلکس‌های تشکیل شده سختی شیمیایی پائین تری داشته و بیشترین واکنش‌پذیری را دارند. بنابراین، موثرترین کاتالیست در فعال‌سازی  $O_2$  در کاتد و  $Cu_4H_4$  و  $NiC_4H_4$  موثرترین کاتالیست‌ها در فعال‌سازی پروپانول در آند سلول سوختی بودند. از مقایسه نتایج بدست آمده با نتایج تجربی گزارش شده می‌توان نتیجه‌گیری کرد که با افزایش ناحیه سطح ویژه عناصر فلزی شامل در پایه‌های ۴ و ۵ کربنی بررسی شده، کارآئی کاتالیستی آن‌ها در کاهش اکسیژن در کاتد و اکسایش پروپانول در آند سلول سوختی افزایش می‌یابد.

**واژه‌های کلیدی:** سلول سوختی، نانو کاتالیست‌های آلی فلزی، کاهش اکسیژن، اکسایش پروپانول، جذب سطحی.

### ۱- مقدمه

برق مانند موتور رفت و برگشت، ژنراتور توربین، فتوولتائیک و توربین‌های بادی بازده الکتریکی بالاتری دارند. از دیگر مزایای استفاده از آن‌ها می‌توان به آلاینده‌گی زیست‌محیطی کم، بازدهی تبدیل انرژی شیمیایی بالا، امکان‌پذیری استفاده مداوم از واکنش دهنده‌ها و بازیابی محصولات در آن‌ها

سلول‌های سوختی دستگاه‌هایی هستند که انرژی شیمیایی را از طریق یک واکنش اکسایش-احیاء به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند. آن‌ها در مقایسه با سیستم‌های متداول تولید

\* عهده‌دار مکاتبات: آرزو طحان

نشانی: گروه شیمی، واحد سمنان، دانشگاه آزاد اسلامی، سمنان، ایران

تلفن: ۰۲۳-۳۳۶۵۴۰۲۶، دورنگار: ۰۲۳-۳۳۶۵۴۰۲۶، پست الکترونیکی: arezoo.tahan@gmail.com

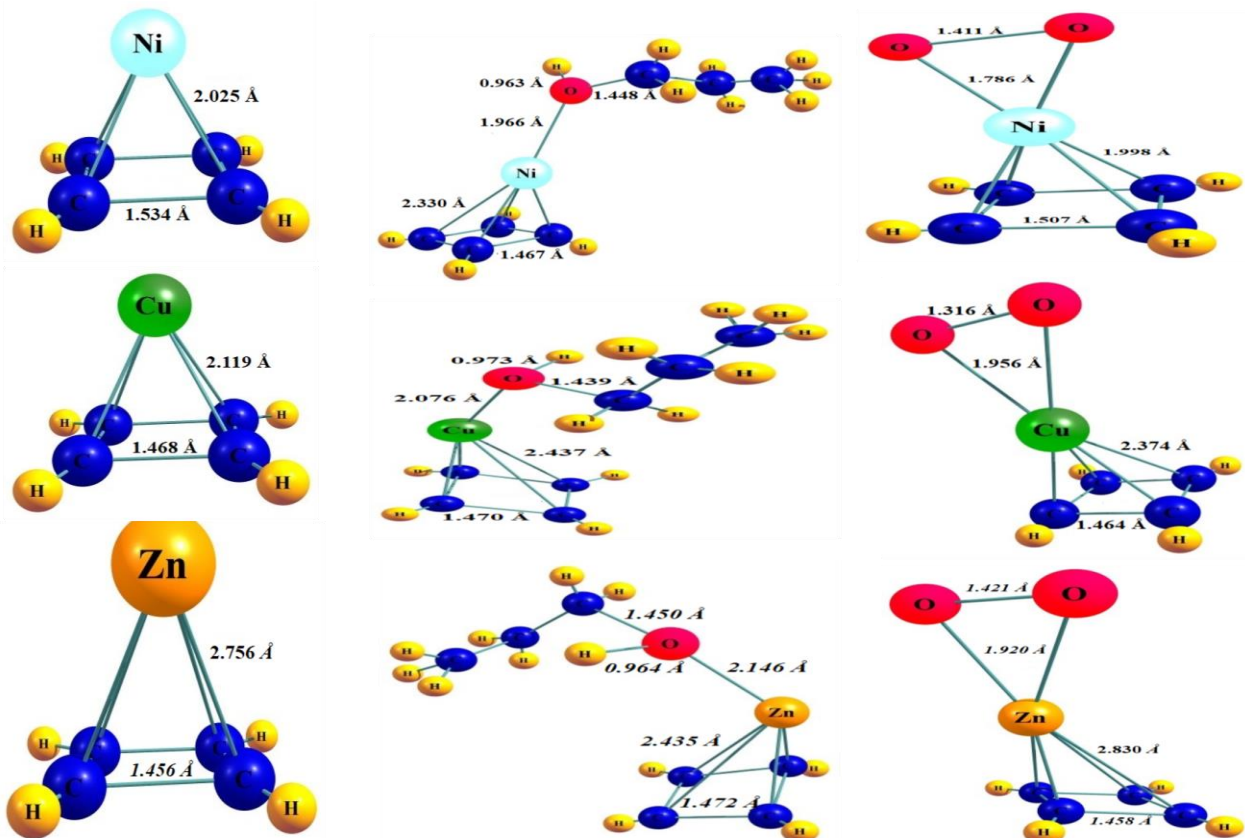
یا ترکیبات بر پایه پلاتین به عنوان آند و کاتد در سلول‌هایی از قبیل DAFCها بیشترین کارآئی را دارند [۱۴-۱۶]. اما، هزینه‌های بالای استفاده از کاتالیزورهای بر پایه پلاتین و عناصر مشابه از قبیل Pd و همچنین ایجاد مشکلاتی از قبیل افت ولتاژ در کاتد و فعالیت الکتروکاتالیستی بالا بر روی اکسیداسیون الکل، کاربری تجاری این دسته از سلول‌ها را محدود می‌کند [۱۷]. بنابراین، توسعه کاتالیزورهای فعال برای سلول‌های سوختی به ویژه سلول‌های DAFC در جهت توجیه اقتصادی کاربری تجاری آن‌ها ضروری است [۲۰-۱۸] و جستجو برای یافتن مواد جایگزین جدید و ارزان به موضوع جذاب تحقیقاتی تبدیل شده است. در این راستا، بسیاری از کاتالیست‌های بر پایه کربن از قبیل نانوتیوب‌ها و نانوکامپوزیت‌ها در کاتد و آند پیل‌های سوختی بکار رفته‌اند و تسریع واکنش پیل بر روی سطح چنین الکترودهایی گزارش شده است [۲۴-۲۱]. برخی تحقیقات نیز بر روی نقش کاتالیستی گرافن و برخی فلزات واسطه انجام شده‌اند [۲۷-۲۵]. همچنین مطالعات تئوری ارزشمندی جهت درک مکانیسم عمل سلول‌های سوختی و نقش نانو کاتالیست‌های آلی فلزی دارای فلزات واسطه در افزایش سرعت نیم‌واکنش‌های کاتدی و آندی انجام شده است [۳۰-۲۸]. استفاده از نانو کاتالیست‌های آلی فلزی متالوسن از قبیل فروسن و نیکلوسن در واکنش‌های پلیمریزاسیون الفین‌ها و تولید نانو کامپوزیت‌ها متداول است [۳۰]. اما استفاده از مشتقات آن‌ها در افزایش سرعت نیم‌واکنش‌های کاتدی و آندی به شکل همزمان در سلول‌های سوختی، به تازگی مورد توجه قرار گرفته است و کارایی آن‌ها بر روی افزایش سرعت واکنش سلول سوختی اکسیژن-متان و اکسیژن-متانول نیز گزارش شده است [۳۳-۳۱]. ترکیبات آلی فلزی محدوده وسیع و کاربردهای گسترده‌ای دارند و در همه آن‌ها حداقل یک پیوند کربن-فلز وجود دارد. هنگامی که فلزات قلیایی یا برخی فلزات قلیایی خاکی در ساختار ترکیبات آلی فلزی وجود داشته باشند، پیوند کربن-فلز یونی است و در سایر موارد، پیوند ممکن است کووالانسی یا کئوردینانسی باشد

