



Electrochemical Fundamentals of Polymer Fuel Cells and Factors Affecting its Performance

M. Yaldagard*

Assistant Professor of Chemical Engineering, Urmia University

Email: m.yaldagard@urmia.ac.ir

Abstract

The membrane electrode assembly (MEA) is a key unit of proton exchange membrane (PEM) fuel cells. The MEA materials, structures, components and fabrication technologies have strong effects on the corresponding fuel cell performance. In particular, the catalyst layers, where the electrochemical reactions take place, are the most important components. Over the past several decades, many efforts have been made to develop high performance PEM fuel cells. MEA performance with advanced catalyst layers has been significantly improved by employing different fabrication methods, changing the catalyst layer structures, and using different components. During PEM fuel cell performance optimization, how to evaluate catalyst layers and their corresponding MEAs becomes critical. The major purpose of such an evaluation is to understand the relationship between fuel cell performance and MEA component structures/compositions. Based on this understanding, catalyst layer/MEA optimization with respect to performance can be carried out in terms of materials used, component compositions, and fabrication parameters. Through optimizing the catalyst layers and MEAs, catalyst utilization can be improved, gas diffusion overpotential reduced, and membrane ohmic losses decreased, while water management inside the catalyst layers/MEAs can also be improved. Therefore, catalyst layer/MEA evaluation is a necessary step in fuel cell development. Accordingly, many electrochemical methods have been developed to evaluate the performance of the catalyst layer/MEA. In this review paper, the principles and methods of catalyst layer/MEA evaluation have been introduced, with some detailed analysis.

Received: 7 December 2021

Accepted: 18 March 2022

Page Number: 22-56

Keywords:

Electrochemical Evaluation
methods,
Catalyst layer,
Membrane Electrode
Assembly,
Polymer Fuel Cells

Please Cite this Article Using:

Yaldagard, M., "Electrochemical Fundamentals of Polymer Fuel Cells and Factors Affecting its Performance", Iranian Chemical Engineering Journal, Vol. 21, No. 125, pp. 22-56, In Persian, (2023).



اصول الکتروشیمی پیل سوختی پلیمری و عوامل مؤثر بر عملکرد آن

مریم یلداگرد*

استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه ارومیه

پیام نگار: m.yaldagard@urmia.ac.ir

چکیده

مجموعه الکتروکاتالیست (MEA) واحد کلیدی از سلول‌های سوختی غشای تبادل پروتون است. مواد، ساختارها، اجزا و فناوری‌های ساخت MEA تأثیرهایی قوی بر عملکرد پیل سوختی مربوطه دارند. به طور خاص، لایه‌های کاتالیست، جایی که واکنش‌های الکتروشیمیایی انجام می‌شود، مهم‌ترین اجزای MEA هستند. در چند دهه گذشته، برای توسعه پیل‌های سوختی پلیمری با کارایی بالا بسیار تلاش شده است. عمل کرد MEA با لایه‌های کاتالیست پیشرفته، به طور چشم‌گیری با استفاده از روش‌های گوناگون ساخت، تغییر ساختار لایه کاتالیست و استفاده از اجزای مختلف، بهبود یافته است. در طول بهینه‌سازی عمل کرد پیل سوختی پلیمری، نحوه ارزیابی لایه‌های کاتالیست و MEA مربوط به آن‌ها حیاتی می‌شود. هدف اصلی چنین ارزیابی‌ای، درک رابطه بین عمل کرد پیل سوختی و ساختارها/ترکیبات اجزای مجموعه الکتروکاتالیست است. بر اساس این درک، بهینه‌سازی لایه کاتالیست/MEA با توجه به عمل کرد می‌تواند از نظر مواد به کار رفته، ترکیبات اجزا و شاخص‌های ساخت انجام شود. با بهینه‌سازی لایه‌های کاتالیست و MEA، می‌توان استفاده از کاتالیست را بهبود بخشید؛ پتانسیل مازاد نفوذ گاز را کاهش داد و تلفات اهمی غشا را کم کرد، در حالی که مدیریت آب درون لایه‌های کاتالیست/MEA نیز می‌تواند بهبود یابد. بنابراین، ارزیابی لایه کاتالیست/MEA یک گام ضروری در توسعه پیل سوختی است. بر این اساس، بسیاری از روش‌های الکتروشیمیایی برای ارزیابی عملکرد لایه کاتالیست/MEA توسعه یافته‌اند. در این مقاله مروری، اصول و روش‌های ارزیابی لایه کاتالیست/MEA با جزئیات تحلیل‌ها معرفی شده‌اند.

کلیدواژه‌ها:

روش‌های ارزیابی الکتروشیمیایی،
لایه کاتالیست،
مجموعه الکتروکاتالیست،
پیل‌های سوختی پلیمری

* ارومیه، دانشگاه ارومیه، گروه مهندسی شیمی

استناد به مقاله:

یلداگرد، م.، "اصول الکتروشیمی پیل سوختی پلیمری و عوامل مؤثر بر عملکرد آن"، نشریه مهندسی شیمی ایران، سال بیست و یکم، شماره ۱۲۵، صص. ۵۶-۲۲، (۱۴۰۱).

۱. مقدمه

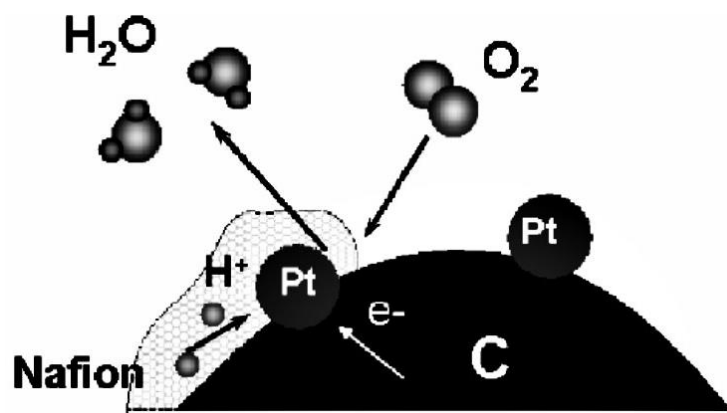
با توجه به رشد فناوری و صنعت در دهه‌های پیشین، کمبود سوخت‌های فسیلی و ضرورت رفع مشکلات زیست‌محیطی ناشی از مصرف آن‌ها، حرکت به سمت منابع انرژی‌های تجدیدپذیر و بدون تولید آلودگی نظیر باد، خورشید و انرژی‌های نوین مانند هیدروژن از جمله برنامه‌های کشورهای در حال توسعه است. پیل سوختی یکی از فناوری‌های نوین در تولید انرژی الکتریکی است که به آن منبع تولید انرژی پاک یا انرژی سبز نیز گفته می‌شود؛ زیرا این فناوری، نسبت به دیگر روش‌های تولید الکتریسیته عاری از خطر و آلودگی‌های زیست‌محیطی است، تنها محصولات جانبی آن آب و حرارت است. دانش و فناوری پیل سوختی به دلیل این‌که راه حلی مؤثر برای تبدیل مستقیم انرژی سوخت به توان الکتریکی است در دهه‌های اخیر، سیر تحول و پیشرفت چشم‌گیری داشته است. به نظر می‌رسد که پیل‌های سوختی به‌عنوان یکی از منابع جای‌گزین انرژی- که قادر به فراهم آوردن نیازهای آینده دنیا است- تلقی شوند. در بین انواع مختلف پیل‌های سوختی، پیل سوختی تعویض پرتونی دارای برتری‌هایی نظیر دمای عملیاتی پایین، عملیات مداوم در چگالی بالا، وزن کم، قیمت ارزان و حجم پایین، طول عمر بالای توده پیل سوختی، سرعت راه‌اندازی بالا و برای عملیات غیرمداوم مناسب است [۵-۱]. پیل سوختی غشای تعویض یونی یا همان پیل سوختی غشای پلیمری یکی از نامزدهای امیدوارکننده منبع توان برای رانش وسایل نقلیه با میزان صدور آلودگی در حد صفر، کاربردهای مسکونی، واحدهای نیروی پشتیبان در مواقع اضطراری، نیروی محرکه وسایل جابه‌جا کننده مواد و وسایل الکترونیکی کوچک است [۱]. پیل سوختی هیدروژنی که از هیدروژن و اکسیژن هوا به‌عنوان سوخت استفاده می‌کند قادر به تولید بازده توان الکتریکی در حدود ۵۰ تا ۶۰٪ است. مجموعه الکتروود- غشا، بخش کلیدی و هسته پیل‌های سوختی غشای پلیمری است. به‌طور کلی مجموعه الکتروود- غشا، متشکل از یک لایه نفوذ گازی آند، لایه کاتالیست آند، یک غشای یک لایه کاتالیست کاتد و یک لایه نفوذ گاز کاتد است [۱].

مواد مجموعه الکتروود- غشا، ساختارها، اجزا و شگردهای ساخت، اثرهای زیادی روی عملکرد پیل سوختی دارند. لایه کاتالیست، محلی که واکنش‌های الکتروشیمیایی روی می‌دهد، مهم‌ترین بخش

1. Membrane Electrode Assembly

پیل سوختی است. به‌طور نظری در یک لایه الکتروکاتالیست ایده‌آل همه سایت‌های ذرات کاتالیست در دسترس گازهای واکنش‌دهنده مثل اکسیژن و هیدروژن، الکترون و پروتون هستند. به این ترتیب توزیع هادی الکترون، هادی پروتون، محل‌های فعال کاتالیست و تخلخل برای مواد واکنش‌دهنده در لایه الکتروکاتالیست باید یک‌نواخت باشد. در چند دهه اخیر، برای توسعه پیل‌های سوختی پلیمری با عملکرد بالا بسیار تلاش شده است. عملکرد مجموعه الکتروود- غشا با لایه‌های کاتالیست پیشرفته با به‌کاربردن روش‌های ساخت مختلف، استفاده از مواد تشکیل‌دهنده مختلف و تغییر ساختار لایه کاتالیست به‌طور معناداری بهبود یافته است؛ با آن‌که پیشرفت عظیمی در چندین دهه اخیر در تحقیق و توسعه پیل‌های سوختی حاصل شده؛ اما چالش‌های اصلی مثل بهای بالا و پایداری پایین که هنوز بدون حل مانده‌اند، تجاری‌شدن پیل‌های سوختی را به تعویق می‌اندازند.

بازده پیل سوختی پلیمری، با واکنش کند احیای اکسیژن در کاتد محدود می‌شود. این واکنش یک گلوگاه در دمای ۳۰ تا ۸۰ درجه سلسیوس است که عموماً برای پیل‌های سوختی غشاپلیمری استفاده می‌شود و از این رو انتخاب مواد کاتالیست مورد استفاده در ساخت پیل را محدود می‌کند. سبک فعلی برای واکنش کاهش اکسیژن الکتروودها در پیل‌های سوختی پلیمری بر اساس پلاتین ننگه داشته‌شده با کربن مخلوط با نغیون است. رابطه بین ساختار الکتروود و خواص انتقال جرم در الکتروودها هنوز زمینه تحقیق‌های وسیع است و شکاف زیادی برای فهم دانش و نبود توافق‌ها بر سازوکارهای ارائه‌شده وجود دارد. کاهش اکسیژن در کاتد نیاز به انتقال هر دوی الکترون و پروتون دارد. انتقال الکترون‌ها در مجموعه الکتروود و غشا به‌وسیله مواد نگه‌دارنده کربن- در حالی که پروتون‌ها برای محل‌های فعال پلاتین به‌وسیله یونومر منتقل می‌شوند- انجام می‌شود. اکسیژن برای رسیدن به پلاتین باید به‌درون شبکه متخلخل نفوذ کند. باور بر این است که یک مسیر واکنش پیچیده- تنها در مکانی که پلاتین بر روی کربن است و به‌وسیله یونومر متصل به الکتروولیت و خلل و فرج‌های سوپسترا برای نفوذ گاز تماس پیدا می‌کند- اتفاق می‌افتد. این نواحی به دلیل نیازمندی به دارا بودن اتصال گاز، مایع و جامد، به مرزهای فاز سه‌گانه مشهور است (شکل (۱)).



شکل ۱. دیاگرام طرحواره‌ای مرزهای واکنش سه‌فازی [۱].

Figure 1. Schematic diagram of triple-phase reaction boundaries [1].

را تشکیل می‌دهد و جریان الکتریکی عبوری از این مدار باعث بعضی از واکنش‌ها در الکتروود کاتر می‌شود. به‌منظور کمینه‌کردن اثر مقاومت محلول (یا الکتروولیت) بر روی پتانسیل الکتروود کاری، الکتروود مرجع اغلب برای تشکیل یک مدار دیگر با الکتروود کاری استفاده می‌شود. به‌طور ایده‌آل این الکتروود غیرقابل پلاریزاسیون و قادر به نگهداری پتانسیل پایدار است [۵-۱].

در برخی از ابزارهای تولید توان مشخص است که چه صورتی از توان، به توان الکتریکی تبدیل می‌شود؛ اما در پیل‌های سوختی چنین ملاحظاتی از توان ساده نیست. چون میزان توان شیمیایی گازهای واکنش‌دهنده ورودی و بخارهای تولیدشده خروجی معلوم نیست، عباراتی از قبیل آنتالپی، انرژی آزاد گیبس و ارزش حرارتی برای آن‌ها استفاده می‌شود [۳]. یک پیل سوختی یک تبدیل‌کننده انرژی است و انرژی شیمیایی سوخت، هیدروژن را مستقیماً به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند؛ بنابراین باید از قوانین ترمودینامیک پیروی کند. در این مقاله مروری در ابتدا به بررسی ترمودینامیک حاکم بر پیل‌های سوختی پرداخته شده است، سپس تأثیر شاخص‌هایی نظیر دما و نوع گازهای واکنش‌دهنده بر عملکرد استک پیل سوختی بررسی و پس از آن به‌منظور شناخت کامل از پیل سوختی با غشای پلیمری جزئیات بیشتری از جمله اجزای اصلی، عوامل مؤثر بر راندمان پیل سوختی پلیمری و همچنین روش‌های ارزیابی الکتروشیمیایی الکتروود/لایه کاتالیست نظیر شگرد ولتاژتری سیکی، الکتروود دیسک چرخان، اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی و غیره ارائه شده است.

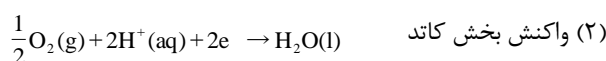
الکتروکاتالیست‌ها برای کاربرد در پیل‌های سوختی دما پایین نوع خاصی از کاتالیست‌های هتروژن هستند. تفاوت خیلی مهم بین الکتروکاتالیست و کاتالیست هتروژن نرمال این است که اولی باید هدایت خوبی داشته باشد، در حالی که معمولی‌ترین کاتالیست‌های هتروژن عایق هستند؛ بنابراین، بیشتر شگردهای مشخصه‌سازی برای الکتروکاتالیست‌ها مانند کاتالیزورهای ناهمگن معمولی است؛ اما به شگردهای خاصی نیز برای الکتروکاتالیست‌ها - به‌دلیل رسانایی آن‌ها - نیاز است [۱]. چون پیل سوختی وسیله‌ای الکتروشیمیایی است، تصور می‌شود که روش‌های الکتروشیمیایی نقش مهمی در تعیین و ارزیابی سل و اجزای آن نظیر الکتروود، غشا و کاتالیست داشته باشند. روش‌های تعیین الکتروشیمیایی خیلی معمول شامل گام پتانسیل^۱، جاروب پتانسیل^۲، سیکل پتانسیل^۳، الکتروود دیسک چرخان، الکتروود دیسک حلقه‌ای چرخان و اسپکتروسکوپی امپدانس است. بعضی از این شگردها هم‌چنین برای تعیین مشخصات پیل سوختی به کار می‌روند. معمولاً سه نوع سل در مطالعات پیل سوختی بررسی می‌شود: سل ۳ الکتروود معمولی، سل نیمه و سل منفرد. در این سل‌ها نمونه‌ای (برای مثال کاتالیست) که قرار است تعیین مشخصات شود، تشکیل الکتروود کاری می‌دهد و پتانسیل آن یا جریان عبوری آن کنترل و مانیتور می‌شود و فقط اتفاقی که برای الکتروود کاری می‌افتد، دارای اهمیت مطالعه است. الکتروود کاری و الکتروود دیگر که الکتروود کاتر نامیده می‌شود، مدار

1. Potential Step
2. Potential Sweep
3. potential Cycling

۲. الکتروشیمی و ترمودینامیک حاکم بر پیل‌های سوختی

در این بخش ابتدا قوانین ترمودینامیکی حاکم بر پیل‌های سوختی و روابط الکتروشیمیایی بررسی خواهد شد و روابط به‌دست‌آمده اطلاعاتی در رابطه با تأثیر شاخص‌هایی نظیر دما و فشار بر روی پتانسیل سل فراهم می‌کند.

واکنش‌های اصلی الکتروشیمیایی در پیل‌های سوختی که در طرفین الکترولیت انجام می‌شوند، عبارت‌اند از:



واکنش کلی در حقیقت همان معادله سوختن هیدروژن است که یک واکنش گرماده هست. در واقع می‌توان رابطه (۳) را به صورت زیر بیان کرد:



حرارت یا همان آنتالپی یک واکنش شیمیایی عبارت است از تفاوت آنتالپی محصولات تشکیل شده و واکنشگرها که برای معادله واکنش کلی (معادله (۳)) چنین است [۳]:

$$(۵) \Delta H = (h_f)_{\text{H}_2\text{O}} - (h_f)_{\text{H}_2} - \frac{1}{2}(h_f)_{\text{O}_2}$$

مقدار انرژی حرارتی به‌دست‌آمده از واکنش اخیر به‌عنوان مقدار توان ورودی به یک سلول سوختی محسوب می‌شود. در حالی که کلیه توان ورودی به یک سلول سوختی به توان الکتریکی تبدیل نمی‌شود؛ زیرا در واکنش شیمیایی به‌علت آنتروپی بخشی از انرژی

حرارتی هیدروژن قابل تبدیل شدن به کار مفید (جریان برق) نیست. آن بخش از آنتالپی واکنش یا ارزش حرارتی که در سلول سوختی به توان الکتریکی تبدیل می‌شود، متناسب با انرژی آزاد گیبس است که با معادله زیر بیان می‌شود:

$$(۶) \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

در حقیقت در این تبدیل‌های انرژی، مقداری افت به‌دلیل برگشت‌ناپذیری در طی فرایند تولید آنتروپی به وجود می‌آید. مشابه آنتالپی بر اساس تعریف آنتروپی واکنش (ΔS) برابر است با تفاوت بین آنتروپی محصولات و مواد واکنش‌دهنده:

$$(۷) \Delta S = (S_f)_{\text{H}_2\text{O}} - (S_f)_{\text{H}_2} - \frac{1}{2}(S_f)_{\text{O}_2}$$

اندازه آنتالپی (ΔH) و آنتروپی واکنش (ΔS) هر دو بر اساس معادلات زیر، وابسته به دما هستند:

$$(۸) h_T = h_{298} + \int_{298}^T C_p dT$$

$$(۹) S_T = S_{298} + \int_{298}^T C_p \frac{1}{T} dT$$

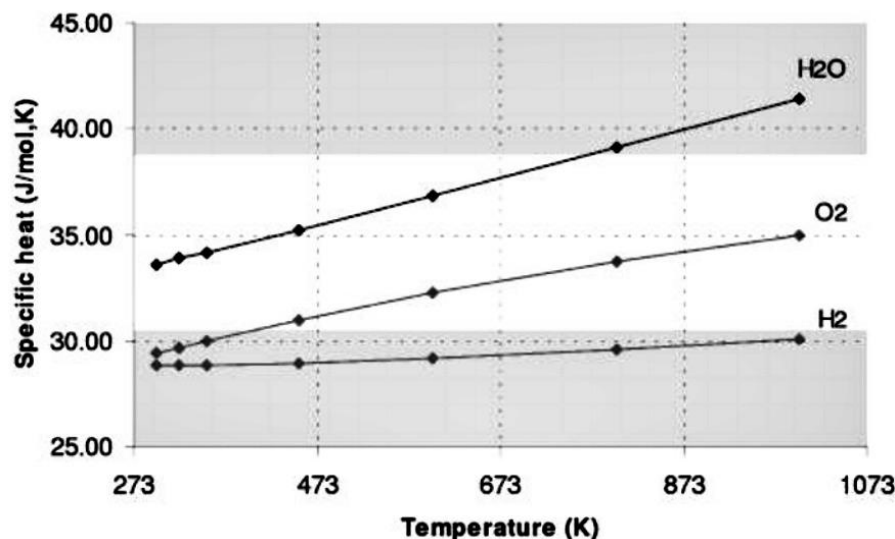
هم‌چنین بر اساس شکل (۲) گرمای مخصوص (C_p) گازها نیز وابسته به دما هستند که رابطه تجربی آن چنین است [۳]:

$$(۱۰) C_p = a + bT + cT^2$$

a ، b و c ضرایب تجربی است که طبق جدول (۱) برای گازهای مختلف مقادیر متفاوتی دارد. با جای‌گذاری معادله (۱۰) در معادلات (۸) و (۹) و انتگرال‌گیری از آن‌ها داریم:

$$(۱۱) \Delta H_T = \Delta H_{298/15} + \Delta a(T - 298/15) + \Delta b\left(\frac{(T - 298/15)^2}{2}\right) + \Delta c\left(\frac{(T - 298/15)^3}{3}\right)$$

$$(۱۲) \Delta S_T = \Delta S_{298/15} + \Delta a \ln\left(\frac{T}{298/15}\right) + \Delta b(T - 298/15) + \Delta c\left(\frac{(T - 298/15)^2}{2}\right)$$



شکل ۲. وابستگی گرمای مخصوص اکسیژن، هیدروژن و بخار آب به دما [۳].

