



بررسی اثر ترکیب شیمیایی الکترولیت رسوب دهی الکتریکی بر مورفولوژی پوشش های نیکل و رفتار الکتروکاتالیستی آنها در الکترواکسایش اتانول رقیق

زهرا نیک سرشت^{۱*}، رسول امینی^۱، محسن سروری^۲

۱. دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، ایران

۲. دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، ایران

چکیده

واژگان کلیدی:

رسوب دهی الکتریکی

نیکل

الکتروکاتالیست

پیل سوختی

اتانول

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۵/۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۷/۴

در سال های اخیر با پیشرفت فناوری های مرتبط با انرژی های نوین، طراحی و ساخت جهت بهبود کارآمدی الکتروکاتالیست ها در پیل سوختی اتانول، مورد توجه قرار گرفته است. در این راستا، افزایش سطح مؤثر الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست، بر اساس سنتز مورفولوژی های خاص، روش منتخب بسیاری از پژوهش ها بوده است. در این پژوهش به روش رسوب دهی الکتریکی دو مرحله ای، با تنظیم نسبت های مختلف غلظت یون نیکل به افزودنی در ترکیب الکترولیت، پوشش دهی نمونه های مختلف نیکل انجام شد و کارآمدی آنها جهت الکترواکسایش اتانول در محیط قلیایی بررسی شد. بررسی های ساختاری تأیید کرد مورفولوژی نیکل می تواند از ظاهر فلیک های عمود بر سطح تا ساختار زبر متخلخل طبقاتی میکرو-نانو مقیاس تغییر کند. با تنظیم نسبت غلظتی یون نیکل به افزودنی معادل ۳۳۸/۳۰۰ و ۱۱۹/۱۵۰ به ترتیب حداکثر عدد زبری ۰/۲۹۲ و حداقل عدد زبری ۰/۱۴۴ میکرومتر گزارش شد. به طوری که نسبت غلظتی ۲۳۸/۳۰۰، با ایجاد مورفولوژی متخلخل میکرو-نانو با افزایش مساحت فعال الکتروشیمیایی، بیشترین فعالیت الکتروکاتالیستی با خروجی جریان ۱۰۱ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع فراهم شد که ظرفیت بالای برای الکترواکسایش اتانول غلیظ تا ۴ مولار نشان داد. پایداری و دوام این رفتار الکتروکاتالیستی، طی سیکل زنی پتانسیل پیوسته و کروئوآمپرومتری رضایت بخش بود. سهولت تولید و قیمت مناسب این الکتروکاتالیست پایه نیکل، پتانسیل کاربردی شدن در صنعت پیل سوختی اتانول را خواهد داشت.

DOI: 10.22034/ISSST.2025.2066849.1657

Investigation of the effect of the chemical composition of the electrodeposition electrolyte on the morphology of nickel coatings and their electrocatalytic behavior in the electrooxidation of dilute ethanol

Abstract

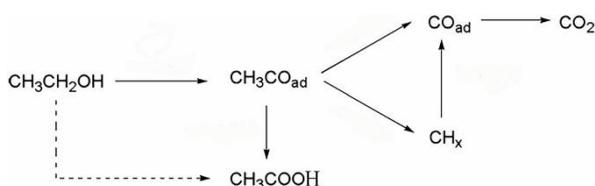
In recent years, advancements in technologies related to renewable energies have led to a growing interest in designing and constructing electrocatalysts with high efficiency for ethanol fuel cells. In this context, increasing the effective electrochemical surface area of electrocatalysts through the synthesis of specific morphologies has been the main method in many studies. In this research, nickel samples were electrodeposited using a two-step process, where various concentration ratios of nickel ions to additives in the electrolyte mixture were adjusted, and their efficiency for the electrooxidation of ethanol in an alkaline environment was investigated. Microstructural investigation confirmed that the morphology of nickel can vary from the appearance of perpendicular flakes to a rough micro-nano scale porous structure. By adjusting the concentration ratios of nickel ion to additive to 300/238 and 150/119, maximum and minimum roughness values of 0.292 and 0.144 μm were reported, respectively. The concentration ratio of 300/238 created a micro-nano porous morphology with high electrochemical surface area, providing the highest electrocatalytic activity with a current density of 101 mA cm^{-2} , demonstrating a high capacity for the electrooxidation of high concentrations of ethanol up to 4 mol L^{-1} . The stability and durability of this electrocatalytic behavior during continuous voltammetry cycling and chronoamperometric tests were satisfactory. The ease of production and cost-effectiveness of this nickel-based electrocatalyst will have potential applications in the ethanol fuel cell industry.

Keywords: Electrodeposition, Nickel, Electrocatalyst, Fuel Cell, Ethanol

* Corresponding author E-mail: zahranikeresh92@gmail.com

۱- مقدمه

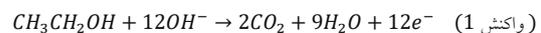
شیمیایی یا الکتروشیمیایی به محصولات با ارزش نظیر متان و متیلن تبدیل می‌کنند [۱۳]. اما محدودیت اصلی در مسیر تجاری سازی پیل سوختی اتانول، دشواری الکترواکسایش کامل اتانول به دی اکسید کربن مطرح می‌شود که بازده پیل را کاهش می‌دهد [۱۴]. مطابق شکل ۱، بر اساس مسیرهای میانی ممکن، اتانول ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) غالباً دچار الکترواکسایش ناقص می‌شود که همراه با تولید گونه‌هایی نظیر اسید استیک (CH_3COOH)، استالدهید (CH_3CHO) و مونوکسید کربن (CO) است [۱۴]. گونه‌ای نظیر مونوکسید کربن با جذب سطحی قوی روی سطح الکتروود و پوشاندن سطح، نه تنها از الکترواکسایش کامل اتانول به دی اکسید کربن ممانعت می‌کند بلکه جذب سطحی مولکول‌های جدید اتانول روی سطح الکتروود را مختل می‌کند که این اثر به پدیده مسموم شدن سطح الکتروود شناخته می‌شود [۱۰، ۶].



شکل ۱. مسیرهای الکترواکسایش اتانول [۱۴].

در راستای بهبود سینتیک و بازده الکترواکسایش اتانول در پیل سوختی (واکنش آندی)، پژوهش‌های گسترده‌ای به اهمیت انتخاب الکتروکاتالیست آندی پرداخته‌اند [۱۷-۱۴، ۳]. الکتروکاتالیست‌های پایه پلاتین، از فعالیت کاتالیستی رضایت بخشی در این زمینه برخوردار هستند. اما مشکل پلاتین، گران بودن، عدم دسترسی فراوان و مستعد بودن به مسمومیت است [۸، ۶]. از طرفی کاتالیست‌های پایه پلاتین در محیط قلیایی گزینش پذیری ضعیفی برای الکترواکسایش کامل به دی اکسید کربن دارند [۱۵] در حالی که سرعت الکترواکسایش اتانول در محیط قلیایی از سینتیک بالاتری نسبت به محیط اسیدی برخوردار است [۱۶]. با تمرکز بر

با پیشرفت‌های روز افزون در سطح زندگی جامعه انسانی و صنعت، نیازمندی‌ها جهت تامین انرژی با روند افزایشی مواجه شده است. از طرفی تأمین عمده انرژی بر پایه سوخت‌های فسیلی است که نه تنها منابع ذخیره محدودی دارند بلکه همراه با انتشار آلودگی هستند [۱]. طی سال‌های اخیر، پژوهش‌های بسیاری با هدف جایگزین کردن منابع انرژی تجدید پذیر منتشر شده اند [۲-۴]. در این میان، پیل‌های سوختی بر پایه الکل‌ها به ویژه الکل اتانول، جهت رفع نیازمندی‌های انرژی و کاهش انتشارات آلودگی می‌توانند جانشین مطلوبی برای سوخت‌های فسیلی مطرح شوند [۵، ۱، ۶]. پیل سوختی اتانول مستقیم^۱ (DEFC) انرژی شیمیایی ذخیره در مولکول‌های اتانول را مستقیماً به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند [۵، ۱] که نرخ تبدیل انرژی بالا است [۶، ۱، ۷]. در حالی که دمای کاری در محدوده دمای محیط است [۱]. اتانول درجه سمیت کمی دارد [۷، ۱] و قابلیت تولید از تخمیر زیست توده‌ها را دارد [۷، ۱، ۹]. اتانول در مقایسه با هیدروژن (سوخت پاک)، نه تنها دانسیته انرژی بالاتری دارد بلکه ذخیره و حمل و نقل آن بی‌خطر است [۱۰، ۱]. در پیل سوختی اتانول مستقیم، در محیط قلیایی در حضور یون هیدروکسید (OH^-) با تمرکز بر واکنش آندی (الکترواکسایش اتانول) مطابق واکنش ۱، با تجزیه کامل پیوند کربن-کربن، ۱۲ الکترون و حباب‌های گازی اکسید کربن (CO_2) آزاد می‌شود [۱۱].



گاز دی اکسید کربن با واکنش با یون هیدروکسید در محیط قلیایی می‌تواند به کربنات قابل انحلال در محیط آبی پیل سوختی تبدیل شود [۱۲]. به منظور حداقل کردن انتشار گاز گلخانه‌ای دی اکسید کربن و صفر کردن چرخه کربنی در اتمسفر، با تکیه بر تکنولوژی‌های نوین، دی اکسید کربن متصاعد شده را جمع آوری می‌کنند و توسط واکنش‌های

¹ Direct Ethanol Fuel Cell

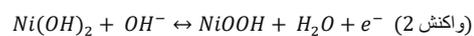
نیکل متخلخل به روش رسوب دهی الکتریکی، نتایج موفقیت آمیزی در بهبود الکترواکسایش اتانول و متانول انتشار دادند [۲۱]. همچنین تغییر ساختار ذرات نیکل به کره‌های توخالی نیکل، بهبود رفتار الکتروکاتالیستی نیکل را به همراه داشت [۲۵]. در پژوهشی دیگر، با سنتز نیکل فسفات متخلخل، بهبود قابل توجهی را در بهبود الکترواکسایش اتانول گزارش کردند [۲۷].

