



DOI: 10.22034/ijche.2022.162718



DOR: 20.1001.1.17355400.1402.22.126.1.0

This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

Factors Affecting the Electrochemical Activity of Catalyst Layer and Performance of Polymer Fuel Cell

M. Yaldagard

Assistant Professor of Chemical Engineering, Urmia University

Email: m.yaldagard@urmia.ac.ir

Abstract

In recent years, fuel cells have attracted considerable attention due to their high energy efficiency with zero emissions. Electrocatalysts are some of the key materials used in low-temperature fuel cells such as the polymer electrolyte membrane fuel cell (PEM). Creating high-performance and stable/durable catalysts is widely recognized as a key step for the further development and commercialization of PEMs. Catalysts supported on high surface area carbon black are widely used in PEMs. However, the corrosion of carbon black has been recognized as one of major causes of performance degradation and durability issues of PEMs under high-potential conditions. So the need for alternative supports with outstanding physical and mechanical properties to carry out the successful reaction in catalyst layer and give a longer lifetime for the electrocatalysts is inevitable. The emergence of nanotechnology has opened up new avenues of materials development for PEMs. This study presents the PEMs performance with a variety of nanostructured based materials as a catalyst support. The improved electrochemical activity of the nanostructured electrocatalysts are highlighted.

Received: 7 December 2021

Accepted: 18 March 2022

Page Number: 20-38

Keywords:

Electrochemical Activity,
Catalyst layer,
Performance,
Nanostructures,
Polymer Fuel Cells

Please Cite this Article Using:

Yaldagard, M., "Factors Affecting the Electrochemical Activity of Catalyst Layer and Performance of Polymer Fuel Cell", Iranian Chemical Engineering Journal, Vol. 22, No. 126, pp. 20-38, In Persian, (2023).



عوامل مؤثر بر فعالیت الکتروشیمیایی لایه کاتالیست و عملکرد پیل سوختی پلیمری

مریم یلداگرد

استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه ارومیه

پیام نگار: m.yaldagard@urmia.ac.ir

چکیده

در سال‌های اخیر پیل‌های سوختی به دلیل بازده انرژی بالا و آلودگی در حد صفر، توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند. الکتروکاتالیست‌ها اجزای کلیدی در پیل‌های سوختی با دمای پایین نظیر پیل‌های سوختی پلیمری هستند. تهیه کاتالیست با بازده بالا، پایدار و بادوام یکی از مراحل کلیدی برای توسعه و تجاری‌سازی پیل‌های سوختی پلیمری است. کاتالیزورهای نگه‌داشته شده بر روی کربن سیاه با مساحت بالا به طور گسترده در سلول‌های سوختی پلیمری استفاده می‌شوند. با این حال، خوردگی کربن سیاه یکی از دلایل اصلی تخریب عملکرد و مسائل دوام پیل‌های سوختی پلیمری در شرایط با پتانسیل بالا شناخته شده است. بنابراین نیاز به مواد نگهدارنده جای‌گزین با خواص فیزیکی و مکانیکی برجسته برای انجام واکنش موفقیت‌آمیز در لایه کاتالیست و ایجاد طول عمر بیشتر برای الکتروکاتالیست‌ها اجتناب‌ناپذیر است. ظهور فناوری نانو راه‌های جدیدی را برای توسعه مواد برای پیل‌های سوختی پلیمری باز کرده است. این مطالعه عملکرد پیل‌های سوختی پلیمری را با انواع مواد نانوساختار به عنوان ماده نگهدارنده الکتروکاتالیست ارائه می‌کند و در آن فعالیت الکتروشیمیایی بهبود یافته الکتروکاتالیست‌های نانوساختار برجسته شده است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۹/۱۶
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۲/۲۷
شماره صفحات: ۲۰ تا ۳۸

کلیدواژه‌ها:

فعالیت الکتروشیمیایی،
لایه کاتالیست، عملکرد،
نانوساختارها،
پیل‌های سوختی پلیمری

* ارومیه، دانشگاه ارومیه، گروه مهندسی شیمی

استناد به مقاله:

یلداگرد، م، "عوامل مؤثر بر فعالیت الکتروشیمیایی لایه کاتالیست و عملکرد پیل سوختی پلیمری"، نشریه مهندسی شیمی ایران، سال بیست و دوم، شماره ۱۲۶، ۳۸-۲۰، (۱۴۰۲).

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 جدید 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 عاری از خطرها و آلودگی‌های زیست‌محیطی برای تولید انرژی نسبت به دیگر روش‌های تولید الکتریسیته است. تنها محصولات جانبی آب و حرارت هستند. دانش و فناوری پیل سوختی به دلیل این که راه حلی مؤثر برای تبدیل مستقیم انرژی سوخت به توان الکتریکی است در دهه‌های اخیر سیر تحول و پیشرفت چشم‌گیری داشته‌است. به نظر می‌رسد پیل‌های سوختی به‌عنوان یکی از منابع جای‌گزین انرژی که قادر به فراهم کردن نیازهای آینده دنیا هستند، تلقی شوند. در بین انواع مختلف پیل‌های سوختی، پیل سوختی تعویض پروتونی 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 غیر مداوم مناسب است [۵-۱]. پیل سوختی غشای تعویض یونی یا همان پیل سوختی غشا بسپاری 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 جابه‌جاکننده 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^۱ بخش کلیدی و هسته پیل‌های سوختی غشای بسپاری 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 روش‌های ساخت، اثرهای زیادی روی عملکرد پیل سوختی دارند. لایه کاتالیست، محلی که واکنش‌های الکتروشیمیایی روی می‌دهد، مهم‌ترین بخش

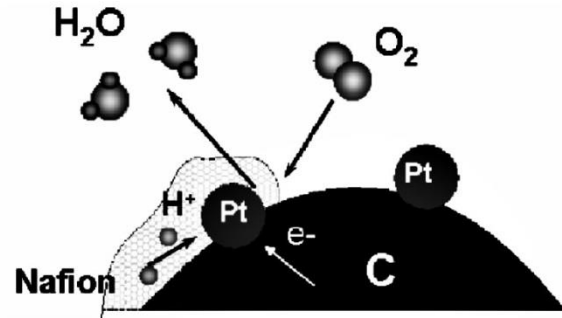
1. Membrane Electrode Assembly

پیل سوختی است. به‌طور نظری در یک لایه الکتروکاتالیست آرمانی همه جایگاه‌های ذرات کاتالیست در دسترس گازهای واکنش‌دهنده مثل اکسیژن و هیدروژن، الکترون و پروتون است. بدین ترتیب توزیع هادی الکترون، هادی پروتون، مکان‌های فعال کاتالیست و تخلخل برای مواد واکنش‌دهنده در لایه الکتروکاتالیست باید یک‌نواخت باشد. در چند دهه اخیر، تلاش‌های زیادی برای توسعه پیل‌های سوختی پلیمری با عملکرد بالا انجام شده‌است. 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 یافته‌است. در این راستا استفاده از فناوری نانو به‌منظور راه‌حل‌های بهبود انرژی پاک از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. اطلاعات روزافزونی وجود دارد که فناوری نانو اثر عمیق بر تولید انرژی، ذخیره و بهره‌برداری با درک اختلافات زیاد از حالات انرژی و انتقال در نانوساختارها نسبت به میکرو ساختارها دارد. راه‌حل‌های براساس فناوری نانو برای محدوده وسیعی از انرژی‌های مطرح همچون سلول‌های خورشیدی، تولید هیدروژن و ذخیره‌سازی، باتری‌ها و پیل‌های سوختی توسعه یافته‌است. نانومواد در سال‌های اخیر به دلیل خواص اپتیکی، الکتریکی، مکانیکی و کاتالیتیکی غیرمعمول که همگی را مدیون اندازه خود هستند، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند؛ اما در حالی که پیشرفت عظیمی در چندین دهه اخیر در تحقیق و توسعه پیل‌های سوختی دست داده‌است، چالش‌های اصلی مثل بهای بالا و پایداری پایین که هنوز بدون حل مانده‌اند، تجاری شدن پیل‌های سوختی را به تعویق می‌اندازند. الکتروود پیل سوختی یک لایه نازک کاتالیستی است که بین غشای نفیونی و یک لایه متخلخل رسانای الکتریکی، که همان لایه نفوذ گاز است، قرار می‌گیرد. الکتروود بخشی است که واکنش‌های اکسایش و احیا بر رویش انجام می‌شود. از آن جایی که در واکنش‌های الکتروشیمیایی سه جزء یعنی گازهای واکنش‌دهنده، الکترون‌ها و پروتون‌ها سهیم هستند، واکنش‌ها در بخش‌هایی از لایه کاتالیستی که هر سه جزء همزمان یافت می‌شود، انجام می‌شوند. الکترون‌ها، از میان مخلوط ذرات جامد فلزی و کربن پخش شده بر روی کاغذ کربنی و پروتون‌ها نیز از میان غشای نفیونی عبور می‌کنند. بنابراین ذرات کاتالیستی هم باید با مواد نگهدارنده کاتالیستی اتصال الکتریکی داشته و هم در تماس نزدیک با غشای

توان به $0/18-0/9$ وات بر سانتی متر مربع از مجموعه الکتروود و غشا در ولتاژ سل بالاتر از $0/65$ ولت با کاهش تلفات انتقال وزن در چگالی‌های جریان بالا و کاهش بارگیری پلاتین در مجموعه الکتروود و غشا به حدود $0/15$ میلی گرم پلاتین بر سانتی متر مربع می‌تواند قابل دست‌یابی باشد. چگالی‌های توان بالا برای کاهش چگالی توان حجمی برای کاربردهای وسایل نقلیه موتوری و هم‌چنین برای کاهش هزینه مواد گران‌قیمت اجزای استک ضروری است و ولتاژهای سل بالاتر از $0/65$ ولت برای بازده تبدیل انرژی و کمینه کردن تلفات گرما لازم است [۷]. همان‌طور که ذکر شد بهای بالای پیل سوختی پلیمری مربوط به کاتالیست‌های فلزی با ارزش مورد استفاده برای واکنش‌های الکتروشیمیایی آند و کاتد است. سامانه‌های توان پیل سوختی برای اهداف تجاری سازی لازم است که به پای مقاومت و قابل اعتماد بودن موتورهای احتراق داخلی دیزلی موجود با طول عمر 5000 ساعت (متناسب با 150000 مایل) برسند و قادر به کار در شرایط محیط خارج از 40 تا 40 درجه سلسیوس باشند. زینتر شدن و انحلال پلاتین به‌ویژه تحت شرایط سیکل بار و پتانسیل‌های بالای الکتروود کانون توجه برای بهبود پایداری پیل سوختی است. علاوه بر آن، فرسایش و خوردگی کربن چالش دیگر در پتانسیل‌های بالای الکتروود است و می‌تواند تحت سیکل‌های بار و عملیات دما بالا بدتر نیز شود. بازده پیل سوختی پلیمری با واکنش کند احیای اکسیژن در کاتد محدود می‌شود. این واکنش یک گلوگاه در دمای 30 تا 80 درجه سلسیوس است که عموماً برای پیل‌های سوختی غشا بسپاری استفاده می‌شود و از این‌رو انتخاب مواد کاتالیست مورد استفاده در ساخت پیل را محدود می‌کند. سبک فعلی برای واکنش کاهش اکسیژن الکتروودها در پیل‌های سوختی پلیمری براساس پلاتین نگه‌داشته شده با کربن مخلوط با نفیون است. رابطه بین ساختار الکتروود و خواص انتقال جرم در الکتروودها هنوز زمینه تحقیقات وسیع است و شکاف زیادی برای فهم دانش و عدم توافق‌ها بر سازوکارهای ارائه شده وجود دارد. کاهش اکسیژن در کاتد نیاز به انتقال هردوی الکترون و پروتون دارد. انتقال الکترون‌ها در مجموعه الکتروود و غشا به وسیله مواد نگه‌دارنده کربن در حالی است که انتقال پروتون‌ها برای مکان‌های فعال پلاتین با یونومر نفیون انجام می‌شود. اکسیژن برای رسیدن به پلاتین باید به‌داخل شبکه متخلخل نفوذ کند. باور بر این است که یک مسیر