Figure 2. Specific heat as a function of temperature for oxygen, hydrogen and water vapor [3].

جدول ۱. مقادیر ضرایب تجربی ظرفیت گرمایی، a,b,c برای هیدروژن، اکسیژن و بخار آب [۳].

Table 1. Cofifficnets for temperature dependancy of specific heat ,a,b,c for oxygen, hydrogen and water vapor [3].

	a (KJ/molK)	b (KJ/molK ²)	c(KJ/molK ³)
Hydrogen gas	28.91404	-0.00084	2.01×10 ⁻⁶
Oxygen gas	25.84512	0.012987	-3.9×10 ⁻⁶
Vapor H ₂ O	30.62644	0.009621	1.18×10 ⁻⁶

لذا مقادیر ΔH و ΔS را می توان در دماهای مختلف طبق روابط (۱۱) و (۱۲) حساب کرد و همچنین مقدار انرژی آزاد گیبس (ΔG) یا به عبارتی مقدار توان الکتریکی تحت شرایط دمایی متفاوت قابل محاسبه خواهد بود. جدول (۲) مقادیر حاصل شده ΔS ، ΔH و ΔG در شرایط دماهای مختلف را نشان می دهد [۳].

که در آن ΔC ، Δb و Δa تفاوت بین ضرایب c, b و a برای محصولات و واکنشگراست:

$$\Delta a = a_{H_2O} - a_{H_2} - \frac{1}{2} a_{O_2} \quad (13)$$

$$\Delta b = b_{H_2O} - b_{H_2} - \frac{1}{2} b_{O_2} \quad (14)$$

$$\Delta C = c_{H_2O} - c_{H_2} - \frac{1}{2} c_{O_2} \quad (15)$$

جدول ۲. تغییرات آنتالپی، انرژی آزاد گیبس و آنتروپی برای پیل سوختی هیدروژن/اکسیژن با دما [۳].

Table 2. Change of enthalpy, gibbs free energy and entropy of hydrogen/oxygen fuel cell reaction with temperature [3].

T (K)	ΔH (KJ/mol)	ΔG (KJ/mol)	ΔS (KJ/molK)
298.15	-286.02	-237.34	-0.16328
333.15	-284.85	-231.63	-0.15975
353.15	-284.18	-228.42	-0.15791
373.15	-283.52	-225.24	-0.1561

از طرفی همان طور که پیش تر گفته شد بیشینه مقدار انرژی الکتریکی تولید شده در یک پیل سوختی متناسب است با انرژی آزاد گیبس:

$$W_{el} = -\Delta G \quad (19)$$

بنابراین ولتاژ نظری یک پیل سوختی برابر است با:

$$E = \frac{-\Delta G}{nF} \quad (20)$$

همچنین با جای گذاری معادله (۶) در معادله (۲۰) داریم:

$$E = -\left(\frac{\Delta H}{nF} - \frac{T\Delta S}{nF}\right) \quad (21)$$

لذا با توجه به معادله (۲۱)، افزایش دمای سل باعث کاهش ولتاژ نظری سلول سوختی می شود. توجه به این نکته ضروری است که مقادیر ΔH و ΔS هر دو غیر مثبت اند و طبق روابط (۱۱) و (۱۲) هر دو به دما بستگی دارند؛ لذا هم در جدول (۲) و هم در معادله (۲۱) نشان داده شد که با افزایش دمای واکنش در پیل سوختی، ولتاژ تئوری سلول سوختی کاهش پیدا می کند؛ اما مشاهدات تجربی نشان می دهد که در عمل، افزایش دمای سلول سوختی سبب افزایش ولتاژ سل می شود؛ زیرا در دماهای بالا ولتاژها کمتر افت می کنند که مؤثرتر از افت ولتاژ نظری است.

همچنین طبق رابطه (۲۰) ولتاژ نظری سلول سوختی با غشای پلیمری در دمای ۲۵ درجه سلسیوس این گونه به دست می آید [۳]:

$$E = \frac{\Delta G}{nF} = \frac{237.34}{2 \times 96.485} = 1.23 \text{ Volt} \quad (22)$$

۲-۱ تأثیر شاخص فشار

کلیه معادلات ذکر شده در فشار یک بار تعریف شده اند و در این فشار معتبراند؛ ولی یک پیل سوختی می تواند در فشارهای مختلفی کار کند. برای یک فرایند ایزوترمیک و با استفاده از قوانین ترمودینامیک تغییرات در انرژی آزاد گیبس را می توان به صورت زیر نشان داد [۳]:

چنان که مشاهده می شود در دمای ۲۵ درجه سلسیوس از مقدار $237/34 \text{ kJ/mol}$ انرژی آزاد شده از واکنش فقط $237/34 \text{ kJ/mol}$ آن به توان الکتریکی، تبدیل و بقیه آن به صورت گرما تلف می شود. هم چنین همان طور که از جدول (۲) پیداست با افزایش دمای واکنش، مقدار انرژی آزاد گیبس (توان الکتریسیته تولید شده) و نیز پتانسیل تئوری پیل سوختی کاهش می یابد. این کاهش پتانسیل تئوری پیل سوختی با افزایش دمای کارکرد را می توان طبق روابط زیر بیان نمود:

در حالت عمومی کار الکتریکی با حاصل ضرب فلاکس الکتریکی و ولتاژ برابر است [۳]:

$$W_{el} = q.E \quad (16)$$

که در آن:

$$W_{el} = \text{کار الکتریکی (J.mol}^{-1}\text{)}$$

$$q = \text{فلاکس الکتریکی (Coulombs.mol}^{-1}\text{)}$$

$$E = \text{ولتاژ (Volt)}$$

فلاکس کلی که در واکنش یک پیل سوختی در طی مصرف یک مول H_2 منتقل می شود، برابر است با:

$$q = nN_{avg}q_{el} \quad (17)$$

که در آن:

$n =$ تعداد الکترون در یک مول از مولکول H_2 است که برابر است با: ۲

$N_{avg} =$ تعداد مولکول ها در یک مول (عدد آووگادرو) که برابر است

$$\text{با: } \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ molecules}}{\text{mol}}$$

$q_{el} =$ اندازه بار یک الکترون که برابر است با:

$$\frac{1.6 \times 10^{-19} \text{ coulombs}}{\text{electron}}$$

حاصل ضرب اندازه بار یک الکترون در عدد آووگادرو تحت عنوان عدد فارادی تعریف می شود که برابر است با:

$$F = 96/485 \text{ cohrombs/electron-mol}$$

لذا طبق معادله (۱۶) کار الکتریکی برابر است با:

$$W_{el} = n.F.E \quad (18)$$

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \left[\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}} \right] \quad (30)$$

با قراردادن معادله (۳۰) در معادله (۲۰) خواهیم داشت:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}} \right] \quad (31)$$

معادله اخیر برای واکنشگرها و محصولات به صورت گازی معتبر است و وقتی که آب به عنوان محصول در یک سلول سوختی تولید شود، $P_{H_2O} = 1$ است. لذا با توجه به معادله (۳۱) در فشارهای بالاتر ولتاژ سل نیز افزایش می‌یابد.

۲-۲ بازده تئوری پیل سوختی

می‌دانیم که در مورد یک سلول سوختی، انرژی خروجی مطلوب توان الکتریکی و انرژی ورودی همان آنتالپی واکنش (ارزش گرمایی هیدروژن) است. با فرض این که انرژی آزاد گیبس به طور کامل به انرژی الکتریکی تبدیل شود، بازده تئوری سلول سوختی در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و فشار یک اتمسفر چنین حساب می‌شود [۳].

$$\eta = \frac{-\Delta G}{-\Delta H} = \frac{-273.34}{-286.02} = 83\% \quad (32)$$

اگر ΔH و ΔG در معادله بالا را بر nF تقسیم کنیم، بازده پیل سوختی به صورت نسبت بین پتانسیل‌ها بیان می‌شود:

$$\eta = \frac{-\Delta G}{-\Delta H} = \frac{\frac{-\Delta G}{nF}}{\frac{-\Delta H}{nF}} = \frac{1.23}{1.48} = 0.83 \quad (33)$$

که در آن:

$$-\frac{\Delta G}{nF} = -1.23(V)$$

برابر است با پتانسیل تئوری پیل سوختی

$$-\frac{\Delta H}{nF} = -1.48(V)$$

برابر است با پتانسیل پیل سوختی بر اساس

ارزش حرارتی بالای هیدروژن

$$dG = V_m dP \quad (23)$$

$V_m =$ حجم مولی ($m^3 \cdot mol^{-1}$)

$p =$ فشار (pa)

برای یک گاز کامل:

$$PV_m = RT \quad (24)$$

بنابراین:

$$dG = RT \frac{dP}{P} \quad (25)$$

بعد از انتگرال گیری:

$$G = G_0 + RT L_n \left[\frac{P}{P_0} \right] \quad (26)$$

که G_0 عبارت است از انرژی آزاد گیبس در دما و فشار استاندارد (۲۵ درجه سلسیوس و ۱ بار). برای هر واکنش شیمیایی به صورت زیر:



تغییر در انرژی آزاد گیبس چنین است:

$$\Delta G = mG_c + nG_D - jG_A - kG_B \quad (28)$$

بعد از جای گذاری در معادله (۲۶-۲) داریم:

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT L_n \left[\frac{\left[\frac{P_c}{P_0} \right]^m \left[\frac{P_D}{P_0} \right]^n}{\left[\frac{P_A}{P_0} \right]^j \left[\frac{P_B}{P_0} \right]^k} \right] \quad (29)$$

معادله به دست آمده به معادله نرنست معروف است که در آن P فشار جزئی مواد اولیه یا محصولات است و P_0 فشار مرجع ۱ بار است. برای پیل‌های سوختی H_2/O_2 معادله نرنست به صورت زیر است:

۲-۳ افت ولتاژ

اگر یک سلول سوختی شروع به کار کند، ولی مدار الکتریکی آن باز باشد، هیچ جریانی تولید نمی‌شود و می‌توان انتظار داشت که ولتاژ سل برابر یا بسیار نزدیک به ولتاژ تئوری سل در شرایط معلومی از دما، فشار و غلظت مواد واکنش‌دهنده باشد. این پتانسیل، پتانسیل مدار باز^۱ (OCP) نامیده می‌شود که مقدار آن کمتر از یک ولت و بدان مفهوم است که حتی در حالتی که هیچ جریان خارجی از سلول گرفته نمی‌شود، به دلیل اختلاف پتانسیل استاندارد آند و کاتد مقداری افت ولتاژ وجود دارد و این پتانسیل به شدت به دما و فشار بستگی دارد [۱]. وقتی که مدار الکتریکی سل با قراردادن یک بار در مسیر آن بسته شود، انتظار می‌رود که ولتاژ سل به دلیل افت ولتاژهای اجتناب‌ناپذیر در پیل، متناسب با جریانی که به دست آمده از آن کاهش یابد. در یک پیل سوختی چندین نوع افت ولتاژ وجود دارد که عموماً عوامل زیر آن‌ها را ایجاد می‌کنند [۳]:

۱- کینتیک واکنش‌های شیمیایی

۲- مقاومت الکتریکی اجزای داخلی پیل و مقاومت اهمی غشا و یا الکترولیت

۳- سختی نفوذ مواد واکنش‌دهنده در سطوح واکنش

۴- جریان داخلی

۵- عبور مواد واکنش‌دهنده از الکترولیت و یا غشا

علاوه بر عبارت افت ولتاژ از عبارات دیگری مانند پلاریزاسیون و ولتاژ اضافه^۲ نیز استفاده می‌شود که همه این عبارات به معنای اختلاف بین ولتاژ الکتروود در حالت واقعی و ولتاژ حالت برگشت‌پذیر سل هستند.

۲-۳-۱ افت ولتاژ فعال‌سازی^۳

به مقدار پتانسیل برگشت‌پذیر مورد نیاز سل برای انجام یک واکنش الکتروشیمیایی افت ولتاژ فعال‌سازی می‌گویند، که مرتبط با سینتیک کند الکتروود است. هرچه اندازه چگالی جریان مبادله^۴ بزرگ‌تر باشد افت ولتاژ فعال‌سازی کمتر است، این افت پتانسیل در هر دو سمت آند و کاتد سلول سوختی می‌تواند رخ دهد؛ ولی از آنجایی که واکنش کاهش اکسیژن در کاتد، واکنش کندتری نسبت

به اکسایش هیدروژن در آند است، افت ولتاژ بیشتری در کاتد نیاز است [۳].

۲-۳-۲ افت‌های جریان داخلی^۵ و عبور مواد واکنش‌دهنده از الکترولیت^۶

اگرچه الکترولیت (غشای پلیمری) هادی الکتروسیته ناست و نسبت به گازهای واکنش‌دهنده نیز غیرقابل نفوذ است؛ ولی ممکن است مقدار ناچیزی از گاز هیدروژن، از بخش آند به بخش کاتد نفوذ کند و مقداری از الکترون‌ها نیز مسیر کوتاه‌تری از میان الکترولیت برای رسیدن به سمت کاتد پیدا کنند.

از آنجایی که هر مولکول هیدروژن شامل ۲ الکترون است، بنابراین عبور هیدروژن از الکترولیت معادل با یک جریان داخلی در نظر گرفته می‌شود. به‌ازای هر مولکول هیدروژنی که از غشا عبور کرده و با اکسیژن در سمت کاتد واکنش می‌دهد، به اندازه دو الکترون از الکترون‌هایی که می‌توانست سبب تولید جریان خارجی شوند، کاسته می‌شود. البته این افت در مقایسه با جریان کلی تولیدی پیل بسیار ناچیز است. اثرهای این افت‌ها بر روی پتانسیل پیل در حالت مدار باز یا در چگالی جریان‌های بسیار پائین، چشم‌گیرتر است [۳].

۲-۳-۳ افت‌های اهمی^۷

افت‌های اهمی در اثر مقاومت غشا در برابر عبور پروتون‌ها از آن و هم‌چنین مقاومت اجزای هادی سلول در برابر عبور الکترون‌ها از آن‌هاست. افت‌ها را می‌توان با قانون اهم به صورت زیر بیان کرد [۳]:

$$\Delta V_{\text{Ohm}} = iR_i \quad (34)$$

که در آن:

$$i = \text{چگالی جریان (Acm}^{-2}\text{)}$$

R_i = مقاومت داخلی کلی سلول (که شامل مقاومت یونی، الکترونی و تماسی است) (Ωcm^2) .

$$R_i = R_{i,i} + R_{i,e} + R_{i,c} \quad (35)$$

هنگامی که از صفحات گرافیتی و یا مواد گرافیتی پلیمری به‌عنوان

5. Internal Current Losses
6. Crossover Losses
7. Ohmic Losses

1. Open Circuit Potential
2. Overvoltage
3. Activation Losses
4. Exchange Current

نیست؛ زیرا در این صورت هیچ واکنش دهنده‌ای در سطح باقی نمی‌ماند. طبق روابط تئوری در چگالی جریان حدی در یک سلول سوختی پلیمری افت ولتاژ شدیدی ایجاد می‌شود. البته با توجه به این که سطح متخلخل الکتروود دارای شرایط یکسان در کل سطح نیست؛ لذا چگالی جریان حدی در حالت واقعی کمتر از مقدار تئوری آن است [۳].

۳. دباگرام پلاریزاسیون^۲ و توزیع پتانسیل در یک سلول سوختی

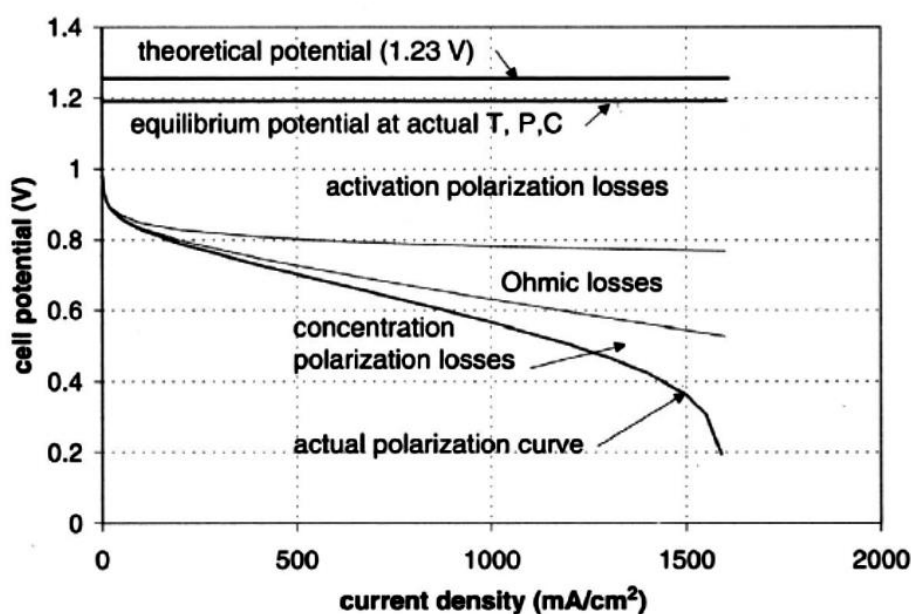
شکل (۳) سهم سه نوع افت پتانسیل در چگالی جریان‌های مختلف در سل را نشان می‌دهد. افت فعال‌سازی مؤثرترین افت، در تمام چگالی‌های جریان است. افت فعال‌سازی و افت غلظتی در هر دو بخش آند و کاتد رخ می‌دهند.

شکل (۴) چگونگی شکل‌گیری یک نمودار پتانسیل-جریان را برای سلول سوختی با احتساب افت‌های فعال‌سازی، غلظتی و اهمی و کم کردن آن‌ها از پتانسیل مرجع یا بازگشت‌پذیر نشان می‌دهد.

کلکتورهای جریان استفاده می‌شود، مقاومت الکترونی غالباً قابل اغماض و مقاومت‌های یونی و تماسی نیز از نظر اندازه با یکدیگر تقریباً برابر است. اندازه R_i نیز معمولاً بین $1/10$ تا $20 \Omega \text{cm}^2$ است [۶].