از نانوساختارها [۲۸،۱۷،۱۵،۱۴،۳] به ویژه نانوساختارهای متخلخل در افزایش سطح فعال و در نتیجه افزایش بازده الکتروکاتالیستی، نتایج رضایت بخشی گزارش شده است [۲۴،۲۱،۱۸]. به عنوان مثال، گروهی از پژوهشگران در هند، الکتروکاتالیستی با سطح فعال گسترده از نانولوله‌های بسیار کوچک هیدروکسید نیکل سنتز کرده اند که بازده قابل توجهی هم در واکنش الکترواکسایش اتانول و هم در واکنش تکامل اکسیژن فراهم کرده است [۱].

ساختار متخلخل از یک سو با افزایش سطح تماس با الکترولیت حاوی الکل و از سوی دیگر با زبری ناشی از مورفولوژی‌های خاص با افزایش غلظت جذب سطحی الکل در مساحتی گسترده، در بهبود بازده الکتروکاتالیست مؤثر است [۲۹]. از بین روش‌های مختلف سنتز الکتروکاتالیست‌ها نظیر هیدروترمال [۲۸،۲۲]، سل ژل [۲۸]، رسوب گذاری شیمیایی [۲۳،۱]، احیاء شیمیایی [۲۸،۱۴]، رسوب دهی الکتریکی [۲۸،۱۸،۱۷،۳] و جایگزینی گالوانیکی [۱۴]، رسوب دهی الکتریکی با انعطاف زیاد از طریق کنترل پارامترهای فرایند نظیر دما، جریان، پی اچ و نوع افزودنی، قابلیت مطلوبی را برای سنتز انواع مورفولوژی‌ها و نانوساختارها دارا است [۳۰-۳۴]. با بررسی پژوهش‌های موجود در روش سنتز رسوب دهی الکتریکی، تولید مورفولوژی‌های زبر و متخلخل با کاربرد الکتروکاتالیستی معمولاً از طریق کنترل زمان فرایند، پی اچ، تزریق حباب‌های هیدروژن و الگو گذاری گزارش شده است. تا به امروز، پژوهش‌های محدودی صرفاً به بررسی تغییرات مورفولوژی در اثر افزودنی‌های خاصی نظیر کلرید آمونیوم [۳۱]، کلرید سدیم [۳۲]، کلرید کلسیم [۳۳] و اتیلن

ویژگی‌های الکتروکاتالیستی نظیر ارزان بودن، مقاومت به پدیده مسمومیت سطح و پایداری در محیط قلیایی، پژوهش‌های بسیاری به طور اختصاصی به بررسی کاتالیست‌های پایه نیکل به عنوان جایگزینی برای کاتالیست‌های پایه پلاتین متمایل شده‌اند [۲۲-۱۸،۱۶،۱۲،۱]. اولین بار در سال ۱۹۷۰ گروهی از پژوهشگرها، نقش مؤثر گونه‌های ذاتی فعال روی سطح نیکل در محیط قلیایی را در سرعت بخشیدن به الکترواکسایش الکل‌ها مطرح کردند [۱۹].

سطح نیکل در محیط قلیایی به طور خود به خودی از پوشش بسیار نازک هیدروکسید نیکل ($Ni(OH)_2$) پوشیده می‌شود [۲۳] که با اعمال پتانسیل، طی واکنش ۲ به اکسی هیدروکسید نیکل ($NiOOH$) تغییر فاز می‌دهد [۲۲] که این تبدیل الکتروشیمیایی به طور شبه برگشت پذیر به صورت سیکل اتوکاتالیستی تکرار می‌شود [۲۲،۸]. مکان‌های سطحی فعال $NiOOH$ به عنوان مکان‌های الکتروکاتالیستی، نقش یک میانجی را مطابق واکنش ۳ در اکسایش شیمیایی اتانول دارند [۲۲]. طی سال‌های اخیر، تلاش‌ها در راستای بهبود سینتیک الکترواکسایش اتانول روی الکتروکاتالیست‌های پایه نیکل، متعدد بوده است [۲۱-۱۸،۱۶]. روش‌ها و مکانیزم‌های متعددی با هدف بهبود فعالیت، دوام و پایداری الکتروکاتالیست‌ها مطرح شده‌اند [۱۶،۱۵،۱۲،۵]. سه راه کار عمده، شامل کنترل ترکیب شیمیایی، ساختار و مورفولوژی است که در راستای افزایش رسانایی و افزایش سطح فعال مفید هستند [۲۶-۲۴،۲۱،۱۸،۱۰،۷].



در پژوهش سال ۲۰۱۹ جایگزین کردن فوم نیکل به جای ورق نیکل به عنوان زیر لایه به علت افزایش سطح فعال ناشی از ساختار متخلخل فوم، توانست جریان خروجی الکترواکسایش اتانول را افزایش دهد [۲۶]. گروهی دیگر از پژوهشگرها با تولید ساختار شبکه‌ای شکل و سه بعدی از

دی آمونیوم دی کلراید [۳۴] به محلول رسوب دهی الکتریکی پرداخته‌اند که البته تاکنون پژوهشی اختصاصی مرتبط با بررسی رفتار الکتروکاتالیستی مورفولوژی‌های حاصل از افزودنی‌های مذکور در زمینه پیل‌های سوختی الکلی منتشر نشده است. با توجه به این که روش آسان و اقتصادی رسوب دهی الکتریکی، قابلیت تولید طیف وسیعی از مورفولوژی‌ها را دارد، بنابراین به عنوان یک ایده جدید، پژوهش حاضر طی دو مرحله ابتدا صرفاً به اثر افزودن غلظت‌های متفاوت افزودنی خاص اتیلن دی آمونیوم دی کلراید در الکترولیت رسوب دهی الکتریکی با غلظت ثابت یون نیکل می‌پردازد و طی مرحله دوم با تغییرات هم زمان غلظت یون نیکل و مقدار افزودنی به بررسی تاثیر تنظیم نسبت غلظت یون نیکل به افزودنی می‌پردازد تا طی فرایند رسوب دهی الکتریکی، تغییرات مورفولوژی پوشش‌های نیکل مورد مطالعه قرار گرفته و در ادامه با تکیه بر میزان زبری و تخلخل پوشش‌ها، پژوهش اخیر به مقایسه و بهینه سازی رفتار الکتروکاتالیستی آنها در جهت الکترواکسایش متانول رقیق در محیط قلیایی متمرکز می‌شود.

۲- مواد و روش

در مرحله اول، دو ورق با ابعاد 1×4 سانتیمتر مربع از مس و نیکل در نقش به ترتیب زیرلایه کاتدی و سطح آندی برشکاری شدند. سپس هر دو ورق با کاغذ سنباده از شماره ۶۰۰ تا ۳۰۰۰ صیقل کاری شدند. زیرلایه مسی در ادامه با دوغاب آلومینا تا سطح آینه‌ای صیقل شد. ورق‌ها در استون شستشو شدند. ورق مس همچنین توسط اسید هیدروکلریدریک (HCl) رقیق، اکسید زدایی شد. دو ورق با فاصله سه سانتیمتر از یکدیگر در محفظه پوشش دهی ثابت شدند. ترکیبات موجود در حمام پوشش دهی شامل نیکل کلرید ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) تأمین کننده یون نیکل، اسید بوریک (H_3BO_3) به عنوان بافر و اتیلن دی آمونیوم دی کلراید ($\text{C}_2\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2$) به عنوان افزودنی پایه کلریدی بود. با هدف بررسی اثر مقدار افزودنی و اثر مقدار یون نیکل

موجود در حمام، ترکیبات مذکور بر حسب گرم در یک لیتر حمام مطابق جدول ۱ انتخاب شدند. به ترتیب نام گذاری نمونه‌ها با سمبل C، اولین عدد سمت چپ، غلظت یون نیکل و دومین عدد، غلظت افزودنی را به گرم نمایش می‌دهد. در ۴ نمونه اول درج شده در جدول، غلظت یون نیکل ثابت است اما مقدار افزودنی به ترتیب روند افزایشی (۵۰، ۱۵۰ و ۳۰۰) دارد. در سه نمونه انتهایی جدول، غلظت نیکل متغیر است که یا به دو برابر مقدار اولیه می‌رسد (۴۷۶ گرم) و یا به نصف اولیه می‌رسد (۱۱۹ گرم). همچنین مقدار افزودنی در این نمونه‌ها ثابت (۳۰۰ گرم) است. البته در نمونه $\text{C}_{119/150}$ مقادیر هر دو عامل یون نیکل و میزان افزودنی، نصف شده است تا اثر رقیق شدن ترکیب حمام بررسی شود. غلظت‌های بیشتر نیکل و افزودنی در این پژوهش به علت عدم حلالیت در محلول کاملاً اشباع قابل بررسی نبودند. قابل ذکر است میزان اسید بوریک در تمام شرایط، ۳۱ گرم در لیتر بود. دمای فرایند ۷۰ درجه سانتیگراد تنظیم شد تا امکان حلالیت ترکیبات فراهم شود. در دمای کمتر از این مقدار، امکان کریستاله شدن ترکیبات حمام در حین فرایند قابل مشاهده بود و دمای بیشتر نیز به علت سرعت تبخیر حمام، قابل انتخاب نبود. جهت تشدید کردن شرایط برای تولید پوشش‌های زبر با سطح فعال زیاد، فرایند رسوب دهی در دو مرحله پیوسته با جریان کوچک و بزرگ به ترتیب با بازده زمانی طولانی و کوتاه اجرا شد. دانسیته جریان‌ها به ترتیب، در مرحله اول، ۲۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع به مدت زمان ۴۰ دقیقه و در مرحله دوم ۵۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع به مدت ۱ دقیقه انتخاب شدند تا ساختاری طبقاتی از اجزاء ساختمانی درشت به ریز با زبری مناسب فراهم شود. دو مرحله رسوب دهی به طور پیوسته اعمال شد تا از دو لایه‌ای شدن پوشش‌ها جلوگیری شود هدف از مرحله اول پوشش دهی، تشکیل ضخامت کافی از پوشش با ریزساختار درشت بود در حالی که مرحله دوم منجر به توزیع پراکنده از اجزاء کوچک ریزساختاری روی ریزساختار درشت قبلی شد. در انتخاب پارامترهای فرایند، از پژوهش‌های موجود،