نفیونی باشند. گازهای واکنش‌دهنده و محصولات واکنش نیز فقط از فضاهای خالی عبور می‌کنند، بنابراین الکتروود علاوه بر رسانایی الکتریکی باید خلل و فرج مناسب داشته باشد، تا این امکان را فراهم سازد که گازهای واکنش‌دهنده را به محل‌های انجام واکنش هدایت و هم‌زمان، بخار آب تولیدی حاصل از واکنش را به‌طور مؤثری از سطح غشا دور کند. در لایه‌های کاتالیستی برای افزایش سطح فعال الکتروکاتالیست و کاهش وزن کاتالیست به‌کاررفته، کاتالیست را تا حد امکان به ذرات بسیار ریز تبدیل می‌کنند و بر روی یک نگهدارنده کاتالیستی که معمولاً از پودر کربن سیاه تهیه می‌شود، پراکنده می‌کنند [۶]. بهای الکتروود ترکیبی از هزینه‌های چندین مشخصه مثل وزن کاتالیست، تلفات غیر قابل برگشت مواد در طول ساخت، زمان ساخت الکتروود (مقیاس‌بندی) و سرعت فرسایش است. وزن کاتالیست تابع چندین مشخصه است که خود تابع فعالیت و ترکیب کاتالیست هستند. بسیاری از روش‌های جالب و نوین برای ساخت کاتالیست نتایج خیلی امیدوارکننده اما ضعیف در حوزه جستجوی علمی - به دلیل مقیاس‌پذیر نبودن - نشان داده‌اند. بنابراین نیاز مبرم هست که برای طراحی سامانه ساخت هر الکتروود نسبت به مقیاس‌پذیری آن از همان ابتدا دوراندیشی لازم انجام شود. به‌طور آرمانی، روش لایه‌نشانی بهینه باید (۱) افزایش میزان بهره‌وری کاتالیست (۲) بارگیری خیلی پایین کاتالیست (۳) جلوگیری از قرارگرفتن در معرض دماهای فوق‌العاده بالا (۴) مقیاس‌بندی آسان و (۵) تولید قابل قبول را داشته باشد. مزیت بیشتر، قابلیت تغییر سامانه برای رسیدن به تولید حجم بالایی از کاتالیست با مشخصات مطلوب است. پلاتین یک ماده خیلی معمول برای کاتالیز کردن واکنش کاهش اکسیژن و اکسایش هیدروژن در پیل سوختی پلیمری است. با وجود این قیمت مواد خام، محدودیت‌های فرایند ساخت، فقدان دانش کافی در روابط ساختار/ عملکرد و زمان فرایند هنوز جاذبه‌های وسیع سامانه پیل سوختی پلیمری را محدود می‌کند. اهداف بها برای نفوذ پیل سوختی پلیمری به بخش فناوری وسایل نقلیه موتوری با هزینه و تهیه پلاتین اجباری است. اگر چگالی توان پلاتین به کمتر از $0/2$ گرم پلاتین بر کیلووات در ولتاژ سل بالاتر از $0/65$ ولت برسد اهداف هزینه 30 دلار بر کیلووات - همان‌طور که به‌وسیله دپارتمان انرژی ایالات متحده آمریکا تعیین شده - می‌تواند ارضا شود. این کاهش قیمت با افزایش چگالی

واکنش پیچیده که تنها در مکانی که پلاتین بر روی کربن است و به وسیله یونومر متصل به الکترولیت و خلل و فرج های سوپسترا برای نفوذ گاز تماس حاصل می کند، اتفاق می افتد. این نواحی به مرزهای فاز سه گانه از روی نیاز به اتصال گاز، مایع و جامد مشهور است (شکل (۱)).



شکل ۱. دیاگرام طرحواره مرزهای واکنش سه فاز [۱].
Figure 1. Schematic diagram of three-phase reaction boundaries [1].

پیل های سوختی پلیمری با تلاش های پژوهشی برانگیزنده در سال های اخیر شروع به جابه جایی از فاز نمایشی به فاز تجاری کرده است. هر چند که مشکلات کاهش چندین سهم مهم در هزینه و چالش های فناوری به قوه خود باقی است. در میان چالش های فناوری در مورد الکترودهای پیل های سوختی پلیمری، به نظر می رسد که تولید الکتروکاتالیست مقاوم به مونواکسید کربن (مخصوصاً وقتی که گاز ریفرم غنی از هیدروژن برای سوخت استفاده می شود) در سطوح ۵۰ ppm و در ادامه تولید الکتروکاتالیست کاتد که قادر به کاهش اضافه ولتاژ مواجه شده در تحت شرایط جریان مدار باز باشد و به میزان قابل توجه چگالی جریان مبدل را افزایش دهد، از بزرگ ترین موانع است. هزینه ساخت الکترودهای سوختی می تواند با چند مشخصه نظیر کاهش بارگیری پلاتین در هردو بخش (آند و کاتد) و با رسیدن به مجموعه الکترودهای غشایی خیلی کارا کاهش یابد؛ اما ثابت نگه داشتن و یا بهبود عملکرد مجموعه الکترودهای غشا با کاهش بارگیری پلاتین در الکتروکاتالیست کار خیلی دشواری است. برای این منظور باید میزان بهره وری پلاتین و فعالیت کاتالیست افزایش یابد. افزایش بهره وری پلاتین می تواند با افزایش محل های فعال پلاتین، نازک کردن ضخامت لایه فعال و استفاده از ذرات پلاتین در اندازه نانومتر نگه داشته شده بر روی ذرات ریز کربن قابل دستیابی

باشد [۸-۱۰]. هم چنین افزایش بهره وری کاتالیست می تواند با افزایش تماس بین کاتالیست، بسیار هادی پرتون و واکنش دهنده ها تحقق یابد. این امر می تواند با بهینه سازی مجموعه الکترودهای غشایی یا با استفاده از مواد نگه دارنده^۱ با خواص میکروساختاری و الکتریکی مناسب برای کاتالیست قابل حصول باشد. علاوه بر آن خواص فیزیکی و شیمیایی مواد نگه دارنده کربنی که برای تخمین هزینه آماده سازی الکترودها در نتیجه هزینه پیل سوختی باید به حساب بیاید هم چنین بر بازده جانمایی کاتالیست اثر می گذارد. فعالیت کاتالیستی کاتالیست های بر پایه پلاتین به شاخص های زیادی بستگی دارد که در میان آن ها مواد نگه دارنده پلاتین نقش مهمی را ایفا می کنند. کربن سیاه با مساحت سطح بالا (برای مثال ولکان XC-72) یک ماده نگه دارنده الکتروکاتالیست عمومی به واسطه هدایت الکتریکی و پایداری شیمیایی برای کاتالیست های پلاتین است. با وجود این ثابت شده که کربن سیاه تحت اکسایش الکتروشیمیایی به اکسیدهای سطحی و به دی اکسید کربن تحت شرایط عملیاتی پیل سوختی قرار می گیرد [۱۱]. وقتی کربن خورده می شود نانوذرات فلزی نجیب نگه داشته شده بر روی کربن سیاه از سطح الکترودها جدا می شود و یا به ذرات بزرگ تر کلوخه ای تبدیل و منجر به تلفات مساحت سطح پلاتین می شود که متعاقباً بازده پیل سوختی پلیمری را کاهش می دهد [۱۲]. در سال های اخیر توجه زیادی به توسعه نانومواد با نانوساختارهای کنترل شده برای بهبود بازده کاتالیست پیل سوختی شده است [۱۳]. نانوساختارهای یک بعدی نظیر نانوسیم ها، نانوبلوت ها^۲، نانوفیبرها و نانولوله ها به دلیل خواص مکانیکی، نوری، مغناطیسی و الکترونیکی بی نظیر و توانایی کاربرد وسیع در پیل های سوختی، توجه زیادی را به خود جلب کرده اند [۱۴]. با وجود این تلاش های پیشرفته تا کنون الکترودهای پیل های سوختی پلیمری به طور شفاف بررسی نشده و به تحقیقات بیشتر در این زمینه نیاز هست [۱۵]. به علاوه الکترودها، ۵۰٪ از کل هزینه پیل های سوختی پلیمری را به خود اختصاص می دهند [۱۰] بنابراین تحقق چنین اهدافی می تواند به میزان چشم گیری هزینه مجموعه الکترودها و غشا را پایین آورد و وزن و حجم پیل های سوختی پلیمری را کاهش دهد [۱۶].

در این مطالعه پس از اطلاعات پیش زمینه ساده و کوتاهی از اجزای

1. Supports
2. Nanobelts

با مساحت سطح بالا، به‌عنوان کاتالیست برای آند و کاتد به‌کار می‌روند. الکترولیت مورد استفاده یک بسپار آلی جامد شامل پرفلوروسولفونیک اسید و تفلون شرکت دوپنت^۱ است که هادی پروتون و عایق الکترون‌هاست.

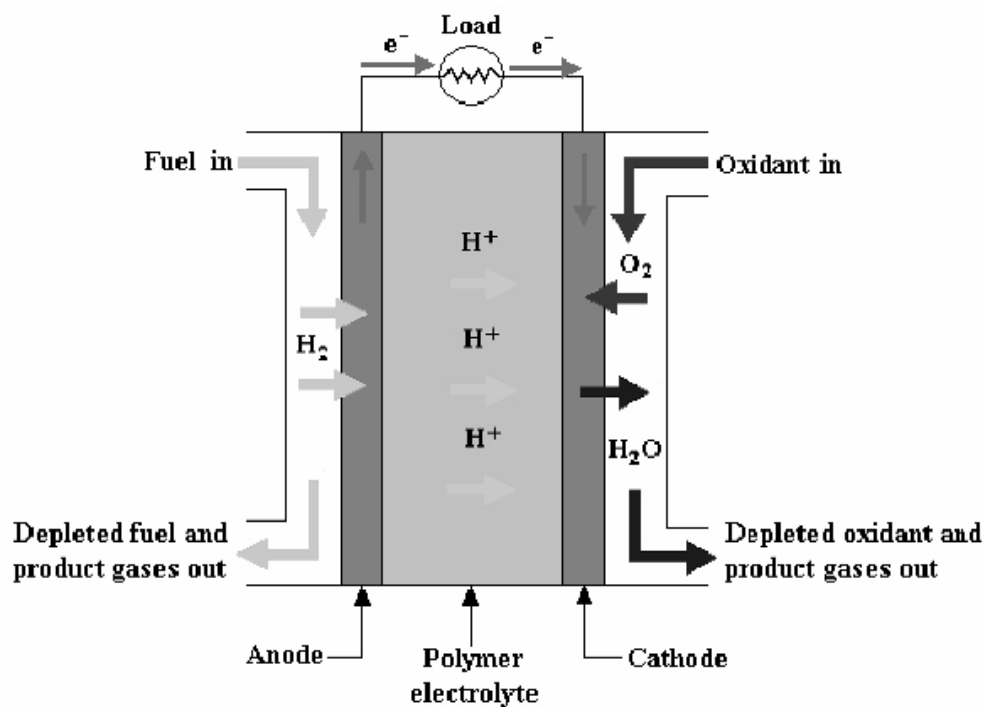
یکی از مهم‌ترین اجزای پیل سوختی، غشای پلیمری هدایت‌کننده یون (الکترولیت) است. در دو طرف غشا نیز الکترودهای متخلخل شامل لایه کاتالیستی وجود دارند. الکترودها به این دلیل باید متخلخل باشند تا گازهای واکنش‌دهنده بتوانند در آن نفوذ کنند و به محل انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی بین غشا و الکتروود بر روی لایه کاتالیستی هدایت شوند. لایه کاتالیستی نیز ممکن است قسمتی از سطح الکتروود باشد یا این‌که بر روی سطح غشای بسپاری قرار داشته باشد. ترکیب غشا و لایه کاتالیستی به‌طور یک‌پارچه پرس و در اصطلاح مجموعه الکتروود- غشا^۲ (MEA) نامیده می‌شود (شکل (۳)).