۲-۳-۴ افت غلظتی

افت غلظتی زمانی به وجود می‌آید که مواد واکنش دهنده به سرعت در الکتروود با واکنش‌های الکتروشیمیایی مصرف شوند و در نتیجه یک گردایان غلظت ایجاد شود. غلظت واکنش دهنده‌ها در سطح کاتالیست به چگالی جریان وابسته است، به طوری که هرچه چگالی جریان بالاتر باشد غلظت سطحی گازهای واکنش دهنده کمتر خواهد بود. غلظت سطحی زمانی به صفر می‌رسد که نرخ مصرف مواد واکنش دهنده از سرعت پخش آن بیشتر شود؛ یعنی مواد واکنش دهنده خیلی سریع‌تر از سرعتی که به سطح لایه کاتالیست می‌رسند، مصرف شوند. در چنین حالتی چگالی جریان به دست آمده، چگالی جریان حدی^۱ نامیده می‌شود. یک سلول سوختی پلیمری در عمل قادر به تولید چگالی جریان بیشتر از جریان حدی جریان

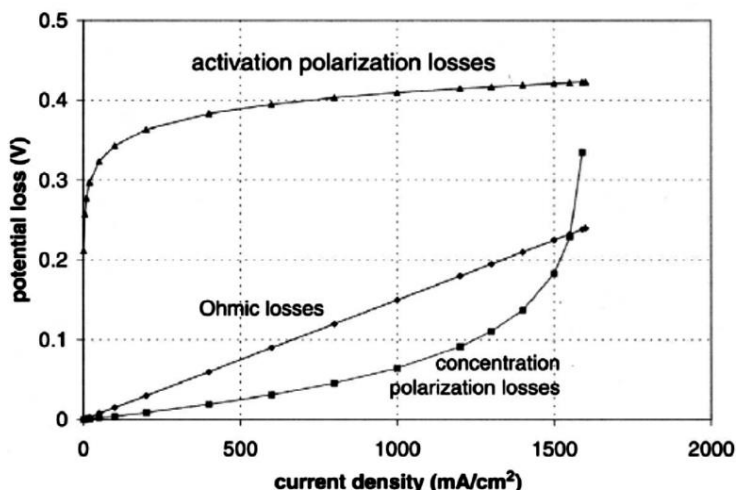


شکل ۳: یک منحنی پلاریزاسیون ایده‌آل با مناطق مربوطه و پتانسیل‌های مازاد [۳].

Figure 3. Schematic of an ideal polarization curve with the corresponding regions and overpotentials [3].

1. Limited Current

2. Polarization Curve



شکل ۴. تقریب تلفات ولتاژ فردی در PEMFC [۳].

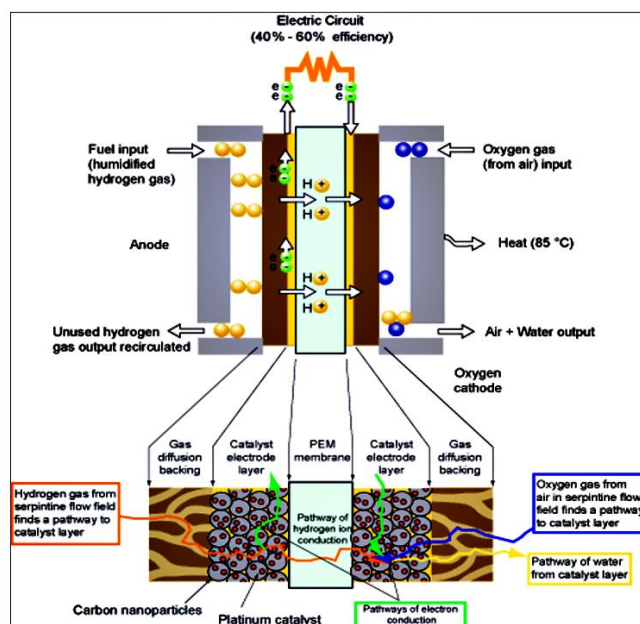
Figure 4. Approximation of the individual voltage losses in a PEMFC [3].

آند از میان غشای پلیمری هادی یون (الکترولیت) عبور می‌کنند و به سمت کاتد می‌روند و هم‌زمان الکترون‌های آزاد شده در آند نیز از راه مدار خارجی به سمت کاتد منتقل می‌شوند. در سمت کاتد مولکول اکسیژن نیز با یون‌های مثبت هیدروژن و الکترون‌ها ترکیب شده، آب و حرارت تولید می‌شود. شکل (۵) سازوکار انجام واکنش و اجزای اصلی پیل‌های سوختی پلیمری را نشان می‌دهد [۷].

چنان‌که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، افت‌های فعال‌سازی آند و کاتد با همدیگر ترکیب شده‌اند؛ اما همان‌طور که پیداست به دلیل کندی واکنش کاهش اکسیژن در سمت کاتد، قسمت اعظم افت‌ها در سمت کاتد سلول سوختی روی می‌دهد.

۴. اجزای اصلی پیل سوختی پلیمری

ذکر شد که در سل‌های سوختی پلیمری یون‌های هیدروژن در سمت



شکل ۵. سازوکار انجام واکنش در پیل سوختی پلیمری به همراه اجزای اصلی آن [۷].

Figure 5. Reaction mechanism in a polymer fuel cell with its main components [7].

واکنش‌های الکتروشیمیایی بین غشا و الکتروود بر روی لایه کاتالیستی هدایت شوند. لایه کاتالیستی نیز ممکن است روی لایه نفوذ گازی باشد یا این که بر روی سطح غشای نفیونی قرار داشته باشد. ترکیب غشا و الکتروودها به صورت یکپارچه پرس داغ می‌شود در اصطلاح مجموعه الکتروود- غشاء^۲ (MEA) نام دارد. مجموعه الکتروود- غشا بین دو صفحه رسانای الکتریکی تحت عنوان صفحات پخش کننده واکنشگرها قرار می‌گیرند. از جمله وظیفه این دو صفحه، جمع کردن جریان الکتریسیته تولیدشده از سطح الکتروود، هدایت آن به مدار خارجی و نیز توزیع گازهای واکنش‌دهنده بر روی سطح لایه نفوذ گازی و رساندن آن‌ها به محل انجام واکنش است. در واقع این صفحات هم مسیره‌های جریان گاز را فراهم می‌آورند و هم مجموعه الکتروود- غشا کلاً ساختار سلول را ثابت نگه می‌دارد. این صفحات هم به صورت فیزیکی و هم به لحاظ الکتریکی، آند یک سل را به کاتد سل مجاور متصل می‌کنند و از این رو به آن‌ها اصطلاحاً صفحات دوقطبی نیز می‌گویند [۱].

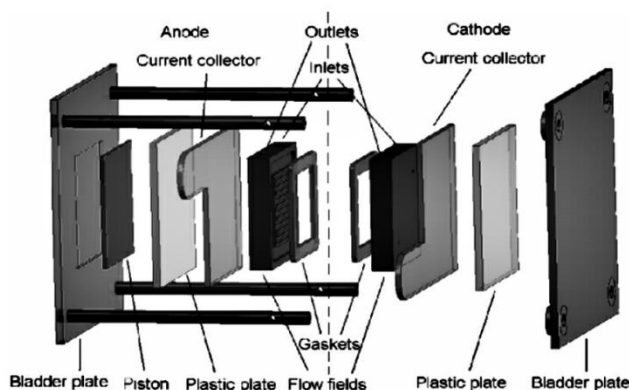
۵. پیل تک یا منفرد^۳ پیل سوختی غشای پلیمری

تک پیل سوختی غشای پلیمری فقط شامل یک آند و یک کاتد است؛ بنابراین ولتاژ عملیاتی یک تک پیل کمتر از یک ولت است. وقتی که پیل تحت یک جریان مشخص کار می‌کند، ولتاژ حاصله حتی از این عدد هم کمتر است. در زیر طرح یک تک پیل آورده شده است [۱]. (شکل (۶))

از شکل پیداست که مراحل زیر در یک سلول سوختی پلیمری انجام می‌شود:

- ۱- گازهای واکنش‌دهنده (هیدروژن و اکسیژن) از راه صفحات توزیع کننده درون سل جریان می‌یابند.
- ۲- گازهای واکنش‌دهنده با گذر از لایه متخلخل توزیع کننده گاز^۱ (GDL) در محیط متخلخل الکتروود پخش می‌شوند.
- ۳- واکنش‌های الکتروشیمیایی بر روی سطح الکتروکاتالیست اتفاق می‌افتند.
- ۴- پروتون از طریق غشای هادی یون منتقل می‌شود.
- ۵- الکترون از راه اجزای هادی الکتریکی (الکتروودها و صفحات توزیع کننده واکنشگرها) به مدار خارجی هدایت می‌شوند.
- ۶- آب تولیدشده (به صورت مایع یا بخار) از محیط متخلخل کاتالیزور و لایه نفوذ گاز منتقل می‌شود.
- ۷- جریان دو فازی از گازهایی که در واکنش شرکت نکرده‌اند و قطرات آب حاصل از واکنش به بیرون از پیل هدایت می‌شوند.
- ۸- گرما هم به صورت هدایت از راه اجزای جامد سل و هم به صورت جابه‌جایی از راه گازهای واکنش‌دهنده انتقال می‌یابد.

یکی از اصلی‌ترین اجزای سلول سوختی، غشای پلیمری هدایت کننده یون (الکتروولیت) است. در دو طرف غشا نیز الکتروودهای متخلخل شامل لایه کاتالیستی و لایه نفوذ گازی وجود دارند. الکتروودها به این دلیل باید متخلخل باشند تا گازهای هیدروژن و اکسیژن بتوانند در آن‌ها نفوذ کنند و به محل انجام



شکل ۶. یک پیل سوختی PEM منفرد با مساحت فعال ۴/۴ سانتی متر مربع که به وسیله NRC-IFCI طراحی شده است [۱].

Figure 6. A single PEM fuel cell with an active area of 4.4 cm² designed by NRC-IFCI [1].

1. Gas Diffusion Layer

2. Membrane Electrode Assembly

3. Single Cell

۵-۱ عوامل مؤثر بر عملکرد پیل منفرد سوختی غشای

پلیمری

از جمله عوامل مؤثر بر عملکرد تکسل سوختی می توان به موارد زیر اشاره کرد [۱]:

- فشار، دما، رطوبت، دبی واکنش دهنده‌ها، نوع هندسه و آرایش کانال جریان، نیروی نگهدارنده مجموعه پیل سوختی (نیروی کلمپ) و نیز جهت جریان واکنش دهنده‌ها در آند و کاتد

- دما-فشار و سرعت و دبی سامانه خنک کننده‌ها
- جریان و ولتاژ پیل سوختی

تاکنون تحقیقات بی شماری در رابطه با تأثیر هریک از عوامل ذکر شده بر روی عملکرد و بازده سلول سوختی پلیمری و به دست آوردن شرایط بهینه کارکرد انجام گرفته است. در اینجا به طور مختصر به این موارد پرداخته می شود.

۵-۱-۱ شاخص دما

مشاهدات تجربی نشان می دهند که با افزایش دمای پیل سوختی، ولتاژ سل نیز افزایش می یابد. با افزایش دما محدودیت های مربوط به انتقال جرم و نیز مقاومت داخلی سل (به طور خاص مقاومت اهمی الکترولیت) کاهش می یابد [۸]؛ لذا به صورت عمومی افزایش دما سبب بهبود عملکرد سلول سوختی پلیمری می شود. شاخص دما معمولاً به سه روش ارزیابی می شود:

- دمای گاز ورودی و یا گاز خروجی
 - دمای مایع خنک کننده در توده سلول سوختی
 - دمای سطح صفحات توزیع کننده گازهای واکنش دهنده
- اگرچه افزایش دما موجب بهبود عملکرد سلول سوختی پلیمری می شود؛ اما در افزایش دمای پیل نیز محدودیت وجود دارد و دمای آن نباید از حد معینی افزایش یابد؛ زیرا دمای بیش از حد مجاز موجب خشک شدن سل خواهد شد، لذا برای هر سلول سوختی پلیمری یک دمای عملکرد بهینه تعریف می شود. در توده^۱ پیل سوختی پلیمری به دلیل شدت جریان بالای گازهای واکنش دهنده و نیز حجم بالای واکنش های الکتروشیمیایی در داخل سلول، انرژی گرمایی قابل توجهی تولید می شود، لذا در استک های

پیل سوختی پلیمری با قابلیت تولید توان بالا از سامانه های خنک کننده برای ایجاد شرایط دمایی مناسب و کنترل دما استفاده می شود تا حرارت اضافی تولید شده در توده سلول به خارج هدایت شود. در عین حال در تکسل های پیل سوختی پلیمری به علت حجم کم مواد گازی واکنش دهنده، حرارت حاصل از انجام واکنش الکتروشیمیایی اندک است و به همین دلیل برای رسیدن به دمای مطلوب و فعال سازی اولیه سلول، از سامانه حرارتی برای گرم کردن سل منفرد پیل سوختی پلیمری استفاده می شود [۱].

۵-۱-۲ شاخص فشار

یک سلول سوختی پلیمری ممکن است تحت فشار اتمسفر و یا بالاتر از آن به کار رود. طبق روابط تئوری با افزایش فشار گازهای واکنش دهنده در سلول سوختی، عملکرد سل افزایش می یابد؛ اما برای افزایش فشار عملیاتی به توان کلمپی اضافی نیاز است. علاوه بر آن موضوع افزایش فشار با مسأله مدیریت آب مرتبط است [۳].

۵-۱-۳ شدت جریان و نسبت استوکیومتری گازهای واکنش دهنده در پیل سوختی پلیمری شدت جریان گازهای واکنش دهنده باید بزرگ تر یا مساوی میزان مصرف آن ها در داخل سلول باشد. بر اساس قانون فارادی شدت مصرف هیدروژن و اکسیژن و همچنین شدت تولید آب به عنوان محصول واکنش با استفاده از معادلات زیر حساب می شوند [۱]:

$$\dot{N}_{H_2} = \frac{I}{2F} (\text{mol.s}^{-1}) \quad (36)$$

$$\dot{N}_{O_2} = \frac{I}{4F} (\text{mol.s}^{-1}) \quad (37)$$

$$\dot{N}_{H_2O} = \frac{I}{2F} (\text{mol.s}^{-1}) \quad (38)$$

که در این روابط:

\dot{N} = شدت جریان مصرف گازهای ورودی یا محصولات تولیدی،

I = جریان (آمپر) و

F = ثابت فارادی هستند.

$$\dot{V}_{H_2} = 23.65 \times 60 \times \frac{I}{2F} \times \lambda_{H_2} = 7.35 \times 10^{-3} I \times \lambda_{H_2} \quad (43)$$

$$\dot{V}_{O_2} = 23.65 \times 60 \times \frac{I}{4F} \times \lambda_{O_2} = 3.675 \times 10^{-3} I \times \lambda_{O_2} \quad (44)$$

۴-۱-۵ رطوبت گازهای ورودی

مرطوب سازی غشا نقش مهمی در کارایی و هم چنین پایداری پیل سوختی پلیمری دارد. به طوری که اگر میزان رطوبت غشا به اندازه مورد نیاز تأمین نشود، مقاومت یونی غشا به شدت افزایش می یابد و در نهایت باعث آسیب رسیدن به غشا می شود. میزان رطوبت موجود در غشا به نحوه جابه جایی آب در غشا بستگی دارد که تابعی از میزان رطوبت گازهای واکنش دهنده است. سه سازوکار مختلف برای جابه جایی آب در غشا وجود دارد. این سازوکارها عبارتند از [۱]:

(۱) نفوذ معکوس^۱: در این گونه موارد به علت افزایش گرادیان

غلظت آب در بخش کاتد آب به سمت آند نفوذ می کند.

(۲) درگ یا کشش الکترواسمزی^۲: در این شیوه آب به همراه یون های هیدروژن مثبت از سمت آند به سمت کاتد حرکت می کند.

(۳) جابه جایی آزاد: در این شیوه بر اثر اختلاف فشار موجود در طرفین غشا، آب از سمتی به سمت دیگر حرکت می کند.

هم سوخت و هم اکسیژن باید قبل از ورود به سل به طور مناسبی رطوبت زنی شوند. در سمت کاتد با وجود این که محصول واکنش آب است؛ ولی باز هم عملیات رطوبت زنی ضروری است تا این که اطمینان حاصل شود که نرخ خروج آب از سلول به وسیله گازهای باقی مانده که در واکنش الکتروشیمیایی شرکت نکرده اند، بیشتر از میزان آب تولیدی از واکنش نباشد. مخصوصاً این مسئله در ناحیه ورودی گازهای واکنش دهنده بسیار اهمیت دارد. در سمت آند نیز باید عملیات رطوبت زنی روی هیدروژن انجام گیرد تا از خشک شدن سمت آند در اثر نفوذ الکترواسمزی جلوگیری شود.

۵-۱-۵ نیروی نگهدارنده سلول سوختی

برای جلوگیری از نشستی گازهای واکنشگر و نیز کاهش مقاومت

در اغلب موارد شدت جریان واکنشگرها بر حسب دبی حجمی و بر اساس واحد استاندارد لیتر بر دقیقه (Slpm) بیان می شوند؛ لذا برای به دست آوردن شدت جریان حجمی بر حسب (Slpm) با توجه به معادله گاز ایده آل:

$$PV = nRT \quad (39)$$

حجم مولی به صورت زیر به دست می آید:

$$V_m = \frac{V}{N} = \frac{RT}{P} \quad (40)$$

حجم مولی گاز در شرایط استاندارد (دمای ۲۵ درجه سلسیوس و فشار یک اتمسفر) برابر با ۲۳/۶۵ لیتر بر مول است، با استفاده از این مقدار شدت جریان حجمی گازهای واکنش دهنده بر اساس (Slpm) به صورت زیر به دست می آید:

$$\dot{V}_{H_2} = 23.65 \times 60 \times \frac{I}{2F} = 7.35 \times 10^{-3} I \quad (41)$$

$$\dot{V}_{O_2} = 23.65 \times 60 \times \frac{I}{4F} = 3.675 \times 10^{-3} I \quad (42)$$

بر اساس تعریف، نسبت بین شدت جریان واقعی ورودی به سلول سوختی به شدت جریان مصرفی در پیل، نسبت استوکیومتری نامیده می شود. به طور عمومی افزایش میزان شدت جریان گازهای واکنش دهنده تا حد معینی موجب بهبود عملکرد پیل می شود. معمولاً برای هیدروژن خالص، نسبت استوکیومتری حدود ۱/۲ در نظر گرفته می شود؛ ولی برای هیدروژن موجود در مخلوط گاز (مخلوط هیدروژن مرطوب با بخار آب) نسبت استوکیومتری بیشتر در حدود ۱/۵ مناسب تر است. به همین ترتیب برای اکسیژن خالص نیز نسبت استوکیومتری ۱/۵ و برای اکسیژن موجود در مخلوط گاز یا اکسیژن مرطوب نسبت استوکیومتری ۲ مناسب تر است. با افزودن نسبت گاز اضافی، λ_{H_2} و λ_{O_2} ، روابط بالا به صورت روابط (۴۳) و (۴۴) نوشته می شوند.

1. Back Diffusion
 2. Electro Osmotic Drag

تماسی سل‌ها، کلیه اجزای پیل سوختی ذکر شده در قسمت‌های قبل از قبیل غشا، لایه پخش‌کننده گاز و صفحات دوقطبی باید به ترتیب و با فشار مناسب و یک‌نواخت در کنار یکدیگر قرار بگیرند. به همین دلیل استک پیل سوختی بین دو صفحه انتهایی با پیچ یا هر نوع اتصال دیگر تحت فشار مناسب و یک‌نواخت ثابت نگه داشته می‌شود. نیروی نگهدارنده لازم برابر است با نیروی لازم برای نگه‌داشتن اجزای داخلی، به اضافه نیروی داخلی ناشی از فشار گازهای ورودی، به اضافه نیروی لازم برای نگه‌داشتن واشرها برای آب‌بندی سلول. ممان مورد نیاز برای رسیدن به نیروی کلمپ مناسب از رابطه زیر به دست می‌آید [۳]:

$$T = \frac{FK_b D_b}{N_b} \quad (۴۵)$$

که در آن شاخص‌ها عبارت‌اند از:

T = ممان مورد نیاز (نیوتن متر)،

D_b = قطر اسمی پیچ مورد استفاده برای کلمپ،

N_b = تعداد پیچ مورد استفاده،

F = نیروی کلمپ (نیوتن)،

K_b = ضریب اصطکاک (حدود ۰/۱۷ برای پیچ روغن‌کاری شده و ۰/۲

برای پیچ خشک).

