

بررسی آزمایشگاهی و نظری الکترواکسایش متانول بر بستر پلی آنیلین اصلاح شده با نانوذره‌های نیکل

محمد سلیمانی لشکناری^{۱*}، رضا خاکپور^۲ و جابر فلاح^۳

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، پلی آنیلین 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 پلی آنیلین قرار گرفت. با اعمال چرخه‌های آمپرولت‌سنجی در گستره ۰ تا ۱ ولت، فلز نیکل بر سطح پلی آنیلین 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 پلی آنیلین/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 پلی آنیلین/نیکل از پایداری مناسبی نسبت به زمان برخوردار است. در بررسی محاسباتی، با انرژی جذب متانول بر سه موقعیت متفاوت از پلی آنیلین/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: پلی آنیلین، 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^۱ چرخه‌ای و آمپرمان‌سنجی^۲ 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 پتانسیوآستات/گالوانوآستات 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 کار 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 کربن منوکسید 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

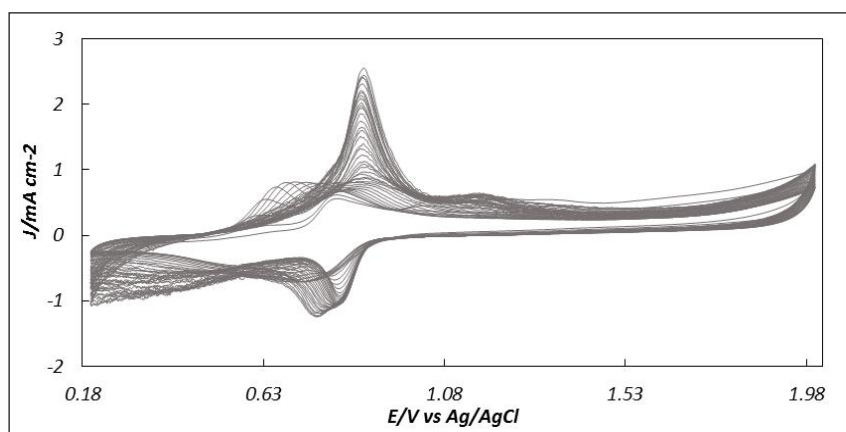
1. Voltammetry 2. Chronoamperometry

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

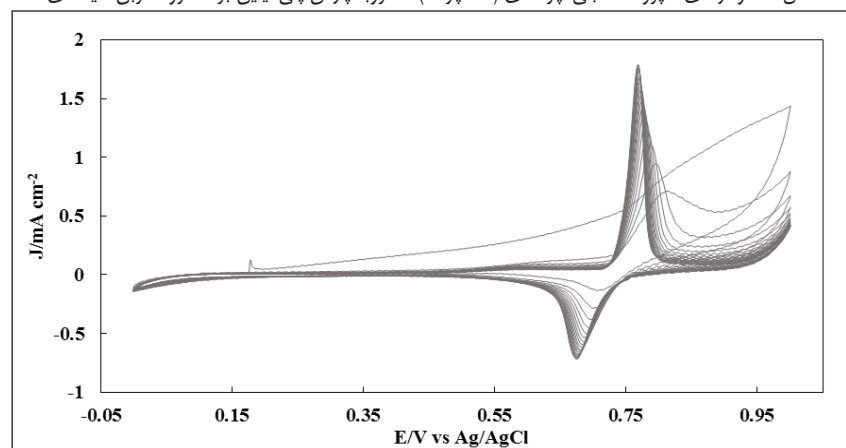
رسوب نیکل بر سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با پلی‌آنیلین پس از تشکیل پلی‌آنیلین بر سطح الکترود کربن شیشه‌ای، نیکل از طریق روش شناورسازی در محلول نمک نیکل بر سطح پلی‌آنیلین رسوب داده شد. برای این منظور، محلولی حاوی ۰٫۱ مولار نیکل سولفات تهیه و الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با پلی‌آنیلین به مدت ۲۰ 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.

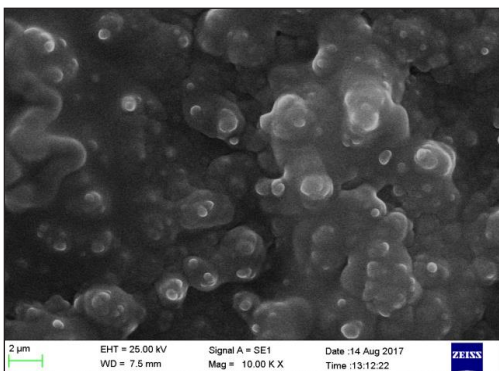
تهیه پلی‌آنیلین با روش آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای در این پژوهش، به منظور تهیه پلی‌آنیلین نانو ساختار، ۲۰ میلی‌لیتر از محلول حاوی ۰٫۰۲ مولار آنیلین و ۰٫۵ مولار سولفوریک اسید را به داخل سامانه سل سه الکترودی منتقل کرده و سپس، الکترود کربن شیشه‌ای به همراه الکترود مرجع به داخل این سامانه منتقل شد. با توجه به 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 mV/s ، ساختار پلی‌آنیلین بر سطح الکترود تهیه شد. در شکل