اشاره کرد [۱]. سلول‌های سوختی به صورت چندتایی و به هم پیوسته تحت عنوان پیل سوختی (fuel pile) کاربردهای وسیعی در عرصه‌های گوناگون از قبیل استفاده در سفینه‌های فضایی، هواپیماهای بدون سرنشین اکتشافی، زیردریایی‌های تجسسی، اتومبیل‌های هیبریدی، نیروگاه‌های پیل‌های سوختی و ... دارند [۲،۳]. اخیراً، توسعه پیل‌های سوختی که بر اساس اکسیداسیون مستقیم الکل‌ها عمل می‌کنند، به دلیل کاربردهای وسیع آن‌ها در منابع انرژی جایگزین اعم از انرژی قابل حمل برای لوازم الکترونیکی و استفاده در سیستم حمل و نقل توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۴،۵]. سلول‌های سوختی الکلی مستقیم (Direct Alcohol Fuel Cell: DAFC) مزایای زیادی از جمله ساخت و ساز ساده و هزینه و وزن کم دارند. اگرچه متانول به عنوان یک سوخت نویدبخش مزیت‌های زیادی برای سلول‌های DAFC دارد، توسعه DAFCها بر پایه سوخت متانول با مشکلات جدی از قبیل سینتیک کند اکسیداسیون متانول، کراس اور بالای متانول، سمیت بالا و نقطه جوش پایین متانول مواجه است [۶،۷]. بنابراین، الکل‌های دیگر از قبیل اتانول، مشتقات پروپانول و بوتانول به عنوان سوخت‌های جایگزین مورد توجه قرار گرفته و ایزومرهای مختلف آن‌ها مطالعه شده‌اند [۸-۱۱]. عموماً یک سلول DAFC شامل آند به عنوان الکتروکاتالیست برای اکسیداسیون الکل و کاتد به عنوان الکتروکاتالیست برای واکنش کاهش اکسیژن (Oxygen Reduction Reaction: ORR) است. در مقابل محاسن متعدد بکارگیری انواع سلول‌های سوختی، مشکل اساسی در طراحی و کاربرد آن‌ها پایین بودن سرعت واکنش سلول در شرایط معمولی است. از همین رو از بدو معرفی این تکنولوژی، پژوهش‌های زیادی جهت یافتن راه کارهایی برای افزایش سرعت واکنش در آن‌ها انجام شده است. بکار بردن کاتالیست‌های گوناگون جهت افزایش سرعت نیم‌واکنش‌های آندی و کاتدی به عنوان یکی از راهکارهای پیشنهادی جهت حل مشکل پیل‌های سوختی ارائه شده است [۱۲،۱۳]. تحقیقات نشان دادند که الکترودهای از جنس Pt و

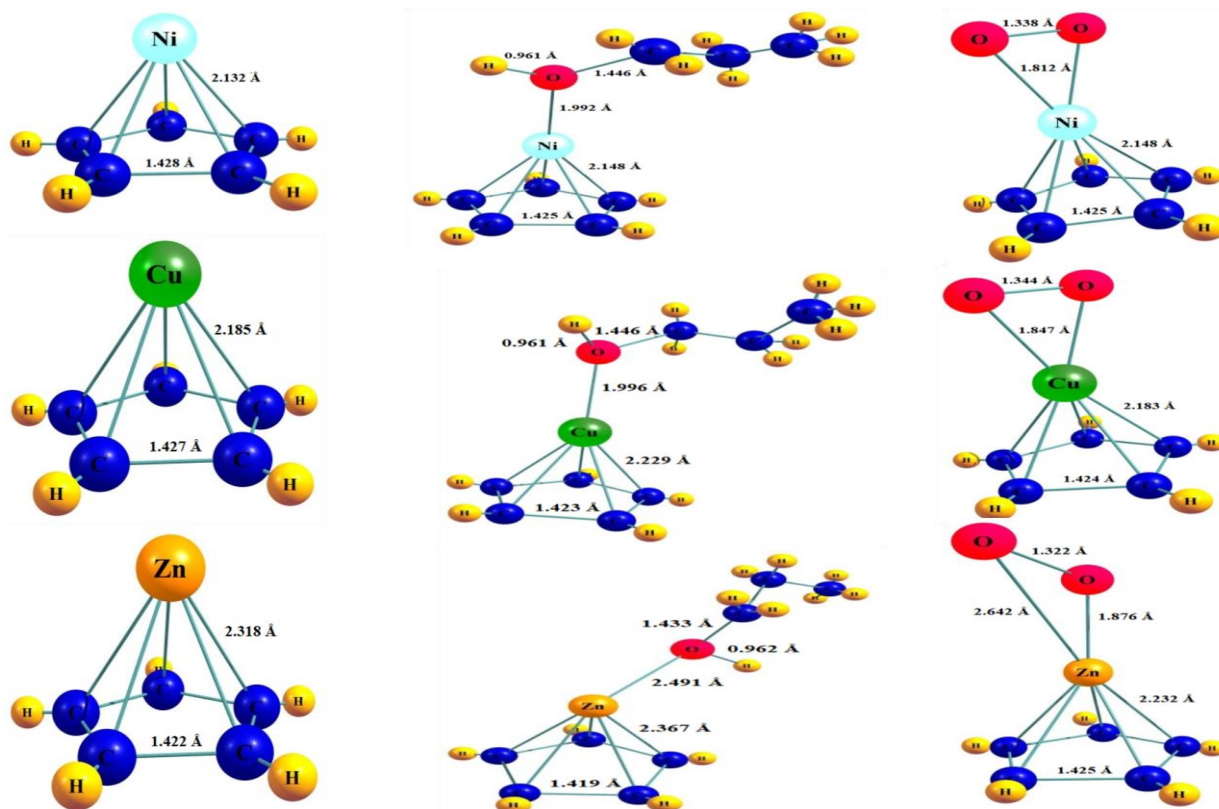
بهره گرفت [۳۵].

در این پژوهش، واکنش سلول سوختی "اکسیژن-پروپانول" در حضور نانوکاتالیست‌های آلی فلزی با فرمول کلی  $TMC_4H_4$  و  $TMC_5H_5$  (TM هر یک از فلزات واسطه Ni، Cu و Zn هستند، شکل‌های ۱ و ۲) با استفاده از سطح محاسباتی \*\*B3PW91/6-311++G مورد بررسی قرار گرفت. کارایی کاتالیستی ترکیبات فوق در فعال‌سازی و ناپایدار کردن گونه‌های واکنش‌پذیر اکسیژن و پروپانول در کاتد و آنود سلول با استفاده از شاخص‌هایی از قبیل تمایل به جذب گونه‌های واکنش‌دهنده، واکنش‌پذیری شیمیایی کاتالیست‌ها و کمپلکس‌های تشکیل شده آن‌ها در کاتد و آنود، تبادل بار الکترونی بین کاتالیست‌ها و گونه‌های واکنش‌دهنده، مراتب پیوند و ... مورد ارزیابی قرار گرفت.

[۳۴]. بطور کلی، ترکیبات آلی فلزی در برابر اکسایش ترمودینامیکی تا حدودی ناپایدار هستند، اما ترکیباتی از آن‌ها با فرمول کلی  $(C_5H_5)_2M$ ،  $C_5H_5M$ ،  $(C_4H_4)_2M$ ،  $C_4H_4M$  و ... که در آن‌ها M عنصر فلزی است، از پایداری حرارتی خوبی برخوردارند. قابل ذکر است که ترکیبات مذکور علی‌رغم ناپایداری نسبی در برابر اکسایش ترمودینامیکی، از پایداری سینتیکی بالایی در شرایط معمولی برخوردارند. به همین دلیل با اطمینان می‌توان از آن‌ها به عنوان کاتالیست موثر و ارزان قیمت در واکنش‌های کاتالیستی به ویژه در واکنش سلول‌های سوختی استفاده نمود. ترکیبات یاد شده در مجاورت اکسیژن در شرایط عادی نیز پایدارند و با اطمینان لازم می‌توان از آن‌ها به عنوان کاتالیست در ناپایدار نمودن اکسیژن و افزایش واکنش‌پذیری آن در کاتد سلول‌های سوختی



شکل ۱: ساختارهای بهینه شده نانوکاتالیست‌های آلی فلزی با پایه‌های چهار کربنی و کمپلکس‌های تشکیل شده آن‌ها در کاتد و آنود سلول سوختی اکسیژن-پروپانول در سطح محاسباتی \*\*B3PW91/6-311++G.