چنان‌که ذکر شد لایه توزیع‌کننده گاز (کاغذ کربنی) شکننده و ترد است و اگر این لایه با نیروی بیشتری از نیروی مورد نیاز فشرده شود، آسیب می‌بیند و کارایی خود را در خصوص توزیع گاز و انتقال آب از دست می‌دهد. نیروی کلمپ بالا، مقاومت تماسی بین صفحات دوقطبی و لایه پخش‌کننده گاز را کاهش می‌دهد و ضمناً مسیر پخش گاز را در کاغذ کربنی برای انتقال جرم از کانال‌های جریان به سطح کاتالیزوری، کاهش می‌دهد. هم‌چنین نیروی زیاد در محیط صفحه انتهایی ممکن است سبب خم‌شدن یا پیچش این صفحه شود که سبب توزیع غیر یک‌نواخت فشار و تأثیر منفی بر عملکرد پیل خواهد شد. در نیروی کلمپ کوچک نیز مقاومت تماسی بین صفحات دوقطبی و صفحات توزیع‌کننده گاز زیاد است که سبب کاهش کارایی پیل می‌شود. با توجه به این ملاحظات، کنترل مناسب نیروی کلمپ هر چند ممکن است تأثیر زیادی در افزایش چگالی توان پیل نداشته باشد؛ اما افت عملکرد و محدودیت‌های انتقال جرم در چگالی جریان‌های بالا را کاهش خواهد داد.

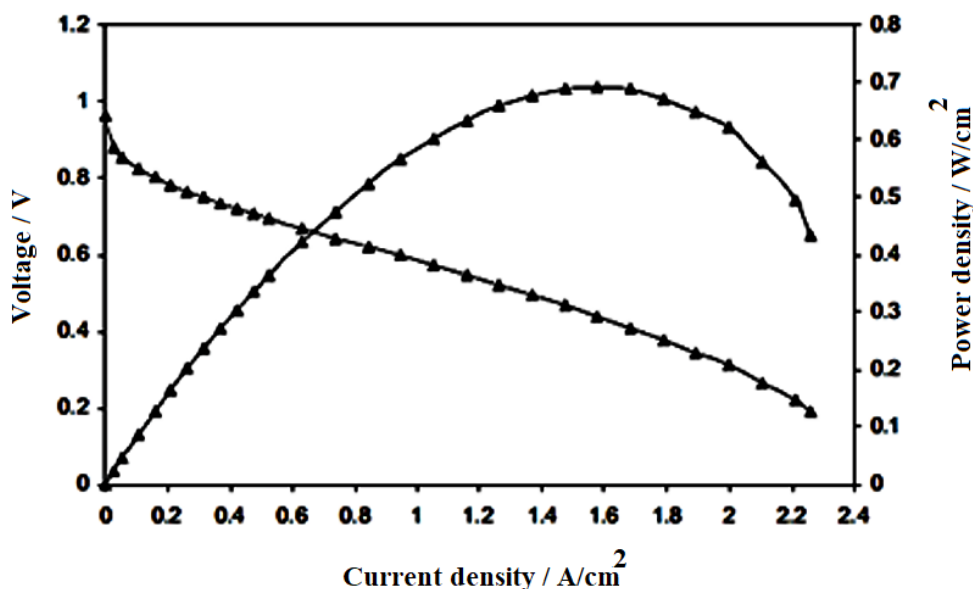
۵-۱-۶ هندسه کانال جریان

هندسه و شکل کانال جریان تأثیر مستقیم در توزیع یک‌نواخت گازهای ورودی و مدیریت مناسب آب تولیدی و خروج آن از کانال جریان دارد. در طراحی پیل سوختی پلیمری نحوه خوراک‌دهی کانال‌ها به یکی از سه ساختار اصلی زیر است: کانال جریان نوع مستقیم و موازی^۱، کانال جریان نوع مارپیچ^۲ و کانال جریان نوع کانال ناپیوسته^۳. به دلیل طول کانال‌ها، نوع مارپیچ، دارای تلفات فشار زیاد بین ورودی و خروجی است. طراحی جریان نوع مستقیم و موازی، اختلاف فشار پایین تری نشان می‌دهد؛ اما توزیع غیر یک‌نواخت گازهای واکنش‌دهنده در آن به آسانی اتفاق می‌افتد. کانال ناپیوسته که از یک ورودی و خروجی انتها مسدود تشکیل شده است گازهای واکنش‌دهنده را به میان الکتروود به منظور خروج آن‌ها می‌راند و از این راه به حل مشکل غرق‌شدن کاتد کمک می‌کند [۱].

۶. آنالیز منحنی پلاریزاسیون

نمودار پتانسیل سل در برابر چگالی جریان (شکل (۷)) تحت شرایط عملیاتی ثابت معروف به منحنی پلاریزاسیون روش الکتروشیمیایی استاندارد برای تعیین بازده پیل‌های سوختی (هر دو سل منفرد و استک) است، این منحنی اطلاعاتی در مورد تلفات بازده در سل یا استک تحت شرایط عملیاتی به ما می‌دهد. با اندازه‌گیری منحنی‌های پلاریزاسیون، شاخص‌های خاصی نظیر اثرات ترکیب، شدت جریان، دما و رطوبت گازهای واکنش‌دهنده بر روی عملکرد سل می‌توانند تعیین و به‌طور سیستماتیک مقایسه شوند. اغلب موارد منحنی‌های پلاریزاسیون به منحنی‌های چگالی توان در برابر چگالی جریان با ضرب پتانسیل در چگالی جریان در هر نقطه از منحنی تبدیل می‌شوند. هم‌چنین یکی از راه‌های بررسی رفتار سینتیکی الکتروودها برای واکنش کاهش اکسیژن استفاده از منحنی‌های پلاریزاسیون است. با استفاده از این منحنی‌ها می‌توان شاخص‌هایی از قبیل چگالی جریان مبادله و شیب تافل را که بیان‌کننده سینتیک واکنش هستند، به دست آورد [۱].

1. Straight and Parallel Flow Field
2. Serpentine Flow Field
3. Interdigitated Flow Field



شکل ۷. یک نمونه از منحنی پلاریزاسیون که از مدل سازی تشخیصی به دست آمده است [۱].

Figure 7. A sample fuel cell polarization curve obtained from the diagnostic modeling [1].

تغییر آنتروپی است. تغییر آنتروپی واکنش داده شده تقریباً ثابت است و می تواند در مقدار استاندارد به صورت زیر تنظیم شود [۹]:

$$\frac{-\Delta G_f^0}{2F} = 1.229 - 0.85 \times 10^{-3}(T - 298.15) \quad (49)$$

بنابراین ولتاژ بازگشت پذیر یا ولتاژ نرست پیل سوختی به صورت زیر بیان می شود که این همان چیزی است که ولتاژ مدار باز تئوری نامیده می شود و از دما و فشار تأثیر می پذیرد.

$$E_{\text{Nernst}} = 1.229 - 0.85 \times 10^{-3}(T - 298.15) + 4.3085 \times 10^{-5}T \left[\ln(p_{\text{H}_2}) + \frac{1}{2} \ln(p_{\text{O}_2}) \right] \quad (50)$$

ولتاژ مدار باز تئوری پیل سوختی به صورت زیر نوشته می شود:

$$E_{\text{Theor}}^{\text{OCV}} = E_c^r E_a^r \quad (51)$$

که در آن E_c^r و E_a^r می توانند به فرم نرنست همان گونه که در زیر آورده شده است، بیان شوند:

$$E_c^r = E_c^0 + \frac{RT}{4F} \ln(P_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4) \quad (52)$$

۷. مفهوم ولتاژ مدار باز بازگشت پذیر

ولتاژ بازگشت پذیر یا ولتاژ نرست پیل سوختی با استفاده از معادله نرست به صورت زیر بیان می شود:

$$E = \frac{-\Delta G_f}{2F} = \frac{-\Delta G_f^0}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right] \quad (46)$$

در حالت استاندارد (دمای ۲۵ درجه سلسیوس و فشار یک اتمسفر) مقدار ترم $\frac{-\Delta G_f}{2F}$ برابر است با

$$E = \frac{-\Delta G_f^0}{2F} = \frac{237200 \text{ J/mol}}{2 \times 96485 \text{ As/mol}} = 1.229 \text{ V} \quad (47)$$

بنابراین پتانسیل بازگشت پذیر (تئوری) هیدروژن/اکسیژن پیل سوختی در شرایط استاندارد ۱/۲۲۹ ولت است، این مقدار طبق معادله زیر با دما تغییر می کند.

$$\frac{-\Delta G_f^0}{2F} = 1.229 + (T - T^0) \left(\frac{\Delta S^0}{2F} \right) \quad (48)$$

که در آن T^0 دما در حالت استاندارد که برابر ۲۹۸/۱۵ کلون و ΔS^0

۹. شیب تافل

ارتباط بین چگالی جریان مبادله، چگالی جریان خالص، پتانسیل مازاد و ضریب انتقال الکترون با رابطه باتلر-الم برقرار می‌شود:

$$i = i_f - i_b = i_0 \left(e^{\frac{\alpha n_a F \eta}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha)n_a F \eta}{RT}} \right) \quad (55)$$

i_0 و i_b به ترتیب، چگالی جریان خالص و چگالی جریان مبادله و α ضریب انتقال الکترون، n_a تعداد الکترون‌های مبادله شده در مرحله تعیین کننده سرعت، R ثابت گازها، T دمای مطلق و η پتانسیل مازاد است.

پتانسیل مازاد اختلاف پتانسیل بین ولتاژ الکتروود در یک چگالی جریان خاص و ولتاژ الکتروود در چگالی جریان صفر است. رابطه فوق به صورت زیر، معادله تافل نامیده می‌شود:

$$\eta = \frac{2.303RT}{\alpha n F} \log i - \frac{2.303RT}{\alpha n F} \log i_0 \quad (56)$$

$$\eta = a + b \log i \quad (57)$$

b شیب تافل است. در الکتروشیمی، منحنی لگاریتم چگالی جریان (i) در مقابل پتانسیل مازاد (اضافی)، η ، در محدوده پتانسیل‌های مازاد زیاد منحنی تافل نامیده می‌شود که در شکل (۸) نشان داده شده است. شیب (b) برابر با $\frac{2.303RT}{\alpha n F}$ است و عرض از مبدأ در $\eta = 0$ برابر با چگالی جریان مبادله است. برای واکنش کاهش اکسیژن در ناحیه ولتاژهای اضافی پایین (چگالی جریان‌های کم LCD)، شیب تافل گزارش شده در منابع 60 mv/dec و چگالی جریان مبادله به دست آمده در این ناحیه 10^{-10} آمپر بر سانتی‌متر مربع و این سطح پوشیده با اکسید پلاتین است، در حالی که ناحیه ولتاژهای مازاد بزرگ (چگالی جریان‌های زیاد، HCD) شیب تافلی 120 mv/dec و چگالی جریان مبادله 10^{-6} آمپر بر سانتی‌متر مربع دیده شده است و سطحی عاری از اکسید پلاتین وجود دارد.

۱۰. سل ۳ الکتروود معمولی

شکل (۹) ساختار ابتدایی سل ۳ الکتروود را مجسم می‌کند. سطحی که در معرض الکتروولیت قرار می‌گیرد دیسک هادی الکتریکی نظیر

$$E_a^r = E_a^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} \right) \quad (53)$$

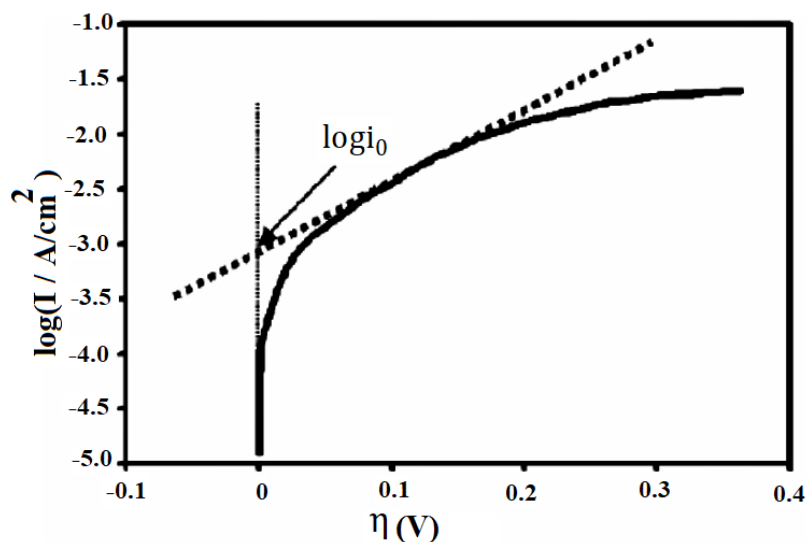
در معادلات بالا E_c^0 و E_a^0 به ترتیب پتانسیل‌های کاتد و آنود می‌باشند. E_c^0 ثابت وابسته به دما می‌باشد $(1.229 - 0.00085 \times (T - 298.15))$ و $[10]$ و E_a^0 در هر دمایی برابر صفر می‌باشد. P_{H_2} و P_{O_2} فشار جزئی اکسیژن و هیدروژن هستند و $[H^+]$ غلظت مولی پروتون‌ها (مول بر لیتر) می‌باشد. ولتاژ مدار باز تئوری با تقسیم کردن معادلات ۵۲ به ۵۳ به صورت زیر به دست می‌آید.

$$E_{theor}^{OCV} = 1.229 - 0.00085(T - 298.15) + \frac{RT}{4F} \ln [P_{O_2} (P_{H_2})^2] = 1.229 - 0.85 \times 10^{-3}(T - 298.15) + 4.3085 \times 10^{-5} T [\ln(p_{H_2}) + 1/2 \ln(p_{O_2})] \quad (54)$$

ولتاژ مدار باز تئوری دارای همان مقدار پتانسیل بازگشت پذیر سل است. با وجود این حتی وقتی که هیچ جریانی از پیل سوختی گرفته نمی‌شود، تلفات ولتاژ بازگشت‌ناپذیر وجود دارد که بدین معنی است که مقدار واقعی ولتاژ مدار باز همیشه از مقدار تئوری قابل انتظار پایین تر است.

۸. جریان مبادله (i_0)

در پتانسیل تعادل الکتروود و محلول، انتقال الکترون در هر دو مسیر اکسایش و کاهش انجام گرفته و جریان کاتدی به وسیله جریان آنودی در توازن است که به آن چگالی جریان مبادله گفته می‌شود. چگالی جریان تبدالی به عنوان معیار سرعت واکنش تعادلی، در واکنش رفت و برگشت، در پتانسیل برگشت پذیر (زمانی که پتانسیل اضافی برابر با صفر باشد) است. سامانه‌ای با چگالی جریان مبادله بالا، دارای سینتیک تند که خیلی سریع نسبت به تغییر پتانسیل جواب می‌دهد. در پیل‌های سوختی پلیمری چگالی جریان تبدالی برای واکنش احیای اکسیژن (10^{-9} - 10^{-8} آمپر بر سانتی‌متر مربع) بسیار کمتر از واکنش اکسایش هیدروژن (10^{-4} - 10^{-3} آمپر بر سانتی‌متر مربع) است. در واقع می‌توان گفت که سینتیک الکتروشیمیایی کلی حاکم بر پیل‌های سوختی پلیمری، تحت کنترل واکنش کند احیای اکسیژن است.

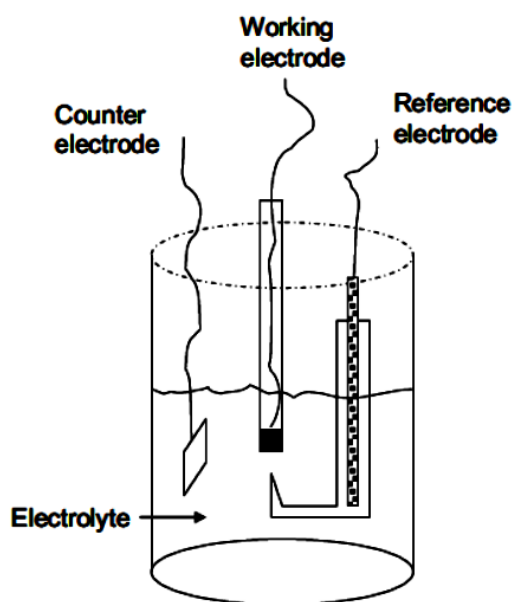


شکل ۸. منحنی η در مقابل لگاریتم جریان با $\alpha = 0.5$ [۱].

Figure 8. Plot of η vs. log of anodic current with $\alpha = 0.5$ [1].

الکترولیت بی آنکه از رسیدن مواد واکنش دهنده‌ها به سطح الکتروود کاری جلوگیری کند، محبوس شده است. از الکتروودهای مرجع خیلی عمومی $Pt/H_2/H^+$ (استاندارد/یا نرمال / یا الکتروود هیدروژن دینامیکی)، $Ag/AgCl/Cl^-$ (نقره/الکتروود کلرید نقره) و $Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-$ (یا الکتروود کالومل) می‌توان نام برد.

کربن شیشه‌ای، طلا یا پلاتین مهمور در مواد خنثی نظیر شیشه الکتروود کاری است. یک تکه از کویل یا ورقه پلاتین با مساحت سطح خیلی بیشتر از الکتروود کاری به‌عنوان الکتروود کانتر استفاده می‌شود. الکتروود مرجع معمولاً در لوله موئین لاجین که نوک نازک آن در نزدیکی سطح الکتروود کاری برای بیشینه‌کردن اثر مقاومت



شکل ۹. نمایش ساختار اصلی سل سه‌الکتروودی [۱].

Figure 9. Illustration of the basic structure of conventional 3-electrode cell [1].

گاز کاهش می‌یابد و به دنبال آن ولتاژ اضافی انتقال بار، زیاد و کارایی الکتروود کم می‌شود [۱۱]. محتوای نفیون در الکتروود به دو صورت میلی گرم بر سانتی متر مربع (وزن نفیون خشک بر مساحت هندسی الکتروود) یا درصد وزنی نفیون بیان می‌شود.

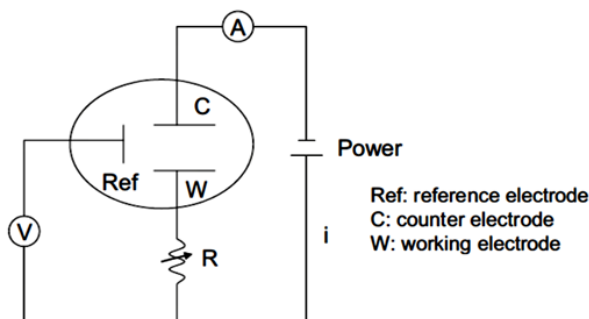
$$(58) \quad 100 \times \frac{\text{وزن نفیون خشک}}{\text{وزن نفیون خشک} + Pt/C} = \text{درصد وزنی نفیون}$$

الکتروکاتالیست‌ها برای کاربرد در پیل‌های سوختی دما پایین نوع خاصی از کاتالیست‌های هتروژن هستند. تفاوت خیلی مهم بین الکتروکاتالیست و کاتالیست هتروژن نرمال این است که اولی باید هدایت خوبی داشته باشد، در حالی که معمولی‌ترین کاتالیست‌های هتروژن عایق هستند؛ بنابراین، بیشتر شگردهای مشخصه‌سازی برای الکتروکاتالیست‌ها مانند کاتالیزورهای ناهمگن معمولی هستند؛ اما شگردهای خاصی برای الکتروکاتالیست‌ها به دلیل رسانایی آن‌ها مورد نیاز است [۱].