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



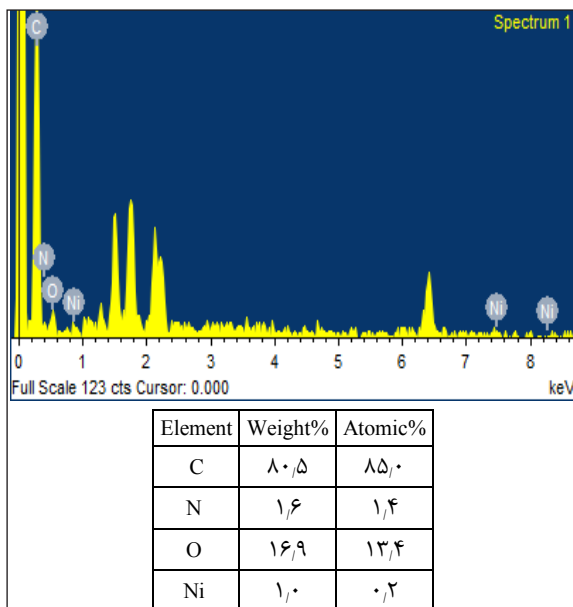
شکل ۲ نمودارهای آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای تشکیل نیکل بر سطح پلی‌آنیلین



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. بر پایه نتایج به دست 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

شیمی محاسباتی

در این پژوهش، برای انجام محاسبه‌ها از نرم‌افزار DMol3 به کار گرفته 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^۱ (DFT) و به کار بردن مجموعه پایه عددی DNP^۲ و تابعیت‌های تبدیلی همبستگی^۳ GGA/PW91^۴ [۲۲ و ۲۳] و در نظر گرفتن شرایط اسپین نامحدود^۵ برای الکترون‌ها و شعاع قطع اثرگذاری^۶ ۴/۴ انگستروم انجام شده است. پژوهش‌های انجام شده نشان داده است که نتایج به دست آمده از انجام محاسبه‌ها با مجموعه پایه DNP در تطابق با نتایج به دست آمده از مجموعه پایه 6-31G** در گوسین است و با توجه به زمان و توان محاسبه‌ها داده‌هایی با صحت بالا تولید می‌کند.

تصویر میکروسکوپ الکترونی

برای تعیین اندازه و ریخت‌شناسی ذره‌ها تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به کار گرفته شد. شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح الکتروود اصلاح‌شده با نانوجندسازه 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 به دست 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

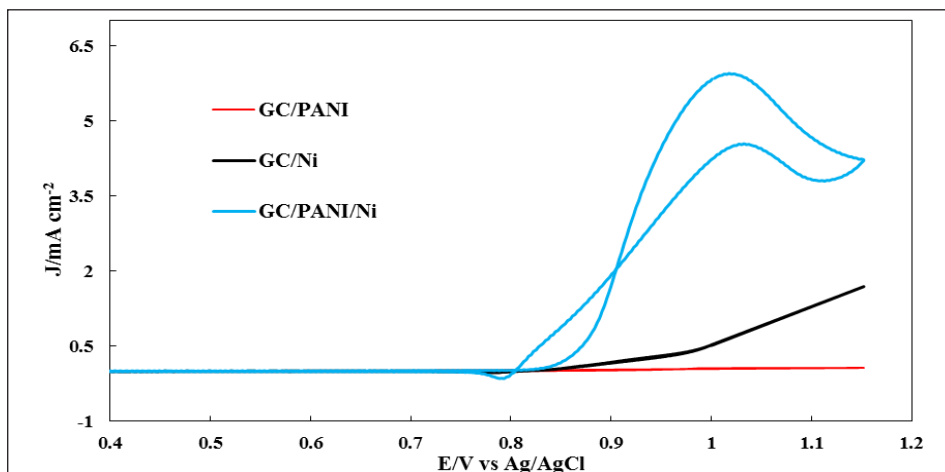
جریان در ۱ ولت به بیشترین مقدار خود می‌رسد و سپس، به دلیل محدودیت نفوذ کاهش می‌یابد. با افزایش پتانسیل به دلیل اینکه مکان‌های فعال الکتروکاتالیست به وسیله OH جذب شده پوشیده می‌شوند، سرعت جذب و اکسایش مولکول‌های متانول کند و مشکل می‌شوند. به طوری که در پتانسیل‌های بیشتر از پتانسیل پیک (E_p)، مکان‌های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



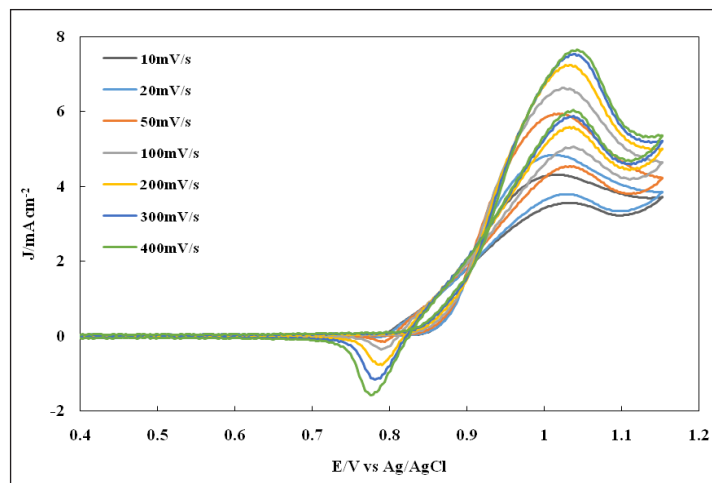
شکل ۵ نمودارهای آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای الکترودهای کربن شیشه‌ای/نیکل، کربن شیشه‌ای/پلی‌انیلین و کربن شیشه‌ای/پلی‌انیلین/نیکل در محیط متانول 0.5