پیل سوختی به بررسی پیشرفت‌های اخیر به‌دست‌آمده محققان در زمینه ساخت الکتروکاتالیست و پایه نگه‌دارنده آن و روش‌های سنتز الکتروکاتالیست و ساخت جوهر آن پرداخته و عملکرد پیل‌های سوختی با استفاده از مواد نانو ساختار بررسی می‌شود.

۲. مبانی پیل سوختی پلیمری و مجموعه الکتروود و غشا

در پیل‌های سوختی پلیمری یون‌های هیدروژن در سمت آند از میان غشای بسپاری رسانای یون (الکترولیت) عبور می‌کنند و به سمت کاتد می‌روند و الکترون‌های آزاد شده در آند نیز از راه مدار خارجی همزمان به سمت کاتد منتقل می‌شوند. در سمت کاتد مولکول اکسیژن نیز با یون‌های مثبت هیدروژن و الکترون‌ها ترکیب شده، آب و گرما تولید می‌شود. شکل (۲) دیاگرام اصول پیل‌های سوختی پلیمری را نشان می‌دهد [۱].

در پیل‌های سوختی، ذرات پلاتینی پخش شده بر روی یک بستر کربن

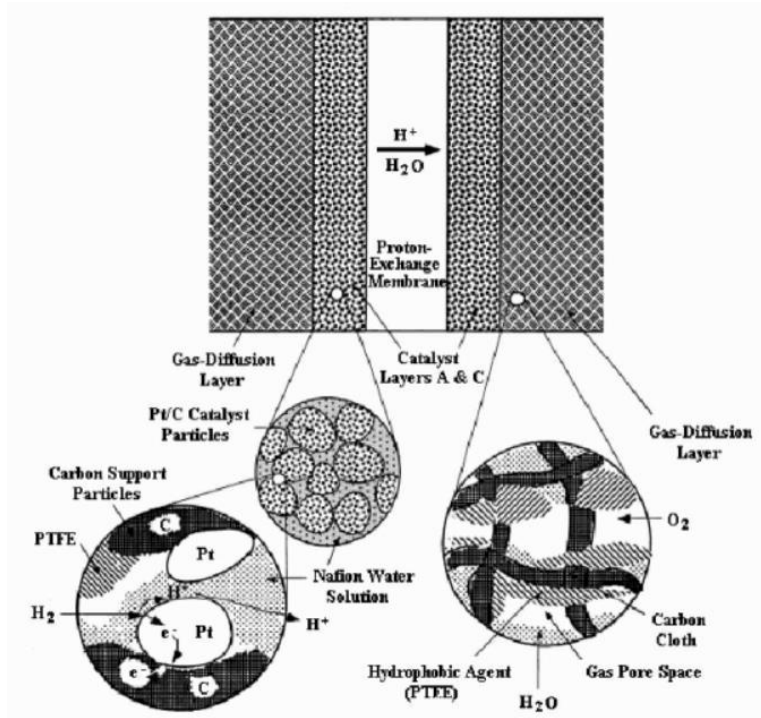


شکل ۲. دیاگرام اصول پیل سوختی پلیمری [۱].

Figure 2. diagram of PEM fuel cell principle [1].

1. Dupont

2. Membrane Electrode Assembly



شکل ۳. دیاگرام یک نمونه از مجموعه الکتروود و غشا [۱].

Figure 3. diagram of typical MEA structure [1].

واکنش پیل سوختی است و کاتالیست زیادی نسبت به واکنش آندی اکسایش هیدروژن نیاز دارد. بنابراین توسعه آلیاژهای بر پایه پلاتینی برای افزایش فعالیت جرمی واکنش احیای اکسیژن تا چهار برابر اساس فعالیت‌ها و ملزومات برای امکان تجاری شدن پیل‌های سوختی پلیمری است.

۳-۱ ویژگی کاتالیست پلاتین

فلزات گروه پلاتین شامل Rh, Pt, Ru, Pd, Ir, Os از دیرباز به عنوان کاتالیست با کارایی زیاد از لحاظ فعالیت کاتالیتیکی و پایداری طول عمر برای هر دو مورد واکنش کاهش اکسیژن و واکنش اکسایش هیدروژن شناخته شده‌اند [۱۷]. در سطح فلزات گروه پلاتینیوم، جذب شیمیایی هیدروژن می‌تواند به آسانی اکسیژن جذب سطحی شده را با تشکیل آب در دمای اتاق جدا کند که این کار معمولاً با دیگر فلزات واسطه به دلیل این‌که آن‌ها به اتم اکسیژن به طور قوی می‌چسبند، اتفاق نمی‌افتد. ویژگی دیگر فلزات گروه پلاتینیوم توانایی آن‌ها برای تجزیه مولکول هیدروژن در حضور آب است [۱].

۳. پیشرفت‌های اخیر در زمینه ساخت الکتروکاتالیست (و پایه نگه‌دارنده)

برای پیل سوختی پلیمری با سوخت هیدروژن، اغلب چالش اصلی برای تجاری‌سازی قیمت بالا و پایداری است. هر دو مورد هزینه و پایداری قویاً به الکتروکاتالیست‌هایی که واکنش‌های شیمیایی را در بخش کاتد و آند پیل سوختی راه‌اندازی می‌کنند، بستگی دارند. در حال حاضر الکتروکاتالیست خیلی معمول در پیل‌های سوختی پلیمری، کاتالیست پلاتینی است. به دلیل قیمت بالا و منبع محدود پلاتین، کاهش ظرفیت و بارگیری پلاتین در لایه‌های کاتالیست از میزان استفاده در حال حاضر ۰/۶ تا ۰/۸ میلی گرم پلاتین بر سانتی‌متر مربع به تقریباً ۰/۱۵ میلی گرم پلاتین بر سانتی‌متر مربع یکی از هدف‌های کلیدی برای کاربردهای وسایل نقلیه است [۷]. استراتژی خیلی معمول در کاهش بارگیری پلاتین برای رسیدن به این هدف آلیاژ کردن عناصر فلزی دیگر با پلاتین برای تشکیل کاتالیست آلیاژ پلاتین است. این شیوه آلیاژ کردن نه تنها حجم فلز اصلی را کاهش می‌دهد، بلکه فعالیت کاتالیتیکی را نیز بیشتر می‌کند. همان‌طور که عموماً شناخته شده است، سنتیک واکنش احیای اکسیژن در بخش کاتد مرحله تعیین‌کننده سرعت در کل

پلاتین را برای کاربرد پیل سوختی پلیمری در سال ۱۹۹۳ گزارش کردند. در این گزارش‌ها کاتالیست‌های آلیاژی Pt/Cr, Pt/Co و Pt/Ni نگه‌داشته‌شده بر روی کربن عملکرد ۳۰-۲۰ میلی‌ولت بیش از پلاتین در محدوده چگالی جریان پایین نشان دادند. از ۱۹۹۵ تا ۱۹۹۷ شرکت جانسون متی آلیاژهای پلاتینی، Pt/Ti, Pt/Ni, Pt/Mn, Pt/Fe (Pt/Cr, Pt/Cu) نگه‌داشته‌شده بر روی کربن را برای پیل سوختی پلیمری بررسی کرد و نشان داد که کاتالیست‌های Pt/Ti, Pt/Mn و Pt/Fe می‌توانند عملکرد پیل سوختی را ۴۰-۲۰ میلی‌ولت در محدوده چگالی جریان عملی افزایش دهند [۲۴]. به‌تازگی آلیاژهای سه‌تایی پلاتین به‌همراه آلیاژهای دوتایی توسعه یافته‌اند. تمیزمیانی و کاپانو^۵ [۲۹] در گزارش خود نشان دادند که فعالیت آلیاژ سه‌تایی Pt/Cr/Cu دو برابر بیشتر از پلاتین خالص برای احیای اکسیژن است. واضح است که تقریب آلیاژ کردن پلاتین با فلزهای واسطه نجیب‌قابله تولید بعضی از کاتالیست‌های آلیاژی فعال برای افزایش فعالیت کاتالیتیکی در واکنش احیای اکسیژن است. با وجود این نگرانی‌های زیادی در مورد پایداری درازمدت این کاتالیست‌های آلیاژی پلاتین به‌دلیل مشکلات لیچینگ فلزهای غیر نجیب تحت شرایط عملیاتی کاتد وجود دارد [۷، ۲۶].

۲-۳-۲ فلزهای انتقالی غیر نجیب برای کاتد پیل سوختی غشای پلیمری

هم‌چنین فلزهای انتقالی غیر نجیب نظیر کاربیدها، اکسی‌نیتريدها، کربونیتريدها [۳۰] چالکوژنیدهای^۶ فلزهای انتقالی، نیتريدها، اکسیدها، سولفیدهای فلزی و پورفیرین‌ها^۷ به‌عنوان آلترناتیو‌هایی برای جای‌گزینی پلاتین در احیای اکسیژن در پیل سوختی غشای پلیمری پیشنهاد شدند [۳۸-۳۱]. علاوه بر آن بعضی از محققان تولید کاتالیست خاص بر پایه غیر پلاتین را برای کاتد پیشنهاد کردند [۴۱-۳۹].

۳-۳ روش‌های سنتز الکتروکاتالیست‌های پلاتین و آلیاژهای آن

در تهیه Pt/C و آلیاژهای آن از روش‌های مختلفی استفاده می‌شود که متداول‌ترین آن‌ها احیای الکتروشیمیایی و شیمیایی محلول حاوی

۲-۳-۲ انواع الکتروکاتالیست‌های آلیاژی مورد استفاده در لایه کاتالیست

۱-۲-۳ کاتالیست‌های آلیاژی بر پایه پلاتین برای آند پیل سوختی غشای پلیمری هیدروژنی

تحقیقات وسیعی برای یافتن جانشین‌های ارزان‌قیمت برای کاتالیست بر پایه پلاتین برای کاربردهای پیل سوختی غشای پلیمری انجام گرفته‌است [۱۸] در ۱۹۳۷، لوی^۱ و همکاران [۱۹] متوجه شدند کاربیدهای عناصر گروه IV-VI خواص کاتالیتیکی مشابه با فلزات گروه پلاتین نشان می‌دهند. از میان آن‌ها، کاربیدهای تنگستن در سطح خیلی وسیع به‌عنوان الکتروکاتالیست برای واکنش اکسایش هیدروژن در پیل‌های سوختی بسپاری به‌دلیل رفتار شبه پلاتین، پایداری در محلول‌های اسیدی در پتانسیل‌های آندی و مقاومت در برابر مسمومیت CO مطالعه شدند [۲۲-۲۰]. هم‌چنین فعالیت الکتروکاتالیتیکی کاربیدهای تنگستن با فازهای بلوری مختلف را هارا^۲ و همکاران [۱۸] مطالعه و گزارش کردند که آلفا-کاربید تنگستن با شبکه شش‌وجهی یک نامزد کاتالیست خیلی مطلوب برای واکنش اکسایش هیدروژن در میان کاربیدهای تنگستن با فازهای بلوری مختلف است. علاوه بر آن آلیاژهای فلزات واسطه به‌طور برجسته نیکل رنی^۳، به‌دلیل خواص شیمیایی و الکترونیکی جالب توجه‌شان در سطح وسیع به‌عنوان کاتالیست آند مطالعه شدند [۲۳].