۱۲. روش ولتامتری چرخه‌ای^۱

ولتامتری سیکلی به گردش پتانسیل بین نقطه انتخابی بالا و پایین و ثبت جریان در منطقه گردش پتانسیل اشاره دارد. نمودار پتانسیل حاصل شده در برابر جریان ولتاموگرام نامیده می‌شود. جاروب کردن پتانسیل به صورت خطی انجام می‌شود و سرعت جاروب می‌تواند در رنج وسیع کنترل شود. بیشتر مطالعات با سرعت اسکن کردن پتانسیل بین ۱ و ۱۰۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه انجام می‌گیرد. قبل از شروع اسکن کردن الکتروود کاری معمولاً در پتانسیلی که هیچ واکنش الکتروشیمیایی ایجاد نمی‌کند، نگه داشته می‌شود. بعد از شروع کردن به اسکن پتانسیل زیاد (یا کم) شده، وقتی آن به اندازه کافی زیاد (یا کم) می‌شود که باعث اکسایش (یا احیای) ذرات فعال الکتروشیمیایی می‌شود، جریان آندی (یا کاتدی) به وجود می‌آید. جریان آندی (یا کاتدی) وقتی که پتانسیل زیاد (یا کم) می‌شود، به دلیل این که سینتیک‌های واکنش سریع می‌شوند، افزایش می‌یابد. وقتی که پتانسیل به میزان پتانسیل استاندارد E^0 می‌رسد، غلظت ذرات فعال الکتروشیمیایی به فرم اکسید شده یا احیاء شده در سطح الکتروود برابر می‌شود. وقتی که پتانسیل به مقداری می‌رسد که در آن

همه شگردهای الکتروشیمیایی شامل استفاده از الکتروشیمی به عنوان سیگنال ورودی و خروجی هستند. وظیفه دستگاه الکتروشیمی تولید سیگنال الکتریکی ورودی و اندازه‌گیری سیگنال الکتریکی خروجی است. سیگنال‌های ورودی می‌توانند بر اساس تابعی از زمان برنامه‌ریزی شوند، در حالی که سیگنال‌های خروجی اغلب با زمان تغییر می‌کنند. سیگنال‌ها اغلب ولتاژ، جریان و بار (انترگرال جریان با زمان) هستند. سیگنال الکتریکی ورودی باعث واکنش‌های الکتروشیمیایی در الکتروودهای کانتر و کاری می‌شود. سرعت واکنش‌ها با دامنه سیگنال ورودی کنترل شده و با دامنه سیگنال خروجی نمایش داده می‌شود. دستگاهی که برای انجام تست‌های الکتروشیمیایی به کار می‌رود پتانسیو استات است. پتانسیو استات، پتانسیل الکتروود کاری را در میزان مطلوب نسبت به پتانسیل الکتروود مرجع نگه می‌دارد. دسته‌ای از مقاومت در مدار الکتریکی برای تنظیم و نگهداری پتانسیل الکتروود کاری استفاده می‌شود. (شکل (۱۰))



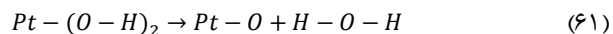
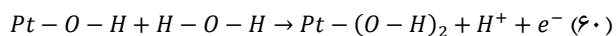
شکل ۱۰. نمایش مدار ابتدایی پتانسیو استات [۱].

Figure 10. Illustration of the basic circuitry of a potentiostat [1].

۱۱. میزان بارگذاری نفیون

لایه کاتالیست شامل الکتروکاتالیست مخلوط شده با محلول نفیون به عنوان عامل اتصال است. یونومر نفیون در لایه کاتالیست به نگهداری رطوبت و جلوگیری از خشک شدن غشا به ویژه در جریان‌های بالا کمک می‌کند. در لایه کاتالیست پیل‌های سوختی، بهینه‌سازی مقدار نفیون امری ضروری است. در غلظت‌های کم نفیون، تماس الکترولیت با کاتالیست بسیار ضعیف می‌شود و کارایی الکتروود کاهش می‌یابد. در غلظت‌های بالای نفیون، محل‌های فعال کاتالیست مسدود و در نتیجه حفره‌های الکتروود بسته می‌شود و نفوذ

1. Cyclic Voltammetry



هنگامی که پتانسیل در بالاتر از ۱۵۵۰ میلی‌ولت جاروب شود، تشکیل گاز اکسیژن شروع می‌شود و برای روبش ولتاژ در نقطه C برعکس می‌شود. در بخش D اکسید سطح پلاتین که در طی جاروب مثبت ایجاد شده در واکنش‌های برعکسی که در بالا ارائه شده احیا می‌شود. تا قبل از بخش D هیچ جریانی از سامانه عبور نمی‌کند. در بخش E یک لایه هیدروژن بر روی سطح پلاتین، طبق واکنش زیر جذب می‌شود:

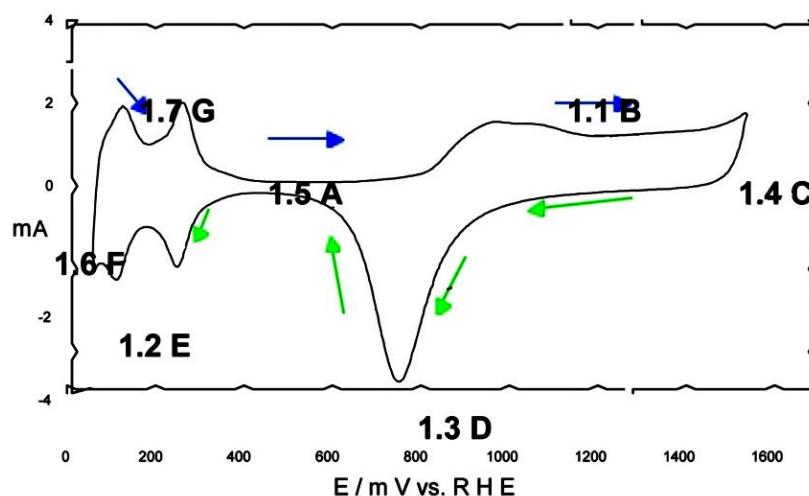
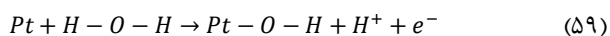


با وجود این، با توجه به شکل پیک در این بخش می‌توان گفت که طی اسکن ولتاژ منفی، جذب هیدروژن بر روی سطح پلاتین طی دو فرایند جداگانه انجام می‌گیرد.

ابتدا در ولتاژهای بالاتر ($E_{peak} \approx 275$ mV) هیدروژن بر روی جایگاه‌های پلاتین (۱۰۰) جذب می‌شود و سپس در ولتاژهای پایین‌تر ($E_{peak} \approx 125$ mV) هیدروژن بر روی جایگاه‌های پلاتین (۱۱۰) جذب می‌شود.

همه ذرات فعال الکتروشیمیایی به فرم‌های اکسید شده و احیاء شده در سطح الکتروود مصرف می‌شوند، جریان آندی یا کاتدی به بالاترین میزان می‌رسد.

ولتامتری چرخه‌ای یکی از عمومی‌ترین روش‌های الکتروشیمیایی برای به دست آوردن اطلاعات کیفی واکنش‌های الکتروشیمیایی است. ارزیابی‌های ولتامتری چرخه‌ای می‌تواند اطلاعات مفیدی را در مورد ترمودینامیک فرایندهای اکسایش-احیا، سینتیک واکنش‌های انتقال الکترون ناهمگن برای جذب شیمیایی و واکنش‌ها به ما دهد. معمولاً اولین مطالعه الکتروشیمیایی انجام شده ولتامتری چرخه‌ای است. هم‌چنین با ولتامتری چرخه‌ای می‌توان مساحت سطح الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست‌ها را در یک سل سه‌الکتروودی اندازه‌گیری کرد. برای تعیین مشخصه‌های کاتالیست از دو روش مختلف نظیر روش واجذب هیدروژن و روش جریان‌سازی مونواکسید کربن در شگرد ولتامتری چرخه‌ای استفاده می‌شود. نمونه ولتاموگرام جذب/دفع هیدروژن بر روی پلاتین براق، در شکل (۱۱) نمایش داده شده است. به‌هنگام آغاز اسکن پتانسیل مثبت در نقطه A هیچ جریانی از سامانه عبور نمی‌کند (به‌جز اندکی جریان خازنی ناشی از بار الکتریکی لایه دوگانه). با رسیدن به بخش B (حدود ۸۰۰ میلی‌ولت) با جذب پیش‌ماده‌های اتم اکسیژن، اکسید سطح پلاتین طبق واکنش زیر اتفاق می‌افتد [۱۲]:



شکل ۱۱. نمونه‌ای از منحنی ولتامتری سیکلی بر روی کاتالیست پلاتین /کربن و جذب/دفع هیدروژن بر روی سایت‌های پلاتین [۱۳].

Figure 11. Typical CV curve on Pt/C catalyst and adsorption/desorption of H2 on Pt sites [13].

$$d = \frac{0.9\lambda}{FWHM \times \cos\theta} \quad (67)$$

که در آن λ ، FWHM و θ به ترتیب طول موج پرتو ایکس، پهنای کامل در نصف پیک بیشینه و زاویه برخورد پرتو اشعه ایکس است. لازم به ذکر است که پراکنش پرتو ایکس اندازه بلوری به جای اندازه ذرات را اندازه می‌گیرد. اگر ذرات پلاتین کروی فرض شوند، مساحت سطح ویژه آن با معادله زیر داده می‌شود:

$$S_{CSA} = 6 \times 10^3 / d \times \rho \quad (68)$$

که در آن ρ چگالی پلاتین (۲۱/۴ گرم بر سانتی‌متر مربع) و d قطر متوسط نانوذرات پلاتین به دست آمده از نتایج پراش پرتو ایکس (به نانومتر) است.

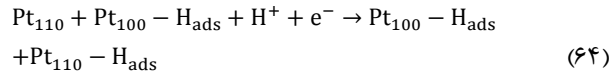
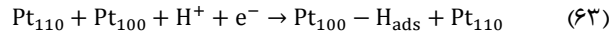
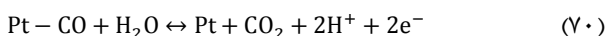
۱۴. محاسبه بهره‌وری کاتالیست

میزان بهره‌وری کاتالیست می‌تواند بر طبق معادله زیر حساب شود:

$$Y_{Pt} = \frac{S_{ESA}}{S_{CSA}} \quad (69)$$

واحد بهره‌وری پلاتین، سانتی‌متر مربع بر سانتی‌متر مربع است که دلالت بر مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی پلاتین بر مساحت هندسی آن دارد. شکل (۱۲) و تمام‌گرام چرخه‌ای به دست آمده با مونواکسید کربن جذب سطحی شده را نشان می‌دهد.

پیکی که در پتانسیل حدود ۰/۸۷ ولت روی سطح Pt/C نسبت به الکتروود استاندارد هیدروژن است و در سیکل اول دیده می‌شود نشان‌دهنده الکترواکسایش مونواکسید کربنی است که به صورت برگشت‌ناپذیر جذب سطحی الکتروود شده است. مقدار بار پیک حساب شده به واکنش زیر بستگی دارد:



بنابراین در نقطه F که در آن فرایند دوم به اتمام می‌رسد، یک لایه هیدروژن کامل تشکیل می‌شود و دوباره برای روبش پتانسیل معکوس می‌شود و روبش در جهت پتانسیل مثبت ادامه می‌یابد. سپس در بخش G لایه هیدروژن تشکیل شده در نقطه F در دو مرحله طی واکنش‌های مخالفی که در بالا ارائه شد، دفع می‌شود.



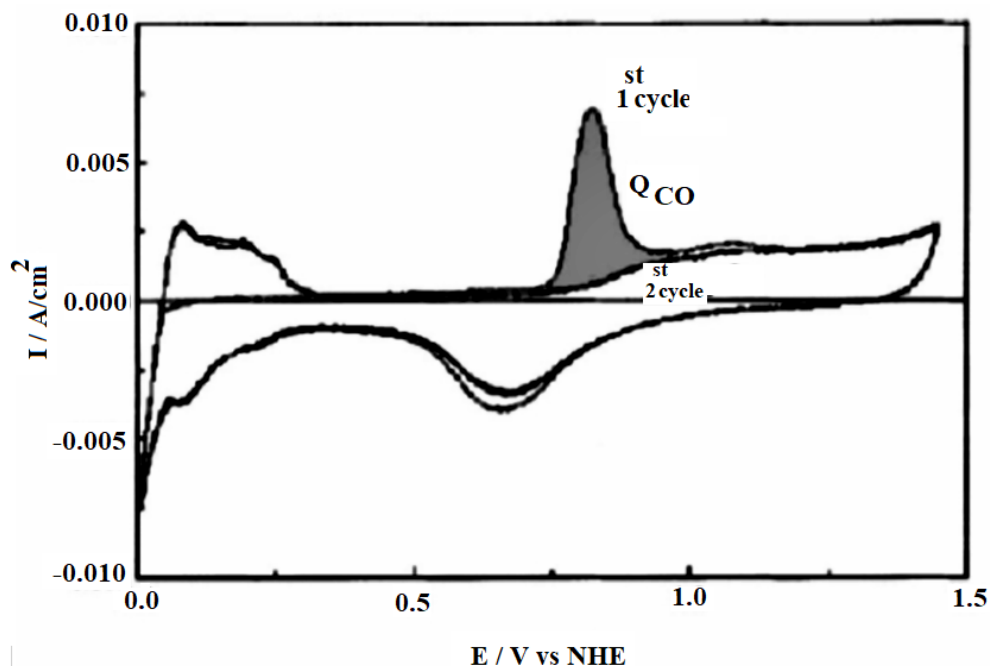
به منظور محاسبه سطح فعال الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست‌های تهیه شده، از مساحت پیک‌های جذب یا دفع اتمی هیدروژن در جارب‌های رفت و برگشتی منحنی ولتامتری سیکلی استفاده می‌شود. مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی از رابطه (۶۶) به دست می‌آید [۱۴]:

$$S_{ESA} = \frac{Q_H}{[Pt] \times C} \quad (66)$$

که در رابطه بالا ESA: سطح فعال الکتروشیمیایی به Q_H ، مقدار تبادل بار در دفع هیدروژن به $[Pt]$ ، mC/cm^2 : میزان بارگذاری پلاتین بر حسب mg/cm^2 و C: برابر ۰/۲۱ معادل بار الکتریکی مورد نیاز برای جذب (اکسایش) تک‌لایه هیدروژن بر روی پلاتین است.

۱۳. مساحت سطح ویژه (لایه کاتالیست)

چون پلاتین فلز نجیب خیلی گران قیمتی است و تنها اتم‌های موجود در سطح در کاتالیز کردن واکنش‌های الکتروشیمیایی شرکت می‌کنند، پلاتین معمولاً با قطرهای بین ۲ تا ۴ نانومتر برای کاربردهای پیل سوختی استفاده می‌شود. پراکنش پرتو ایکس اغلب برای تخمین اندازه بلوری ذرات پلاتین به کار می‌رود. اندازه بلوری (d) پلاتین بر اساس گسترش پیک‌ها با استفاده از معادله دبای-شرر [۱۵] حساب می‌شود:



شکل ۱۲. ولتاموگرام چرخه‌ای با لایه مونواکسید جذب‌شده (سیکل اول) و بدون لایه مونواکسید جذب‌شده (سیکل دوم) مساحت بخش سایه‌خورده، بار مربوط به واکنش اکسایش کربن مونواکسید است [۱۶].

Figure 12. Cyclic voltammograms with (first cycle) and without (second cycle) a CO-adsorbed ad-layer. The filled area represents the charge related to the CO oxidation reaction [16].

باشد؛ اما اثر آن‌ها ناچیز است. در این موارد نفوذ منحصرأ برای فرایند انتقال جرم محسوب می‌شود. سرعت انتقال جرم وقتی که جابه‌جایی اجباری مطرح می‌شود به‌میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد. جابه‌جایی می‌تواند به‌وسیلهٔ ایجاد حرکت نسبی الکتروود نسبت به الکتروولیت حاصل شود. یک روش عمومی برای ایجاد چنین حرکت نسبی، استفاده از الکتروود چرخان است. این روش به نام الکتروود دیسک چرخان معروف است. هنگامی که الکتروود می‌چرخد مواد واکنش‌دهنده به سطح الکتروود، کشیده و محصولات از سطح الکتروود به اطراف رانده می‌شوند؛ اما هنوز یک لایهٔ واکنش ساکن سطح الکتروود را در بر می‌گیرد و انتقال واکنش‌دهنده‌ها درون این لایه، از راه نفوذ انجام می‌شود. ضخامت این لایه به‌وسیلهٔ سرعت زاویه‌ای (s^{-1}) الکتروود، $\omega = 2\pi f$ که در آن f تعداد دور بر ثانیه است، کنترل می‌شود. سرعت‌های زاویه‌ای بالا منجر به لایهٔ نفوذ نازک می‌شوند. سرعت چرخش الکتروود در محدوده‌هایی که جریان واکنش‌دهنده‌ها در طول سطح الکتروود یک الگوی آرام را دنبال می‌کند، کنترل می‌شود. معمولاً سرعت چرخش بین ۵ و ۱۰۰۰۰ دور بر دقیقه در نظر گرفته می‌شود. هر دو مورد نفوذ و جابه‌جایی

در روش ذکرشده مقدار مساحت سطح الکتروشیمیایی از رابطهٔ زیر به دست می‌آید:

$$ECSA = \frac{Q_{CO}}{0.484 \times L_{Pt}} \quad (71)$$

Q_{CO} مقدار بار زیر پیک مونواکسید کربن است و L_{Pt} مقدار بارگذاری پلاتین روی الکتروود است، مقدار 0.484 نشان‌دهندهٔ چگالی بار مورد نیاز برای اکسید کردن تک‌لایه‌ای از مونواکسید کربن روی پلاتین صاف و صیقل داده شده است.

۱۵. روش الکتروود دیسک چرخان

انتقال مواد واکنش‌دهنده به یا از الکتروود معمولاً به‌واسطهٔ نفوذ و همرفت (ذرات باردار هم‌چنین با مهاجرت تحت میدان الکتریکی می‌توانند منتقل شوند) امکان می‌پذیرد. نفوذ یک فرایند غالب برای انتقال ذرات اطراف سطح الکتروود است که در محلول الکتروولیت ساکن فرو برده شده است. ممکن است چندین همرفت آزاد به‌دلیل اثر نوسانات محیطی و توزیع ناگهانی دما در الکتروولیت وجود داشته

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} \quad (74)$$

نمودار i^{-1} در مقابل $\omega^{-1/2}$ خط مستقیمی است و شیب آن برای تعیین D یا $(CD^{2/3})$ استفاده می‌شود و از عرض از مبدا آن در $\omega^{-1/2}$ برابر صفر k_f به دست می‌آید [۱].

۱۶. اثر دما روی شاخص‌های سینتیکی

ونگ^۱ و همکاران [۱۷] اثر دما روی شاخص‌های سینتیکی را برای الکترودهایی با پایه‌های دو لایه و تک‌لایه بررسی و مشاهده کردند که با افزایش دما b و i_0 افزایش پیدا می‌کند. هم‌چنین موکرجی و همکاران [۱۸] منحنی‌های تافل مربوط به الکتروود Pt/C را در فشار صفر اتمسفر و در دماهای مختلف برای واکنش احیای اکسیژن بررسی کردند و آن‌ها نیز نتایج مشابهی را به دست آوردند. بنابراین می‌توان گفت که شیب تافل به دما بستگی دارد.

۱۷. بررسی انرژی فعال‌سازی واکنش کاهش اکسیژن

تغییر انرژی فعال‌سازی واکنش کاهش اکسیژن برای کاتالیست‌های Pt/C و آلیاژهای آن از روی معادله آرنیوس و منحنی‌های مربوطه‌اش بررسی شد. در واقع شیب منحنی‌های وابستگی دمایی چگالی جریان مبادله، نشان‌دهنده انرژی فعال‌سازی است [۱۹].

$$E_a = -2.303 \left[\frac{d \log(i_0)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right] \quad (75)$$

در این رابطه E_a انرژی فعال‌سازی، R ثابت گازها، T دمای مطلق و i_0 چگالی جریان مبادله هستند؛ نتایج حاصل از مطالعات موکرجی و همکاران [۱۸] روی اندازه‌گیری تغییرات انرژی فعال‌سازی واکنش احیای اکسیژن بر روی کاتالیست‌های پلاتین و آلیاژهای آن نشان می‌دهد که آلیاژها، دارای انرژی فعال‌سازی کمتری نسبت به پلاتین خالص هستند.