مولار و سدیم هیدروکسید 1 مولار

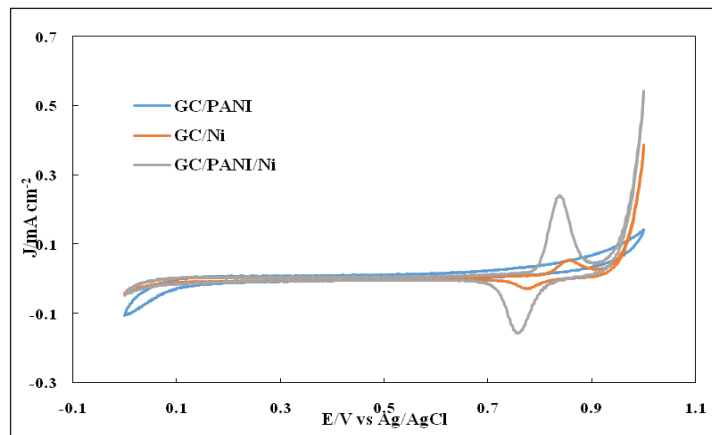
پلی‌انیلین/نیکل، اثر نرخ روبش پتانسیل در اکسایش متانول بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۷ دیده می‌شود، با افزایش سرعت روبش پتانسیل از ۱۰ میلی‌ولت بر ثانیه به ۴۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه جریان پیک آندی افزایش می‌یابد. با افزایش مقدار روبش پتانسیل، همان‌گونه که در فرایندهای انتقال بار شبه‌برگشت‌پذیر دیده می‌شود، 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



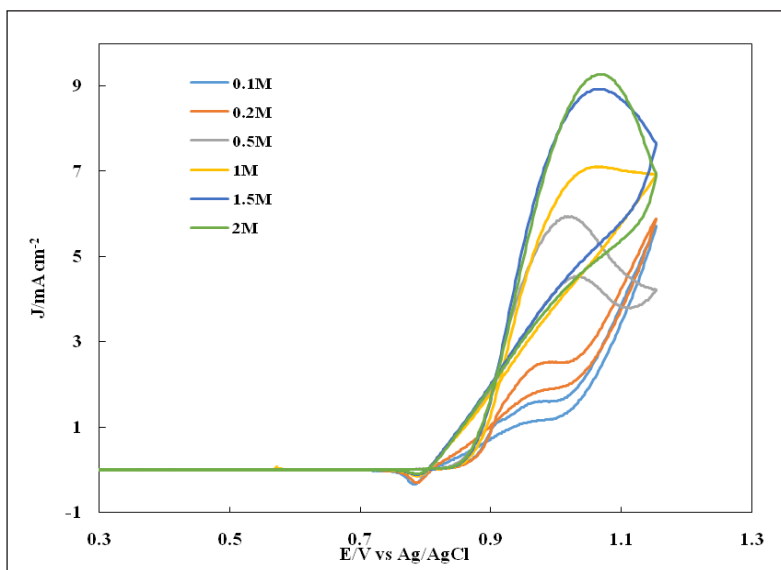
شکل ۷ نمودار آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای الکتروود کربن شیشه‌ای/پلی‌انیلین/نیکل در نرخ‌های متفاوت روبش پتانسیل

تاثیر غلظت متانول بر عملکرد الکتروود اصلاح شده

برای بررسی رفتار الکتروود اصلاح شده در اکسایش متانول، آزمایش بررسی اثر غلظت متانول انجام شده است. نمودارهای آمپرولتسنجی چرخه‌ای اکسایش متانول در حضور غلظت‌های متفاوت متانول از ۰٫۱ تا ۲ مولار بر الکتروود کربن شیشه‌ای/ پلی‌آنیلین/ نیکل با سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه و غلظت ثابت سدیم هیدروکسید ۱ مولار در شکل ۸ نشان داده شده است. به روشنی دیده می‌شود که، جریان پیک آندی اکسایش متانول با افزایش غلظت متانول تا غلظت ۲ مولار افزایش می‌یابد و ولتاژ پیک آندی به سمت ولتاژهای مثبت پیش می‌رود که این پدیده به‌طور کامل با نتایج پژوهشگران دیگر همخوانی دارد [۲۶ و ۲۷]. زمانی که غلظت متانول زیاد می‌شود، غلظت واسطه‌های فعال اکسید نشده هم زیاد می‌شود که برای اکسید کردن آن‌ها نیاز به ولتاژ اضافی است. از این‌رو، ولتاژ همراه با افزایش غلظت متانول، زیاد شده و به سمت ولتاژهای مثبت پیش می‌رود که مشابه با نتایج گزارش شده است [۲۴ و ۲۵]. با توجه به نتایج بالا می‌توان به این نتیجه رسید که مکان فعال بیشتری هنگام افزایش غلظت متانول در گیر واسطه‌های اکسید نشده می‌شوند.