شکل ۲: ساختارهای بهینه شده نانو کاتالیست های آلی فلزی با پایه های پنج کربنی و کمپلکس های تشکیل شده آن ها در کاتد و آند سلول سوختی اکسیژن- پروپانول در سطح محاسباتی  $B3PW91/6-311++G^{**}$ .

## ۲- فعالیت های تجربی

نانو کاتالیست های آلی فلزی ( $TMC_mH_m$ ) با پایه های چهار و پنج کربنی ( $m=4$  and  $5$ ) حاوی فلزات واسطه ( $TM= Ni, Cu, Zn$ )، کمپلکس های تشکیل شده بر اثر جذب سطحی اکسیژن مولکولی بر روی کاتالیست ها در کاتد ( $O_2/TMC_mH_m$ ) و کمپلکس های تشکیل شده بر اثر جذب سطحی پروپانول بر روی کاتالیست ها در آند ( $P/TMC_mH_m$ ) (شکل های ۱ و ۲) و واکنش دهنده های پروپانول و اکسیژن، مدل سازی و در سطح محاسباتی  $B3PW91/6-311++G^{**}$  بهینه سازی شدند. برای مدل سازی کمپلکس های  $O_2/TMC_mH_m$  در کاتد و  $P/TMC_mH_m$  در آند، مولکول های اکسیژن و پروپانول بهینه شده هر یک جداگانه در جهت یابی های فضایی مناسب و فاصله  $2/5 \text{ \AA}$  از  $TMC_mH_m$  ها قرار داده شده و در سطح محاسباتی گزارش شده بهینه سازی شدند. سپس، طبیعت نقاط ایستا برای

سیستم های مطالعه شده در تحقیق حاضر می توانند به عنوان نمونه های ساده ای از کاتالیزورهای تک اتمی (Single atom catalysts: SAC) در نظر گرفته شوند که به دلیل طیف وسیعی از کاربردهای کاتالیستی از جمله سنتز ترکیبات آلی تا فوتوکاتالیز و نقش الکتروکاتالیستی در سلول های سوختی توجه زیادی را به خود جلب کرده اند [۳۶،۳۷]. SAC ها اتم های تک فلزی هستند که در یک ماتریس کربنی با آلیاژی جاسازی شده اند. بنابراین، پخش کاتالیزور و تعداد سایت های موجود آن را به حداکثر می رسانند. شیمی SAC ها با شیمی فلزات توسعه یافته به دلیل نقش ویژه ساپورت کربنی در فعالیت آن ها و همچنین امکان بهینه سازی فعالیت کاتالیزوری نه تنها با انتخاب فلز بلکه با تنظیم محیط محلی اطراف جایگاه کاتالیست متفاوت است. طبیعت SAC ها ذاتا اتمی است و بنابراین شیمی کوانتومی برای توضیح صحیح رفتار و مکانیسم عمل آن ها ضروری است.

انرژی کل برهمکنش‌های درون/بین مولکولی نانوکاتالیست‌های آلی فلزی و کمپلکس‌های تشکیل شده آن‌ها در کاتد و آند سلول سوختی مورد بررسی قرار گرفتند. مراتب پیوندهای قوی کوالانسی نیز در سطح محاسباتی  $B3PW91/6-311++G^{**}$  با استفاده از اندیس ویبرگ محاسبه شدند. تمامی محاسبات در فاز گازی و با استفاده از نرم‌افزار گوسین انجام شدند [۴۱].

### ۳- نتایج و بحث

در این مطالعه، جذب مولکول‌های اکسیژن و پروپانول بر روی نانوکاتالیست‌های آلی فلزی با پایه‌های چهار و پنج کربنی با فرمول کلی  $TMC_mH_m$  ( $TM = Ni, Cu, Zn$ ) و  $m=4$  (and 5) در کاتد و آند سلول سوختی اکسیژن-پروپانول بررسی شد. برای مدل‌سازی کمپلکس‌های  $O_2/TMC_mH_m$  در کاتد و  $P/TMC_mH_m$  در آند، مولکول‌های اکسیژن و پروپانول بهینه شده مطابق شکل‌های ۱ و ۲ هر یک جداگانه در فاصله مناسبی از  $TMC_mH_m$  قرار داده شده و در سطح محاسباتی  $B3PW91/6-311++G^{**}$  بهینه‌سازی شدند. نتایج محاسبات انرژی جذب سطحی ( $E_{ads}$ ) مولکول‌های اکسیژن و پروپانول بر روی کاتالیست‌های فوق، مطابق معادله (۱)، بیان کردند که فرآیند جذب مولکول‌های اکسیژن و پروپانول بر روی تمامی کاتالیست‌های مطالعه شده با آزاد شدن انرژی همراه بوده و مقادیر انرژی جذب با تغییر عناصر واسطه در  $TMC_mH_m$ ‌ها بطور فاحشی تغییر یافتند (نمودارهای a و b شکل ۳). در این راستا، کاتالیست  $Ni_4H_4$  بیشترین تمایل را به جذب مولکول اکسیژن و  $Cu_4H_4$  بیشترین تمایل را به جذب پروپانول نشان داده که در نتیجه آن کمپلکس  $O_2/Ni_4H_4$  با بالاترین انرژی جذب آزاد شده (۹۷/۸۲۵- کیلوکالری بر مول) در کاتد و کمپلکس‌های  $P/Ni_4H_4$  و  $P/Cu_4H_4$  با بالاترین انرژی جذب (به ترتیب، ۳۶/۰۴۰- و ۳۰/۰۴۴- کیلوکالری بر مول) در آند تشکیل شدند. نتایج محاسبات فرکانس گزارش شده در نمودارهای a و b شکل ۳ نیز نشان دادند که فرآیندهای جذب مولکول

ساختارهای مورد مطالعه با محاسبه فرکانس‌های هارمونیک در سطح محاسباتی مشابه بهینه‌سازی تعیین شد. برای ساختارهای حالت کمینه، تنها مقادیر واقعی فرکانس پذیرفته شدند. انرژی جذب سطحی ( $E_{ads}$ ) واکنش‌دهنده‌های اکسیژن و پروپانول بر روی  $TMC_mH_m$ ‌ها با استفاده از معادله زیر محاسبه شد:

$$E_{ads} = E_{R/TMC_mH_m} - (E_{TMC_mH_m} + E_R) \quad (1)$$

در فرمول فوق،  $E_{R/TMC_mH_m}$  انرژی کمپلکس‌های تشکیل شده  $O_2/TMC_mH_m$  در کاتد و  $P/TMC_mH_m$  در آند را نشان می‌دهد.  $E_{TMC_mH_m}$  نیز انرژی نانوکاتالیست‌های  $TMC_mH_m$  و  $E_R$  انرژی مولکول‌های واکنش‌دهنده اکسیژن و پروپانول می‌باشند. آنتالپی جذب ( $\Delta H_{ads}$ ) و انرژی آزاد جذب ( $\Delta G_{ads}$ ) مولکول‌های اکسیژن و پروپانول بر روی  $TMC_mH_m$ ‌ها نیز با استفاده از معادلات مشابه معادله ۱ محاسبه شدند. دیاگرام چگالی حالت‌ها (DOS) برای ساختارهای بررسی شده محاسبه و با استفاده از نرم‌افزار گوس سام رسم شدند. اختلاف مقادیر انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی پر شده (HOMO) و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی پر نشده (LUMO) با استفاده از نتایج محاسبات اوربیتال‌های مولکولی بدست آمد. شاخص‌های واکنش‌پذیری ترکیبات مورد نظر از قبیل سختی شیمیایی ( $\eta$ ) و پتانسیل شیمیایی ( $\mu$ ) با استفاده از فرمول‌های زیر محاسبه شدند [۳۸، ۳۹]:

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad (2)$$

$$\mu = \frac{(E_{HOMO} + E_{LUMO})}{2} \quad (3)$$

در ادامه، آنالیز اوربیتال‌های پیوندی طبیعی (NBO) در سطح محاسباتی  $B3PW91/6-311++G^{**}$  بر روی ساختارهای هندسی بهینه با استفاده از برنامه NBO تعبیه شده در نرم‌افزار گوسین انجام شد [۴۰]. بارهای جزئی فلزات واسطه و اتم‌های اکسیژن موجود در ساختار گونه‌های واکنش‌دهنده به همراه

سوختی نیز نشان داد که وقتی پروپانول جذب ترکیبات آلی فلزی می‌شود، پیوندهای C-O و O-H کشیده شده و طول این پیوندها در مقایسه با پروپانول آزاد (طول پیوند C-O برابر  $\text{\AA}$  ۱/۴۲۲ و طول پیوند O-H برابر  $\text{\AA}$  ۰/۹۶۰) افزایش می‌یابد. بیشترین کشیدگی در پیوند C-O بر اثر جذب پروپانول بر روی  $\text{NiC}_4\text{H}_4$  و  $\text{ZnC}_4\text{H}_4$  با طول پیوند به ترتیب  $\text{\AA}$  ۱/۴۵۰ و  $\text{\AA}$  ۱/۴۴۸ مشاهده شد و بیشترین کشیدگی در O-H نیز در کمپلکس‌های  $\text{P/ZnC}_4\text{H}_4$  و  $\text{P/Cu}_4\text{H}_4$  با مقادیر به ترتیب  $\text{\AA}$  ۰/۹۷۳ و  $\text{\AA}$  ۰/۹۶۴ مشاهده شد.