۲-۲-۳ کاتالیست‌های آلیاژی بر پایه پلاتین برای کاتد پیل سوختی غشای پلیمری هیدروژنی

روش‌های زیادی برای افزایش فعالیت پلاتین با آلیاژ کردن آن با فلزات واسطه مختلف به‌منظور بهبود فعالیت کاتالیست در واکنش‌های احیای اکسیژن در کاربردهای پیل سوختی گزارش شده‌است [۲۷-۲۴]. مخصوصاً آلیاژهای پلاتین با فلزات واسطه به‌دلیل فعالیت کاتالیتیکی بالا در احیای اکسیژن در توسعه پیل سوختی پلیمری توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. انجمن فناوری ایالات متحده اولین تحقیق را در مورد آلیاژ کردن پلاتین برای کاتالیز کردن احیای اکسیژن در سال ۱۹۸۰ گزارش کرد [۲۴]. بعد از آن موکرچی و سرینواسان^۴ [۲۸] کاتالیست‌های آلیاژی

1. Levy
2. Hara
3. Raney Nickel
4. Mukerjee and Srinivasan

5. Tamizhmani and Capuano
6. Chalcogenides
7. Porphyrins

نمک‌های فلزی است. نتایج این روش‌ها به دلیل اختلاف در عامل کاهنده و نحوه کاهش، متفاوت است. توصیف جامع همه این روش‌ها به همراه واکنش‌های احتمالی به وسیلهٔ بک^۱ و همکاران [۱] در منابع آورده شده است. اگرچه هیچ روش مجزایی بر دیگری ارجحیت ندارد؛ بسته به کاربردهای نهایی کاتالیست و تجهیزات در دسترس یک روش ممکن است بر دیگری برتری داشته باشد. در اینجا به چند روش مرسوم اشاره می‌شود:

۳-۳-۱ روش کلوئیدی

روش کلوئیدی یک روش بررسی شده در سطح وسیع برای تهیه کاتالیست Pt-Ru/C است [۴۶-۴۲]. معمولاً روش کلوئیدی شامل مراحل عمومی زیر است: (۱) تهیه کلوئیدهای شامل Pt-Ru (۲) رسوب کلوئیدها بر روی نگه‌دارنده کربن (۳) کاهش شیمیایی مخلوط. در روش کلوئیدی روش واتناب^۲ و همکاران [۴۲] روش سنتز معروف برای تهیه کاتالیست با مساحت سطح بالای Pt/Ru نگه‌داشته شده دو فلزی است. در این روش نمک‌های فلزی با معرف احیاکننده سدیم بی سولفیت به کمپلکس سولفیتی تبدیل می‌شود، سپس این کمپلکس با استفاده از پراکسید هیدروژن به اکسید پلاتین تبدیل می‌شود. در مرحلهٔ بعدی با استفاده از اتمسفر هیدروژن به کاتالیست نهایی تبدیل می‌شوند.

۳-۳-۲ روش بارورسازی^۳

روش اشباع یک روش آماده‌سازی شیمیایی پرکاربرد و ساده برای تهیه کاتالیست Pt-Ru می‌باشد [۵۰-۴۷]. روش اشباع شامل مرحلهٔ اشباع و در ادامه مرحلهٔ احیاست. در طول مرحلهٔ اشباع، پیش‌ماده پلاتین و روتونیم با کربن سیاه با مساحت سطح بالا در محلول آبی مخلوط می‌شود و مخلوط همگن تشکیل می‌دهد. به‌عنوان نگه‌دارنده کاتالیست، کربن سیاه نقش اساسی از لحاظ رسوخ و خیس کردن پیش‌ماده دارد و هم‌چنین قادر به محدود کردن رشد نانو ذرات است. مرحلهٔ کاهش شیمیایی می‌تواند با کاهش فاز آبی با استفاده از N_2H_4 ، $NaBH_4$ ، $Na_4S_2O_5$ ، $Na_2S_2O_3$ یا اسید فرمیک به‌عنوان عامل کاهنده یا کاهش فاز گاز با استفاده از جریان هیدروژن به‌عنوان عامل کاهنده تحت دماهای بالا انجام شود. عموماً نمک‌های کلرید

1. Bock
2. Watanabe Method
3. Impregnation

فلزی برای مثال نمک هگزا کلرید پلاتین و کلرید روتونیم به‌طور معمول به‌عنوان پیش‌ماده در فرایند کاهش-اشباع به دلیل در دسترس بودن آسان استفاده می‌شوند. با وجود این استدلال می‌شود که نمک‌های کلرید فلزی احتمالاً منجر به مسمومیت کلریدها و این‌گونه باعث کاهش درجهٔ پراکندگی، فعالیت کاتالیستی و پایداری کاتالیست Pt-Ru/C می‌شوند.

۳-۳-۳ احیا با اتیلن گلیکول (فرایند پلی ال)

از این فرایند به‌منظور سنتز الکتروکاتالیست‌های پلاتینی با نگه‌دارندهٔ کربنی استفاده می‌شود. در این روش یک پلی ال مانند اتیلن گلیکول، هم به‌عنوان حلال و هم به‌عنوان یک عامل احیاکننده عمل می‌کند. در این فرایند، یون‌های فلزی با دریافت الکترون به شکل کلوئید فلزی احیا می‌شوند [۵۱، ۵۲]. از اکسایش اتیلن گلیکول به اسید گلایکولیک، الکترون تولید می‌شود. فرایند سنتز کاتالیست‌های Pt/C چنین است که ابتدا محلول H_2PtCl_6 و اتیلن گلیکول تهیه و با افزودن هیدروکسید پتاسیم، pH آن تنظیم می‌شود. سپس کربن به مخلوط اضافه و بعد از فلاکس، محصول صاف می‌شود و با آب دوبار تقطیر و استن شسته و ۲۴ ساعت در کورهٔ تحت خلأ در دمای ۳۷۳ کلوین خشک می‌شود [۵۳].

۳-۳-۴ استفاده از امواج ریزموج

در این روش از امواج ریزموج برای رسوب دادن یون‌های فلزی بر روی بستر کربنی استفاده می‌شود. ظرف حاوی نمک‌های فلزی در داخل یک آون مایکروویو قرار داده می‌شود و در مدت زمان معینی تحت امواج ریزموج قرار می‌گیرد. مدت زمان تابش امواج و نیز قدرت امواج بر روی نانوذرات سنتز شده تأثیرگذار هستند [۵۴]. فرایند پلی ال گرم‌شده به‌روش مایکروویو نشان داده که یک روش مؤثر برای تهیه فلزی پایدار شده به وسیلهٔ بسپار نظیر پلاتین، طلا، نقره و پالادیوم است [۵۷-۵۵]. اتیلن گلایکول عموماً به‌عنوان حلال به‌دلیل دارا بودن ثابت دی‌الکتریک بالا ۴/۱ در ۲۵ درجه که باعث گرم‌شدن سریع به وسیلهٔ امواج مایکروویو است، استفاده می‌شود. در دماهای بالا ۱۸۰-۱۷۰ درجهٔ سلسیوس اتیلن گلایکول تجزیه شده، عوامل احیاکنندهٔ CH_3CHO برای کاهش یون‌های فلزی به ذرات فلزی تولید می‌شود [۵۶]. گرمایش سریع با مایکروویو، کاهش یون‌های فلزی و تشکیل هستهٔ فلزی را شتاب می‌بخشد و بنابراین تشکیل

متوقف شود بلورهای در اندازه نانو تولید می‌شود. اگر به ذرات اجازه داده شود تا رشد کنند فیلم‌های فلزی تشکیل می‌شود [۶۰، ۶۱].

۳-۳-۷ پیرولیز اسپری

روش آزمایشگاهی پیرولیز اسپری ساده است و پودر الکتروکاتالیست با هم‌رسوبی پیش‌ماده آبی پلاتین برای مثال Pt, PtRu, PtCoNi به همراه سوسپانسیون کلونیدی نگاه‌دارنده کربن تشکیل می‌شود. همین که حلال در محفظه فرایند تبخیر می‌شود، پیش‌ماده‌ها به‌طور شیمیایی و حرارتی به فرم نهایی‌شان بر روی سطح نگاه‌دارنده کربن تبدیل می‌شوند.

۳-۳-۸ روش رسوب‌گیری به کمک تعلیق مواد به صورت گاز (رسوب بخار شیمیایی و رسوب بخار فیزیکی)

رسوب شیمیایی بخار معمولاً برای تشکیل فیلم‌های نازک استفاده می‌شود؛ اما این روش می‌تواند نانوذرات نیز تولید کند. با این روش ذرات Pt-Ru با اندازه قطر ۲ نانومتر با استفاده از پیش‌ماده‌های فلز قابل دسترس تجاری یعنی استیل استنونات پلاتین (II) و استیل استنونات رتونیوم (III) تهیه شده‌اند [۶۲]. از برتری‌های این روش توانایی تولید رسوب یک نواخت، رسوب خالص پلاتین بدون نیاز به عملیات پیش‌آرایی مانند عامل دار کردن و بدون نیاز به تجهیزات هزینه‌بر خلا است.

۳-۳-۹ روش رسوب‌گیری دی‌اکسید کربن فوق بحرانی

اسمیرنوا^۱ و همکاران [۶۳] این روش را برای رسوب پلاتین در پایه‌های کربنی مختلف ارائه کردند که توانایی ایجاد سطح فعال بالا و تولید ذرات با اندازه ۱-۲ نانومتر را دارد. هم‌چنین سطح فعال الکتروشیمیایی حاصله در بارگذاری مشابه، ۳ برابر بیشتر از کاتالیست تجاری شرکت E-TEK است [۶۴].

۳-۳-۱۰ آسیاب گلوله‌ای با انرژی بالا^۲

آسیاب کردن برای تولید کاتالیست‌های مقاوم به مونواکسید کربن در پیل‌های سوختی به کار می‌رود [۶۷-۶۵]. پیش‌ماده‌های کاتالیست می‌توانند با آسیاب کردن با یکدیگر برای مثال پودرهای فلزی Pt و

ذرات کوچک را تسریع می‌کند. گرمایش یک‌نواخت نمونه‌های مایع با امواج مایکروویو نوسانات دما و غلظت را در واسطه واکنش‌دهنده کاهش می‌دهد؛ بنابراین یک محیط همگن برای هسته‌زایی و رشد ذرات پلاتین فراهم می‌کند.