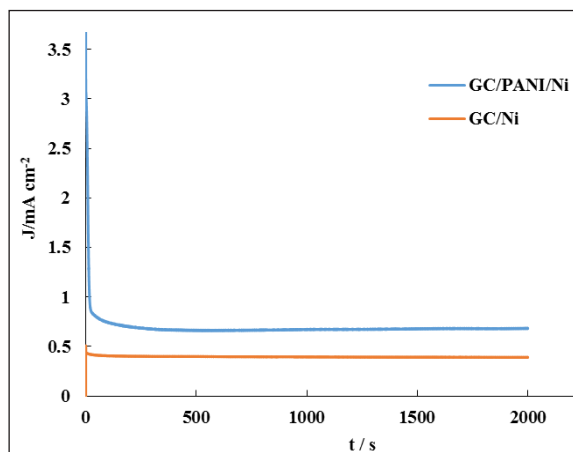
بررسی پایداری الکتروود اصلاح شده با آمپر زمان سنجی

آزمون آمپر زمان سنجی برای بررسی مقدار پایداری الکتروود اصلاح شده در برابر مسمومیت به‌کار رفت. در این روش، پتانسیل الکتروودهای کربن شیشه‌ای/ پلی‌آنیلین/ نیکل و الکتروود کربن شیشه‌ای/ نیکل در ۰٫۹۵ ولت نسبت به الکتروود Ag/AgCl تنظیم شد. سپس، جریان الکتروود نسبت به زمان در ۳۲۵ ثانیه اندازه‌گیری شد. محلول مورد استفاده متانول ۰٫۵ مولار و سدیم هیدروکسید ۱ مولار با حجم کلی ۲۰ میلی‌متر بود. همان‌طوری که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، در ۳۲۵ ثانیه، الکتروود اصلاح شده با پلی‌آنیلین جریان بیشتری نسبت به الکتروود فاقد ساختار متخلخل پلی‌آنیلین از خود نشان می‌دهد. این نتیجه بیانگر این موضوع است که اگر چه در ابتدا الکتروود فاقد اصلاح‌کننده پلی‌آنیلین رفتار الکتروشیمیایی کمی از خود به نمایش می‌گذارد ولی با گذشت زمان بسیار کوتاهی این رفتار تضعیف شده و توانایی تحمل بیش از پیش عوامل مسمومیت‌زا را ندارد. از این‌رو، خیلی سریع جریان افت کرده و پایین‌تر از مقدار جریان الکتروود اصلاح شده قرار می‌گیرد. بهبود عملکرد الکتروود اصلاح شده را می‌توان ناشی از ویژگی رسانش الکتریکی بهتر، سطح ویژه بالاتر و توزیع مناسب‌تر



شکل ۸ نمودارهای آمپرولتسنجی چرخه‌ای الکتروود کربن شیشه‌ای/ پلی‌آنیلین/ نیکل در غلظت‌های متفاوت

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



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

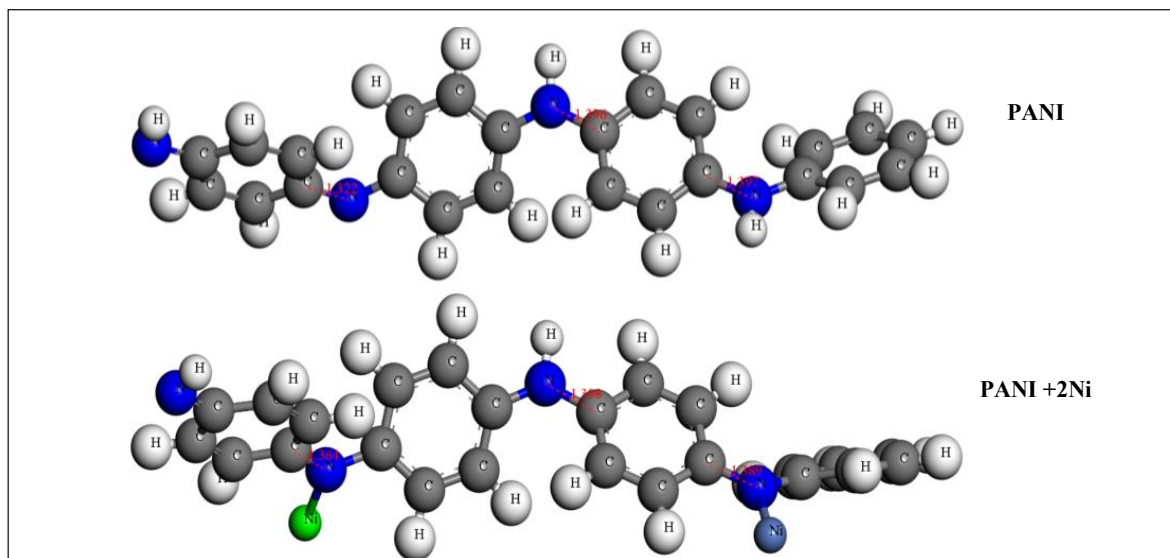
بررسی جذب مولکول متانول در سطح کاتالیست پلی‌آنیلین/نیکل ابتدا ساختار اولیه یک زنجیره چهار حلقه‌ای پلی‌آنیلین بهینه‌سازی شد و پایداری ساختار آن‌ها با بررسی نتایج محاسبه‌های فرکانس مورد تأیید قرار گرفت. سپس، اتم‌های نیکل در ساختار پلی‌آنیلین قرار داده شد تا مناسب‌ترین ساختارهای جذبی برای ادامه محاسبه‌ها 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 گرم‌آبودن این واکنش و پایداری 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^۱ از $0/63$ الکترون ولت در پلی‌آنیلین به $0/29$ در مولکول