نتایج محاسبات واکنش‌پذیری شیمیایی بیان کردند که در بین  $\text{TMC}_m\text{H}_m$ ‌های بررسی شده،  $\text{CuC}_4\text{H}_4$  و  $\text{NiC}_4\text{H}_4$  نسبت به سایر کاتالیست‌ها سختی شیمیایی کمتری داشته و بیشترین واکنش‌پذیری را دارند (جدول ۱). کمپلکس‌های  $\text{O}_2/\text{NiC}_4\text{H}_4$  و  $\text{O}_2/\text{ZnC}_4\text{H}_4$  در کاتالیزور  $\text{P/Cu}_4\text{H}_4$  و  $\text{P/NiC}_4\text{H}_4$  در آند نسبت به سایر کمپلکس‌های تشکیل شده سختی شیمیایی پائین‌تری داشته و بیشترین واکنش‌پذیری را دارند. نتایج بدست آمده در توافق با نتایج گزارش شده توسط بازوند و همکارانش است که بیان داشتند توانایی جذب اکسیژن توسط نانو کاتالیست‌های آلی فلزی با افزایش در واکنش‌پذیری شیمیایی آن‌ها افزایش می‌یابد [۲۸].

در این مطالعه، برهمکنش‌های مولکول اکسیژن در کاتد و پروپانول در آند سلول سوختی با  $\text{TMC}_m\text{H}_m$ ‌ها بر پایه سه کمیت ارزیابی شدند (جدول ۱):

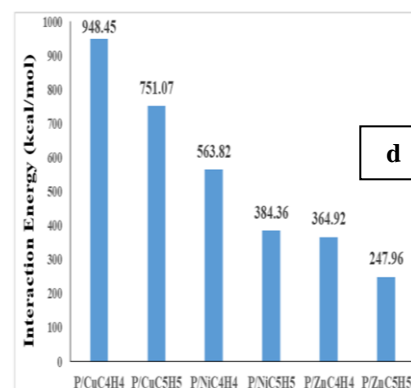
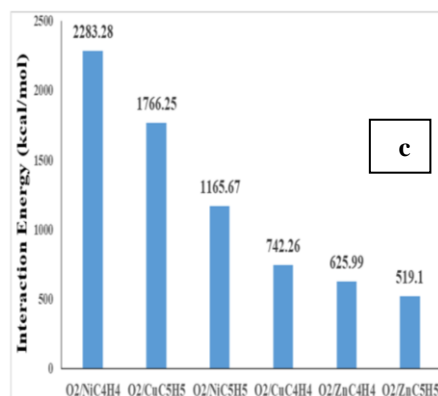
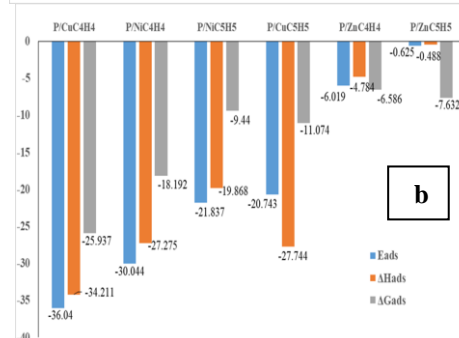
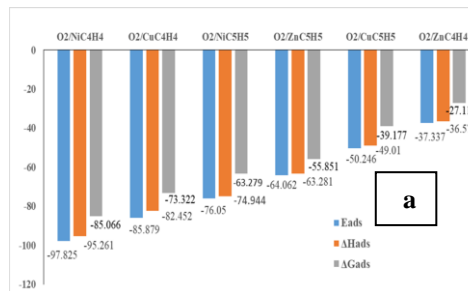
- تغییر انرژی گیرنده  $\Delta E_{A(B)}$ : مقادیر منفی  $\Delta E_{A(B)}$  بدست آمده تائید کردند که فرآیند کاتالیستی جذب اکسیژن و پروپانول بر روی ترکیبات آلی فلزی از لحاظ انرژی فرآیندی مطلوب است (جدول ۱) و جریان الکترونی از کاتالیست‌ها به عنوان دهنده به سوی مولکول‌های اکسیژن و پروپانول به عنوان گیرنده‌های الکترونی است.

اکسیژن در کاتد و پروپانول در آند سلول سوختی بر روی  $\text{TMC}_m\text{H}_m$ ‌ها و تشکیل کمپلکس‌های  $\text{O}_2/\text{TMC}_m\text{H}_m$  و  $\text{P/TMC}_m\text{H}_m$  فرآیندهایی گرمازا و خودبه‌خودی هستند (با استناد به مقادیر منفی آنتالپی جذب ( $\Delta H_{\text{ads}}$ ) و انرژی آزاد جذب ( $\Delta G_{\text{ads}}$ ) بدست آمده). در این بین، فرآیند جذب اکسیژن بر روی  $\text{NiC}_4\text{H}_4$  (آنتالپی جذب برابر  $-۹۵/۲۶۱$  - و انرژی آزاد جذب برابر  $-۸۵/۰۶۶$  کیلوکالری بر مول) و جذب پروپانول بر روی  $\text{CuC}_4\text{H}_4$  (آنتالپی جذب برابر با  $-۳۴/۲۱۱$  - و انرژی آزاد جذب برابر با  $-۲۵/۹۳۷$  کیلوکالری بر مول) و  $\text{NiC}_4\text{H}_4$  (آنتالپی جذب برابر  $-۲۷/۲۷۵$  - و انرژی آزاد جذب برابر  $-۱۸/۱۹۲$  کیلوکالری بر مول) نسبت به سایر کمپلکس‌های تشکیل شده از نظر ترمودینامیکی مطلوب‌تر هستند. مقادیر پارامترهای هندسی ساختارهای بهینه در شکل‌های ۱ و ۲ نشان دادند که وقتی اکسیژن مولکولی در کاتد جذب کاتالیست‌ها می‌شود، پیوند  $\text{O}=\text{O}$  کشیده شده و طول پیوند مذکور در تمامی کمپلکس‌های  $\text{O}_2/\text{TMC}_m\text{H}_m$  تشکیل شده در مقایسه با طول پیوند تجربی گزارش شده برای اکسیژن مولکولی آزاد ( $\text{\AA}$  ۱/۲۰۸) افزایش یافته است [۲۹]. بیشترین کشیدگی در پیوند  $\text{O}=\text{O}$  بر اثر جذب اکسیژن بر روی  $\text{NiC}_4\text{H}_4$  و  $\text{ZnC}_4\text{H}_4$  با مقادیر به ترتیب  $\text{\AA}$  ۱/۴۲۱ و  $\text{\AA}$  ۱/۴۱۱ مشاهده شد. کمترین کشیدگی در پیوند فوق نیز بر اثر جذب اکسیژن بر روی  $\text{CuC}_4\text{H}_4$  با طول پیوند  $\text{\AA}$  ۱/۳۱۶ مشاهده شد. از سوی دیگر، نتایج بیان کردند که فاصله مولکول اکسیژن جذب شده با فلز واسطه  $\text{TMC}_m\text{H}_m$ ‌ها در کمپلکس‌های  $\text{O}_2/\text{TMC}_m\text{H}_m$  در محدوده  $\text{\AA}$  ۲/۶۴ - ۱/۷۸ در نوسان است و اکسیژن مولکولی، نزدیکترین فاصله را با فلز واسطه در کمپلکس‌های  $\text{O}_2/\text{NiC}_5\text{H}_5$  و  $\text{O}_2/\text{NiC}_4\text{H}_4$  (فاصله‌های اتمی به ترتیب برابر با  $\text{\AA}$  ۱/۷۸۶ و  $\text{\AA}$  ۱/۸۱۲) دارد. بررسی جذب پروپانول بر روی کاتالیست‌ها در آند سلول‌های

- تغییر انرژی دهنده  $\Delta E_{B(A)}$ : مقادیر مثبت  $\Delta E_{B(A)}$  نیز نشان دادند که  $TMC_mH_m$ ها، دهنده الکترونی و مولکول‌های اکسیژن و پروپانول پذیرنده‌های الکترونی هستند.