در عدم حضور افزودنی، ساختار متشکل از فلیک‌های ایستاده و فرو رفته در عمق پوشش است که برجستگی‌های اتفاقی به شکل توده‌های کروی شکل ناشی از جوانه زنی و رشد فلیک‌های جدید است که از سطح زیرین به عنوان مکان‌های جوانه زنی ناهمگن استفاده کرده اند. در بزرگنمایی بیشتر تصویر در سمت چپ، رسوب نانو فلیک‌ها با ضخامت لایه‌ای کمتر از ۱۰۰ نانومتر به طور پراکنده مشاهده می‌شود که به علت کوتاه بودن مرحله دوم رسوب دهی (یک دقیقه) فرصت رشد بیشتر نیافته‌اند. این ساختار نسبتاً فشرده محسوب می‌شود. در حضور ۵۰ گرم افزودنی در نمونه C_{238/50}، مورفولوژی طبقاتی ظاهر می‌شود که نقش افزودنی در کنترل ریزساختار قابل تأیید است (شکل ۱.ب). افزودنی‌های پایه کلریدی در حمام‌های کلریدی نیکل، به شدت با تشویق رشد جهت‌دار، ریزساختارهای متخلخل را منجر می‌شوند [۳۱-۳۴]. تصویر سمت چپ، گویای رسوب دهی نانو ذرات کروی شکل ناشی از اعمال جریان ۵۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع در مرحله دوم رسوب دهی است. با کنترل جریان رسوب دهی از کوچک به بزرگ، اختلاف ابعادی اجزاء ریزساختاری از چند صد نانومتر تا چند ده نانومتر حاصل شده است. در شکل ۱.ج، با افزودن ۱۵۰ گرم افزودنی، تعداد زائده‌های جانبی مخروط شکل افزایش یافته است و همچنین افزایش شدید ارتفاع زائده‌ها حاکی از قدرت گرفتن رشد جهت‌دار است. البته این زائده‌ها آنچنان نوک تیز و تکامل یافته نیستند که تصویر سمت چپ، این خصوصیات را واضح‌تر نمایش می‌دهد. با حداکثر کردن میزان افزودنی در نمونه C_{238/300} مطابق شکل ۱.د مورفولوژی طبقاتی نیکل با تکامل کافی و انبوه بیشتری از زائده‌های تیز و کشیده مخروطی شکل، قابل مشاهده است. تاثیر افزودنی بر ایجاد ساختار متخلخل در بزرگنمایی بیشتر واضح است. در مورد مکانیزم عملکرد افزودنی‌های پایه نیکل، اگر چه با اطمینان، مکانیزم قطعی در تحقیقات گزارش نشده است اما، مهم‌ترین نظریه بر اساس کنترل سینتیک جذب/ واجذب افزودنی در وجوه مختلف بلوری فلز در حال

کمک گرفته شد [۳۱-۳۴]. بررسی مورفولوژی‌های حاصل، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی انجام شد. از دستگاه زبری سنج مدل SJ-210 برای تعیین عدد زبری پوشش‌ها استفاده شد. آزمون‌های الکتروشیمیایی در محیط قلیایی یک مولار هیدروکسید پتاسیم (1 M KOH) در حضور و عدم حضور اتانول رقیق نیم مولار (۰.۵ مولار) انجام شد. تمام منحنی‌های ولتاژمتری سیکلی با نرخ روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه گزارش شدند و پتانسیل‌ها بر اساس الکترواستاندارد کلرید جیوه اشباع (Ag/AgCl)، ثبت شدند. اثر تغییرات نرخ روبش و غلظت‌های مختلف اتانول بر رفتار الکتروکاتالستی پوشش بهینه شده، مطالعه شد. دوام و پایداری الکتروکاتالست نیکل توسط آزمون ولتاژمتری سیکلی و آزمون کروم‌آپرومتری بررسی شد.

جدول ۱. ترکیب الکترولیت رسوب دهی الکترونیکی

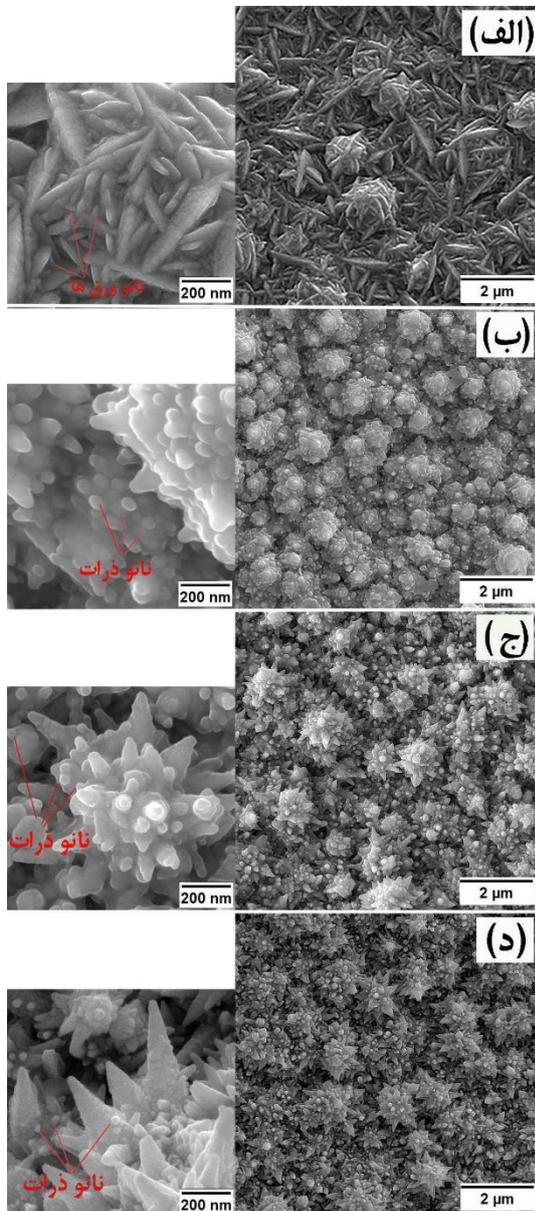
نمونه	کلرید نیکل ۶. آبه (گرم در لیتر)	اتیلن دی آمونیوم دی کلراید (گرم در لیتر)
C _{238/0}	۲۳۸	۰
C _{238/50}	۲۳۸	۵۰
C _{238/150}	۲۳۸	۱۵۰
C _{238/300}	۲۳۸	۳۰۰
C _{119/300}	۱۱۹	۳۰۰
C _{476/300}	۴۷۶	۳۰۰
C _{119/150}	۱۱۹	۱۵۰

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ریزساختاری

تغییرات مورفولوژی نمونه‌ها توسط تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۱ و شکل ۲ قابل توجه است. در شکل ۱ با ثابت ماندن غلظت یون نیکل، به تدریج میزان افزودنی افزایش می‌یابد. در شکل ۱.الف،

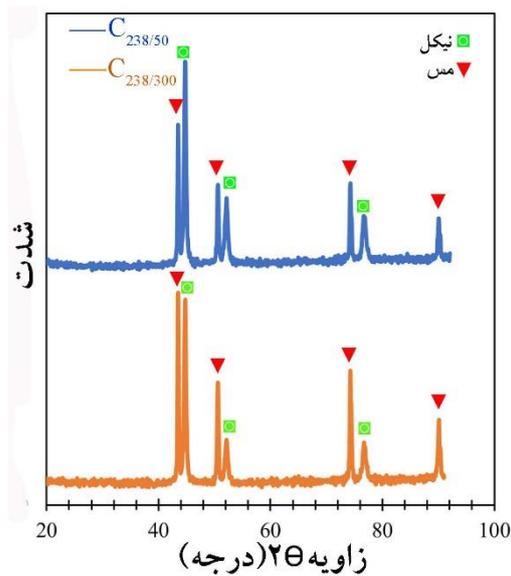
غلظت زیاد یون نیکل است. به عبارتی می‌بایست حد بهینه افزودنی، تناسب مشخصی با جمعیت یون‌های نیکل در حال رسوب داشته باشد.