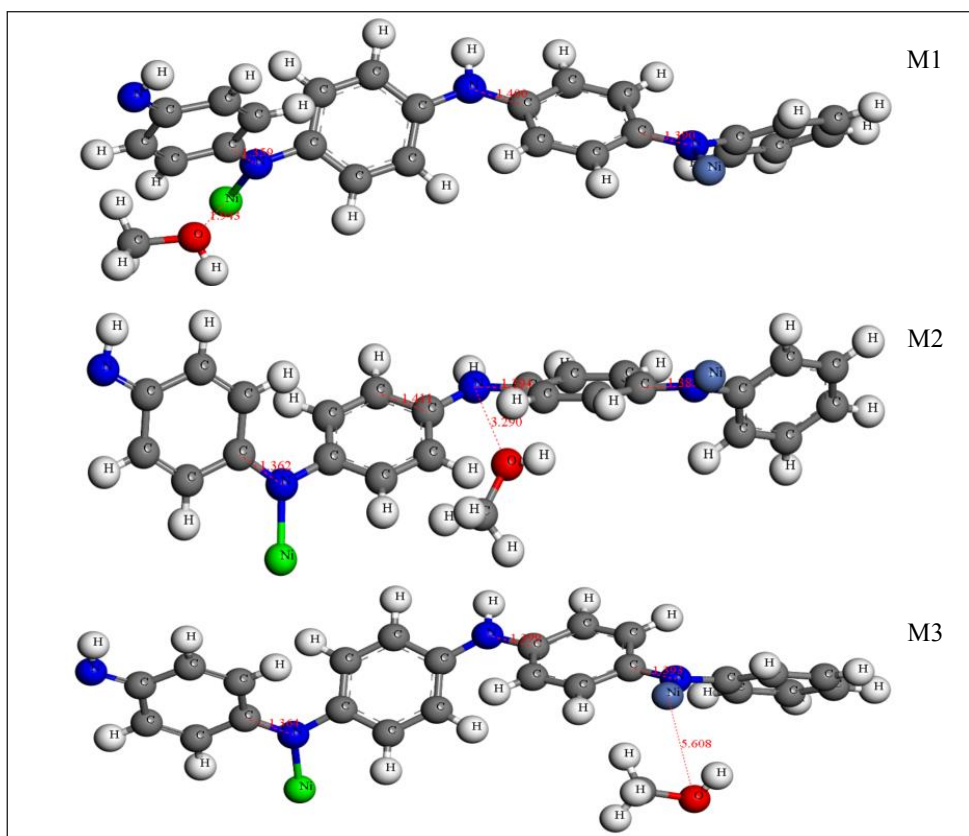
پلی‌آنیلین/نیکل کاهش می‌یابد.

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 منفی تر) 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 قوی‌بودن 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 بهینه شده زنجیره چهار حلقه‌ای پلی‌انیلین و پلی‌انیلین/نیکل



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

مسیر اول (جداشدن 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 جداشدن نخستین هیدروژن از متانول در مسیر اول گونه فعال CH_3O تشکیل می‌شود. با جداشدن 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 CH_3O 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 CH_3O 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 CH_3O بر پلی‌آنیلین/نیکل $-۳,۳۷ \text{ eV}$ است (جدول ۲) که نشان‌دهنده گرم‌آزاد بودن این واکنش است. انرژی‌های هومو و لومو و کاف انرژی هومو-لومو برای گونه CH_3O 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 CH_3O 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 CH_3O با پلی‌آنیلین/نیکل پایدارتر از کمپلکس متانول با پلی‌آنیلین/نیکل است. این به آن معناست که جداشدن نخستین هیدروژن از متانول منجر به تشکیل کمپلکس پایدارتر

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 جداشدن 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.