- انتقال بار ( $\Delta N$ ): مقدار مثبت  $\Delta N$  نیز بیان می‌کند که جریان بار از B به A است و A به عنوان گیرنده الکترون عمل می‌کند. مقدار منفی  $\Delta N$  بدین معنی است که جریان بار از A به B است و A به عنوان دهنده عمل می‌کند. مقادیر مثبت  $\Delta N$  بیان می‌کنند که کاتالیست‌های آلی فلزی (B) دهنده و مولکول‌های اکسیژن و پروپانول (A) پذیرنده الکترون هستند و جریان الکترونی از کاتالیست‌ها به سمت اکسیژن و پروپانول است. همچنین یافته‌ها نشان دادند که در کاتد و آند سلول، بیشترین تبادل الکترونی بین  $NiC_4H_4$  با اکسیژن مولکولی و پروپانول رخ داده و کمپلکس‌های  $O_2/NiC_4H_4$  و  $P/NiC_4H_4$  تشکیل شدند (مقادیر  $\Delta N$  به ترتیب برابر  $1/634$  در کاتد و  $0/163$  در آند). نکته جالب توجه آن است که روند تغییرات مقادیر  $\Delta N$  در کمپلکس‌های  $O_2/TMC_mH_m$  تشکیل شده در کاتد بسیار مشابه روند تغییرات مقادیر انرژی جذب و انرژی آزاد کمپلکس‌های مذکور است و با افزایش مقادیر انرژی جذب آزاد شده، مقادیر  $\Delta N$  نیز در اغلب موارد افزایش می‌یابند (نمودار b شکل ۴). نمودار چگالی حالت‌های (DOS) واکنش‌پذیرترین نانوکاتالیست بررسی شده و کمپلکس‌های تشکیل شده آن در کاتد و آند سلول سوختی در شکل ۵ نمایش داده شده‌اند. نتایج بدست آمده در توافق با نتایج گزارش شده در مطالعات آقائی و همکارانش است که انتقال بار از کاتالیست‌های آلی فلزی را به اکسیژن، متان و متانول در سلول‌های سوختی اکسیژن-متان و اکسیژن-متانول گزارش داده‌اند [۳۱،۳۳].

مقایسه مقادیر بارهای طبیعی جزئی حاصل از محاسبات NBO بر روی اتم‌های فلزات واسطه در  $TMC_mH_m$ ها و کمپلکس‌های  $O_2/TMC_mH_m$  در جدول ۲ نشان داد که بر اثر تشکیل کمپلکس‌های فوق در کاتد سلول‌های سوختی، مقادیر بار مثبت بر روی فلزات واسطه افزایش یافته و بیشترین افزایش در مقادیر بار مثبت فلز واسطه Zn بر اثر تشکیل



شکل ۳: نمودار مقادیر محاسبه شده انرژی جذب، آنتالپی جذب و انرژی آزاد گیبس (a) جذب اکسیژن بر روی نانوکاتالیست‌های آلی فلزی در کاتد، (b) جذب پروپانول بر روی نانوکاتالیست‌های آلی فلزی در آند. (c) انرژی‌های برهمکنش کل (درون/بین مولکولی) کمپلکس‌های تشکیل شده  $O_2/TMC_mH_m$  در کاتد و (d) انرژی‌های برهمکنش کل (درون/بین مولکولی) کمپلکس‌های تشکیل شده  $P/TMC_mH_m$  در آند سلول سوختی اکسیژن-پروپانول در سطح محاسباتی \*\* B3PW91/6-311++G.

شکل ۳). این در حالی است که کمپلکس‌های شامل فلز واسطه روی در کاتد و آند سلول سوختی دارای کمترین برهمکنش‌های درون مولکولی هستند. مقایسه روند تغییرات برهمکنش‌های درون مولکولی و مقادیر بارهای جزئی فلزات واسطه در کمپلکس‌های تشکیل شده در کاتد و آند نشان داد که با افزایش برهمکنش‌های درون و بین مولکولی کاتالیست‌ها با اکسیژن و پروپانول جذب شده، تجمع بار بر روی فلزات واسطه و اتم‌های اکسیژن در اغلب موارد کاهش یافت. در این مطالعه؛ مراتب پیوندهای O-H، C-O، O=O و TM-O در گونه‌های واکنش‌دهنده اکسیژن و پروپانول و کمپلکس‌های  $O_2/TMC_mH_m$  و  $P/TMC_mH_m$  تشکیل شده آن‌ها با کاتالیست‌های آلی فلزی با استفاده از اندیس ویرگ محاسبه شدند (جدول ۲).

کمپلکس  $O_2/ZnC_4H_4$  مشاهده شد. این در حالی است که بیشترین مقادیر بار منفی بر روی اتم‌های اکسیژن مولکولی جذب شده نیز در کمپلکس  $O_2/ZnC_4H_4$  مشاهده شد و روند تغییرات مقادیر بار جزئی بر روی فلزات واسطه در کمپلکس‌های تشکیل شده در کاتد دقیقاً مشابه روند تغییرات بار منفی بر روی اتم‌های اکسیژن در کمپلکس‌های مذکور است. علاوه بر این، نتایج محاسبات NBO بیان کردند که در بین کاتالیست‌ها،  $NiC_4H_4$  و  $CuC_5H_5$  بیشترین برهمکنش‌های درون مولکولی را دارا هستند (نمودار a شکل ۴) و در بین کمپلکس‌های تشکیل شده در کاتد، کمپلکس‌های  $O_2/CuC_5H_5$  و  $O_2/NiC_4H_4$  و در آند نیز کمپلکس‌های  $P/CuC_5H_5$  و  $P/CuC_4H_4$  بیشترین برهمکنش‌های درون مولکولی را دارند (نمودارهای c و d

جدول ۱: انرژی اوربیتال‌های هومو و لومو، سختی شیمیایی ( $\eta$ )، پتانسیل شیمیایی ( $\mu$ )، تغییر انرژی دهنده الکترونی ( $\Delta E_{B(A)}$ )، تغییر انرژی گیرنده الکترونی ( $\Delta E_{A(B)}$ ) و انتقال بار ( $\Delta N$ ) بین مولکول‌های اکسیژن/پروپانول و کاتالیست‌های آلی فلزی در کمپلکس‌های تشکیل شده آن‌ها در کاتد و آند سلول سوختی اکسیژن-پروپانول در سطح محاسباتی \*\*B3PW91/6-311++G