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در بزرگنمایی کوچک و بزرگ نمونه الف. C_{238/0}، ب. C_{238/50}، ج. C_{238/150}

در نمونه C_{119/300} مطابق با شکل ۲، با نصف کردن غلظت یون‌های نیکل در حضور ۳۰۰ گرم افزودنی، ساختار حاصل، درجه خوبی از زبری نمایش می‌دهد اما تشکیل زائده‌های جانبی امکان‌پذیر نشده است که گویای

رسوب است [۳۵-۳۷]. سطوح بلوری با به انرژی پیوند زنی قوی‌تر با جذب سطحی قوی از افزودنی، با ممانعت از رسوب اتم‌های نیکل، از رشد عقب می‌مانند و سطوح با انرژی پیوندی زنی ضعیف‌تر، بلعکس، از جذب سطحی افزودنی ممانعت می‌کنند و سطح را برای رسوب اتم‌های نیکل آزاد می‌گذارند [۳۸،۳۶]. ترتیب، رشد جهت دار تشویق می‌شوند که نتیجه نهایی حاصل از رشد ترجیحی، به جا ماندن یک ساختار بسیار زبر و متخلخل است. از طرفی برای تکمیل شدن ساختار پله‌ای یا ماریپیچی اجزاء مخروطی شکل، اشاره به مکانیزم رشد بلور در حضور نابجایی پیچی ضروری است [۳۱،۳۲،۳۶،۳۹-۴۲]. در یک سطح صاف بلوری در حال رشد، از ناحیه نقص، نابجایی پیچی نشأت می‌گیرد که همزمان با ادامه رشد بلور، این نابجایی نیز شروع به رشد و گسترش می‌کند. در حین رشد، خط نابجایی پیچی با سطح بلور در حال رشد، تقاطع پیدا می‌کند و در محل برخورد، پله ایجاد می‌شود. با گسترش رشد بلور حاوی نابجایی پیچی، تشکیل پیوسته پله‌ها باعث زبر شدن سطح در حین رشد می‌شود. طبق نظریه رشد نشأت گرفته از نابجایی پیچی، رشد ماریپیچی بلور، در هر دو جهت افقی و عمودی اتفاق می‌افتد. اگرچه نقش دقیق عامل افزودنی در طی فرآیند رسوب دهی الکتریکی به طور کامل درک نشده است، اما این باور وجود مورد پذیرش قرار گرفته است که این عامل، رشد بلور را در جهت افقی محدود می‌کند در حالی که رشد عمودی را تسریع می‌کند [۳۳،۴۲،۴۳]. به عبارت دیگر، یکی از عملکردهای ممکن این است که به صورت سینتیکی، نرخ‌های رشد سطوح بلوری مختلف را از طریق فرآیندهای جذب/واجذب کنترل کند [۳۷-۳۵]. علاوه بر این، غلظت‌های بالاتر افزودنی، منجر به مخروط‌هایی با ابعاد بلندتر و نازک‌تر با زاویه نوک تیزتر می‌شود [۳۳،۴۲]. در ادامه در شکل ۲، الف، با دو برابر کردن غلظت یون نیکل در حضور حداکثر مقدار افزودنی در نمونه C_{476/300}، ساختار طبقاتی همچنان استوار است اما با فشردگی بیشتر از قبل و وجود زائده‌های ضخیم‌تر که نشان از عدم توانایی ۳۰۰ گرم افزودنی برای کنترل رشد جهت‌دار در

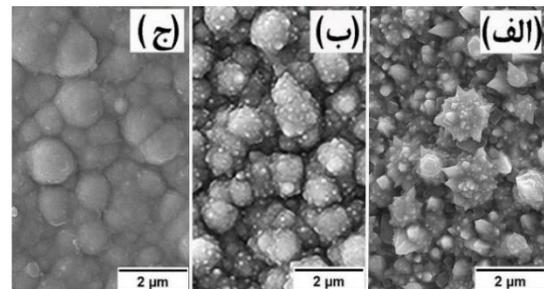


شکل ۳. آنالیز فازی پوشش‌های نیکل.

۳-۲- بررسی زبری سطح

شکل ۴، روند تغییرات پستی و بلندی‌های سطح را نمایش می‌دهد و عدد زبری متوسط (Ra)، مشخصه هر نمونه با واحد میکرومتر در شکل مشخص شده است. آشکار است که در نمونه‌های $C_{238/50}$ ، $C_{238/150}$ و $C_{238/300}$ با افزایش غلظت افزودنی، زبری متوسط سطح به ترتیب به مقادیر ۰/۲۳۳، ۰/۲۶۲ و ۰/۲۹۲ میکرومتر افزایش یافته است که مطابق با تغییرات تکامل مورفولوژی است. نمونه $C_{119/150}$ به عنوان یک مورفولوژی نسبتاً مسطح کمترین عدد زبری متوسط (۰/۱۴۴ میکرومتر) را داراست. واضح است که افزودنی با افزایش فاکتور شکل در ساختار مخروطی شکل، مورفولوژی را از حالت مسطح به زبر تغییر می‌دهد. البته تغییرات نسبی غلظت یون نیکل و افزودنی مطابق سایر تحقیقات، بر درجه زبری سطح مؤثر واقع شده است [۳۷]. افزایش عمق پستی و بلندی‌ها باعث افزایش سطح مؤثر فعال الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست‌ها می‌شود [۴].

این مطلب است که به منظور رسوب دهی ساختار طبقاتی تکامل یافته، باید نسبت غلظت نیکل به غلظت افزودنی یک حد بحرانی را دارا باشد [۳۲]. جمعیت کوچک یون‌های نیکل در نمونه ذکر شده، حین رسوب دهی با انبوهی از یون‌های افزودنی به طور سطحی پوشانده می‌شوند و امکان رشد رقابتی را تا حد زیادی از دست می‌دهند. در نمونه $C_{119/150}$ با رقیق کردن اجزاء تا حد نصف، مورفولوژی کاملاً صاف و تخت حاصل شده است. به عبارتی، تعداد یون‌های نیکل و افزودنی، آن قدر کم است که انتقال جرم آنها به سمت فصل مشترک محلول-زیرلایه به کندی اتفاق می‌افتد و این احتمال می‌رود که تعداد کافی از یون‌های نیکل و افزودنی به طور همزمان به سطح زیرلایه نرسند. بررسی تغییرات مورفولوژی گویای این مطلب است که کنترل غلظت اجزاء، مؤثر بر تشکیل مورفولوژی‌های خاص است [۳۷].



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه الف. $C_{476/300}$ ، ب. $C_{119/300}$ و ج. $C_{119/150}$.

۳-۱-۱- آنالیز XRD

آنالیز فازی XRD^۱ به طور انتخابی از دو نمونه پوشش مطابق شکل ۳ صرفاً به وجود فاز نیکل در پوشش و فاز مس در زیرلایه اشاره می‌کند.

^۱ X Ray Diffraction

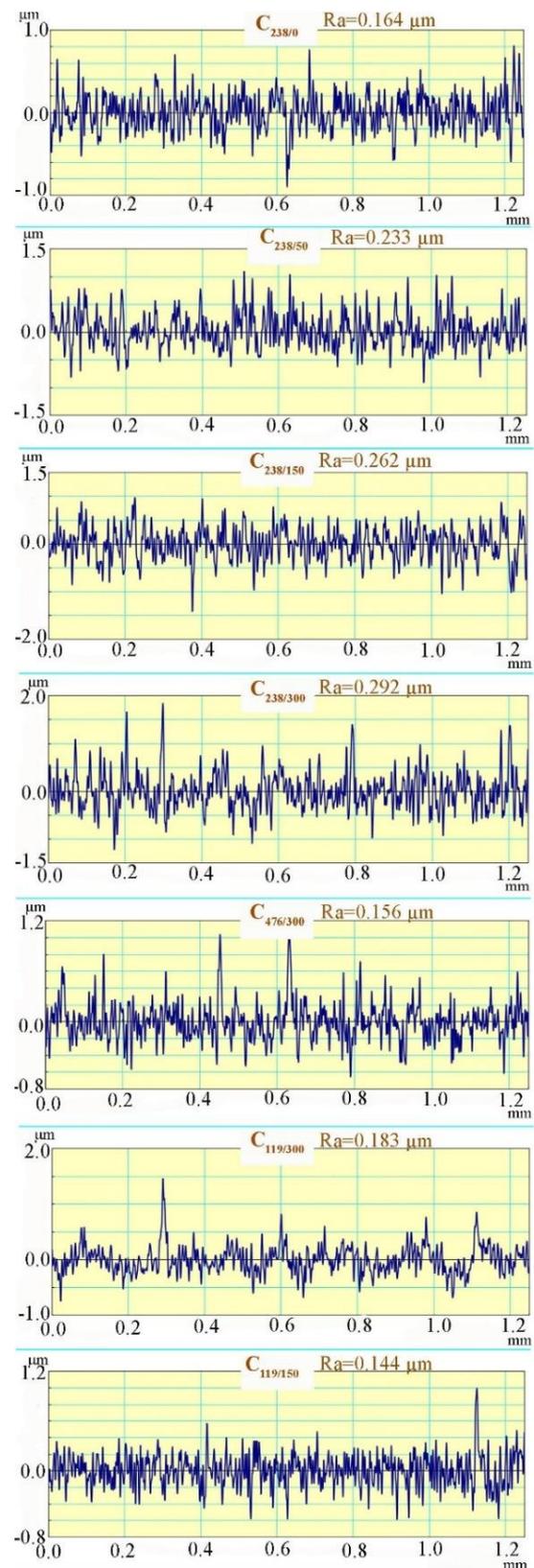
سایر کمیت‌های زبری تحت مقادیر R_z و RMS، به ترتیب، میزان حداکثر ارتفاع ناشی از بلندترین و عمیق‌ترین قله و دره و جذر میانگین مربعات ارتفاع قله‌ها و دره‌ها را با واحد میکرومتر نمایش می‌دهد. وجود اختلاف زیاد در ارتفاع/عمق پستی-بلندی‌ها و دهانه باریک بین آنها، ساختار را به ساختار متخلخل تبدیل می‌کند که بسیار با ارزش در کاربردهای الکتروکاتالیستی است [۴۴-۴۶]. اطلاعات مرتبط با پارامترهای زبری، در جدول ۲ گزارش شده است.