۳-۳-۵ میکروامولسیون

روش میکروامولسیون یک روش جدید برای سنتز کاتالیست‌هاست که در سال‌های اخیر توسعه یافته‌است. در این روش، مرحله اول تشکیل نانوذرات (نوعاً Pt-Ru) از واکنش میکروامولسیون آب در روغن و در ادامه مرحله احیاست. در اینجا میکروامولسیون به‌عنوان راکتور در اندازه نانو عمل می‌کند که در آن واکنش شیمیایی اتفاق رخ می‌دهد. میکروامولسیون قطرات مایع در مقیاس نانو محتوی پیش‌ساز فلز نجیب است. قطرات به‌وسیله مولکول‌های سورفکتانت گرفته و به‌طور یک‌نواخت در فاز آلی پیوسته امتزاج‌ناپذیر پراکنده می‌شود. مرحله احیا می‌تواند به‌وسیله افزودن عامل کاهنده نظیر N_2H_4 , HCHO, NaBH₄ به سامانه میکروامولسیون یا مخلوط کردن آن با سامانه میکروامولسیون یک عامل کاهنده دیگر انجام شود. در نتیجه واکنش احیا به‌درون میکروامولسیون در مقیاس نانو محدود می‌شود و اندازه ذرات فلزی تشکیل شده می‌تواند به‌آسانی با اندازه میکروامولسیون کنترل شود. به‌طور نمونه اندازه نانوذرات $0.1 \pm 0.3 \mu m$ تا $0.1 \pm 0.2 \mu m$ برای میکروامولسیون آب/ن-هپتان با سورفکتانت سولفوسوکسینات دی‌اکتیل سدیم گزارش شده‌است [۵۸].

۳-۳-۶ روش الکتروشیمیایی

ترسیب الکتروشیمیایی برای رسوب دادن پلاتین و نانوذرات بر پایه پلاتین بر روی سوبسترا به کار می‌رود. هم‌چنین مقالات متعددی بر روی تهیه نانوذرات Ru به‌درون بلورهای تک‌پلاتین اساساً Pt(111) و تهیه ساختارهای هسته و پوسته با فلزهای کم‌ارزش نظیر مس [۵۹] بحث کرده‌اند. ترسیب الکتروشیمیایی در فصل مشترک سوبسترای هادی الکتریکی و محلول الکترولیت محتوی نمک فلزی که باید رسوب کند، اتفاق می‌افتد. برای ترسیب الکتروشیمیایی فلزات پنج مرحله وجود دارد که عبارتند از: (۱) انتقال یون‌های فلزی در محلول به سطح الکتروود (۲) انتقال الکترون (۳) تشکیل فلز به‌وسیله جذب (۴) هسته‌زایی و رشد، دو یا سه بعدی ذرات فلزی و (۵) رشد فاز فلزی توده سه بعدی. اگر فرایند رشد بعد از مرحله چهار

1. Smirnova
2. High-Energy Ball Milling

Ru، عامل پراکنده‌ساز و اغلب یک عامل کنترل‌کننده فرایند تهیه شوند.

۳-۳-۱۱ فرایند بر پایه شعله^۱

اصول عمومی در رابطه با سنتز شعله‌ای مواد، تجزیه و اکسایش پیش‌مواد فلزی تبخیرشده در شعله و به‌موجب آن تشکیل مونومرهای اکسید فلزی پایدار و در ادامه هسته‌زایی، متراکم‌شدن و تا حدودی انعقاد نانوذرات متراکم‌شده است. مواد تهیه‌شده با شعله در خیلی از موارد از آنجایی که آن‌ها مستقیماً در یک مرحله تشکیل می‌شوند، مورد توجه زیادی هستند. تشعشع شعله قطرات حلال با پیش‌ماده پایدار فلزی را تبخیر می‌کند که این قطرات در ادامه برای حصول واسطه‌های بخار فعال تجزیه می‌شوند که سرانجام کندانس شده، نانوذرات را تشکیل می‌دهند. تعداد و اندازه هسته‌های تشکیل‌شده با شعله تابعی از نوع محلول، چگالی، گران‌روی، کشش سطحی و غلظت است. در مورد رسوب کاتالیست پیل سوختی نانوذرات سنتز می‌شوند، سپس به دام افتاده، یک‌راست بر روی لایه نفوذ گازی یا غشای نفیون نشانده می‌شوند [۱].

۳-۳-۱۲ روش سل - ژل

از روش سل - ژل در سطح وسیع برای تهیه پودر کاتالیست پیل سوختی استفاده می‌شود. اصول مطرح در این روش، همان روش معمول سل - ژل است که در اینجا از توضیح آن خوداری و برای مطالعه کامل به منبع آن ارجاع داده می‌شود [۱].

شایان ذکر است که کلیه روش‌های ذکرشده کنترل کافی بر روی اندازه و توزیع ذرات ندارند و توزیع اندازه ۲/۵ تا ۷/۲ نانومتر با اکثر این روش‌ها گزارش شده است [۱]. بررسی‌های وسیعی برای توسعه روش‌های جای‌گزین در تهیه کاتالیست‌های پلاتین نگه‌داشته شده با روش سل‌های پلاتین با استفاده از پایدارکننده‌های آلی، روش‌های پلی‌ال و پلی‌ال اصلاح‌شده^۲، روش سنتز بونیمان^۳ و دیگر روش‌ها انجام گرفته است [۱]. در این خصوص طبق گزارش اوه^۴ و همکاران [۵۱] تهیه نانوذرات کاتالیست به‌وسیله فرایند پلی‌ال به دلیل داشتن چندین برتری ترجیح داده می‌شود.

۳-۴ انواع نگه‌دارنده‌های الکتروکاتالیست

۳-۴-۱ پایه‌های نانولوله‌های کربنی و نانوالیاف

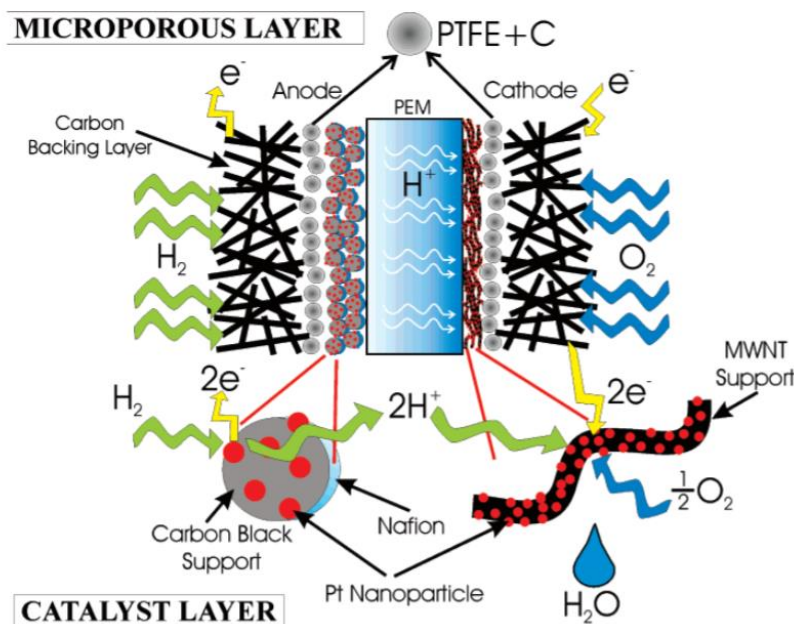
تحت نیروی محرکه، کاهش بها و بهینه‌سازی عملکرد پیل سوختی پلیمری، نانولوله‌های کربنی و نانوالیاف به‌عنوان ماده نگه‌دارنده کاتالیست توجه زیادی را - به دلیل ساختار سطحی بی‌نظیر، هدایت الکتریکی بالا و مساحت سطح بالای خود- جلب کرده‌اند. هدف اصلی از به‌کاربردن کاتالیست‌های پلاتین با نگه‌دارنده‌های نانولوله‌های کربنی و نانوالیاف، کاهش بارگیری پلاتین به دلیل افزایش میزان بهره‌وری آن و بهبود فعالیت کاتالیست و عملکرد آن است. شکل (۴) ساختار مجموعه الکتروود و غشا را براساس نگه‌دارنده نانولوله‌های کربنی نشان می‌دهد. تانگ^۵ و همکاران [۶۸] با به‌کاربردن نگه‌دارنده نانولوله‌های کربنی یک فیلم نازک را از نانولوله‌های کربنی با میزان بارگذاری فوق پائین پلاتین، به‌وسیله غشاهای فیلتراسیون پلی‌کربنات تهیه کردند. در مقایسه با نتایج ارائه‌شده با آزمایشگاه بین‌المللی لوس آلموس^۶ و شرکت 3M^۷ این لایه کاتالیست کاتدی با فیلم نازک با میزان بارگیری ۶ میکروگرم پلاتین بر سانتی‌متر مربع قادر به تولید فعالیت جرمی ۲۵۰ آمپر بر میلی‌گرم پلاتین است که بالاترین فعالیت گزارش شده تا به امروز است.

۳-۴-۲ الکتروود نانو ساختاری فیلم نازک^۸

الکتروود نانو ساختاری فیلم نازک برای اولین بار در کمپانی 3M به‌وسیله دبای^۹ و همکاران [۶۹] توسعه یافت که در آن پلاتین بر روی فیلم‌های نازکی از ویسکرهای آلی بلورین آرایش‌یافته لایه‌نشانی شده بود. فیلم جدید حاصل شده سپس به سطح غشا با استفاده از شابلون منتقل شد و غشاهای پوشش‌شده با لایه کاتالیست^{۱۰} با نانو ساختار فیلم نازک تهیه شدند. به‌طور جالب هر دوی کاتالیست با نانو ساختار فیلم نازک و لایه مدرن هستند. لایه کاتالیست کربن و یونومر افزودنی نداشت و ۳۰-۲۰ برابر نازک‌تر از لایه کاتالیست معمولی براساس پلاتین/کربن بود و خیلی مقاوم‌تر از نمونه مشابه معمولی است.

5. Tang
6. Los Alamos National Lab(LANL)
7. 3M Corporation
8. Nanostructured Thin-Tilm(NSTF)
9. Debe
10. Catalyst Coated Membrane(CCM)

1. Flame -Based Processing
2. Polyol-Modified Methods
3. The boennemann Synthesis Method
4. Oh



شکل ۴. طرحواره ساختار مجموعه الکتروود و غشا با استفاده از لایه کاتالیست با نگهدارنده نانولوله‌های کربنی [۶۸].

Figure 4. Schematic of the PEM architecture using a catalyst layer with a carbon nanotube support [68].

۳-۴-۳ اکسیدها

شماری از اکسیدها دارای هدایت الکترونیکی قابل توجهی در دماهای پایین هستند و به عنوان مواد نگهدارنده ممکن برای پیل‌های سوختی بررسی شده‌اند. به عنوان مثال فرم‌های کاهش یافته TiO_2 با پلاتین کاتالیز شده‌اند. با وجود این که تحقیقات نشان داده که آن‌ها قادر به بهبود مقاومت خوردگی در مقایسه با کربن بالای ولتاژ $0/9$ ولت هستند، آن‌ها هم‌چنین حساس به اکسایش غیر قابل برگشت‌پذیر در پتانسیل‌های بالا هستند و سریع هدایتشان را از دست می‌دهند [۷۰].