	HOMO	LUMO	$\eta$	$\mu$	$\Delta E_{B(A)}$	$\Delta E_{A(B)}$	$\Delta N$
	eV						
Compounds							
$O_2/NiC_4H_4$	۵,۴۴۹-	۳,۴۰۹-	۱,۰۲۰	۴,۴۳۰-	۶,۲۸۴	۸,۸۶۴-	۱,۶۳۴
$P/NiC_4H_4$	۴,۲۶۹-	۱,۲۲۰-	۱,۵۲۵	۲,۷۴۵-	۰,۵۰۶	۰,۵۶۹-	۰,۱۶۳
$NiC_4H_4$	۴,۰۲۹-	۲,۰۲۸-	۱,۰۰۰	۳,۰۲۹-	-	-	-
$O_2/NiC_5H_5$	۵,۸۸۷-	۳,۰۳۸-	۱,۴۲۵	۴,۴۶۲-	۴,۶۶۳	۶,۰۲۳-	۱,۰۵۸
$P/NiC_5H_5$	۴,۴۹۲-	۰,۶۶۸-	۱,۹۱۲	۲,۵۷۶-	۰,۱۳۶۰-	۰,۱۳۳	۰,۰۳۶
$NiC_5H_5$	۵,۱۱۲-	۲,۱۱۲-	۵۰۰.۱	۳,۶۱۴-	-	-	-
$O_2/CuC_4H_4$	۶,۴۳۸-	۲,۹۲۳-	۱,۷۵۸	۴,۶۸۰-	۶,۰۰۸	۷,۹۹۰-	۱,۴۵۰
$P/CuC_4H_4$	۰,۹۰۹	۱,۹۱۵	۰,۵۰۳	۱,۴۱۲	۰,۲۵۸	۰,۲۷۱-	۰,۰۷۴
$CuC_4H_4$	۴,۴۰۴-	۲,۵۰۹-	۰,۹۴۸	۳,۴۵۶-	-	-	-
$O_2/CuC_5H_5$	۶,۱۲۷-	۳,۷۹۳-	۱,۱۶۷	۴,۹۶۰-	۴,۱۳۹	۵,۱۶۲-	۰,۸۹۵
$P/CuC_5H_5$	۴,۸۳۱-	۰,۷۷۹-	۲,۰۲۶	۲,۸۰۵-	۰,۰۶۸	۰,۰۶۵-	۰,۰۱۷
$CuC_5H_5$	۵,۵۲۳-	۲,۲۷۶-	۱,۶۲۳	۹۰۰,۳-	-	-	-
$O_2/ZnC_4H_4$	۵,۱۷۱-	۴,۴۹۸-	۰,۳۳۷	۴,۸۳۴-	۳,۹۹۶	۴,۸۹۵-	۰,۸۴۵
$P/ZnC_4H_4$	۴,۷۳۸-	۱,۵۴۳-	۱,۵۹۸	۳,۱۴۰-	۰,۱۹۳	۰,۱۷۵-	۰,۰۴۷
$ZnC_4H_4$	۵,۶۴۴-	۲,۴۷۲-	۱,۵۸۶	۴,۰۵۸-	-	-	-
$O_2/ZnC_5H_5$	۶,۳۲۵-	۱,۳۷۱-	۲,۴۷۷	۳,۸۴۸-	۳/۶۶۱	۵,۱۵۴-	۰/۸۹۳
$P/ZnC_5H_5$	۴,۷۲۲-	۰,۳۲۰-	۲,۲۰۱	۲,۵۲۱-	۰,۴۴۶	۰,۵۱۶-	۰,۱۴۶
$ZnC_5H_5$	۵,۶۵۳-	۰,۰۳۶-	۲,۸۰۹	۲,۸۴۴-	-	-	-
Oxygen	۷,۱۱۹-	۵,۲۵۴-	۰,۹۳۳	۶,۱۸۶-	-	-	-
Propanol	۷,۵۸۳-	۰,۰۳۰-	۳,۷۷۷	۳,۸۰۶-	-	-	-



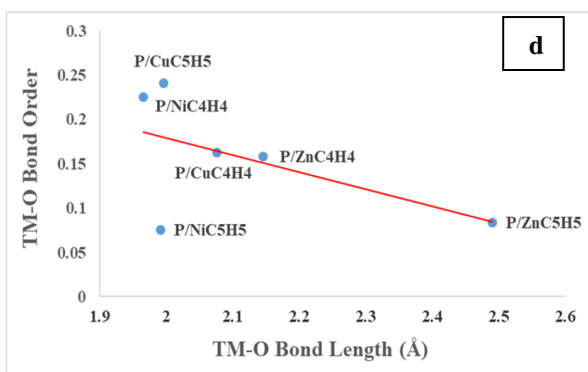
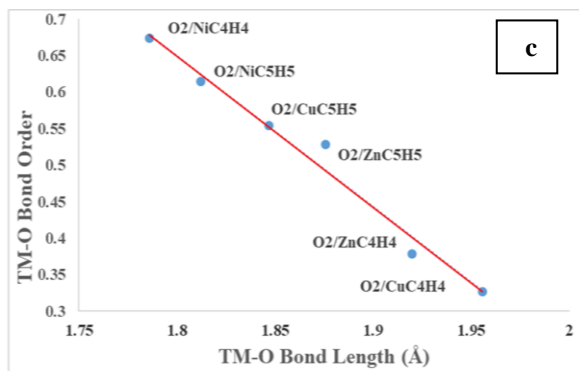
نتایج نشان دادند که بر اثر تشکیل کمپلکس‌های  $P/NiC_4H_4$  گزارش شده است. روند تغییرات مراتب پیوند  $TM-O$  در  $P/TMC_mH_m$  و  $O_2/TMC_mH_m$  بررسی شده دقیقاً عکس روند تغییرات فاصله اتم‌های  $TM-O$  در کمپلکس‌های فوق می‌باشد و با کاهش فواصل اتمی، مراتب پیوند افزایش می‌یابند (نمودارهای c و d شکل ۴). پائین‌ترین مرتبه پیوند  $O-H$  نیز در کمپلکس‌های  $P/NiC_4H_4$  و  $P/Cu_4H_4$  و پائین‌ترین مرتبه پیوند  $C-O$  نیز در ترکیبات  $P/Zn_4H_4$  و  $P/NiC_4H_4$  وجود دارد. روند تغییرات مرتبه پیوند  $C-O$  در کمپلکس‌های  $P/TM-C_mH_m$  بررسی شده دقیقاً عکس روند تغییرات طول پیوند  $C-O$  در کمپلکس‌های مذکور است و با افزایش طول پیوند  $C-O$ ، مرتبه پیوند  $C-O$  در این کمپلکس‌ها کاهش یافته است.

نتایج نشان دادند که بر اثر تشکیل کمپلکس‌های  $O_2/TMC_mH_m$  و  $P/TMC_mH_m$  مراتب پیوندهای  $O=O$ ،  $C-O$  و  $O-H$  در اکسیژن و پروپانول جذب شده کاهش یافته و پیوند کوالانسی بین آن‌ها در مقایسه با اکسیژن و پروپانول آزاد کشیده‌تر می‌شود. به طوری که، مرتبه پیوند  $O=O$  در کمپلکس‌های  $O_2/NiC_4H_4$  و  $O_2/Zn_4H_4$  به حداقل مقدار می‌رسد. بالاترین مراتب پیوند  $O=O$  نیز در  $O_2/Cu_5H_5$  و  $O_2/Cu_4H_4$  در توافق با نتایج NBO و پارامترهای هندسی مشاهده شدند.

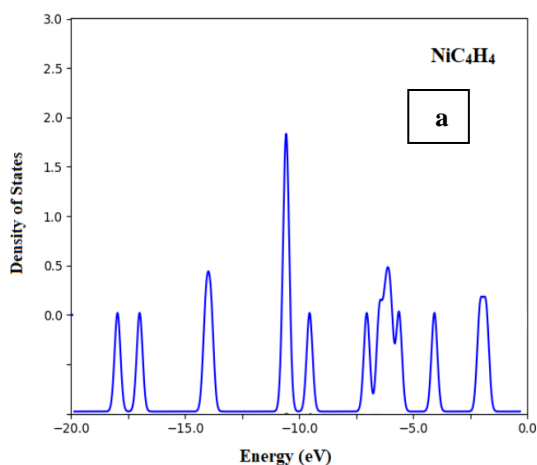
همچنین، بالاترین مرتبه پیوند  $TM-O$  در کمپلکس‌های  $O_2/NiC_4H_4$  و  $O_2/NiC_5H_5$  وجود دارد. در حالی که، بالاترین مرتبه پیوند  $TM-O$  در آند در کمپلکس‌های  $P/Cu_5H_5$  و

جدول ۲: مقادیر محاسبه شده بارهای جزئی عناصر واسطه و اکسیژن‌های موجود در ساختارهای بررسی شده، مراتب پیوند گونه‌های واکنش‌دهنده اکسیژن/پروپانول و کمپلکس‌های تشکیل شده آن‌ها با کاتالیست‌های آلی فلزی در کاند و آند سلول سوختی اکسیژن-پروپانول با استفاده از آنالیز NBO و اندیس ویرگ در سطح محاسباتی \*\*B3PW91/6-311++G.