۱۷-۱ واکنش کاهش اکسیژن

واکنش کاهش مولکول اکسیژن در سطح یک الکتروود یکی از مهم‌ترین واکنش‌های الکتروکاتالیتیکی برای بسیاری از زمینه‌های تحقیقاتی از جمله آنالیز کمی غلظت اکسیژن، الکتروسنتز هیدروژن

سرعت جرم خالص واکنش‌دهنده‌ها را به سطح الکتروود مشخص می‌کند. انتقال جابه‌جایی ضخامت لایه نفوذ را کنترل می‌کند و نفوذ سرعت انتقال مواد واکنش‌دهنده را به میان لایه نفوذ کنترل می‌کند. شار عمود بر سطح الکتروود به واسطه نفوذ با $D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)$ و به واسطه همرفت با $V_x \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)$ که در آن D ضریب نفوذ ذرات، C غلظت توده ذرات و V_x سرعت محلول در جهت x که عمود بر سطح الکتروود است.

در آزمایش‌های جاروب پتانسیل خطی که بر روی الکتروود دیسک چرخان انجام می‌شود، پتانسیل الکتروود کاری از پتانسیلی که در آن هیچ واکنشی اتفاق نمی‌افتد تا پتانسیلی که باعث ایجاد واکنش می‌شود، روبش می‌شود. جریان محدودکننده هنگامی که ولتاژ اضافه به میزان کافی به وجود می‌آید، حاصل می‌شود؛ بنابراین سرعت واکنش به وسیله سرعت انتقال جرم واکنش‌دهنده‌ها در سرعت چرخش داده شده الکتروود مشخص می‌شود و غلظت سطح مواد واکنش‌دهنده به صفر می‌رسد و پروفایل انتقال جرم پایدار به صورت C/L به دست می‌آید که در آن L ضخامت لایه نفوذ است. در سرعت چرخش ثابت الکتروود L تغییر نمی‌کند و از این رو C/L تغییر نمی‌کند. در نتیجه جریان حالت پایدار کنترل نفوذ حاصل می‌شود که با معادله لویچ توصیف می‌شود که در آن θ گران‌روی سینماتیکی محلول الکتروولیت، $\theta = \frac{\gamma}{d}$ که در آن γ و d به ترتیب گران‌روی و چگالی محلول هستند.

$$i_d = 0.620nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\theta^{-1/6}C \quad (72)$$

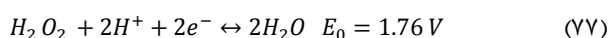
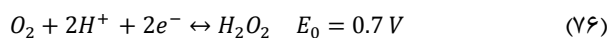
قبل از این که جریان دیسک به مقدار محدودکننده برسد، سینتیک‌های واکنش و سرعت انتقال جرم بر جریان اثر می‌گذارند. در پتانسیل شروع واکنش جریان به وسیله سینتیک‌های واکنش کنترل می‌شود و کمتر از انتقال جرم اثر می‌پذیرد. جریان سینماتیکی با معادله زیر بیان می‌شود.

$$i_k = nFAk_fC \quad (73)$$

که در آن k_f ثابت سرعت و تابع پتانسیل (یا پتانسیل مازاد) است. در کل منطقه جاروب پتانسیل جریان کلی طبق معادله کوچی-لویچ مربوط به i_d و i_k است و به صورت زیر بیان می‌شود:

1. Wang

در این حالت مولکول اکسیژن پس از جذب بر سطح الکتروکاتالیست تفکیک نمی‌شود و آنیون پراکسید هیدروژن با کاهش جزئی به‌عنوان حد واسط جذب‌شده تشکیل می‌شود. طبق واکنش زیر این حد واسط می‌تواند با گرفتن پروتون به‌صورت آب، سطح کاتالیزور را ترک کند [۲۰، ۲۱].



در شکل (۱۳)، مسیرهای ذکر شده نشان داده شده است. مسیر چهار الکترونی در مقایسه با مسیر پراکسیدی ارجح است؛ زیرا شامل گونه‌های پراکسید در محلول نمی‌شود و بازده واکنش افزایش می‌یابد.

۱۷-۳ مدل‌های جذب اکسیژن در واکنش احیای اکسیژن
 سازوکارهای متفاوتی از نوع ساده تا خیلی پیچیده برای واکنش‌های کاهش اکسیژن گزارش شده؛ اما مسلم است که اولین قدم در واکنش احیای اکسیژن، جذب مولکول اکسیژن روی جایگاه‌های فعال پلاتین است. بر اساس نوع برهمکنش، سه مدل جذب برای اکسیژن در سطح فلز در نظر گرفته می‌شود [۲۲].

پراکسید، حسگرهای گازی، فرایندهای صنعتی و خوردگی و تبدیل انرژی سوخت به الکتروسیسته در سل‌های سوختی است. به همین دلیل این واکنش مورد توجه بسیاری از الکتروشیمی‌دانان، برای چندین سال بوده است. واکنش کاهش اکسیژن، یک واکنش چند الکترونی است که با توجه به سوبسترای به‌کار گرفته‌شده و شرایط واکنش از دو مسیر پیش می‌رود. یک مسیر چهار الکترونی که منجر به تولید آب می‌شود و یک مسیر پراکسیدی که شامل حد واسط هیدروژن پراکسید است [۲۰].

۱۷-۲ مسیرهای واکنش کاهش اکسیژن

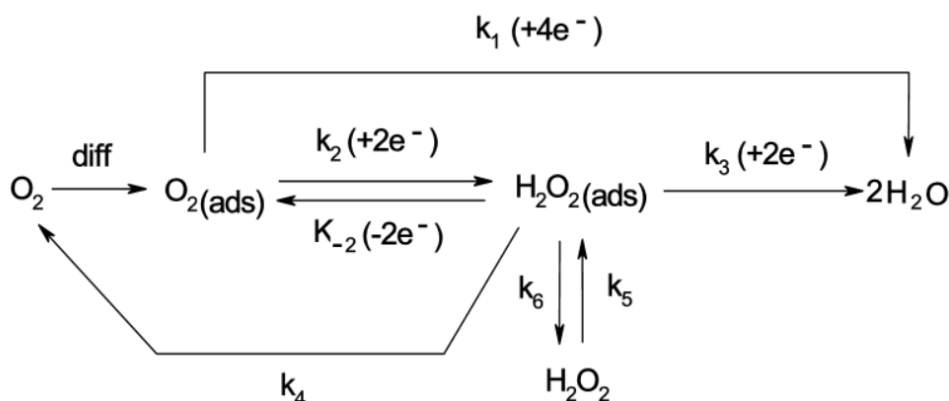
اگرچه شاخص‌های زیادی، واکنش کاهش اکسیژن را تحت تأثیر قرار می‌دهند؛ اما دو مسیر در الکترولیت‌ها برای این واکنش پر طرفدارتر است که ناشی از متفاوت بودن مواد الکتروکاتالیستی است.

۱۷-۲-۱ مسیر چهار الکترونی

مسیر چهار الکترونی به‌طور عمده روی کاتالیست‌های فلزات نجیب پلاتین و پالادیوم و برخی از اکسیدهای فلزات مشاهده می‌شود. بعد از جذب مولکول اکسیژن روی سطح این فلزات، مولکول اکسیژن به دو اتم اکسیژن جذب‌شده تقسیم می‌شود و سپس با گرفتن الکترون و جذب پروتون به مولکول آب تبدیل می‌شود.

۱۷-۲-۲ مسیر پراکسیدی

مسیر پراکسید به‌طور عمده روی گرافیت، کربن و غیره دیده می‌شود.



شکل ۱۳. سازوکار واکنش کاهش اکسیژن بر روی کاتالیست‌های نجیب [۱].

Figure 13. Oxygen reduction mechanism on noble catalysts [1].

۱۷-۳-۱ مدل گریفث^۱

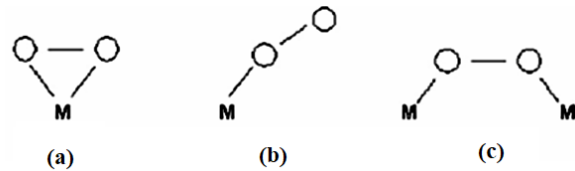
در این مدل مولکول اکسیژن به صورت افقی با سطح برهمکنش دارد و اربیتال های ۲P خود را با اربیتال های خالی $5dz^2$ اتم پلاتین پیوند می دهد. به علت برهمکنش قوی فلز با اکسیژن، طول پیوند اکسیژن با اکسیژن افزایش می یابد و از این رو قدرت پیوند ۰-۰ کاهش پیدا می کند. اگر برهمکنش مولکول اکسیژن با سطح به حد کافی قوی باشد، مولکول اکسیژن جذب شده به اتم های اکسیژن تفکیک می شود و واکنش مسیر ۴ الکترونی را ادامه خواهد داد.

۱۷-۳-۲ مدل پائولینگ^۲

در این مدل، جذب از راه تنها یک پیوند از نوع پیونده انجام می پذیرد. بدین صورت که مولکول اکسیژن برای برهمکنش با سطح، اربیتال ۲P خود را در پیوند با اربیتال $5dz^2$ اتم پلاتین سطح شرکت می دهد. حالت مولکول اکسیژن در این مدل افقی نیست و در یک انتهای مولکول اکسیژن، پیوند با سطح به وجود می آید و مولکول تفکیک نمی شود. به علت کاهش جزئی، حد واسط پراکسید بر روی سطح شکل می گیرد و واکنش مسیر پراکسید را ادامه می دهد [۲۲، ۲۳].

۱۷-۳-۳ مدل یاگر^۳

این نوع از جذب، خیلی شبیه مدل گریفث است. تفاوت در این است که دو اتم پلاتین با اربیتال P اکسیژن برهمکنش دارند و واکنش از مسیر چهار الکترونی پیش می رود [۱، ۲۲]. این سه مدل در شکل (۱۴) نشان داده شده اند که بر اساس نوع الکتروکاتالیست، فرایند جذب متفاوت بر روی سطح آن ها روی می دهد.



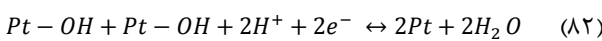
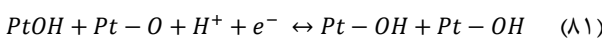
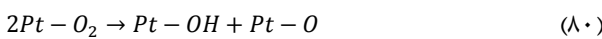
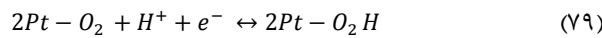
شکل ۱۴. مدل های جذب اکسیژن (a) مدل گریفث (b) مدل پائولینگ (c) مدل یاگر.

Figure 14. Oxygen adsorption models (a) the Griffiths model (b) the Pauling model (c) the Yeager model.

1. Griffiths Model
2. Pauling Model
3. Yeager Model

۱۷-۴ سازوکار احیای اکسیژن

به دلیل پیچیدگی واکنش کاهش اکسیژن، هنوز سازوکار مشخصی برای آن ارائه نشده است. اگر مدل یاگر را به عنوان مدل جذب اکسیژن در نظر بگیریم، آن گاه سازوکار زیر برای احیای اکسیژن بر روی سطوح الکتروکاتالیست های فلزات واسطه به خصوص پلاتین قابل بررسی است:



برای واکنش های شیمیایی، مرحله تعیین کننده سرعت مرحله ای در نظر گرفته می شود که نسبت به سایر مراحل سرعت پایین تری دارد. در مورد واکنش کاهش اکسیژن، یکی از مراحل یک رابطه به عنوان مرحله تعیین کننده سرعت در نظر گرفته می شود که هنوز بر انتخاب این موضوع بین محققان الکتروشیمیایی اختلاف نظر وجود دارد.

۱۷-۴-۱ هم افزایی

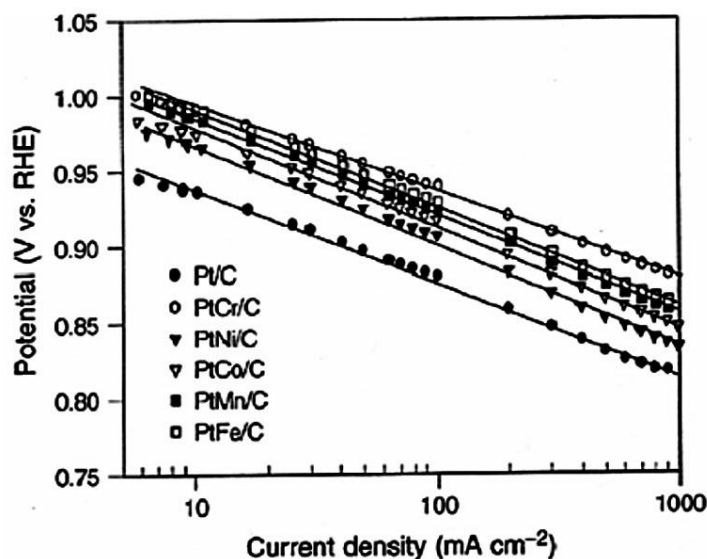
پدیده هم افزایی، برهمکنش بین دو عامل یا بیشتر است؛ به گونه ای که تأثیر ترکیب آن ها بیشتر از مجموع تأثیرات تک تک آن هاست. مطالعات زیادی روی پدیده هم افزایی برای سامانه های مخلوط از قبیل مخلوط سورفکتانت ها، اختلاط فیزیکی کاتالیست ها و غیره گزارش شده است [۲۴]. به عبارت بهتر گاهی فعالیت مخلوط کاتالیست ها از فعالیت تک تک آن ها بیشتر است. مطالعات اخیر پیشنهاد کرده اند که سرریز هیدروژن منجر به افزایش بالای سرعت واکنش در کاتالیست و گزینش پذیری آن شده است. فعالیت کاتالیستی پلاتین نسبت به احیای اکسیژن به شدت به انرژی جذب سطحی اکسیژن، انرژی تفکیک پیوند O-O و انرژی پیوندی OH بر روی سطح پلاتین وابسته است. ساختار الکترونی کاتالیست پلاتین (اربیتال خالی d پلاتین) و فاصله بین اتمی پلاتین - پلاتین (اثر هندسی) می توانند به شدت بر این انرژی ها تأثیر بگذارند [۲۵].

۱۷-۴-۱ هم‌افزایی در آلیاژهای پلاتینی

استفاده از آلیاژهای پلاتینی به‌عنوان الکتروکاتالیستی برای واکنش احیای اکسیژن به سال ۱۹۸۰ برمی‌گردد؛ هنگامی که UTC استفاده از دسته‌ای آلیاژهای پلاتینی (پلاتین با وانادیوم، کبالت و کروم، ایریدیم و کروم، رودیوم و آهن و غیره) را به‌عنوان کاتالیست‌های احیای اکسیژن برای پیل‌های سوختی اسید فسفریک اعلام کرد [۲۶]. پس از آن تعداد زیادی از الکتروکاتالیست‌های دوتایی، سه‌تایی و چهارتایی آلیاژ پلاتین در شرایط پیل‌های سوختی اسید فسفریکی بررسی شدند و بررسی‌ها نشان دادند که در این آلیاژها فعالیت و پایداری نسبت به پلاتین خالص افزایش یافته است. در سال ۱۹۹۰ گزارش‌هایی مبنی بر استفاده از آلیاژهای پلاتین به‌عنوان الکتروکاتالیست‌های واکنش کاهش اکسیژن در پیل‌های سوختی غشای الکترولیت پلیمری به‌وسیله گروهی از محققان دانشگاه A&M تگزاس به چاپ رسید [۲۷، ۲۸]. آن‌ها آلیاژهای پلاتینی شامل پلاتین-نیکل، پلاتین-کبالت، پلاتین-کروم، پلاتین-منگنز و پلاتین-آهن را در دمای بالا ۹۰۰ درجه سلسیوس تحت اتمسفر خنثی تهیه کردند و فعالیت مناسب الکتروکاتالیست در الکتروکاتالیست‌هایی با نسبت ۷۵٪ پلاتین به ۲۵٪ فلز دوم به دست

آمد که در میان همه کاتالیست‌ها، کاتالیست پلاتین-کروم بالاترین فعالیت را در شرایط کارکرد پیل سوختی پلیمری از خود نشان داد. شکل (۱۵) منحنی‌های تافل را برای واکنش کاهش اکسیژن کاتدی کاتالیز شده با چند الکتروکاتالیست آلیاژی دوتایی پلاتین در ۹۰ درجه سلسیوس و فشار ۵ اتمسفر با هیدروژن و اکسیژن مرطوب نشان می‌دهد. نتایج نشان‌دهنده افزایش کارایی به‌میزان ۲۰ تا ۳۰ میلی‌ولت، متناظر با افزایش ۵-۲ برابری در فعالیت ویژه در مقایسه با کاتالیست Pt/C هستند [۲۸].

شرکت جانسون متی^۱، در اواخر ۱۹۹۰ کارهای قابل توجهی را بر روی آلیاژهای دوتایی مانند Pt-Cu، Pt-Cr، Pt-Ti، Pt-Fe، Pt-Mn، Pt-Ni انجام داد. برای کاتالیست‌های پیل‌های سوختی، آلیاژهای پلاتینی را با نسبت ۵۰:۵۰ (پلاتین به فلز دوم) در دماهای مختلف برای بهبود فعالیت-تحت تیمار حرارتی قرار دادند. کاتالیست ۲۰٪ وزنی آلیاژ پلاتین به کربن ولکان به‌درون یک مجموعه الکتروکاتالیست و غشا با مساحت فعال ۲۵ سانتی‌متر مربع برای تست پیل سوختی قرار داده شد. آزمایش‌ها نشان دادند که اگر Pt-Ti، Pt-Mn، Pt-Fe کاتالیست‌ها باشند، کارایی ۲۰ تا ۴۰ میلی‌ولت افزایش پیدا می‌کند. شیب‌های تافلی به‌دست‌آمده برای پلاتین

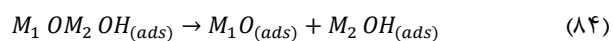
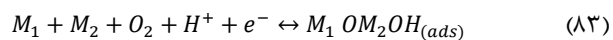


شکل ۱۵. منحنی‌های تافل برای واکنش کاهش اکسیژن کاتدی کاتالیز شده با چند الکتروکاتالیست آلیاژی دوتایی پلاتین در ۹۰ درجه سلسیوس و فشار ۵ اتمسفر با هیدروژن و اکسیژن مرطوب [۲۸].

Figure 5. Tafel curves for cathodic oxygen reduction reaction catalyzed by several dual-platinum alloy electrocatalysts at 90°C and 5 atmospheric pressure with hydrogen and wet oxygen [28].

1. Johnson Matthey

و همه آلیاژهای پلاتین حدود ۶۰ mV/decade بودند که بیانگر این است که سازوکار واکنش احیای اکسیژن کاتالیز شده با این آلیاژها باید مشابه سازوکار کاتالیز شده با کاتالیست پلاتین خالص باشد. حتی هنگام استفاده از هوا به عنوان اکسیدان، که بسیار عملی تر در کاربردهای پیل سوختی است، افزایش کارایی حدود ۲۵ تا ۳۰ میلی ولت در چگالی جریان مشاهده می شود [۲۹]. اخیراً گزارش شده که کاتالیست های آلیاژی پلاتین که ساختار پوسته پلاتینی دارند (یعنی یک لایه اتمی پلاتین خالص بر روی سطح آلیاژها) کاتالیست های بسیار فعال تری برای واکنش احیای اکسیژن هستند [۲۹-۳۱]. در میان کاتالیست های پوسته ای Co، Fe و Ni با Pt کاتالیست Pt₃Ni با ساختار پوسته ای و صفحات بلوری (۱۱۱) فعالیت کاتالیزوری احیای اکسیژن قابل ملاحظه ای را از خود نشان می دهد. موکرجی^۱ پیشنهاد کرد که سطوح دوفلزی به صورت یک پوسته پلاتین در سطح و لایه زیرین به صورت آلیاژی باشند که خصوصیات الکترونی سطح اتم پلاتین را اصلاح کنند. هم چنین موستاین^۲ [۳۲] ادعا کرد که افزایش جریان واکنش احیای اکسیژن به وسیله شیفت چگالی الکترونی پیوند d، تعداد پلاتین کئوردینه شده و کاهش فاصله بین اتمی پلاتین- پلاتین قابل توضیح است. هم چنین آلیاژی شدن از تشکیل گونه های OH جذب سطحی شده روی پلاتین جلوگیری می کند. بالیونسا و همکاران [۳۳] به این نتیجه رسیدند که آلیاژهای پلاتین با کروم و کبالت برای جذب سطحی تفکیکی O₂ مناسباند و فعالیت حداقل دو برابر پلاتین خالص را دارند. در صورتی که الکتروکاتالیست دوفلزی باشد، فلز دوم نیز در جذب سطحی شرکت می کند و واکنش به صورت زیر خواهد بود:



با آلیاژ شدن پیک های تفرقی پرتو ایکس به سمت ۲θ های بزرگ تر شیفت پیدا می کنند و اندازه ذرات بزرگ تر می شود و بلورینگی کاهش می یابد. هر چه مقدار فلز دوم بیشتر باشد پیک های تفرقی بیشتر شیفت پیدا می کند و اندازه ذرات بزرگ تر می شود [۳۲]. این

تغییرات در آلیاژهای پلاتینی به طور کلی به سه اثر زیر مربوط می شود.