جدول ۲. کمیت‌های زبری (میکرومتر)

RMS	Rz	Ra	نمونه
۰,۱۷۱	۱,۷۰	۰,۱۶۴	C _{238/0}
۰,۲۴۸	۲,۰۵	۰,۲۳۳	C _{238/50}
۰,۲۷۴	۲,۲۳	۰,۲۶۲	C _{238/150}
۰,۳۱۱	۲,۵۸	۰,۲۹۲	C _{238/300}
۰,۱۹۶	۲,۳۰	۰,۱۸۳	C _{119/300}
۰,۱۶۸	۱,۶۲	۰,۱۵۶	C _{476/300}
۰,۱۵۱	۱,۶۰	۰,۱۴۴	C _{119/150}

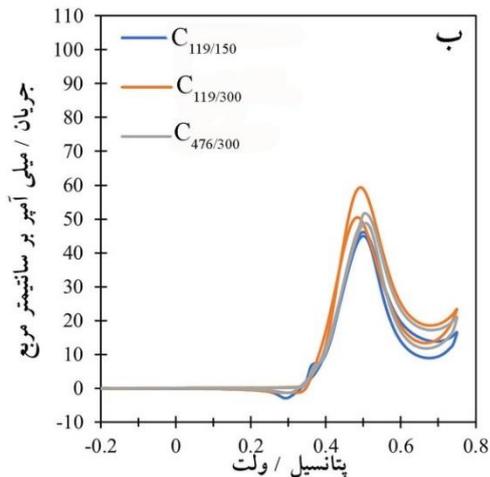
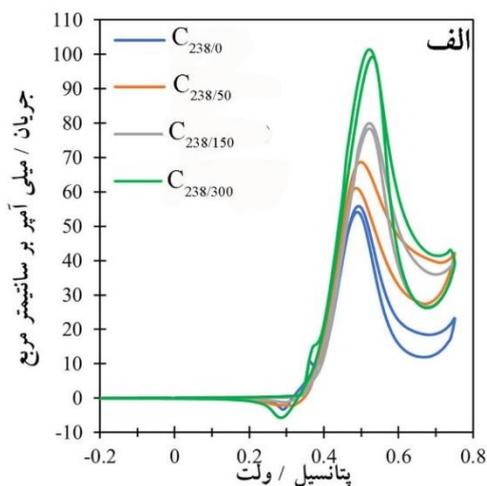
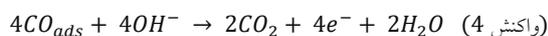
۳-۳- بررسی‌های الکتروشیمیایی

شکل ۵الف، رفتار الکتروشیمیایی چهار نمونه مشخص را توسط آزمون پتانسیل سیکی در محلول قلیایی هیدروکسید پتاسیم یک مولار در عدم حضور اتانول نشان می‌دهد. تشکیل جفت-پیک الکترواکسایش/الکتروکاهش نیکل در هر چهار نمونه واضح و آشکار است. با تمرکز بر ناحیه تشکیل پیک، داخل شکل ۵الف برای نمونه انتخابی C_{238/50}، یک پیک در مسیر رفت روبش پتانسیل، در پتانسیل ۰/۳۶ ولت دیده می‌شود که ناشی از الکترواکسایش Ni(OH)₂ به NiOOH است. در مسیر برگشت روبش پتانسیل، یک پیک احیایی در پتانسیل ۰/۲۹ ولت ظاهر شده است که مربوط به



شکل ۴. پروفیل زبری سطح پوشش‌های مختلف.

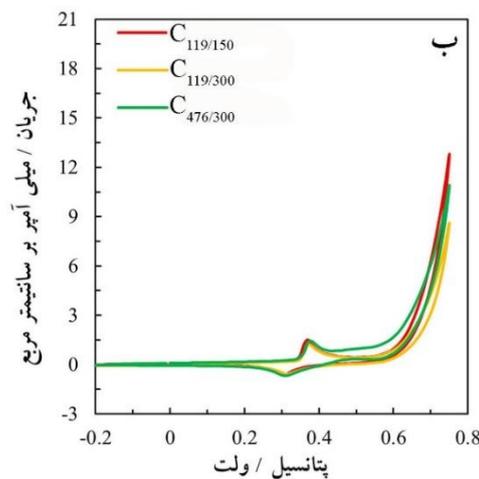
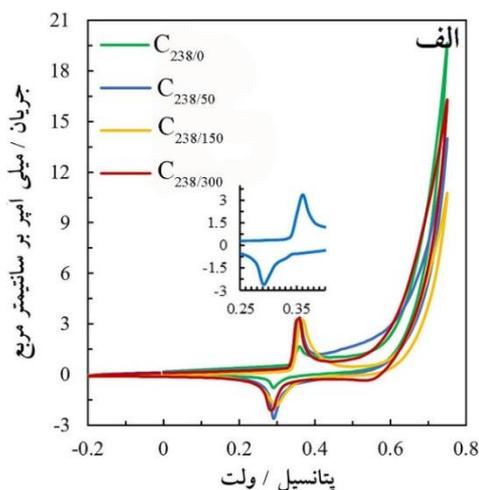
جدول ۳ گردآوری شده است. در مسیر برگشت رویش پتانسیل، در حوالی پتانسیل‌های ذکر شده (۰/۴۹-۰/۵۲ ولت) مجدداً یک پیک به نام پیک برگشت مشاهده می‌شود که ناشی از اکسایش مولکول‌های تازه جذب شده الکل یا اکسایش بیشتر محصولات یا واسطه‌هایی است که هنوز ظرفیت اکسیداسیون بیشتر را دارند که به ویژه به مونوکسیدکربن می‌توان اشاره کرد [۱]. مونوکسید کربن این فرصت را دارد که با اعمال پتانسیل بتواند مطابق واکنش ۴ با اکسیداسیون کامل تریه دی اکسید کربن (الکترواکسایش کامل اتانول)، بازده واکنش آن‌دی را بهبود دهد [۱۴].



شکل ۶. منحنی‌های ولتامتری سیکلی نمونه‌های مختلف

در محیط هیدروکسید پتاسیم و اتانول.

الکتروکاهش NiOOH به Ni(OH)₂ است. این رفتار، معرف تشکیل گونه‌های اکسی/هیدروکسید نیکل، مطابق پژوهش‌های موجود است [۴،۱۶،۱۸،۱۹]. شکل ۵ ب، رفتار سه نمونه مشخص دیگر را نمایش می‌دهد و وجود جفت-پیک ناشی از تغییر فاز نیکل مجدداً قابل تشخیص است.



شکل ۵. منحنی‌های ولتامتری سیکلی نمونه‌های مختلف

در هیدروکسید پتاسیم.

افزایش جریان صعودی از حوالی پتانسیل ۰/۶ ولت، در تمام نمونه‌ها مربوط به وقوع واکنش تکامل اکسیژن است [۱۸]. در ادامه در شکل ۶ الف و ب، با اضافه شدن متانول (۰/۵ مول در لیتر) در هر هفت نمونه، پیک مشخص و واضح در حوالی ۰/۴۹ تا ۰/۵۲ ولت مشاهده می‌شود که مرتبط با اکسایش اتانول است. مقادیر جریان پیک و پتانسیل آن در

در سطح الکتروکاتالیستی زبر به علت وجود تعداد زیادی گوشه و پله‌های نانو مقیاس، به علت ناقص بودن عدد همسایگی، تمایل پیوند زنی با مولکول‌های واکنشگر و حتی یونها افزایش می‌یابد [۴۷]. همچنین این روند بهبود سینتیکی، ناشی از افزایش نرخ نفوذ واکنشگرها در فصل مشترک سطح-الکترولیت و کوتاه کردن مسیره‌های انتقال بار الکتریکی و یونها است [۱۸،۲۴].

البته که وجود تعداد زیادی از نانو ذرات مخروطی شکل حاصل از رسوب دهی مرحله دوم، نقش مهمی در تقویت رفتار الکتروکاتالیستی پوشش C_{238/300} ایفا می‌کند. پله‌های نانو مقیاس موجود بر دیواره مخروطها ناشی از مکانیزم رشد بلور بر پایه نابجایی پیچی در نقش زبری‌های میکروسکوپی، به عنوان مکان‌های فعال الکتروکاتالیستی فعال در بهبود سینتیکی واکنش‌های الکتروشیمیایی، مؤثر هستند. همچنین نوک تیزی مخروطها و زبری سطح، مانع از تجمع و رشد بی‌رویه حباب‌های محصولات گازی شکل و مسدود شدن مکان‌های الکتروکاتالیستی توسط این حباب‌ها خواهد شد [۴۸]. در پیشرفت الکترواکسایش اتانول، به موازات احیاء NiOOH به Ni(OH)₂، مولکول‌های اتانول هم پیوسته روی سطح الکتروکاتالیستی به واسطه‌ها و یا محصولات نهایی نظیر استالدهید و استیک اسید تبدیل می‌شوند. (مطابق واکنش ۳) [۲۳]. علت افت جریان در پتانسیل‌های بعد از پیک الکترواکسایش اتانول در تمام نمونه‌ها (در شکل ۶) ناشی از تخلیه شدن فصل مشترک از مولکول‌های الکل و نفوذ آهسته آنها از اطراف به نزدیکی سطح است [۲۳].