Compounds	Natural Charges			Bond Order			
	TM	O <sub>11</sub>	O <sub>12</sub>	O-O	C-O	O-H	TM-O
NiC <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	۰,۴۲۷۰۲	-	-	-	-	-	-
O <sub>2</sub> /NiC <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	۰,۵۱۵۱۸	-۰,۳۳۴۲۶	-۰,۳۳۳۸۳	۱,۱۷۳	-	-	۰,۶۷۴
P/NiC <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	۰,۳۰۸۸۲	-۰,۷۳۲۶۶	-	-	۰,۸۷۶	۰,۷۳۵	۰,۲۲۵
NiC <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	-۰,۱۲۲۹۳	-	-	-	-	-	-
O <sub>2</sub> /NiC <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	-۰,۰۸۸۲۷	-۰,۱۰۵۴۹	-۰,۱۰۵۳۷	۱,۲۳۷	-	-	۰,۶۱۵
P/NiC <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	-۰,۲۱۵۲۵	-۰,۳۶۶۵۹	-	-	۰,۲۱۹	۰,۱۸۴	۰,۰۷۵
Cu <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	۰,۲۵۲۴۰	-	-	-	-	-	-
O <sub>2</sub> /Cu <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	۰,۳۵۹۷۳	-۰,۳۹۱۱۹	-۰,۳۹۱۲۳	۱,۲۵۶	-	-	۰,۳۲۷
P/Cu <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	۰,۱۲۳۵۳	-۰,۷۴۸۱۸	-	-	۰,۹۰۰	۰,۷۰۲	۰,۱۶۳
Cu <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	۰,۷۰۳۸۲	-	-	-	-	-	-
O <sub>2</sub> /Cu <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	۰,۷۵۲۴۰	-۰,۲۵۷۸۴	-۰,۲۵۷۸۵	۱,۳۰۶	-	-	۰,۵۵۴
P/Cu <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	۰,۵۳۰۹۷	-۰,۷۲۳۴۲	-	-	۰,۸۸۱	۰,۷۳۷	۰,۲۴۱
Zn <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	۰,۳۱۸۶۷	-	-	-	-	-	-
O <sub>2</sub> /Zn <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	۱,۱۶۰۴۵	-۰,۴۵۹۶۱	-۰,۴۵۹۶۴	۱,۱۱۳	-	-	۰,۳۷۸
P/Zn <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	۰,۷۶۹۰۷	-۰,۷۶۲۳۳	-	-	۰,۸۷۲	۰,۷۳۶	۰,۱۵۸
Zn <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	-۰,۱۶۶۸۸	-	-	-	-	-	-
O <sub>2</sub> /Zn <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	۰,۶۰۵۵۳	-۰,۳۸۱۰۷	-۰,۴۵۰۳۶	۱,۲۲۵	-	-	۰,۵۲۸
P/Zn <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	-۰,۱۴۴۷۱	-۰,۳۸۱۴۵	-	-	۰,۹۱۰	۰,۷۵۷	۰,۰۸۴
Oxygen	-	۰,۰۰۰	۰,۰۰۰	۲,۰۳۰	-	-	-
Propanol	-	-۰,۷۲۳۳۸	-	-	۰,۹۳۷	۰,۷۸۲	-

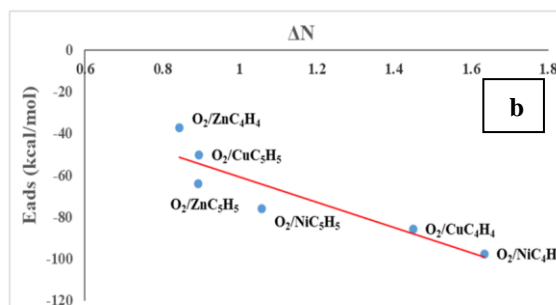
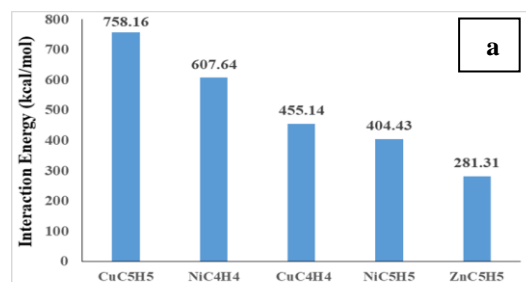


شکل ۴: (a) انرژی‌های برهمکنش کل نانوکاتالیست‌های آلنی فلزی، (b) تغییرات انرژی جذب اکسیژن مولکولی بر روی نانوکاتالیست‌های آلنی فلزی در کاتد به عنوان تابعی از مقادیر انتقال بار ( $\Delta N$ )، (c) روند تغییرات مراتب پیوند TM-O در کمپلکس‌های  $O_2/TMC_mH_m$  تشکیل شده در کاتد بر حسب مقادیر فاصله اتمی TM-O، (d) روند تغییرات مراتب پیوند TM-O در کمپلکس‌های  $P/TMC_mH_m$  تشکیل شده در آند بر حسب مقادیر فاصله اتمی TM-O سلول سوختی اکسیژن-پروپانول در سطح محاسباتی B3PW91/6-311++G \*\*.



(ادامه دارد)

از مجموع نتایج بدست آمده بطور خلاصه می‌توان گفت که که بالاترین کارآئی الکتروکاتالیستی مربوط به نانوکاتالیست‌های شامل فلز Ni و پائین‌ترین کارآئی الکتروکاتالیستی مربوط به نانوکاتالیست‌های شامل فلز Zn است. بنابراین، می‌توان استنباط نمود که با بکارگیری ساپورت‌های کربنی مشابه، فاکتور تاثیرگذار در کارآئی کاتالیستی ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی فلز شامل در کاتالیست مورد استفاده است. در منابع، کارآئی کاتالیست‌های حاوی فلزات واسطه به صورت تابعی از ناحیه سطح ویژه فلز ذکر شده که خود به عواملی از قبیل اندازه ذرات فلزی و میزان تفکیک یا پخش فلز بستگی دارد. در این راستا، نتایج گزارش شده نشان داده‌اند که ناحیه سطح ویژه فلزات واسطه در ردیف‌های جدول تناوبی از چپ به راست کاهش می‌یابد. در مقالات، مقادیر ناحیه سطح ویژه عناصر Ni، Cu و Zn به ترتیب برابر ۱۳۴/۸، ۱۳۴/۵ و ۱۲۴/۳  $m^2/g$  گزارش شده‌اند [۴۲، ۴۳]. بنابراین می‌توان این گونه جمع‌بندی کرد که با افزایش ناحیه سطح ویژه عناصر فلزی شامل در پایه‌های ۴ و ۵ کربنی بررسی شده در این تحقیق، کارآئی کاتالیستی آن‌ها نیز در کاهش اکسیژن در کاتد و اکسایش پروپانول در آند سلول سوختی افزایش می‌یابد.

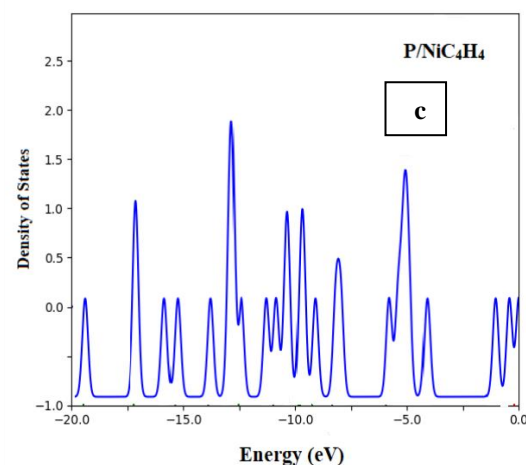
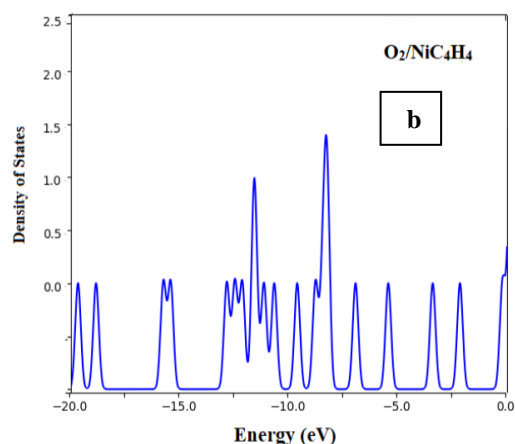


(ادامه دارد)

در کاتد، بیش از کارآئی آن‌ها در آند و ناپایدار ساختن پروپانول است. در بین کاتالیست‌های بررسی شده نیز  $\text{NiC}_4\text{H}_4$  به دلیل داشتن بالاترین انرژی جذب آزاد شده، بیشترین تبادل الکترونی با اکسیژن و بالاترین برهمکنش درون/بین مولکولی، موثرترین کاتالیست در کاتد سلول سوختی اکسیژن-پروپانول است در حالی که  $\text{CuC}_4\text{H}_4$  و  $\text{NiC}_4\text{H}_4$  به دلیل داشتن بالاترین انرژی جذب آزاد شده، بیشترین واکنش‌پذیری و تبادل الکترونی با پروپانول، موثرترین کاتالیست‌ها در آند سلول سوختی هستند.