۱۷-۴-۱ اثر ساختاری

تیلور^۳ و جالان^۴ [۱] گزارش کردند که افزایش فعالیت احیای اکسیژن آلیاژهای پلاتین می تواند ناشی از کاهش فاصله بین اتمی پلاتین- پلاتین باشد. آن ها پیشنهاد کردند که فاصله پیوندی کوتاه تر پلاتین- پلاتین جایگاه های مساعدتری را برای جذب سطحی تفکیک پذیر اکسیژن فراهم می کند. متعاقباً، مطالعات زیاد نشان داده اند که بسیاری از عناصر فلزی با اندازه کوچک تر از پلاتین به درون ساختار بلوری پلاتین از راه جانشینی وارد می شوند و باعث انقباض شبکه و کاهش فاصله بین اتمی یا همسایه های نزدیک اتم های پلاتین می شوند. آلیاژهای با انقباض شبکه ای، بسیار فعال تر از پلاتین هستند، در حالی که آلیاژهای با انبساط شبکه ای فعالیت کمتری دارند؛ برای مثال، مین^۵ و همکاران دسته ای از آلیاژهای پلاتین را بررسی کردند و رابطه ای بین فاصله پلاتین- پلاتین و فعالیت ویژه احیای اکسیژن به دست آوردند. آن ها متوجه شدند که دمای تیمار حرارتی و بنابراین درجه آلیاژی تعیین کننده فاصله پلاتین- پلاتین آلیاژهای سنتر شده است [۱]. خواص هندسی سطح آلیاژ پلاتین با پلاتین متفاوت است و سبب بهبود الکتروکاتالیست می شود. این خواص بیشتر شامل خواص بلوری سطح الکتروکاتالیست است؛ از جمله این خواص، فاصله بین اتمی الکتروکاتالیست در سطح بلوری آن ها، قطر ذرات الکتروکاتالیست، بی نظمی ها در ساختار بلوری (مثل نقص های فرانکل) و غیره است که به شدت بر فعالیت الکتروکاتالیست (در سازوکار کاهش و جذب) تأثیر گذارند [۳۴].

۱۷-۴-۱ اثر بازدارنده OH_{ads}

به طور کلی گونه های اکسیژن دار جذب سطحی شده، مانند OH، O₂، H₂O₂ یا OOH به نظر می رسند که حد واسطه های واکنش احیای اکسیژن باشند. مشاهده شده است که آلیاژهای پلاتین می توانند از

3. Taylor
4. Jalan
5. Min

1. Mukerjee
2. Mustain

جدول ۳. آنتالپی تشکیل پیوند اکسیژن بر سطح الکتروکاتالیست‌های مختلف [۳۵].

Table 3. Enthalpy of the oxygen bond formation on the surface of different electrocatalysts [35].

Item	Enthalpy of the band formation(KJ/mol)
Pd-O	236
Pt-O	348
Rh-O	383
Ru-O	488

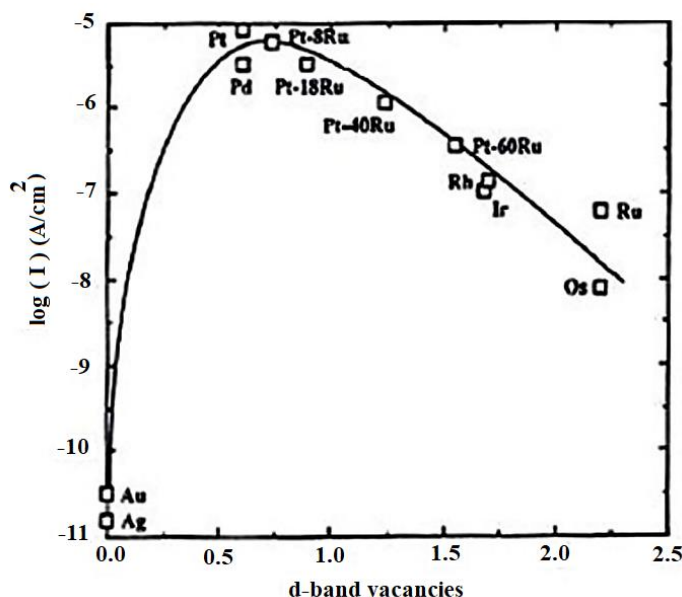
همان‌طور که از جدول (۳) مشاهده می‌شود بهترین مقدار جریان کاهش اکسیژن مربوط به پلاتین با قدرت جذب متوسط است. در کلیه مطالعاتی که بر چگونگی تأثیر شاخص‌های الکترونی الکتروکاتالیست‌ها بر کاهش اکسیژن انجام شده، یک منحنی ولکانو مشاهده شده است که نشانگر بهینه‌بودن کاهش اکسیژن در شرایط متوسط شاخص‌های الکترونی است.

شکل (۱۶) منحنی تأثیر خالی بودن آر بیتال d الکتروکاتالیست در برابر فعالیت الکتروکاتالیست (جریان) را نشان می‌دهد [۳۶].

تشکیل شدن OH_{ads} بر روی پلاتین جلوگیری کنند و بنابراین فعالیت کاتالیتیکی احیای اکسیژن را افزایش دهند. هم‌چنین موکرجی و همکاران [۲۷] متوجه شدند که پتانسیل ابتدایی OH_{ads} که اصولاً در بالاتر از ۰/۸ ولت بر روی Pt/C اتفاق می‌افتد به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر برای آلیاژهای پلاتین، شیفت پیدا کرده است. برای آلیاژهای پلاتین با ساختار پوسته‌ای فعالیت بالاتر واکنش احیای اکسیژن به دست آمده به پیوند ضعیف‌تر $\text{Pt-OH}_{\text{ads}}$ در پوسته پلاتینی اصلاح شده الکترونی نسبت داده می‌شود. به‌طور کلی مشخص شده است که واکنش احیای اکسیژن در یک پتانسیل معین بر روی یک سطح پلاتین اکسید شده، کندتر از سطح پلاتین برهنه انجام می‌گیرد [۱].

۱۷-۴-۱ اثر الکترونی

این اثر از ماهیت شیمیایی و ساختاری الکتروکاتالیست‌ها ناشی می‌شود؛ از جمله این خواص، درصد ماهیت آر بیتال d پیوند تشکیل شده، خالی بودن آر بیتال d گرمای جذب اکسیژن بر سطح الکتروکاتالیست و قدرت پیوند الکتروکاتالیست با اکسیژن است. این خواص به شدت بر قدرت جذب و سازوکار و چگونگی کاهش اکسیژن تأثیر می‌گذارند [۳۴]. آنتالپی تشکیل پیوند اکسیژن بر سطح الکتروکاتالیست‌های مختلف طبق جدول (۳) است [۳۵].



شکل ۱۶. چگونگی تغییرات جریان کاهش اکسیژن بر الکتروکاتالیست‌های مختلف بر اساس درصد خالی بودن آر بیتال d [۳۶].

Figure 16. Manner of the oxygen reduction current changes on different electrocatalysts based on the percentage of empty orbital d [36].

سیستم در جلوگیری از عبور جریان الکتریکی است. اطلاعات به دست آمده از امپدانس عموماً به صورت نمودارهای بد و نایکویست ارائه می‌شود. نمودار نایکویست در حقیقت رسم قسمت حقیقی امپدانس در محور طول‌ها و منفی قسمت موهومی امپدانس در محور عرض‌ها و منحنی بد رسم لگاریتم مبنای ۱۰ قدر مطلق امپدانس برحسب لگاریتم مبنای ۱۰ فرکانس است. با دارا بودن دو منحنی نایکویست و بد، اطلاعات مربوط به امپدانس یک سامانه الکتروشیمیایی تکمیل است. شکل (۱۷) منحنی نایکویست را نشان می‌دهد که به صورت یک نیم‌دایره است. قطر این نیم‌دایره مقاومت انتقال بار را نشان می‌دهد.

۱-۱۸ تئوری و اصول

واکنش‌های الکتروشیمیایی شامل فرایندهای انتقال جرم، جداسازی بار، انتقال بار، مقاومت‌های یونی و الکترونی و غیره هستند. این فرایندها اغلب ثابت‌های زمانی متفاوت دارند و آن‌ها در مقیاس‌های زمانی مختلفی فرایند می‌شوند. اثر این فرایندها بر روی ولتاژ و جریان اندازه‌گیری شده در آزمایش جریان مستقیم ترکیب و به هم پیچیده است؛ از آنجایی که جریان متناوب (AC) را می‌توان در فرکانس‌های مختلف تولید کرد، آن وسیله‌ای برای بررسی فرایندها با ثابت‌های زمانی مختلف ارائه می‌دهد. در یک فرایند معمولی، یک ولتاژ ورودی AC بر روی یک ولتاژ DC اعمال می‌شود که سامانه را در یک ولتاژ انتخابی حالت پایدار تنظیم می‌کند. بزرگی ولتاژ AC به اندازه کافی کوچک است؛ به عنوان مثال، حدود ۱۰ میلی‌ولت که

چنان که پیداست بهترین جریان مربوط به الکتروکاتالیست پلاتین با مقدار متوسط درصد خالی بودن اربیتال d است؛ مولکول اکسیژن برای جذب بر سطح الکتروکاتالیست‌ها، نیاز به دو الکترون جفت‌نشده در اربیتال d الکتروکاتالیست دارد؛ لذا هرچه الکترون منفرد در اربیتال d الکتروکاتالیست بیشتر باشد، میزان قدرت جذب بهتر می‌شود. تعداد الکترون‌های جفت‌نشده در اربیتال d الکتروکاتالیست‌های مختلف طبق جدول (۴) است:

جدول ۴. تعداد الکترون‌های جفت‌نشده در اربیتال d الکتروکاتالیست‌های مختلف [۳۷].

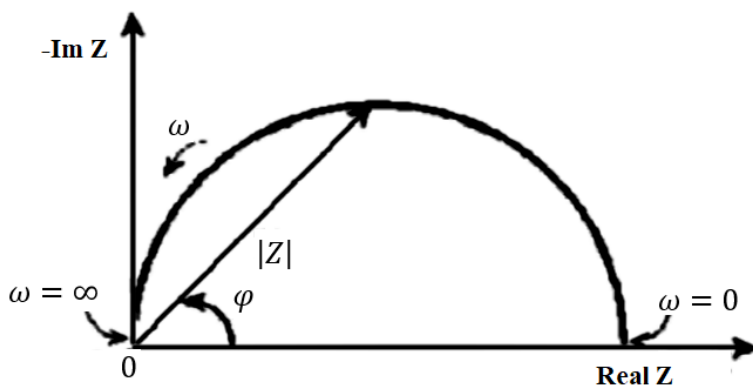
Table 4. Number of unpaired electrons in the d orbitals of different electrocatalysts [37].

electrocatalyst	unpaired electrons in the d orbitals
Pt	0.55-0.6
Pd	0.5
Rh	1.7
Ru	2.2
Au	0

روتنیوم دارای بیشترین الکترون جفت‌نشده و در نهایت قدرت جذب بالاست. قدرت جذب اکسیژن مولکولی با روند روتنیوم، رودیوم، پلاتین، پالادیم و طلا کاهش می‌یابد [۳۷].

۱۸. تست مقاومت، طیف سنجی الکتروشیمیایی امپدانس

طیف‌سنجی الکتروشیمیایی امپدانس یک روش اندازه‌گیری توانایی



شکل ۱۷. تصویر یک عنصر فاز ثابت در نمودار نایکویست [۱].

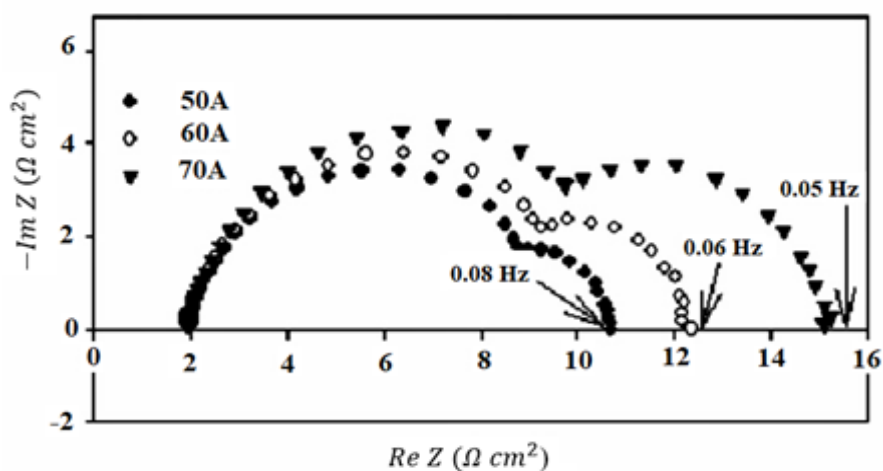
Figure 17. Illustration of a constant phase element on a Nyquist plot [1].

شکل (۱۸) طیف‌های EIS معمولی را به فرم نایکویست با دو کمان نشان می‌دهد، که در آن فرکانس از سمت راست به سمت راست افزایش می‌یابد. شکل ساده مدار معادل برای طیف در شکل (۱۸) در شکل (۱۹) نشان داده شده است. عرض از مبدأ فرکانس بالا مربوط به مقاومت اهمی R استک است، که می‌تواند به‌طور مستقیم با داده‌های به‌دست‌آمده از اندازه‌گیری‌های اختلال جریان مقایسه شود. قوس فرکانس بالا منعکس‌کننده ترکیبی از ظرفیت لایه دوگانه در لایه کاتالیست و مقاومت انتقال بار مؤثر است. قوس فرکانس پایین به امپدانس، به‌واسطه محدودیت‌های انتقال جرم منطبق است. دلیل جای‌گزینی C، لایه دوگانه خازن، به‌وسیله عنصر فاز ثابت (CPE) ناشی از این واقعیت است که ظرفیت خازنی به‌دلیل شارژ لایه دوگانه در طول منافذ در الکتروود متخلخل توزیع می‌شود [۱،۶،۳۸].

امپدانس را می‌توان با استفاده از ابزارها و شگردهای مختلف، از نمایشگر اسیلوسکوپ ساده گرفته تا تحلیلگر تبدیل فوریه سریع اندازه‌گیری کرد. رایج‌ترین ابزار مورد استفاده، تحلیلگر پاسخ فرکانسی (FRA) نظیر Solartron FRA است. امپدانس AC یا FRA یک اندازه‌گیری چهارترمینالی است. شکل (۲۰) یک اتصال الکترونیکی معمولی برای اندازه‌گیری امپدانس AC بین Solartron 1260 FRA، لود بانک 488 TDI (RBL) سری 100-60-400 و پیل سوختی را نشان می‌دهد [۳۹].

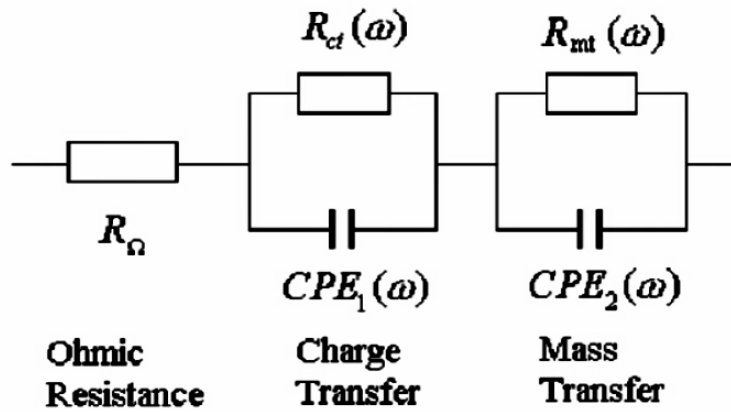
قادر به اختلال حالت پایدار نیست و پاسخ جریان تقریباً خطی AC به اغتشاش ولتاژ AC به دست می‌آید. رابطه خطی بین ولتاژ و جریان معمولاً زمانی که ولتاژ اغتشاش کمتر از ولتاژ حرارتی $VT = RT/F$ وجود دارد، برقرار است. فرکانس سیگنال AC ممکن است از ۱ مگاهرتز یا بالاتر تا ۱ مگاهرتز یا کمتر متغیر باشد. فرایندهای سریع می‌توانند به اغتشاشات AC در فرکانس‌های بالا پاسخ دهند، در حالی که فرایندهای آهسته می‌توانند فقط به اغتشاشات فرکانس پایین پاسخ دهند؛ بنابراین، فرایندهای با ثابت‌های زمانی مختلف به‌هم‌پیچیده می‌شوند [۳۸].

امپدانس AC که با نام EIS نیز شناخته می‌شود، ولتاژ AC یا اغتشاش/سیگنال جریان کوچکی را به سلول اعمال می‌کند و دامنه و فاز سیگنال حاصل به‌عنوان تابعی از فرکانس اندازه‌گیری می‌شوند. این ممکن است از راه محدوده گسترده فرکانس‌ها تکرار شود. اساساً امپدانس معیاری برای سنجش توانایی یک سامانه برای جلوگیری از جریان الکتریکی است؛ بنابراین، EIS شگرد قدرتمندی است که می‌تواند منابع مختلف تلفات پلاریزاسیون را در مدت زمان کوتاهی حل کند و به‌طور گسترده برای پیل‌های سوختی PEM اعمال شود. طیف امپدانس به‌طور معمول در هر دو شکل بد و نایکویست ترسیم می‌شود. در نمودار بد، دامنه و فاز امپدانس برحسب فرکانس رسم می‌شود، در حالی که در نمودار نایکویست قسمت موهومی امپدانس در برابر قسمت واقعی در هر فرکانس رسم می‌شود [۳۸].

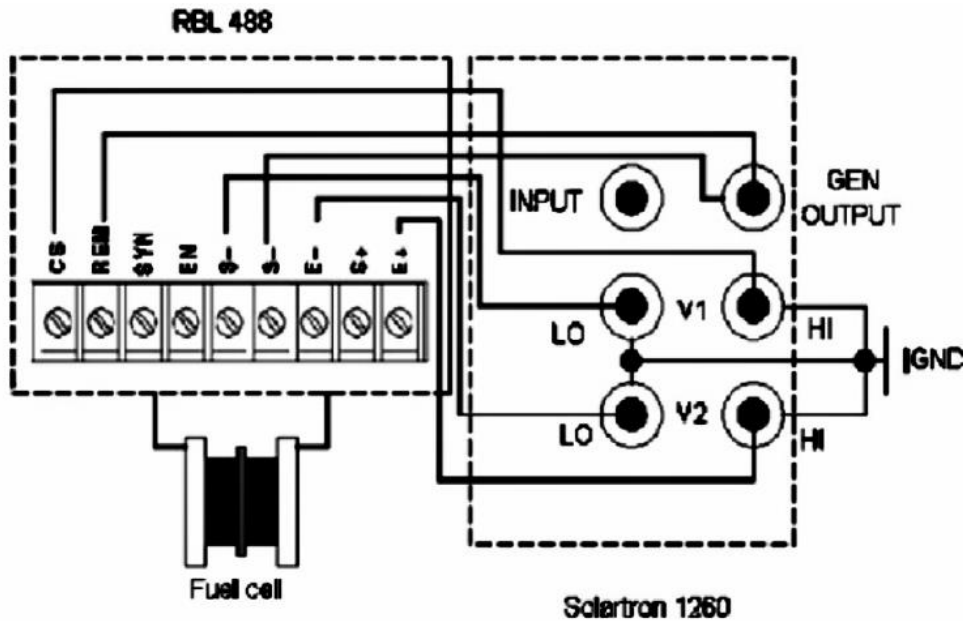


شکل ۱۸. یک نوع از طیف امپدانس پیل سوختی پلیمری. طیف در دمای ۳۰ درجه با استفاده از استک شش سلولی بالارد مارک وی با مساحت سطح فعال ۲۸۰ سانتی‌متر مربع به دست آمده است [۱].