در شکل ۷ الف، اثر افزایش پیوسته نرخ رویش پتانسیل بر رفتار الکتروکاتالیستی نمونه C_{238/300} (نمونه بهینه)، قابل مشاهده هست. با افزایش نرخ رویش پتانسیل، دانسیته جریان پیک الکترواکسایش اتانول نیز افزایش یافته است [۴۹] که علت سینتیکی این روند افزایشی، کاهش تدریجی ضخامت لایه نفوذی فصل مشترک است [۲۱]. این روند افزایش جریان در پیک زوج Ni(OH)₂ / NiOOH نیز مشاهده می‌شود. از طرفی وجود رابطه خطی دانسیته پیک

مطابق جدول ۳ حداکثر دانسیته جریان الکترواکسایش اتانول، ۱۰۱/۵ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع، متعلق به کاتالیست C_{238/300} است. نمونه‌های C_{238/150} و C_{238/50} نیز نسبت به نمونه بدون افزودنی، خروجی دانسیته جریان قابل توجهی نشان می‌دهد. ایجاد زبری زیاد در حضور افزودنی، با افزایش دادن سطح فعال الکتروکاتالیستی مطابق معادله رندلس-سوسیک (معادله ۱) در افزایش دانسیته جریان الکترواکسایش موفقیت آمیز عمل کرده است. در این معادله متغیرهای I_p , n , F , A , T , R , C , D و ν به ترتیب معرف دانسیته جریان پیک، تعداد الکترون‌های مبادله شده در واکنش، ثابت جهانی گازها، دما، مساحت الکتروود، غلظت گونه، ضریب نفوذ گونه در محلول، نرخ رویش پتانسیل هستند [۴].

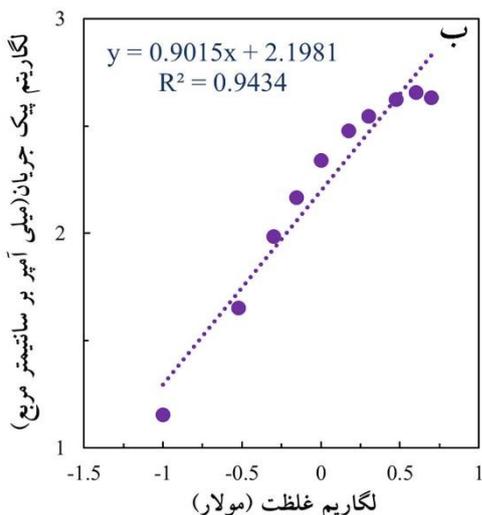
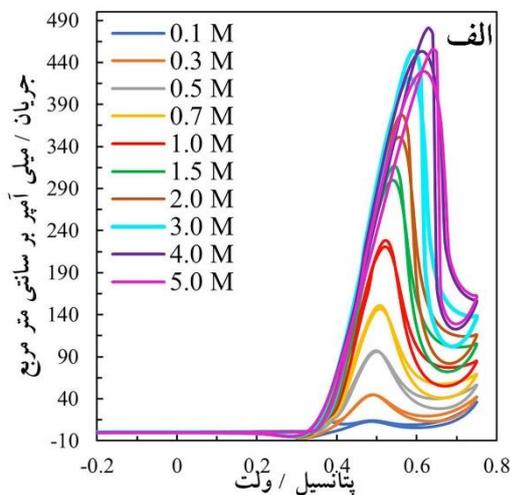
$$I_p = 0.4463 \left(\frac{n^3 F^3}{R T} \right)^{\frac{1}{2}} A \cdot C (D \cdot \nu)^{\frac{1}{2}} \quad (1) \text{ معادله}$$

مکانیزم مؤثر بر بهبود قابل توجه جریان خروجی در ساختارهای متخلخل زبر، علاوه بر افزایش سطح فعال الکتروکاتالیستی همچنین مرتبط با افزایش غلظت جذب سطحی مولکول‌های اتانول است [۲۹].

جدول ۳. دانسیته جریان پیک و پتانسیل پیک حاصل از منحنی‌های ولتامتری سیکی

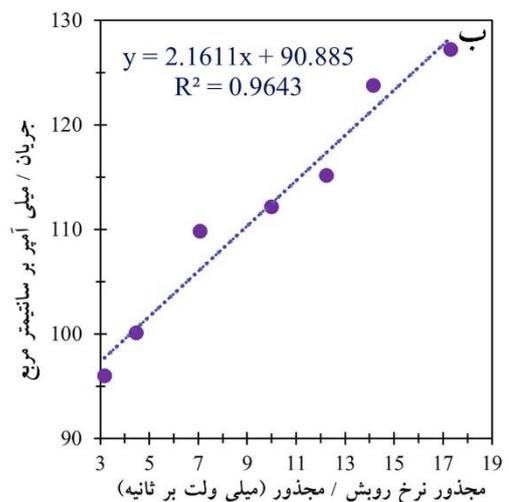
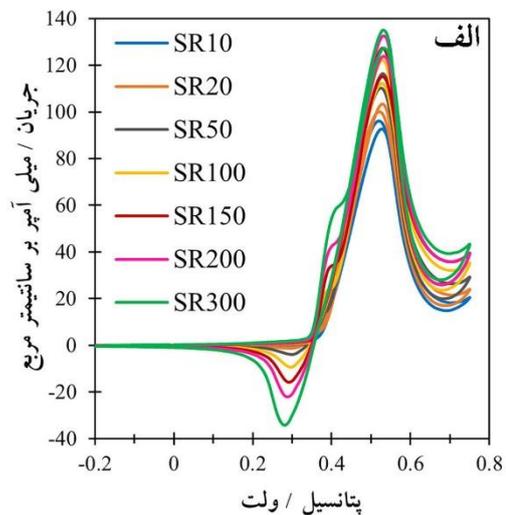
نمونه	پتانسیل پیک (ولت)	دانسیته جریان پیک (میلی آمپر بر متر مربع)
C _{238/0}	۰/۴۹	۵۵/۸
C _{238/50}	۰/۵۰	۶۸/۶
C _{238/150}	۰/۵۲	۷۹/۹
C _{238/300}	۰/۵۲	۱۰۱/۵
C _{119/300}	۰/۴۹	۵۹/۳
C _{119/150}	۰/۵۰	۴۶/۲
C _{476/300}	۰/۵۰	۵۱/۴

شدن مکان‌های سطحی الکتروکاتالیستی توسط تعداد زیادی از مولکول‌های اتانول است که جذب سطحی یون‌های OH⁻ که طبق واکنش ۱ ضروری است را مختل می‌کند [۵۱]. از طرفی مشاهده می‌شود که افزایش غلظت اتانول همراه با افزایش پتانسیل پیک است که بر اساس مرور برخی از منابع، این افزایش پتانسیل پیک ضروری است تا گونه‌های واسطه محکم چسبیده به سطح و یا حتی بقایای اکسید نشده روی سطح را جدا کند [۵۲،۳۰]. شکل ۸، رابطه خطی-لگاریتمی دانسیته جریان و غلظت را نمایش می‌دهد که شیب رابطه خطی، معادل مرتبه واکنش است [۴۹].



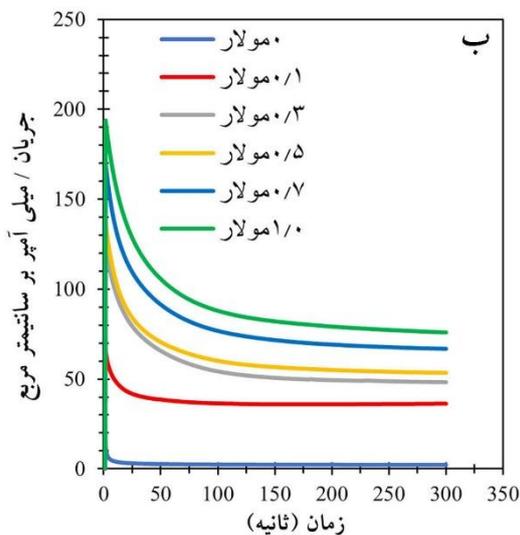
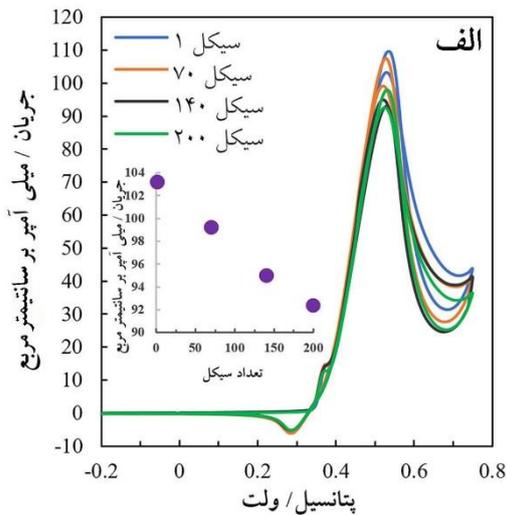
شکل ۸. الف. اثر غلظت اتانول در محیط هیدروکسید پتاسیم در نمونه C_{238/300}. ب. رابطه خطی-لگاریتمی جریان و غلظت اتانول.

جریان و مجذور نرخ رویش در شکل ۷، ب، گویای این مطلب است که فرایند الکترواکسایش اتانول در محیط قلیایی هیدروکسید پتاسیم، یک فرایند تحت کنترل نفوذ است [۵۰،۲۳،۲۱].



شکل ۷. الف، اثر افزایش نرخ رویش پتانسیل در محیط هیدروکسید پتاسیم و اتانول در نمونه C_{238/300}، رابطه خطی جریان و مجذور نرخ رویش.