۳-۴-۴ کاربردها و نیتريدها

چینا^۱ و همکاران [۷۱] در سال ۲۰۰۷ پایداری الکتروشیمیایی و حرارتی تنگستن کاربید (WC) با و بدون لایه‌نشانی پلاتین را بررسی کردند و آن را به عنوان ماده نگهدارنده مناسب مقاوم به خوردگی برای پیل‌های سوختی پلیمری معرفی کردند و نشان دادند که هردوی WC و Pt/WC در سیکل‌های $1/8$ ولت در اسید سلفوریک نیم‌مولار پایدار هستند. یک تقریب جالب که پیشنهاد شده، بهبود مقاومت خوردگی کربن‌های سیاه با پوشش دادن آن‌ها با

1. Chhina

تنگستن کاربید است. پخش پلاتین به درون کربن تقویت شده با تنگستن کاربید نشان داده‌است که مقاومت خوردگی سیکل را تا $1/8$ ولت بهبود می‌بخشد. هم‌چنین گزارش شده که پلاتین پخش شده بر روی TiC و TiN پایداری سیکلی خوبی (تا $1/2$ ولت) به‌ویژه وقتی که با کربن غیر کاتالیز شده مخلوط می‌شود از خود نشان می‌دهد [۷۲]. اگرچه TiC به عنوان ماده نگهدارنده عملکردی بسیار پایدار تا ۱۰۰۰ ساعت در $0/6$ ولت از خود نشان می‌دهد، با وجود این فعالیت کلی آن به‌تنهایی چهار برابر کمتر از کاتالیست‌های همسان با کربن است. علاوه بر موارد فوق، به دلیل دسترسی تجاری وسیع و مقاومت الکتریکی پایین کاربردهای درون‌شبکه‌ای (10^5 زیمنس بر سانتی‌متر در 20 درجه سلسیوس) تنگستن کاربید در سطح وسیع مطالعه شده‌است. کاربردهای فلزهای واسطه، به‌ویژه تنگستن کاربید به دلیل نزدیک‌تر بودن به تراز فرمی، حالت‌های چگالی الکترونیکی شبیه به فلز نجیب پلاتین، خواص کاتالیتیکی شبیه پلاتین از خود نشان می‌دهند [۱۹]. بدین معنی که انتظار می‌رود این کاربردها بتوانند به‌تنهایی به عنوان الکتروکاتالیست و یا به عنوان نگهدارنده کاتالیست که احتمالاً فعالیت کاتالیتیکی را به دلیل اثرات هم‌افزایی ارتقا می‌بخشد، به‌کار روند. هم‌چنین در مطالعه بلداگرد و همکاران [۷۳] بهبود فعالیت کاتالیستی در واکنش

اکسایش متانول و احیای اکسیژن به ترتیب در بخش آند و کاتد پیل سوختی با پوشش بسیاری تنگستن کاربید با پلی آنیلین به عنوان ماده نگهدارنده الکتروکاتالیست پلاتین به دست آمد.

۳-۴-۵ مواد نگهدارنده بسیارهای هادی

به دلیل مساحت سطح بالای قابل دسترس، مقاومت الکتریکی پایین و پایداری بالای بسپارهای هادی نظیر پلی پیرول، پلی آنیلین، پلی تیوفن و مشتقات آنها و دیگر بسپارها، به عنوان مواد نگهدارنده جایگزین کربن برای کاتالیستهای پیل سوختی استفاده می شوند. تحقیقات نشان داده که ریخت شناسی لوله‌ای و فیبری بسپارها، نقش مهمی در هدایت و افزایش انتقال بار از میان فصل مشترک الکتروکاتالیست در مقایسه با بسپارهای سنتز شده معمولی دارد [۷۴، ۷۵]. بر این اساس چن^۱ و همکاران [۷۶] کاتالیستهای پلاتینی بر پایه نانوالیاف پلی آنیلین را توسعه دادند. گوپتا و میرا^۲ [۷۷] نانوسیمهای پلی آنیلین (با قطر متوسط ۶۰-۳۰ نانومتر) را بر روی الکتروکاتالیست فولاد زنگ‌نزن با روش پتانسیو استات در ۰/۷۵ ولت لایه‌نشانی الکتریکی کردند. این روش منجر به شبکه سه بعدی با سطح وسیع از نانواپراهای پلی آنیلین شده است. هم‌چنین سامانه هیبریدی نانوالیاف بسپاری پلی آنیلین و نانوالیاف کربنی [۷۸]، سامانه کامپوزیتی بسپار پلی تیوفن و مواد کربنی [۷۹] و سامانه کامپوزیتی نانوالیاف کربنی و پلی پیرول [۸۰] به عنوان پایه نگهدارنده الکتروکاتالیست پیل سوختی عملکرد بالایی نسبت به پایه نگهدارنده کربن سیاه تجاری از خود نشان داد.

۳-۴-۶ مواد نگهدارنده نانو ساختارهای گرافن

گرافن منشأ همه انواع مواد گرافیتی که از آرایش شبیه به شانه عسل از اتم‌های کربن تشکیل یافته، پایه نانولوله‌های کربنی است و یکی از موضوعات خیلی مهیج تحقیقات در دهه اخیر است. گرافن دارای مساحت سطح فوق العاده بالا، قیمت پایین و هدایت بالا در مقایسه با نانو لوله‌های کربنی است. ظهور اخیر مواد نانوالکترونیکی گرافن باعث شده که استفاده از گرافن دوبعدی به عنوان ماده نگهدارنده در پیل‌های سوختی طرفدار پیدا کند [۸۱]. امید می‌رود که به کارگیری چنین صفحات دوبعدی، به عنوان سطح هادی برای مهار و نگهداشتن الکتروکاتالیست‌ها و تعدیل واکنش‌های الکتروشیمیایی به شکل

1. Chen
2. Gupta and Miura

کنترل شده، باشد. شاو^۳ و همکاران [۸۲] نانوصفحات گرافن (GNPs) را که دارای مزیت گرافن با لایه تک و کربن با خاصیت گرافیتیکی بالاست، به عنوان ماده نگهدارنده بادوام برای نانوذرات پلاتین برای واکنش احیای اکسیژن در پیل‌های سوختی گزارش کردند. Pt/GNP ماندگاری الکتروشیمیایی افزوده خیلی بالا (۳-۲ برابر Pt/CNT و الکتروکاتالیست تجاری Pt/C) از خود نشان می‌دهد. هم‌چنین افزایش قابل توجه عملکرد پیل سوختی در چندین مطالعه محققان که از گرافن و سامانه کامپوزیت‌های آن به عنوان ماده نگهدارنده الکتروکاتالیست استفاده شده، گزارش شده است [۸۳-۸۶].

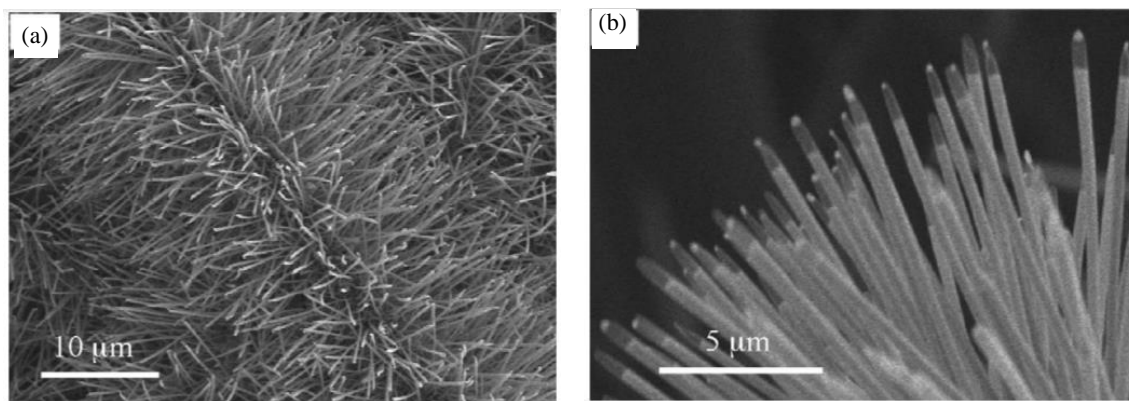
۳-۴-۷ لایه‌های کاتالیست سه بعدی بر اساس نانواپراها

شماری از محققان، امکان استفاده از نگهدارنده‌های نانوسیم را برای پیل‌های سوختی پلیمری بررسی کرده‌اند. ساختار ناهمگن هسته/پوسته سه بعدی متشکل از نانواپرا قلع به عنوان هسته و نانولوله کربنی به عنوان پوسته که ساها و همکاران [۸۷] مستقیماً بر روی ورقه کربن (SnC) رشد داده‌اند، در شکل (۵) پیداست. در مقایسه با لایه کاتالیست معمولی Pt/C لایه کاتالیست بر پایه نانواپرا، SnC عملکرد بالا برای واکنش احیای اکسیژن و پایداری عالی در محیط پیل سوختی از خود نشان می‌دهد.

۳-۴-۸ لایه‌های کاتالیست خودنگه‌دارنده

به تازگی مقالات زیادی در مورد تولید الکتروکاتالیست‌های بر پایه نانواپراهای پلاتین و الکترودهای نانواپرا پلاتین-رودیم که با لایه‌نشانی الکتریکی به کمک سنتز قالبی اکسید آلومینوم آندی^۴ بر روی سوبسترای Ti/Si [۸۸] و شبکه نانواپرا سنتز شده در قالب سیلیکای SBA-15 [۸۹] و نانواپراهای پلاتین سنتز شده به روش لایه‌نشانی الکتریکی پلاتین درون منافذ غشاهای پلی کربنات خورده شده [۹۰] و غشاهای اندی آلومینوم اکسید [۹۱] گزارش شده است. هم‌چنین طی مطالعه تحقیقی نویسنده [۹۲] سامانه آلیاژی نانوسیم‌های پلاتین-پالادیوم که به صورت درجا روی کاغذ کربنی رشد یافته بودند، عملکرد خوبی در واکنش اکسایش متانول از خود نشان داد.

3. Shao
4. Graphene Nanoplatelets
5. Self-Supported Catalyst Layer
6. Anodic Aluminium Oxide (AAO)
7. PCTE



شکل ۵. (a) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانویوایرهای SnC رشد یافته بر روی الیاف کربن نشان دهنده پوشش بالا. (b) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با وضوح بالا نشان دهنده نوک آرایه های نانوساختار [۸۷].

Figure 5. (a) SEM image showing high coverage of SnC NWs grown on fibers of carbon paper; (b) Higher magnification SEM image showing the tip of nanostructure array [87].

۳-۵-۱ جوهر آب گریز

برای تهیه جوهر آب گریز از عامل هیدروفوبیک نظیر پلی تترافلورواتیلن (PTFE)، پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF) برای تهیه لایه کاتالیست استفاده می شود. پلی تترافلورواتیلن به کاررفته در لایه کاتالیست نه تنها به عنوان اتصال دهنده برای تثبیت کردن ذرات کاتالیست عمل می کند، بلکه خواص آب گریزی به لایه کاتالیست بخشیده، راه عبور برای انتقال گاز را فراهم می کند. معمولاً غلظت ۴۰-۱۰٪ به عنوان غلظت بهینه در نظر گرفته می شود [۱].

۳-۵-۲ محلول آب دوست و جوهر کلوییدی^۲

در جوهر آب دوست، اتصال دهنده لایه کاتالیست با یونومر پرفلوروسولفات هیدروفیلیکی (PFSI) نظیر نفیون جای گزین می شود. یکی از مشخصه های کلیدی در جوهر هیدروفیلیکی غلظت یونومر نفیون است. مقدار بهینه و توزیع یونومر در لایه کاتالیست بر موازنه بین نیازهای غلظت بیشینه بین یونومر و ذرات پلاتین و مقاومت های کمینه انتقال گاز/ الکترون استوار است. این غلظت بیشینه پلاتین - یونومر برای تضمین هدایت پروتونیک بیشینه لازم است. معمولاً نسبت یونومر به کربن (I/C) تقریباً ۱ ~ ۰/۸ است [۱]. اثر غلظت نفیون در جوهر کاتالیست بر روی ساختار لایه کاتالیست به وسیله پاسالاکو^۳ و همکاران [۹۷، ۹۸] مطالعه شده است. آن ها پیشنهاد کرده اند که غلظت بهینه نفیون در جوهر کاتالیست در حدود ۳۵-۳۰٪ است.