Figure 18. Typical impedance spectra of a PEM fuel cell. The spectra were obtained at 30 °C using a Ballard Mark V six-cell stack with an active area of 280 cm²[1].



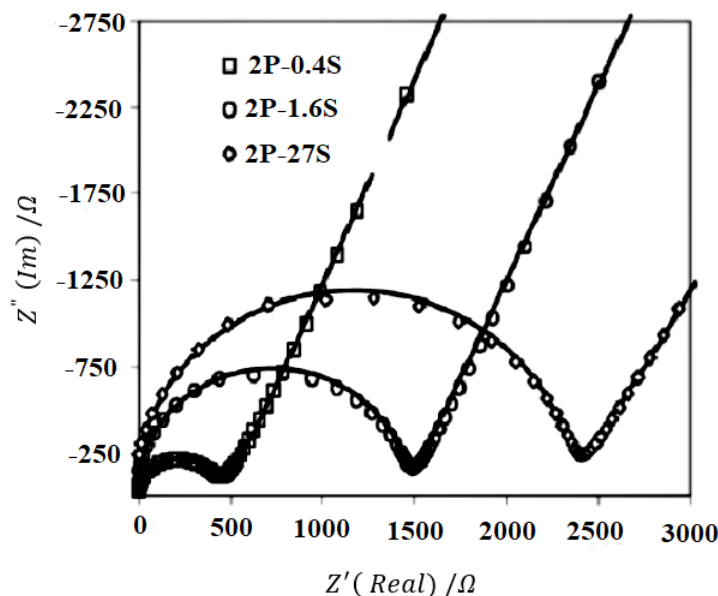
شکل ۱۹. مدار معادل ساده برای طیف امپدانس شکل [۱].
Figure 19. Simple equivalent circuit for the spectra in Figure [1].



شکل ۲۰. یک نوع اتصال الکتریکی اندازه‌گیری امپدانس جریان متناوب پیل سوختی پلیمری [۳۹].
Figure 20. Typical electronic connections of AC impedance measurement of a PEM fuel cell [39].

شد [۴۰]. هر نمودار نایکویست دارای یک نیم‌دایره اندکی فرورفته در منطقه فرکانس بالاتر و یک خط مستقیم در منطقه فرکانس پایین‌تر است و مقاومت برابر قطر نیم‌دایره‌هاست. یک راه خوب برای به‌دست‌آوردن مقدار مقاومت این است که نقاط آزمایش را با یک مدار معادل برازش کرد. با این حال، با استفاده از درون‌یابی از نیم‌دایره یا خط مستقیم (خط واربرگ) می‌تواند به‌عنوان یک تقریب خوب عمل کند.

۱۸-۲ کاربرد امپدانس در اندازه‌گیری هدایت یونی غشا
از امپدانس می‌توان برای اندازه‌گیری مقاومت یونی غشای الکترولیت در ترکیب بندی دو پروب یا چهار پروب استفاده کرد. شکل (۲۱) طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) غشای نفیونی ۱۱۵ اندازه‌گیری شده با استفاده از پیکربندی دو پروب را نشان می‌دهد. نوار پلاتین با عرض ۲ میلی‌متر و ضخامت ۰/۱۲۷ میلی‌متر به‌عنوان پروب استفاده شد و ۰/۴، ۱/۶، و ۲/۷ سانتی‌متر از هم قرار داده



شکل ۲۱. طیف اسپکتروسکوپی امپدانس غشای نفیونی در ۲۵ درجه سلسیوس با ترکیب بندی دو پروب [۴۰].

Figure 21. EIS of nafion membrane at 25C with two measuring probes apart [40].

از محل و روش هایی برای ارزیابی مواد نظیر XRD, SEM, TEM، EIS, CV و غیره استفاده شده است. با وجود این شگردهای فیزیکی و الکتروشیمیایی جدید برای فهم بهتر سبک های شکست دوام و سپس بهبود دوام و قابل اعتماد بودن آن مطلوب هستند. بهترین و ساده ترین روش قابل اعتماد برای تست ماندگاری پیل سوختی این است که پیل سوختی را به طور مستقیم در شرایط مطلوب ساعت به ساعت اجرا کرد. با این حال این روش، وقت گیر و همچنین هزینه موادش گران است؛ بنابراین روش های تست پایداری شتاب یافته^۲ لازم است. معمولاً تست های شتاب یافته می توانند تحت شرایط خیلی استرس زا در مقایسه با شرایط واقعی به منظور تسریع زوال پیل سوختی به کار روند. در سال های اخیر بعضی از روش های تست های پایداری شتاب یافته نظیر تناوب CV، تناوب بار و دما، عملیات دما بالا و عملیات رطوبت پایین یا بدون رطوبت توسعه یافته است.

۲۰. سل های نیمه (نیم سلول)^۳

۲۰-۱ طراحی سل

یک نیم سلول اغلب برای ارزیابی الکتروود استفاده می شود.

2. Accelerated Durability Test (ADT)
 3. half cells

۱۹. ارزیابی دوام و ماندگاری

با گذشت زمان پیل سوختی رو به تخریب و فرسایش می گذارد و شدت تخریب ماندگاری آن را مشخص می کند. ضعیف شدن مربوط به کهنگی اجزای پیل سوختی مخصوصاً الکترولیت غشایی، الکتروود و مواد نگهدارنده کاتالیست است. ضعیف شدن غشا باعث نازک شدن آن و از بین رفتن خواص مکانیکی آن می شود. ضعیف شدن لایه کاتالیست معمولاً با افزایش اندازه ذرات و انحلال و توزیع مجدد ذرات رخ می دهد. ضعیف شدن کاتالیست - مواد نگهدارنده اغلب به خوردگی آن مربوط می شود. خوردگی، الکتروود را در معرض غرق شدن قرار می دهد و رشد و توزیع دوباره ذرات کاتالیست را تسریع می کند. روش های زیر می توانند منشأ و ریشه عوامل تخریب را مشخص و اندازه آن را سنجش کنند:

- ولتاژ مدار باز
 - اندازه گیری سرعت جریان عرضی^۱ سوخت (پیل سوختی متانولی)
 - مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی
- در توسعه تست های پایداری بعضی از روش های در محل و خارج

1. Crossover

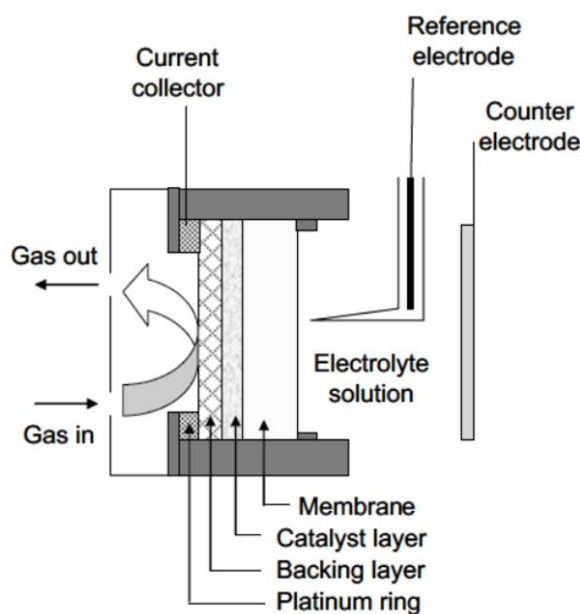
۲۱. نتیجه‌گیری کلی

رشد بی‌رویه استفاده از منابع تجدیدناپذیر فسیلی، محدودیت این منابع و نگرانی‌های زیست‌محیطی ناشی از مصرف آن‌ها به دلیل تولید گازهای گلخانه‌ای، انگیزه‌ای کافی برای جستجوی منابع جدید انرژی ایمن و سازگار با محیط زیست است و راه‌های بهبود راندمان تبدیل انرژی را به وجود آورده است. دانش و فناوری پیل سوختی طی دهه‌های اخیر رشد وسیعی داشته؛ چرا که روشی کارا برای تبدیل مستقیم انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی است. پیل سوختی غشای پلیمری که در آن هیدروژن طی واکنش شیمیایی با اکسیژن به الکتریسیته و حرارت تبدیل می‌شود، یکی از بهترین گزینه‌های تولید انرژی الکتریکی در آینده محسوب می‌شود. این مقاله ارزیابی لایه کاتالیست/مجموعه الکتروود و غشای پیل سوختی پلیمری را مطالعه کرد. لایه‌های کاتالیست و مجموعه الکتروود و غشا، مهم‌ترین اجزای یک پیل سوختی پلیمری هستند. بنابراین، ارزیابی الکتروشیمیایی آن‌ها نقش مهمی در توسعه و تجاری‌سازی پیل‌های سوختی پلیمری دارد. این ارزیابی می‌تواند از راه تست‌های نیمه‌سلولی، تست تک‌سلولی و هم‌چنین تست‌های طول عمر/دوام انجام شود. تست طول عمر/دوام گام نهایی و تعیین‌کننده در اعتبارسازی پیل سوختی است. به‌منظور تشخیص و بهینه‌سازی عملکرد لایه کاتالیست/MEA، بسیاری از روش‌های الکتروشیمیایی در دهه‌های گذشته توسعه یافته‌اند. امپدانس AC درجا (EIS) و ولتامتری سیکل (CV) شگردهای تشخیصی بسیار مفید در سلول‌های سوختی پلیمری هستند. با این حال هنوز به روش‌های سریع و مؤثر برای دستیابی به درکی اساسی از سازوکارهای تخریب عملکرد پیل سوختی نیاز است.

مراجع

- [1] Zhang, J., "PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications", Springer, Canada, pp. 1-1137, (2008).
- [2] Kaur, G., "PEM Fuel Cells: Fundamentals, Advanced Technologies, and Practical Application", Elsevier, Canada, p. 584, (2021).
- [3] Barbir, F., "PEM fuel cells: theory and practice", Academic press, UK, pp.17-30, (2013).
- [4] Zhang, J., Wu, J., Zhang, H., Zhang, J., "PEM fuel cell testing and diagnosis", Newnes, UK, pp. 1-600, (2013).

شکل (۲۲) ساختار یک نیم‌سلول را نشان می‌دهد. در یک نیم‌سلول یک الکتروود به یک طرف یک غشای نفیونی متصل می‌شود و مجموعه حاصل به‌گونه‌ای در یک فیکسچر قرار می‌گیرد که در آن غشای نفیونی رو به محلول الکتروولیت و سمت پشتی الکتروود روبه‌روی محفظه گاز قرار می‌گیرد. از آنجایی که غشای نفیونی نفوذپذیری انتخابی دارد، فقط اجازه عبور به کاتیون‌هایی مانند پروتون‌ها می‌دهد. آنیون‌هایی مانند SO_4^{2-} به دلیل پدیده خروج دونا^۱ قادر به عبور از غشا و رسیدن به لایه کاتالیست نیستند. در همین حال، غشا به‌طور کامل به‌وسیله آب موجود در محلول الکتروولیت هیدراته می‌شود. چنین ساختار سلولی، کم و بیش از وضعیت موجود در یک پیل سوختی واقعی تقلید می‌کند. یک حلقه ساخته‌شده از فلز مقاوم در برابر خوردگی مانند پلاتین در تماس با الکتروود پشتی برای جمع‌آوری جریان قرار می‌گیرد. نوک الکتروود لاجین که الکتروود رفرنس را در برمی‌گیرد در نزدیکی سطح غشای نفیونی به‌منظور کاهش تلفات ولتاژ به‌واسطه مقاومت الکتروولیت جبران‌نشده بین الکتروودهای کار و مرجع قرار می‌گیرد. این فیکسچر نیمه‌سلولی، عمل غربالگری سریع الکتروود مورد نظر را بدون عوارض ناشی از آنچه روی الکتروود شمارنده اتفاق می‌افتد، امکان‌پذیر می‌کند. الکتروود مورد علاقه می‌تواند کاتد یا آند باشد [۱].



شکل ۲۲. تصویر ساختار نیم‌سلول [۱].

Figure 22. Illustration of the structure of a half-cell [1].

- [5] Wang, H., Yuan, X. -Z., Li, H., "PEM fuel cell diagnostic tools", CRC press, US, pp. 1-578 (2019).
- [6] Wu, J., Yuan, X. Z., Wang, H., Blanco, M., Martin, J. J., Zhang, J., "Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques", International journal of hydrogen energy, 33: pp. 1735-1746, (2008).
- [7] <https://physics.nist.gov/MajResFac/NIF/pemFuelCells.html>, available on may 2006.
- [8] Chu, D., Jiang, R., "Performance of polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) stacks: part I. Evaluation and simulation of an air-breathing PEMFC stack", Journal of Power Sources, 83: pp. 128-133, (1999).
- [9] Pukrushpan, J. T., Stefanopoulou, A. G., Peng, H., "Control of fuel cell power systems: principles, modeling, analysis and feedback design", Springer, pp. 1-178, (2004).
- [10] Amphlett, J. C., Baumert, R., Mann, R. F., Peppley, B. A., Roberge, P. R., Harris, T. J., "Performance modeling of the Ballard Mark IV solid polymer electrolyte fuel cell I. Mechanistic model development", Journal of the Electrochemical Society, 142: pp. 1-8, (1995).
- [11] Sasikumar, G., Ihm, J., Ryu, H., "Optimum Nafion content in PEM fuel cell electrodes", Electrochimica Acta, 50: pp. 601-605, (2004).
- [12] Hoare, J., "On the interaction of oxygen with platinum", Electrochimica Acta, 27: pp. 1751-1761, (1982).
- [13] Kumpulainen, H., Peltonen, T., Koponen, U., Bergelin, M., Valkiainen, M., Wasberg, M., "In situ voltammetric characterization of PEM fuel cell catalyst layers", Technical Research Centre of Finland. Research Notes: p. 28, (2002).
- [14] Wang, J., Yin, G. -P., Zhang, J., Wang, Z., Gao, Y., "High utilization platinum deposition on single-walled carbon nanotubes as catalysts for direct methanol fuel cell", Electrochimica Acta, 52: pp. 7042-7050, (2007).
- [15] Cullity, B., Stock, S., "Elements of X-ray Diffraction", Edison Wesley, London, (1978).
- [16] Pozio, A., De Francesco, M., Cemmi, A., Cardellini, F., Giorgi, L., "Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry", Journal of Power Sources, 105: pp. 13-19, (2002).
- [17] Wang, X., Hsing, I., "Surfactant stabilized Pt and Pt alloy electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells", Electrochimica Acta, 47: pp. 2981-2987, (2002).
- [18] Mukerjee, S., Srinivasan, S., Appleby, A. J., "Effect of sputtered film of platinum on low platinum loading electrodes on electrode kinetics of oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells", Electrochimica Acta, 38: pp. 1661-1669, (1993).
- [19] Bockris, J. O. M., Conway, B. E., Yeager, E., White, R. E., "Comprehensive treatise of electrochemistry", Vol. 8. Springer, pp. 1-616, (1985).
- [20] Wang, B., "Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction", Journal of Power Sources, 152: pp. 1-15, (2005).
- [21] Antoine, O., Bultel, Y., Durand, R., "Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion[®]", Journal of Electroanalytical Chemistry, 499: pp. 85-94, (2001).
- [22] Adzic, R., Recent advances in the kinetics of oxygen reduction. Brookhaven National Lab., Upton, NY (United States), (1996),
- [23] Debe, M. K., Schmoekel, A. K., Vernstrom, G. D., Atanasoski, R., "High voltage stability of nanostructured thin film catalysts for PEM fuel cells", Journal of Power Sources, 161: pp. 1002-1011, (2006).
- [24] Gharibi, H., Razavizadeh, B., Rafati, A., "Electrochemical studies associated with the micellization of dodecyltrimethyl ammonium bromide (DOTAB) in aqueous solutions of ethanol and 1-propanol", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 136: pp. 123-132, (1998).
- [25] Mukerjee, S., Srinivasan, S., "Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum alloys in proton exchange membrane fuel cells", Journal of Electroanalytical Chemistry, 357: pp. 201-224, (1993).
- [26] Thompsett, D., "Pt alloys as oxygen reduction catalysts", Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Applications, Fuel Cell Technology and Applications, Polymer electrolyte membrane fuel cells and systems (PEMFC), Electro-catalysts, John Wiley & Sons, Ltd, pp. 1-14, (2010).
- [27] Mukerjee, S., Srinivasan, S., Soriaga, M. P., McBreen, J., "Role of structural and electronic properties of Pt and Pt alloys on electrocatalysis of oxygen reduction An in situ XANES and EXAFS investigation", Journal of the Electrochemical Society, 142: pp. 1409-1422, (1995).
- [28] Mukerjee, S., Srinivasan, S., "O₂ reduction and structure-related parameters for supported catalysts", Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Applications. Electrocatalysis, The oxygen reduction/evolution reaction, John Wiley & Sons, Ltd, pp. 1-18, (2010).
- [29] Stamenkovic, V. R., Mun, B. S., Mayrhofer, K. J., Ross, P. N., Markovic, N. M., "Effect of surface composition on electronic structure, stability, and electrocatalytic properties of Pt-transition metal

- alloys: Pt-skin versus Pt-skeleton surfaces", Journal of The American Chemical Society, 128: pp. 8813-8819, (2006).
- [30] Stamenkovic, V. R., Mun, B. S., Arenz, M., Mayrhofer, K. J., Lucas, C. A., Wang, G., Ross, P. N., Markovic, N. M., "Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces", Nature materials, 6: pp. 241-247, (2007).
- [31] Lee, M. H., Do, J. S., "Kinetics of oxygen reduction reaction on Co rich core-Pt rich shell/C electrocatalysts", Journal of Power Sources, 188: pp. 353-358, (2009).
- [32] Mustain, W. E., Prakash, J., "Kinetics and mechanism for the oxygen reduction reaction on polycrystalline cobalt-palladium electrocatalysts in acid media", Journal of Power Sources, 170: pp. 28-37, (2007).
- [33] Balbuena, P., Altomare, D., Agapito, L., Seminario, J., "Theoretical analysis of oxygen adsorption on Pt-based clusters alloyed with Co, Ni, or Cr embedded in a Pt matrix", The Journal of Physical Chemistry B, 107: pp. 13671-13680, (2003).
- [34] Kinoshita, K., "Electrochemical oxygen technology", Wiley, New York, pp. 1-448, (1992).
- [35] Shackelford, J. F., Alexander, W., "CRC materials science and engineering handbook", CRC press, (2010).
- [36] Appleby, A., "Electrocatalysis and fuel cells", Catalysis Reviews, 4: pp. 221-244, (1971).
- [37] Rao, M., Damjanovic, A., Bockris, J. O. M., "Oxygen adsorption related to the unpaired d-electrons in transition metals", The Journal of Physical Chemistry, 67: pp. 2508-2509, (1963).
- [38] Yuan, X. -Z., Song, C., Wang, H., Zhang, J., "Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: fundamentals and applications", Springer., pp. 1-428, (2010).
- [39] Tang, Y., Zhang, J., Song, C., Liu, H., Zhang, J., Wang, H., Mackinnon, S., Peckham, T., Li, J., McDermid, S., "Temperature dependent performance and in situ AC impedance of high-temperature PEM fuel cells using the Nafion-112 membrane", Journal of the Electrochemical Society, 153: p. A2036, (2006).
- [40] Xie, Z., Song, C., Andreaus, B., Navessin, T., Shi, Z., Zhang, J., Holdcroft, S., "Discrepancies in the measurement of ionic conductivity of PEMs using two-and four-probe AC impedance spectroscopy", Journal of the Electrochemical Society, 153: p. E173, (2006).