نیکل نزدیک می‌شود. به طوری که، فاصله تعادلی اتم‌های اکسیژن و کربن با اتم نیکل به ترتیب ۱٫۸۸۷ و ۱٫۹۹۲ 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 CH_2OH 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 CH_2OH است. انرژی جذب گونه CH_2OH بر پلی‌آنیلین/نیکل ۲٫۵۶ eV- است. همچنین، شکاف انرژی هومو-لومو در کمپلکس CH_2OH بر پلی‌آنیلین/نیکل، ۰٫۱۱۹ eV است که نشان‌دهنده رسانایی الکتریکی بهتر و واکنش‌پذیری بالاتر نسبت به کمپلکس CH_3OH بر پلی‌آنیلین/نیکل است. سپس، هیدروژن دوم از CH_2OH جدا شده و گونه 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 CHOH بر پلی‌آنیلین/نیکل ۲٫۲۷ eV- محاسبه شده است. افزون‌بر این، کاف انرژی هومو-لومو نسبت به کمپلکس CH_2OH با پلی‌آنیلین/نیکل افزایش پیدا کرده است. در مرحله بعدی، با جدایشدن یک اتم هیدروژن دیگر از اتم کربن، گونه COH تشکیل می‌شود. در جذب این گونه نیز هر دو اتم اکسیژن و کربن در برهم‌کنش بین 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 COH بر پلی‌آنیلین/نیکل، ۲٫۳۵ eV-

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

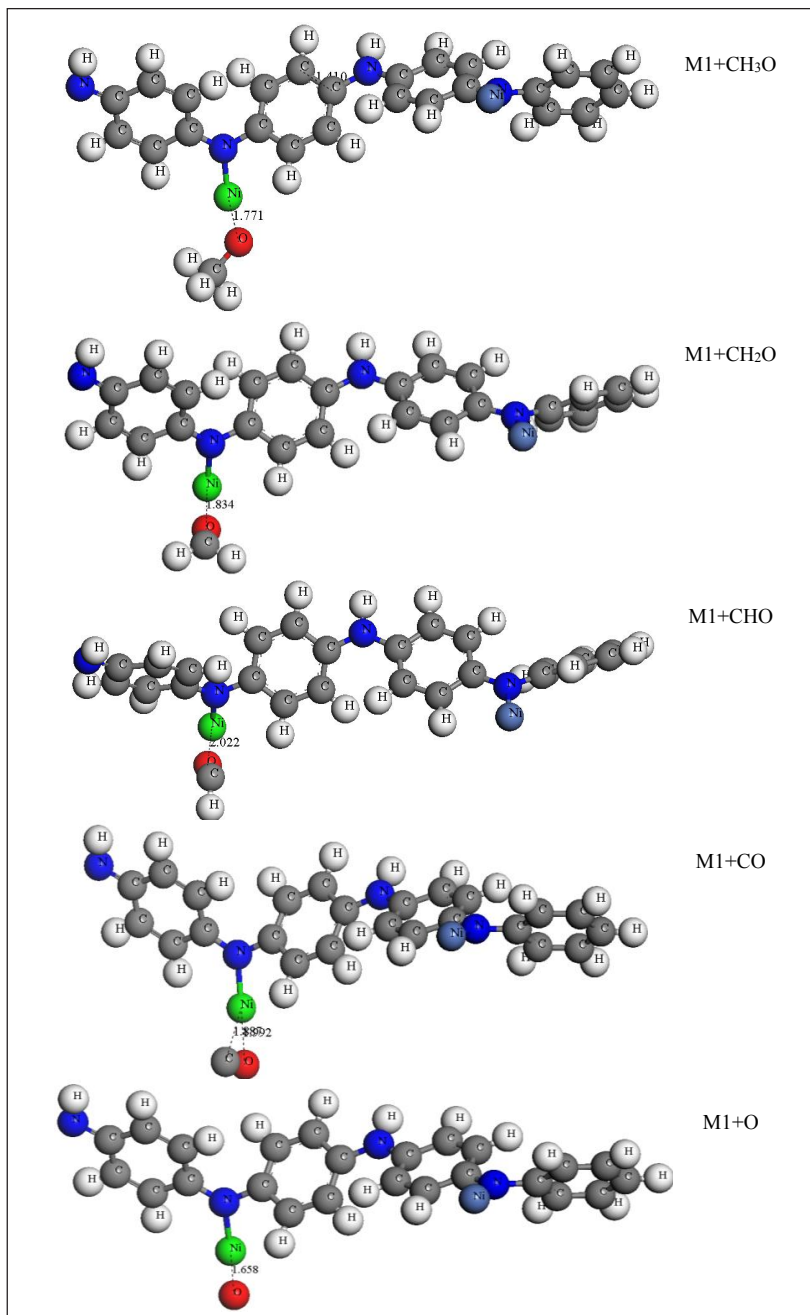
در مرحله بعدی، یک اتم هیدروژن از کربن موجود در گونه CH_3O جدا و گونه CH_2O تشکیل می‌شود. سپس، گونه CH_2O بر پلی‌آنیلین/نیکل جذب می‌شود. طی این فرایند به دلیل ایجاد ظرفیت خالی پیوندی اتم کربن موجود در CH_2O ، این گونه از سمت کربن به اتم نیکل موجود در پلی‌آنیلین/نیکل نزدیک می‌شود و در فاصله ۱٫۸۳۴ آنگستروم با اتم نیکل به تعادل جذبی می‌رسد. همچنین، طول پیوند C-O در CH_2O 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 CH_2O بر پلی‌آنیلین/نیکل ۲٫۱۶ eV- است که نشان‌دهنده پایداری کمتر کمپلکس CH_2O با پلی‌آنیلین/نیکل نسبت به کمپلکس CH_3O است. پایداری کمتر این گونه باعث افزایش واکنش‌پذیری آن می‌شود. که این نتیجه با کاهش قابل‌توجه در کاف انرژی هومو-لومو CH_2O نسبت به CH_3O همخوانی دارد. مقدار شکاف انرژی هومو-لومو برای CH_2O ، ۰٫۳۲۵ eV است.