با افزایش تدریجی غلظت اتانول از ۰/۱ مولار تا ۴ مولار در محیط یک مولار هیدروکسید پتاسیم مطابق شکل ۸، الف، پیک جریان رفتار افزایشی نشان می‌دهد که ظرفیت سطحی گسترده الکتروکاتالیست C_{238/300} را برای جذب و اکسایش غلظت زیاد الکل اثبات می‌کند. البته با افزایش غلظت اتانول به ۵ مولار، افت جریان مشاهده می‌شود که ناشی از مسدود



شکل ۹. رفتار نمونه C_{238/300} در محیط هیدروکسید پتاسیم و اتانول الف. سیکل زنی متوالی ب. کروئوآمپرومتری.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، ابتدا مورفولوژی‌های مختلف نیکل، طی دو مرحله رسوب دهی الکتریکی در حضور نسبت های غلظتی مختلف از یون نیکل و افزودنی، سنتز شد و سپس، رفتار الکتروکاتالیستی پوشش های حاصل در حضور اتانول رقیق در محیط قلیایی هیدروکسید پتاسیم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مهم شامل موارد زیر است:

- تغییرات غلظت یون نیکل و مقدار افزودنی، تغییرات قابل توجهی در مورفولوژی ایجاد کرد.

از ویژگی مهم دیگر الکتروکاتالیست علاوه بر خروجی جریان قابل توجه، دوام و پایداری فعالیت آن است. دو روش سیکل زنی پیوسته و کروئوآمپرومتری از آزمون های مطرح در این زمینه هستند. در شکل ۹. الف، رفتار سیکل زنی پیوسته الکتروکاتالیست C_{238/300} را طی سیکل های ۱، ۷۰، ۱۴۰ و ۲۰۰ را نمایش می دهد. با سیکل زنی، درصد افت دانسیته جریان پیک مطابق نمودار داخل شکل، تقریباً ۱۰ درصد است که پایداری قابل توجهی را اثبات می کند که علت این پایداری در نتیجه سطح گسترده و ساختار متخلخل الکتروکاتالیست است که تأثیر کمی از واسطه ها پذیرفته است [۲۱]. افت ناچیز جریان در حین سیکل زنی ناشی از مصرف شدن اتانول موجود است و حتی می تواند مختصر ناشی از مسدود شدن مکان های فعال سطح با محصولات واکنش باشد [۵۱،۳۰].

البته سیکل زنی مداوم باعث ضخیم شدن تدریجی پوسته NiOOH می شود که به علت ماهیت هدایت الکتریکی ضعیف آن، بر رسانایی الکتروکاتالیست اثر معکوس می گذارد [۴۹].

شکل ۹. ب، فعالیت الکتروکاتالیست C_{238/300} را با گذشت زمان تحت آزمون کروئوآمپرومتری در غلظت های مختلف اتانول در حضور یک مولار هیدروکسید پتاسیم نمایش می دهد. افت شدید و ناگهانی جریان در شروع، احتمالاً مرتبط با جذب سطحی واسطه ها روی سطح فعال الکتروکاتالیستی است و یا شارژ شدن لایه دوگانه است [۳۰،۲۳]. پس از گذشت ۳۰۰ ثانیه از کارایی الکتروکاتالیست، با افزایش غلظت اتانول از ۰/۱ مولار به تدریج به ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷ تا ۱ مولار، جریان پایدار به ترتیب به ۳۶، ۴۸، ۵۳، ۶۷ و ۷۶ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع می رسد.

[2] L. Yaqoob, T. Noor and N. Iqbal, A comprehensive and critical review of the recent progress in electrocatalysts for the ethanol oxidation reaction, *RSC Adv*, 11 (2021), 16768–16804.

[3] P.E. Sharel, D. Liu, R.A. Lazenby, J. Sloan, M. Vidotti, R. Patrick Unwin, and J.V. Macpherson, Electrodeposition of Nickel Hydroxide Nanoparticles on Carbon Nanotube Electrodes: Correlation of Particle Crystallography with Electrocatalytic Properties, *Physical Chemistry C*, 120 (2016), 16059–16068.

[4] N. Boostani a, Sh. Vardak, R. Amini, Z. Mohammadifard, Optimization of Ni-Co-metallic-glass powder (Ni60Cr10Ta10P16B4) (MGP) nanocomposite coatings for direct methanol fuel cell (DMFC) applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 48 (2023), 10002-10015.

[5] S.S. Siwal, S. Thakur, Q.B. Zhang, V.K. Thakur, Electrocatalysts for electrooxidation of direct alcohol fuel cell: chemistry and applications, *Materials Today Chemistry* 14 (2019) 100182.

[6] Z. Zhang, Y. Dong, C. Carlos, and X. Wang, Surface Ligand Modification on Ultrathin Ni(OH)₂ Nanosheets Enabling Enhanced Alkaline Ethanol Oxidation Kinetics, *ACS Nano*, 17 (2023), 17180–17189.

[7] S.R. Lays, G.M. Iasmim, T.M. Cristiano, E.L-S Franz, I.B.E Katlin, R.S-B Giancarlo, Effect of temperature on the ethanol electrooxidation at Pt Nirich@Ptrich Ni/ C catalyst in acidic and alkaline media, *Electroanalytical Chemistry*, 857 (2020), 113754.

[8] M. Yaldagard, M. Shahbaz, H.W. Kim, and S.S Kim, Ethanol Electro-Oxidation on Catalysts with S-ZrO₂-Decorated Graphene as Support in Fuel Cell Applications, *Nanomaterials*, 12.19 (2022), 3327.

[9] M.A.F. Akhairia, S.K.Kamarudin, Erosion-corrosion behavior of highly (DEFC): An

- در عدم حضور افزودنی، مورفولوژی شامل فلیک‌های عمود بر سطح با ساختار فشرده بود که با افزایش تدریجی افزودنی، ریزساختار طبقاتی متخلخل میکرو-نانو مقیاس به تکامل رسید.

- مورفولوژی‌های متفاوت با ایجاد زبری متفاوت باعث تاثیر بر رفتار الکتروکاتالیستی در حضور متانول شد.

- حداکثر عدد زبری سطح معادل ۰/۲۹۲ میکرومتر متعلق به نسبت غلظتی نیکل به افزودنی ۲۳۸/۳۰۰ بر حسب گرم بود که البته بیشترین فعالیت الکتروکاتالیستی را با دانسیته جریان ۱۰۱/۵ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع به خود اختصاص داد.

- مورفولوژی نسبتاً صاف نیکل در حضور نسبت غلظتی نیکل به افزودنی ۱۱۹/۱۵۰ بر حسب گرم، حاصل شد که با عدد زبری ۰/۱۴۴ کمترین خروجی دانسیته جریان به میزان ۴۶/۲ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع به آن تعلق گرفت.

- الکتروکاتالیست بهینه (نسبت غلظتی ۲۳۸/۳۰۰ بر حسب گرم) قابلیت بالایی در اکسایش اتانول تا غلظت ۴ مولار نشان داد.

- سیکل زنی پیوسته الکتروکاتالیست بهینه به مدت ۲۰۰ سیکل، با افت ۱۰٪ در دانسیته جریان، پایداری قابل توجهی از خود نشان داد.

- ارزیابی پایداری فعالیت الکتروکاتالیست بهینه با آزمون کروئوآمپرومتری به مدت ۳۰۰ ثانیه، نتیجه قابل توجه نشان داد.

- الکتروکاتالیست بهینه تولید شده به روش آسان و ارزان، پتانسیل کافی برای کاربرد در صنعت پیل سوختی را خواهد داشت.

مراجع

[1] S. Kumari, Sunaina, S. Devi, M. Jha, Excellent ethanol oxidation and oxygen evolution reaction from ultrafine nickel hydroxide nanorods stabilized at room temperature, *Materials Science and Engineering B* 306 (2024), 117445.

Obtained by Molten Salts Deposition/Dissolution of Al-Ni Alloys, *International Journal of Molecular Sciences*, 24 (2023), 3836.

[19] A.F.B. Barbosa, V.L. Oliveira, J. van Drunen and G. Tremiliosi-Filho, Ethanol electro-oxidation reaction using a polycrystalline nickel electrode in alkaline media: Temperature influence and reaction mechanism, *Electroanalytical Chemistry*, 746 (2015), 31–38.

[20] F. Muencha, M. Oezaslanb, M. Rauber, S. Kaserera and Anne Fuchsa, Electroless synthesis of nanostructured nickel and nickeleboron tubes and their performance as unsupported ethanol electrooxidation catalysts, *Power Sources*, 222 (2013) 243-252.

[21] X. Guoa, T. Liangd, D. Zhangb, M. Zhanga, Y. Lina and Ch Lai, Facile fabrication of 3D porous nickel networks for electro-oxidation of methanol and ethanol in alkaline medium, *Materials Chemistry and Physics*, 221(2019), 390-396.

[22] A. Cuña, C. Reyes Plascencia, E. L. da Silva, J. Marcuzzo, S. Khan, N. Tancredi, M. R. Baldan, C. de Fraga Malfatti, Electrochemical and spectroelectrochemical analyses of hydrothermal carbon supported nickel electrocatalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline medium, *Applied Catalysis B: Environmental*, 202 (2017) 95-103.

[23] Z. Miao, C. Xu, J. Zhan and Z. Xu, Morphology-control and template-free fabrication of bimetallic Cu–Ni alloy rods for ethanol electro-oxidation in alkaline media, *Journal of Alloys and Compounds*, 855 (2021) 157438.

[24] C. Tang, J. Huang, Y. Liu, X. He, G Chen, and Zh He, Ethanol Electrooxidation on an Island-Like Nanoporous Gold/Palladium Electrocatlyst in Alkaline Media: Electrocatalytic Properties and an In Situ Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Study, *Inorganic Chemistry*, 61 (2022) 19388-19398.

overview, *International journal of hydrogen energy* 41(2016) 4214-4228.

[10] Y. Zheng, X. Wan, Xi Cheng, K Cheng, Zh.Dai and Zh. Liu, *Advanced Catalytic Materials for Ethanol Oxidation in Direct Ethanol Fuel Cells*, *Catalysts*, 10 (2020), 166.