## مراجع

- [1] R. O'hayre, S.W. Cha, W. Colella, F.B. Prinz, *Fuel cell fundamentals*, John Wiley & Sons, 2016.
- [2] A.G. Olabi, T. Wilberforce, M. A. Abdelkareem, *Energy*, **214**, 2021, 118955.
- [3] C.A. Martins, *Alcohol fuel cell on-a-chip, Nanotechnology in Fuel Cells*, 2022, 41.
- [4] S.S. Siwal, S. Thakur, Q.B. Zhang, V.K. Thakur, *Materials Today Chemistry*, **14**, 2019, 100182.
- [5] Z. Amali, C. Ramli, N. Shaari, *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, 2022, 22114.
- [6] Y. Zuo, W. Sheng, W. Tao, Z. Li, *Journal of Materials Science & Technology*, **114**, 2022, 29.
- [7] K. Scott, W.M. Taama, P. Argyropoulos, K. Sundmacher, *Journal of Power Sources*, **83**, 1999, 204.
- [8] J. Wang, S. Wasmus, R.F. Savinell, *Journal of the Electrochemical Society*, **142**, 1995, 4218.
- [9] D. Saritha, N.M. Reddy, G.V. Ramesh, *Materials Today: Proceedings*, **64**, 2022, 357.
- [10] K. Braun, M. Wolf, A.D. Oliveira, P. Preuster, P. Wasserscheid, S. Thiele, M. Wensing, *Energy Technology*, **10**, 2022, 2200343.
- [11] D.S. Mekazni, R.M. Aran-Ais, E. Herrero, J.M. Feliu, *Journal of Power Sources*, **556**, 2023, 232396.
- [12] A. Omidvar, *Applied Surface Science*, **434**, 2018, 1239.
- [13] E.M. Halim, S. Chemchoub, A.E. Attar, F.E. Salih, L. Oularbi, M.E. Rhazi, *Frontiers in Energy Research*, **10**, 2022, 843736.
- [14] C.S. Yellatur, R. Padmasale, T. Maiyalagan, S.S. Lokal, *Nanotechnology*, **33**, 2022, 335401.
- [15] X. Zhao, K. Sasaki, *Accounts of Chemical Research*, **55**, 2022, 1226.
- [16] J.C. Martinez-Loyola, A.A. Siller-Ceniceros, M.E. Sanchez-Castro, M. Sanchez, J.R. Torres-Lubian, B. Escobar-Morales, C. Ornelas, I.L. Alonso-Lemus, F.J. Rodriguez-Varela, *Journal of the Electrochemical Society*, **167**, 2020, 164502.
- [17] S.A. Kleinikova, M.G. Levchenko, A.B. Yalmaev, N.V. Talagaeva, N.N. Dremova, E.V. Gerasimova, E.V. Zolotukhina, *Electrochimica Acta*, **409**, 2022, 139998.
- [18] K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Daj, *Science*, **323**, 2009, 760.
- [19] X. Fu, C. Wan, Y. Huang, X. Duan, *Advanced Functional Materials*, **32**, 2022, 2106401.
- [20] H. Burhan, K. Arikani, M. Hakkı Alma, M. Salih Nas, H. Karimi-Maleh, F. Sen, F. Karimi, Y. Vasseghian, *International journal of Hydrogen energy*, **48**, 2023, 6657.



شکل ۵: نمودار چگالی حالت‌های (DOS)، (a) نانوکاتالیست آلی فلزی  $\text{NiC}_4\text{H}_4$  (b)، کمپلکس‌های  $\text{O}_2/\text{TMC}_m\text{H}_m$  (c) تشکیل شده در کاتد و (c) کمپلکس‌های  $\text{P/TMC}_m\text{H}_m$  تشکیل شده در آند در سطح محاسباتی \*\* B3PW91/6-311++G.

## ۴- نتیجه‌گیری

از مجموع نتایج حاصل از محاسبات بهینه‌سازی‌های هندسی، فرکانس، محاسبات اوربیتال‌های مولکولی، آنالیز اوربیتال‌های NBO و مراتب پیوند انجام‌شده در سطح محاسباتی \*\* B3PW91/6-311++G می‌توان جمع‌بندی کرد که نانوکاتالیست‌های آلی فلزی با پایه‌های چهار و پنج کربنی شامل فلزات واسطه نیکل، مس و روی دارای کارآئی کاتالیستی در کاتد و آند سلول‌های سوختی جهت ناپایدار ساختن اکسیژن و پروپانول و افزایش واکنش‌پذیری سلول سوختی اکسیژن-پروپانول می‌باشند و کارآئی کاتالیستی ترکیبات بررسی شده در ناپایدارسازی و فعال‌سازی اکسیژن

- [33] M. Khalkhali, M. Aghaie, M. Noei, H. Aghaie, *Structural Chemistry*, **33**, 2022, 123.
- [34] R. Collins, J. Durrant, M. He, R. Layfield, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier B.V, 2019.
- [35] X. Narvaez-Pita, A.L. Rheingold, E. Melendez, *Journal of Organometallic Chemistry*, **846**, 2017, 113.
- [36] D. Tosoni, G. Liberto, I. Matanovic, G. Pacchioni, *Journal of Power Sources*, **556**, 2023, 232492.
- [37] Y. Huang, P. Wu, Y. Ma, J. Tang, X. Zhou, X. Ma, W. Li, X. Zhao, C. Chen, W. Shih, D. Lin, *International Journal of Hydrogen Energy*, **48**, 2023, 13972.
- [38] R.G. Parr, R.G. Pearson, *Journal of the American Chemical Society*, **105**, 1983, 7512.
- [39] R.S. Mulliken, *Journal of Chemical Physics*, **2**, 1934, 782.
- [40] E.D. Glendening, A.E. Reed, F. Weinhold, Nbo Version 3.1, Tci., *University of Wisconsin, Madison*, **65**, 1998, 1.
- [41] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, *Wallingford CT*, **2**, 2016, 4.
- [42] G. Bergeret, P. Gallezot, *Handbook of Heterogenous Catalysis*, Wiley-VCH, 2008, 738.
- [43] R. Bardestani, G.S. Patience, S. Kaliaguine, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **97**, 2019, 2781.
- [21] A. Raveendran, M. Chandran, S.M. Wabaidur, M.A. Islam, R. Dhanusuraman, V.K. Ponnusamy, *Fuel*, **324**, 2022, 124424.
- [22] F.A. Mashkani, H. Gharibi, M. Amani, M. Zhiani, A. Morsali, *Applied Surface Science*, **584**, 2022, 152529.
- [23] R. Bashyam, P.Zelenay, *Nature*, **443**, 2006, 63.
- [24] X. Liu, L. Dai, *Nature Reviews Materials*, **1**, 2016, 1.
- [25] Z. Gao, W. Yang, X. Ding, W. Yan, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **20**, 2018, 7333.
- [26] P. Aiswaria, S.N. Mohamed, D.L. Singaravelu, K. Brindhadevi, *Chemosphere*, **296**, 2022, 133983.
- [27] Y. Zhou, X. Hu, S. Guo, C. Yu, S. Zhong, *Electrochimica Acta*, **264**, 2018, 12.
- [28] Y. Bazvand, M. Noei, F. Khazali, Z. Saadati, *Inorganic Chemistry Communications*, **108**, 2019, 107520.
- [29] Y. Bazvand, M. Noei, F. Khazali, Z. Saadati, *Journal of Molecular Structure*, **1200**, 2020, 127008.
- [30] B. Zhou, L. Liu, P. Cai, G. Zeng, X. Li, Z. Wen, L. Chen, *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 2017, 22163.
- [31] S.N. Rahnema, M. Aghaie, M. Noei, H. Aghaie, *Arabian Journal of Chemistry*, **14**, 2021, 103062.
- [32] S.N. Rahnema, M. Aghaie, M. Noei, H. Aghaie, *Journal of the Chinese Chemical Society*, **68**, 2021, 793.