در مرحله بعدی جدایشدن یک اتم هیدروژن از CH_2O منجر به تشکیل گونه CHO می‌شود. جذب این گونه با برهم‌کنش بین اتم نیکل در پلی‌آنیلین/نیکل و اتم اکسیژن در 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. افزون بر این، انرژی تشکیل کمپلکس 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 CHO با پلی‌آنیلین/نیکل ۰٫۱۲ eV محاسبه شده است که دلیلی برای افزایش واکنش‌پذیری این گونه است.

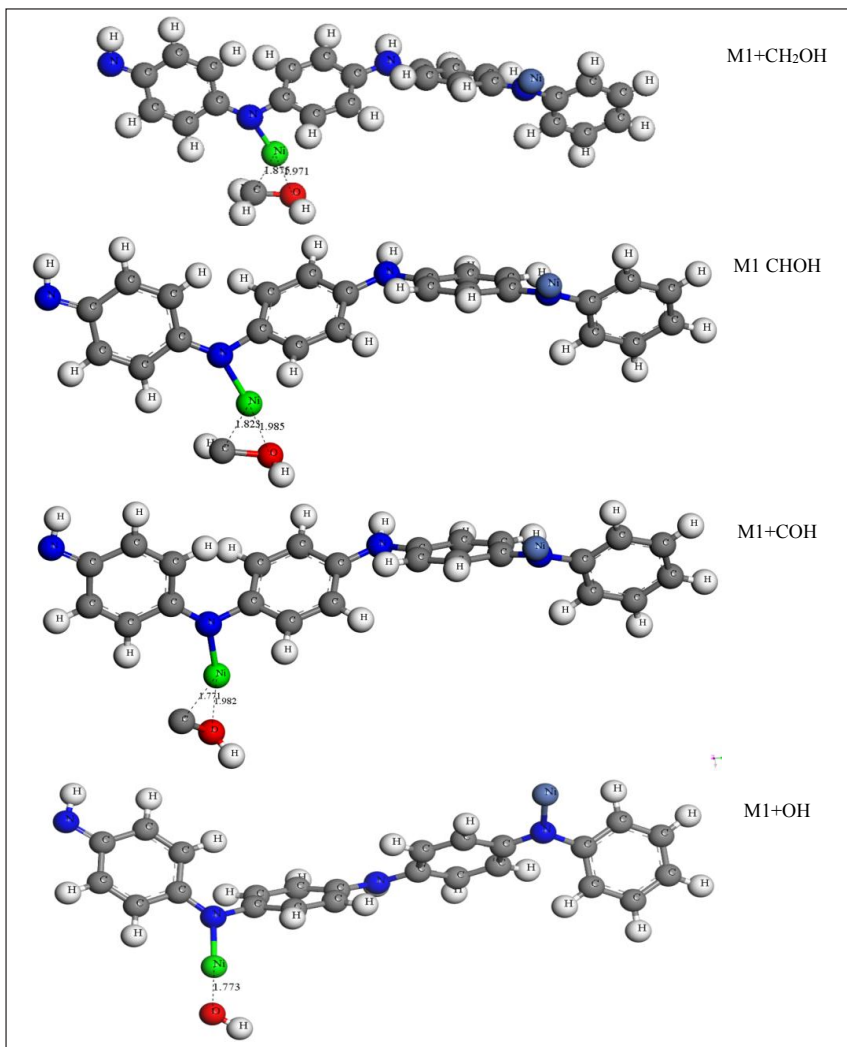
مرحله بعدی، تنها هیدروژن باقی‌مانده در گونه CHO جدا شده و گونه کربن‌مونو اکسید را تشکیل می‌دهد. CO به دلیل ظرفیت بالای واکنش‌پذیری هم از سر اکسیژن و هم از سر کربن به اتم

راحت‌تری نسبت به کمپلکس CHOH بر پلی‌آنیلین/نیکل دارد. با جداشدن یک اتم هیدروژن از گونه 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 eV است. که این مقدار کمتر از کمپلکس CHOH بر پلی‌آنیلین/نیکل است. در نتیجه، کمپلکس 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_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{g} (eV)
CH ₃ OH	-۳,۴۰۸	-۳,۰۹۳	۰,۳۱۵
CH ₃ O	-۴,۰۰۸	-۳,۴۶۴	۰,۵۵۴
CH ₂ O	-۳,۹۶۶	-۳,۶۴۱	۰,۳۲۵
CHO	-۳,۸۲۵	۳,۸۱۳	۰,۰۱۲
CO	-۳,۹۸۱	-۳,۶۷۰	۰,۳۱۱
O	-۴,۲۷۵	-۳,۶۴۲	۰,۶۳۳
CH ₂ OH	-۳,۵۱۶	-۳,۳۹۷	۰,۱۱۹
CHOH	-۳,۷۷۷	-۳,۴۷۶	۰,۳۰۱
COH	-۳,۷۲۱	-۳,۵۸۰	۰,۱۴۱
OH	-۴,۰۷۲	-۳,۴۷۹	۰,۵۹۳