[11] L. An, T.S. Zhao, R. Chen, Q.X. Wu, A novel direct ethanol fuel cell with high power density, *Power Sources*, 196 (2011), 6219–6222.

[12] X. Tan, Sh. Chenb, D. Yanc, R. Dua, Q. Zhonga, L. Liaod, Zhenchen. Tanga and F. Zeng, Recent advances in Ni-based catalysts for the electrochemical oxidation of ethanol, *Energy Chemistry*, 98(2024), 588-614.

[13] Y. Seok Kim, J. Wook Lee, B. Kim, J. Wook Bae, and Ch.H. Chung, Carbon-Neutralized Direct Methanol Fuel Cell Using Bifunctional (Methanol Oxidation/CO₂ Reduction) Electrodes, *International Journal of Energy Research*, 1 (2023) 9277179.

[14] J. Bai, D. Liu, J. Yang, and Y. Chen, A Minireview on Nanocatalysts for Electrocatalytic Oxidation of Ethanol, *ChemSusChem*, 12.10 (2019) 2117-2132.

[15] F. Lyu, M. Cao, A. Mahsud and Q. Zhang, Interfacial Engineering of Noble Metals for Electrocatalytic Methanol and Ethanol Oxidation, *Materials Chemistry A*, 31 (2020)15445-15457.

[16] A.N. Vyas, G.D. Saratale, Sh.D. Sartale, Recent developments in nickel-based electrocatalysts for ethanol electrooxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45.10 (2020), 5928-5947.

[17] A.B. Soliman, H.S. Abdel-Samad, S.S. Abdel Rehim, M.A. Ahmed, H.H. Hassan, High performance nano-Ni/Graphite electrode for electro-oxidation in direct alkaline ethanol fuel cells, *Power Sources*, 325 (2016), 653-663.

[18] D. Kutyla, K. Nakajima, M. Fukumoto, K. Kolczyk-Siedlecka, M. Wojnicki, Electrocatalytic Performance of Ethanol Oxidation on Ni and Ni/Pd Surface-Decorated Porous Structures

- electrodeposition using $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as capping reagent, Applied Effect of ammonium chloride on microstructure Surface Science, 369 (2019), 163–169.
- [34] Gh. Barati Darband, M. Aliofkhazraei, S. Hyun, and S. Shanmugam, Pulse Electrodeposition of a Superhydrophilic and Binder-Free Ni–Fe–P Nanostructure as Highly Active and Durable Electrocatalyst for Both Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions, ACS Applied Materials & Interfaces, 12.48 (2020), 53719-53730.
- [35] P. Salehikahrizangi, K. Raeissi, F. Karimzadeh, L. Calabrese, E. Proverbio, highly hydrophobic Ni-W electrodeposited film with hierarchical structure, Surface and Coatings Technology, 344 (2018) 626-635.
- [36] X.R. Ni, Y.T. Zhang, Ch. Wang, Y. Hong, Yuan-Ming Chen, Yuan-Zhang Su, Wei He, Mechanism and Application of Nickel Nano-Cone by Electrodeposition on a Flexible Substrate, Electrochemistry, 28 (2022), 11-29.
- [37] P. Salehikahrizangi, K. Raeissi, F. Karimzadeh, L. Calabrese, S. Patane, E. Proverbio, Erosion-corrosion behavior of highly hydrophobic hierarchical Nickel coatings, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 558 (2018), 446-454.
- [38] M. Dong, P. Chen, T. Hang, M. Li, Nanotwinned copper micro-cone array fabricated by pulse electrodeposition for low-temperature bonding, Materials Letters, 290 (2021).
- [39] N. Wang, T. Hang, D. Chu, M. Li, Three-Dimensional Hierarchical Nanostructured Cu/Ni–Co Coating Electrode for Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Media, Nano-Micro Lett, 7(2015), 347–352.
- [40] R. Zou, Y. Zhou, J. Wang, Y. Li, L. Gu, Y. Wang, Electrochemical approach towards the controllable synthesis of nickel nanocones based on the screw dislocation, Applied Nanoscience, 10(2020), 1625-1638.
- [25] Ch. Xu, Y. Hu, J Rong, S.P. Jiang, Y. Liu, Ni hollow spheres as catalysts for methanol and ethanol electrooxidation, Electrochemistry Communications, 9 (2007), 2009–2012.
- [26] A. Hatamie, E. Rezvani, A.S Rasouli, A. Simchi, Electrocatalytic Oxidation of Ethanol on Flexible Three-dimensional Interconnected Nickel/Gold Composite Foams in Alkaline Media, Electroanalysis, 31(2019), 504–511.
- [27] P. Sharma, Radhakrishnan, S.; Khil, M.-S.; Kim, H.-Y.; Kim, B.-S. Simple room temperature synthesis of porous nickel phosphate foams for electrocatalytic ethanol oxidation. J. Electroanal. Chem. 2018, 808, 236–244.
- [28] Ch. Li, K. Wang, D. Xie, A review of approaches for the design of high-performance electrocatalysts for ethanol electrooxidation, Surfaces and Interfaces, 28 (2022), 101594.
- [29] Q. Hua, N.M. Alghoraibi, X. Chen, and A.A. Gewirth, Enhanced Methanol Oxidation Using Polymer-Incorporated Rough Pt Electrodes, ACS Catalysis, 13 (2023), 10683–10693.
- [30] A. El Attar, L. Oularbi, S. Chemchoub, and M. El Rhazi, Preparation and characterization of copper oxide particles/polypyrrole ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{PPy}$) via electrochemical method: Application in direct ethanol fuel cell, Journal of Hydrogen Energy, 45.15 (2020) 8887-8898.
- [31] Hashemzadeh M, Raeissi K, Ashrafizadeh F, Khorsand S, Effect of ammonium chloride on microstructure, super-hydrophobicity and corrosion resistance of nickel coatings, Surface and Coatings Technology, 283 (2015), 318–328.
- [32] R. Zou, S. Xiang, J. Wang, Y. Li, L. Gu and Y. Wang, Dialectical Observation of Controllable Electrodeposited Ni Nanocones: The Unification of Local Disorder and Overall Order, Nanoscale Research Letters, 15 (2020), 91.
- [33] Leea J.M, Jung K.K, Leeb S.H, Ko J.S, One-step fabrication of nickel nanocones by

- [49] M.A. Abdel Rahim, R.M. Abdel Hameed, and M.W. Khalil, Nickel as a catalyst for the electro-oxidation of methanol in alkaline medium, *Journal of power sources*, 134.2 (2004) 160-169.
- [50] R. Jamil, M. Sohail, N Baig, M.S. Ansari and R. Ahmed, Synthesis of Hollow Pt-Ni Nanoboxes for Highly Efficient Methanol Oxidation, *Scientific reports*, 9.1 (2019) 15273.
- [51] F. Wu, Zh. Zhang, F. Zhang, D. Duan, Y. Li, G. Wei, Sh. Liu, Q. Yuan, E. Wang, X. Hao, New Insights into the Electrocatalytic Mechanism of Methanol Oxidation on Amorphous Ni-B-Co Nanoparticles in Alkaline Media, *Catalysts*, 9.9 (2019) 749.
- [52] S. Chemchoub, A. El Attar, L. Oularbi, S.A. Younssi, F. Bentiss, Ch. Jama and M. El Rhazi, Electrosynthesis of eco-friendly electrocatalyst based nickel-copper bimetallic nanoparticles supported on poly-phenylenediamine with highest current density and early ethanol oxidation onset potential, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(92) 39081-39096.
- [41] T. Hang, H. Ling, A. Hu, M. Li, Growth Mechanism and Field Emission Properties of Nickel Nanocone Arrays Fabricated by One-Step Electrodeposition, *Electrochemical Society*, 157 (2010), 624-627.
- [42] Gh. Barati Darband, M. Aliofkhazraei, A. Dolati b, A. Sabour Rouhaghdam, Electrocrystallization of Ni nanocones from chloride-based bath using crystal modifier by electrochemical methods, *Alloys and Compounds*,
- [43] K. Skibinska, M. Huang, G. Mutschke, K. Eckert, G. Włoch, M. Wojnicki, P. Zabinski, On the electrodeposition of conically nanostructured Nickel layers assisted by a capping agent, *Electroanalytical Chemistry*, 904(2022).
- [44] Y. Dessie, S. Tadesse, R. Eswaramoorthy, Surface Roughness and Electrochemical Performance Properties of Biosynthesized α -MnO₂/NiO-Based Polyaniline Ternary Composites as Efficient Catalysts in Microbial Fuel Cells, *Nanomaterial*, 2021 (2021).
- [45] J. Zhang, Zh. Kuang, H Li, Sh. Li, F. X. Xia, Electrode surface roughness greatly enhances the sensitivity of electrochemical non-enzymatic glucose sensors. *Electroanalytical Chemistry*, 919 (2022).
- [46] A. Johnson, Electrochemical Surface Area (ECSA) Evaluation in Electrocatalysis: Principles, Measurement Techniques, and Future Perspectives, *Engineering in Industrial Research*, 6 (2025), 212-222.
- [47] K. Jiang, Y. Huang, G. Zeng, F.M. Toma, W.A. Goddard, A.T. Bell, Effects of Surface Roughness on the Electrochemical Reduction of CO₂ over Cu, *ACS Energy Letters*, 5 (2020), 1206–1214.
- [48] Gh. Barati Darband, M. Aliofkhazraei, A. Sabour Rouhaghdam, M.A. Kiani, Three-dimensional Ni-Co alloy hierarchical nanostructure as efficient non-noble-metal electrocatalyst for hydrogen evolution reaction, *Applied Surface Science*, 465 (2019), 846-862.