۳-۴-۹ لایه های کاتالیست با مواد افزودنی

معمولاً یونومر نفیون یک ماده افزودنی غالب در لایه کاتالیست است. با وجود این انواع دیگر لایه های کاتالیست با افزودنی های هادی پروتون و نم گیر مختلف برای پیل های سوختی که در شرایط رطوبت نسبتاً پایین و یا در دماهای بالا کار می کنند، توسعه یافته است. بیشتر مطالعات کاربرد گاما-اکسید آلومینیوم نم گیر [۹۳] و سیلیکا [۹۴، ۹۵] را در لایه کاتالیست برای بهبود ظرفیت نگه داری آب و امکان کارکرد این لایه ها در عملیات رطوبت نسبتاً پایین و یا در دماهای بالا گزارش کردند. علاوه بر آن مواد هادی پروتونی نظیر ZrP [۹۶] هم چنین به عنوان افزودنی به لایه کاتالیست برای بهبود هدایت پروتونی تحت شرایط رطوبت پایین یا دماهای بالا بررسی شدند.

۳-۵-۲ ترکیب جوهر کاتالیست و روش تهیه آن

جوهر کاتالیست شامل کاتالیست، یونومر و یا عامل هیدروفوبیک و حلال های خاص پیش ماده مایع لایه کاتالیست است. از مهم ترین مواردی که هنگام تهیه جوهر باید در نظر داشت، غلظت هر کدام از مواد، یک نواختی و گران روی است. کلاً دو نوع جوهر کاتالیست بر اساس اتصال دهنده^۱ مورد استفاده وجود دارد. لایه کاتالیست متناظر ساخته شده از این دو نوع جوهر عبارتند از:

2. Hydrophilic Solution and Colloid Ink
3. Passalacqua

1. Binders

در پایان گفتنی است که نویسنده این مقاله، توضیح کامل و جامع انواع مواد نگه‌دارنده با ساختار نانو و روش‌های سنتز و کاربرد مواد نگه‌دارنده‌های الکتروکاتالیست‌ها در پیل سوختی دماپایین را- اعم از نگه‌دارنده‌های کربنی و غیر کربنی و سامانه‌های هیبریدی- در قالب دو مقاله مروری و یک کتاب آورده‌است [۱۰۱-۹۹] و برای مطالعه بیشتر به این منابع ارجاع داده می‌شود.

۴. نتیجه‌گیری کلی

استفاده بی‌رویه از منابع تجدیدناپذیر فسیلی، محدودیت این منابع و نگرانی‌های زیست‌محیطی ناشی از مصرف آن‌ها به دلیل تولید گازهای گلخانه‌ای، انگیزه لازم برای جست‌وجوی منابع جدید انرژی ایمن و سازگار با محیط‌زیست شده و راه‌های بهبود کارایی تبدیل انرژی را به وجود آورده‌است. دانش و فناوری پیل سوختی طی دهه‌های اخیر، رشد وسیعی داشته؛ چراکه یک روش کارا برای تبدیل مستقیم انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی است. پیل سوختی غشاسپاری 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؛ اما چالش‌های متعددی برای اجرای گسترده فناوری پیل سوختی پلیمری مورد نیاز است، اگرچه مواد الکتروکاتالیست‌های ارزان‌قیمت و بادوام جدید عوامل کلیدی در طراحی و توسعه هستند. در تمام پیل‌های سوختی از جمله پیل‌های سوختی با دمای پایین، به دلیل سینتیک الکتروشیمیایی آهسته اکسیژن، پتانسیل مازاد کاهش اکسیژن در جریان‌های عملیاتی بسیار زیاد است؛ در پی این سینتیک کند، ولتاژ سلول کاهش می‌یابد و در نتیجه کارایی پیل‌های سوختی کم می‌شود. بنابراین، پتانسیل مازاد زیاد برای کاهش اکسیژن مهم‌ترین مشکل بوده و تاکنون، تحقیقات در مورد فرایند اساسی کاهش اکسیژن و کاتالیز کردن آن، پیشرفت چندانی در کاتالیزور کاتد پیل سوختی کنونی نداشته، لذا جای‌گزین‌های جدیدی برای یافتن مواد با پتانسیل مازاد پایین‌تر مورد نیاز است. پیشرفت‌های اخیر در کاربرد مواد مبتنی بر نانوساختارهای کربنی و هم‌چنین مواد نانوساختار غیر کربنی، امکان استفاده از این مواد را به‌عنوان نگه‌دارنده الکتروکاتالیست‌های جدید پیشنهاد کرده‌است. مطالعات نشان داده‌اند که نانوذرات پلاتین بر پایه نانوساختارهای کربنی و نیز مواد مبتنی بر نانوساختارهای غیر کربنی، فعالیت الکتروکاتالیستی قابل توجهی را نسبت به نانوذرات پلاتین- که روی کربن سیاه پخش

می‌شوند- نشان می‌دهند که به کاهش چشم‌گیر هزینه‌های پیل‌های سوختی پلیمری کمک می‌کند. اندازه محدود مواد نانومقیاس به دلیل مقیاس طولی و خواص ویژه، بر ترمودینامیک و سینتیک کاهش اکسیژن تأثیر مثبت می‌گذارد. به‌طور کلی، ویژگی‌های منحصر به فرد آن‌ها به استفاده از مواد الکتروکاتالیست با اندازه نانو، به‌جای هم‌تایان حجیم خود برای افزایش عملکرد کاهش الکتروشیمیایی اکسیژن تشویق می‌کند. این مطالعه به بررسی کاتالیزورهای نانوساختار مختلف از جمله مواد نانوساختارهای کربنی مانند نانولوله‌های کربنی، نانوالیاف کربنی، نانوصفحات گرافن و غیره، مواد مبتنی بر نانوساختارهای غیر کربنی؛ مانند اکسیدهای فلزی و نانوسیم‌های کاربرد پر دما ساخته‌است. نانومیلها، نانوساختار بسیارهای رسانا به‌عنوان مثال نانوالیاف و نانوسیم‌های پلی‌آنیلین و پلی‌پیرول و هم‌چنین کامپوزیت‌های این نانوساختارهای نگه‌دارنده کاتالیست، به‌عنوان جای‌گزین کربن سیاه برای بهبود عملکرد و دوام الکترودها با افزایش فعالیت الکتروکاتالیستی و بهره‌وری پلاتین، به‌کار می‌روند.

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).
- [5] Wang, H., Yuan, X. -Z., Li, H., "PEM fuel cell diagnostic tools", CRC press, US, pp. 1-578 (2019).
- [6] Qi, Z., Lefebvre, M. C., Pickup, P. G., "Electron and proton transport in gas diffusion electrodes containing electronically conductive proton-exchange polymers", Journal of Electroanalytical Chemistry, 459: pp. 9-14, (1998).
- [7] Gasteiger, H. A., Kocha, S. S., Sompalli, B., Wagner, F. T., "Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs", Applied Catalysis B: Environmental, 56: pp. 9-35, (2005).
- [8] Huang, K. -L., Lai, Y. -C., Tsai, C. -H., "Effects of sputtering parameters on the performance of electrodes fabricated for proton exchange membrane fuel cells", Journal of Power Sources, 156: pp. 224-231, (2006).

- [9] Gamburzev, S., Appleby, A. J., "Recent progress in performance improvement of the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)", *Journal of Power Sources*, 107: pp. 5-12, (2002).
- [10] 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).
- [11] Kangasniemi, K. H., Condit, D., Jarvi, T., "Characterization of Vulcan electrochemically oxidized under simulated PEM fuel cell conditions", *Journal of the Electrochemical Society*, 151: pp. E125-E132, (2004).
- [12] Liu, J., Zhou, Z., Zhao, X., Xin, Q., Sun, G., Yi, B., "Studies on performance degradation of a direct methanol fuel cell (DMFC) in life test", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6: pp. 134-137, (2004).
- [13] Narayanan, R., El-Sayed, M. A., "Shape-dependent catalytic activity of platinum nanoparticles in colloidal solution", *Nano Letters*, 4: pp. 1343-1348, (2004).
- [14] Wang, Z. L., "Nanowires and nanobelts: materials, properties and devices: volume 1: metal and semiconductor nanowires", Vol. 1. Springer, (2005).
- [15] Kim, H., Popov, B. N., "Development of novel method for preparation of PEMFC electrodes", *Electrochemical and solid-state letters*, 7: pp. A71-A74, (2004).
- [16] Wan, C.-H., Lin, M.-T., Zhuang, Q.-H., Lin, C.-H., "Preparation and performance of novel MEA with multi catalyst layer structure for PEFC by magnetron sputter deposition technique", *Surface and Coatings Technology*, 201: pp. 214-222, (2006).
- [17] Piccolo, L., Piednoir, A., Bertolini, J. -C., "Absorption and oxidation of hydrogen at Pd and Pd-Au (111) surfaces", *Surface science*, 600: pp. 4211-4215, (2006).
- [18] Hara, Y., Minami, N., Itagaki, H., "Synthesis and characterization of high-surface area tungsten carbides and application to electrocatalytic hydrogen oxidation", *Applied Catalysis A: General*, 323: pp. 86-93, (2007).
- [19] Levy, R., Boudart, M., "Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis", *science*, 181: pp. 547-549, (1973).
- [20] Ganesan, R., Lee, J. S., "Tungsten Carbide Microspheres as a Noble-Metal-Economic Electrocatalyst for Methanol Oxidation", *Angewandte Chemie International Edition*, 44: pp. 6557-6560, (2005).
- [21] Barnet, C., Burstein, G., Kucernak, A., Williams, K., "Electrocatalytic activity of some carburised nickel, tungsten and molybdenum compounds", *Electrochimica Acta*, 42: pp. 2381-2388, (1997).
- [22] McIntyre, D., Burstein, G., Vossen, A., "Effect of carbon monoxide on the electrooxidation of hydrogen by tungsten carbide", *Journal of Power Sources*, 107: pp. 67-73, (2002).
- [23] Stancheva, M., Lazarov, D., "Oxidation of hydrogen on the catalyst surfaces obtained from amorphous Ni- Cu- P alloys", *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 61: pp. 103-110, (1997).
- [24] Doyle, M., Rajendran, G., Vielstich, W., Gasteiger, H., Lamm, A., "Handbook of Fuel Cells Fundamentals, Technology and Applications", *Fuel cell technology and applications*, 3, (2003).
- [25] Shim, J., Lee, C. -R., Lee, H. -K., Lee, J. -S., Cairns, E. J., "Electrochemical characteristics of Pt-WO₃/C and Pt-TiO₂/C electrocatalysts in a polymer electrolyte fuel cell", *Journal of Power Sources*, 102: pp. 172-177, (2001).
- [26] Liu, G., Zhang, H., Zhai, Y., Zhang, Y., Xu, D., Shao, Z.-g., "Pt 4 ZrO₂/C cathode catalyst for improved durability in high temperature PEMFC based on H₃ PO₄ doped PBI", *Electrochemistry Communications*, 9: pp. 135-141, (2007).
- [27] Savadogo, O., Beck, P., "Five Percent Platinum-Tungsten Oxide-Based Electrocatalysts for Phosphoric Acid Fuel Cell Cathodes", *Journal of the Electrochemical Society*, 143: pp. 3842-3846, (1996).
- [28] 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).
- [29] Tamizhmani, G., Capuano, G., "Improved Electrocatalytic Oxygen Reduction Performance of Platinum Ternary Alloy-Oxide in Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cells", *Journal of the Electrochemical Society*, 141: pp. 968-975, (1994).
- [30] Costamagna, P., Srinivasan, S., "Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part I. Fundamental scientific aspects", *Journal of Power Sources*, 102: pp. 242-252, (2001).
- [31] Cao, D., Wieckowski, A., Inukai, J., Alonso-Vante, N., "Oxygen reduction reaction on ruthenium and rhodium nanoparticles modified with selenium and sulfur", *Journal of the Electrochemical Society*, 153: pp. A869-A874, (2006).
- [32] Lee, K., Zhang, L., Zhang, J., "Ternary non-noble metal chalcogenide (W-Co-Se) as electrocatalyst for oxygen reduction reaction", *Electrochemistry Communications*, 9: pp. 1704-1708, (2007).
- [33] Zhong, H., Chen, X., Zhang, H., Wang, M., Mao, S. S., "Proton exchange membrane fuel cells with chromium nitride nanocrystals as electrocatalysts", *Applied Physics Letters*, 91: pp. 163103, (2007).