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

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

بر اتم نیکل از ساختار کلی جدا می‌شود. همچنین، TS10 نشان می‌دهد که فاصله CH_3 از اتم اکسیژن و نیکل به ترتیب 1.980 و 2.524 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 (0.754 eV) بسیار کمتر از انرژی واجذب متانول (1.27 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 CH_3O تشکیل می‌شود. سپس، دومین اتم هیدروژن باید از کربن جدا شود تا حدواسط CH_2O تشکیل شود. انرژی فعال‌سازی برای رسیدن به 22.532 TS2, eV است. همچنین، انرژی واکنش برای تشکیل حدواسط CH_2O ، 0.899 eV است که از تفاوت بین سطح انرژی فرآورده و واکنشگر به دست می‌آید. این نتایج نشان می‌دهد که واکنش تجزیه CH_3O به CH_2O گرماگیر است. همچنین، شکل ۱۴ نشان می‌دهد که در TS3 هیدروژن جدا شده از CH_3O به سمت اتم نیکل موجود در پلی‌آنیلین/نیکل در حال حرکت است و در شرایط حالت گذار در فاصله $3/185$ آنگستروم از اتم نیکل قرار گرفته است. سپس، CH_2O با از دست دادن سومین اتم هیدروژن به CHO تبدیل می‌شود. برپایه شکل ۱۳ انرژی فعال‌سازی و انرژی واکنش برای تجزیه CH_2O به CHO به ترتیب 2.281 eV و 2.001 eV است. در نتیجه می‌توان دریافت که واکنش جدا شدن یک اتم هیدروژن از CH_2O 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 1.482 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 CHO جدا و گاز

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، فرآورده 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 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 0.754 ، 1.843 و 1.055 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، 1.482 آنگستروم است که نشان می‌دهد 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 2.458 آنگستروم از اتم کربن و 1.513 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

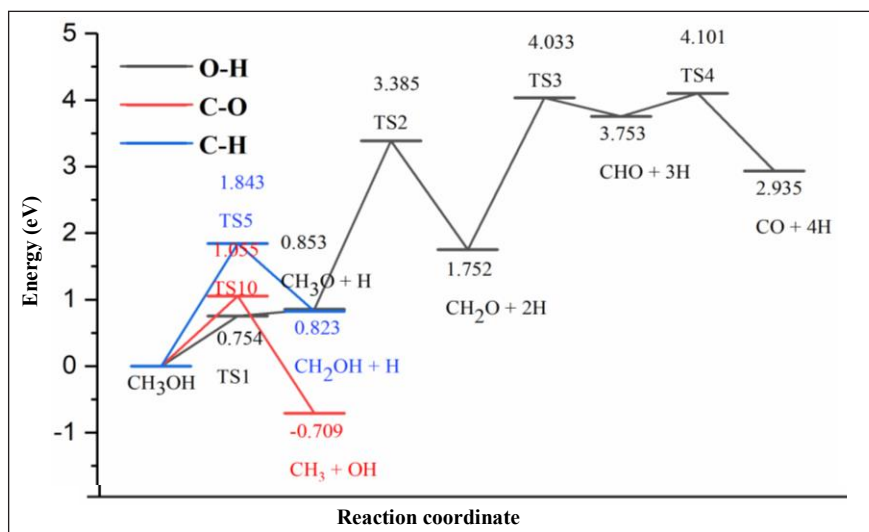
1. Transition state

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

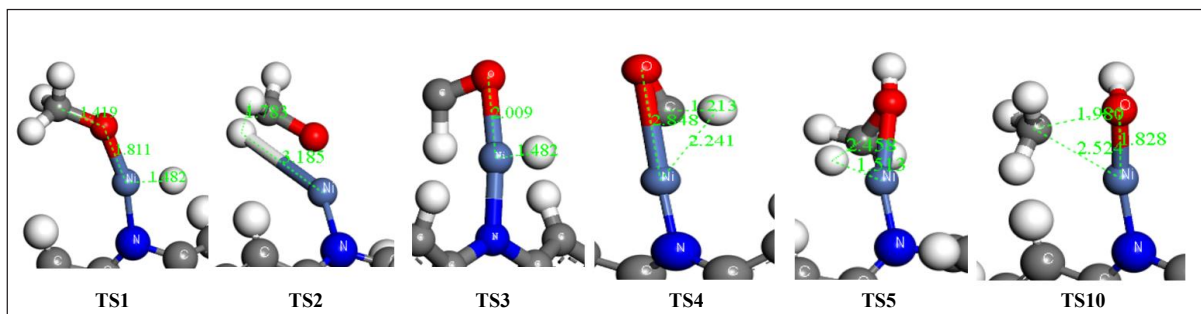
نتیجه گیری

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 جداسدن 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.; Shabani, S.R.; *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 91, 345-357, 2018.
- [27] Sheikh-Mohseni, M.H.; Nezamzadeh-Ejhi, A.; *Electrochimica Acta* 147, 572-581, 2014.

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

Mohammad Soleimani Lashkenari¹, Reza Khakpour², Jaber Fallah³

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