- [34] Zhong, H., Zhang, H., Liang, Y., Zhang, J., Wang, M., Wang, X., "A novel non-noble electrocatalyst for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells", *Journal of Power Sources*, 164: pp. 572-577, (2007).
- [35] Reeve, R., Christensen, P., Dickinson, A., Hamnett, A., Scott, K., "Methanol-tolerant oxygen reduction catalysts based on transition metal sulfides and their application to the study of methanol permeation", *Electrochimica Acta*, 45: pp. 4237-4250, (2000).
- [36] Baez, V. B., Pletcher, D., "Preparation and characterization of carbon/titanium dioxide surfaces—the reduction of oxygen", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 382: pp. 59-64, (1995).
- [37] Bashyam, R., Zelenay, P., "A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells", *Nature*, 443: pp. 63-66, (2006).
- [38] Mohana Reddy, A. L., Rajalakshmi, N., Ramaprabhu, S., "Cobalt-polypyrrole-multiwalled carbon nanotube catalysts for hydrogen and alcohol fuel cells", *Carbon*, 46: pp. 2-11, (2008).
- [39] Faubert, G., Cote, R., Dodelet, J., "A new method to prepare non-noble metal based catalysts for the reduction of oxygen in polymer electrolyte fuel cells", in *Proceedings-Electrochemical Society. Electrochemical Society*, (1999).
- [40] Di Noto, V., Negro, E., "Synthesis, characterization and electrochemical performance of tri-metal Pt-free carbon nitride electrocatalysts for the oxygen reduction reaction", *Electrochimica Acta*, 55: pp. 1407-1418, (2010).
- [41] Imran Jafri, R., Sujatha, N., Rajalakshmi, N., Ramaprabhu, S., "Au-MnO₂/MWNT and Au-ZnO/MWNT as oxygen reduction reaction electrocatalyst for polymer electrolyte membrane fuel cell", *International journal of hydrogen energy*, 34: pp. 6371-6376, (2009).
- [42] Watanabe, M., Uchida, M., Motoo, S., "Preparation of highly dispersed Pt+ Ru alloy clusters and the activity for the electrooxidation of methanol", *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 229: pp. 395-406, (1987).
- [43] Bonnemann, H., Nagabhushana, K., "Advantageous fuel cell catalysts from colloidal nanometals", *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 7: pp. 93-108, (2004).
- [44] Schmidt, T., Noeske, M., Gasteiger, H. A., Behm, R., Britz, P., Brijoux, W., Bönnemann, H., "Electrocatalytic activity of PtRu alloy colloids for CO and CO/H₂ electrooxidation: stripping voltammetry and rotating disk measurements", *Langmuir*, 13: pp. 2591-2595, (1997).
- [45] Schmidt, T., Noeske, M., Gasteiger, H. A., Behm, R., Britz, P., Bönnemann, H., "PtRu alloy colloids as precursors for fuel cell catalysts a combined XPS, AFM, HRTEM, and RDE study", *Journal of the Electrochemical Society*, 145: pp. 925-931, (1998).
- [46] Reetz, M. T., Koch, M. G., "Water-soluble colloidal Adams catalyst: preparation and use in catalysis", *Journal of The American Chemical Society*, 121: pp. 7933-7934, (1999).
- [47] Hills, C. W., Mack, N. H., Nuzzo, R. G., "The size-dependent structural phase behaviors of supported bimetallic (Pt-Ru) nanoparticles", *The Journal of Physical Chemistry B*, 107: pp. 2626-2636, (2003).
- [48] Qiao, H., Kunimatsu, M., Fujiwara, N., Okada, T., "Novel heat-treatment process for performance enhancement of a microtubular DMFC anode prepared by impregnation-reduction method", *Electrochemical and solid-state letters*, 8: pp. A175-A178, (2005).
- [49] Nashner, M. S., Frenkel, A. I., Somerville, D., Hills, C. W., Shapley, J. R., Nuzzo, R. G., "Core shell inversion during nucleation and growth of bimetallic Pt/Ru nanoparticles", *Journal of The American Chemical Society*, 120: pp. 8093-8101, (1998).
- [50] Kawaguchi, T., Sugimoto, W., Murakami, Y., Takasu, Y., "Particle growth behavior of carbon-supported Pt, Ru, PtRu catalysts prepared by an impregnation reductive-pyrolysis method for direct methanol fuel cell anodes", *Journal of catalysis*, 229: pp. 176-184, (2005).
- [51] Oh, H. -S., Oh, J. -G., Hong, Y. -G., Kim, H., "Investigation of carbon-supported Pt nanocatalyst preparation by the polyol process for fuel cell applications", *Electrochimica Acta*, 52: pp. 7278-7285, (2007).
- [52] Kongkanand, A., Vinodgopal, K., Kuwabata, S., Kamat, P. V., "Highly dispersed Pt catalysts on single-walled carbon nanotubes and their role in methanol oxidation", *The Journal of Physical Chemistry B*, 110: pp. 16185-16188, (2006).
- [53] Liu, Z., Gan, L. M., Hong, L., Chen, W., Lee, J. Y., "Carbon-supported Pt nanoparticles as catalysts for proton exchange membrane fuel cells", *Journal of Power Sources*, 139: pp. 73-78, (2005).
- [54] Chu, Y. -Y., Wang, Z. -B., Gu, D. -M., Yin, G. -P., "Performance of Pt/C catalysts prepared by microwave-assisted polyol process for methanol electrooxidation", *Journal of Power Sources*, 195: pp. 1799-1804, (2010).
- [55] Yu, W., Tu, W., Liu, H., "Synthesis of nanoscale platinum colloids by microwave dielectric heating", *Langmuir*, 15: pp. 6-9, (1999).
- [56] Komarneni, S., Li, D., Newalkar, B., Katsuki, H., Bhalla, A. S., "Microwave-polyol process for Pt and Ag nanoparticles", *Langmuir*, 18: pp. 5959-5962, (2002).

- [57] Tu, W., Liu, H., "Continuous synthesis of colloidal metal nanoclusters by microwave irradiation", *Chemistry of materials*, 12: pp. 564-567, (2000).
- [58] Godoi, D. R., Perez, J., Villullas, H. M., "Influence of particle size on the properties of Pt-Ru/C catalysts prepared by a microemulsion method", *Journal of the Electrochemical Society*, 154: pp. B474-B479, (2007).
- [59] Yaldagard, M., Seghatoleslami, N., Jahanshahi, M., "Oxygen reduction reaction activity improvement in Cu/PtPd nanocatalyst based on core-shell structured through electrochemical synthesis on porous gas diffusion electrodes in polymer electrolyte membrane fuel cells", in *Journal of Nano Research*. 2015. Trans Tech Publ.
- [60] Budevski, E. B., Staikov, G. T., Lorenz, W. J., "Electrochemical phase formation and growth: an introduction to the initial stages of metal deposition", John Wiley & Sons, Germany, pp., (2008).
- [61] Pletcher, D., Greff, R., Peat, R., Peter, L., Robinson, J., "Instrumental methods in electrochemistry", Elsevier, (2001).
- [62] Sivakumar, P., Ishak, R., Tricoli, V., "Novel Pt-Ru nanoparticles formed by vapour deposition as efficient electrocatalyst for methanol oxidation: Part I. Preparation and physical characterization", *Electrochimica Acta*, 50: pp. 3312-3319, (2005).
- [63] Freitas, R., Oliveira, R., Santos, M., Bulhões, L., Pereira, E., "Preparation of Pt thin film electrodes using the Pechini method", *Materials Letters*, 60: pp. 1906-1910, (2006).
- [64] Bayrakçeken, A., Smirnova, A., Kitkamthorn, U., Aindow, M., Türker, L., Eroğlu, İ., Erkey, C., "Pt-based electrocatalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells prepared by supercritical deposition technique", *Journal of Power Sources*, 179: pp. 532-540, (2008).
- [65] Denis, M., Lalande, G., Guay, D., Dodelet, J., Schulz, R., "High energy ball-milled Pt and Pt-Ru catalysts for polymer electrolyte fuel cells and their tolerance to CO", *Journal of applied electrochemistry*, 29: pp. 951-960, (1999).
- [66] Lalande, G., Denis, M., Guay, D., Dodelet, J., Schulz, R., "Structural and surface characterizations of nanocrystalline Pt-Ru alloys prepared by high-energy ball-milling", *Journal of Alloys and Compounds*, 292: pp. 301-310, (1999).
- [67] Denis, M., Gouerec, P., Guay, D., Dodelet, J., Lalande, G., Schulz, R., "Improvement of the high energy ball-milling preparation procedure of CO tolerant Pt and Ru containing catalysts for polymer electrolyte fuel cells", *Journal of applied electrochemistry*, 30: pp. 1243-1253, (2000).
- [68] Tang, J. M., Jensen, K., Waje, M., Li, W., Larsen, P., Pauley, K., Chen, Z., Ramesh, P., Itkis, M. E., Yan, Y., "High performance hydrogen fuel cells with ultralow Pt loading carbon nanotube thin film catalysts", *The Journal of Physical Chemistry C*, 111: pp. 17901-17904, (2007).
- [69] Debe, M. K., Schmoekkel, 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).
- [70] Chen, G., Bare, S. R., Mallouk, T. E., "Development of supported bifunctional electrocatalysts for unitized regenerative fuel cells", *Journal of the Electrochemical Society*, 149: pp. A1092-A1099, (2002).
- [71] Chhina, H., Campbell, S., Kesler, O., "Thermal and electrochemical stability of tungsten carbide catalyst supports", *Journal of Power Sources*, 164: pp. 431-440, (2007).
- [72] Halalay, I. C., Merzougui, B., Carpenter, M. K., Swathirajan, S., Garabedian, G. C., Mance, A. M., Cai, M., Supports for fuel cell catalysts. 2009, Google Patents.
- [73] Yaldagard, M., Jahanshahi, M., Seghatoleslami, N., "Pt catalysts on PANI coated WC/C nanocomposites for methanol electro-oxidation and oxygen electro-reduction in DMFC", *Applied surface science*, 317: pp. 496-504, (2014).
- [74] Van Dyke, L. S., Martin, C. R., "Electrochemical investigations of electronically conductive polymers. 4. Controlling the supermolecular structure allows charge transport rates to be enhanced", *Langmuir*, 6: pp. 1118-1123, (1990).
- [75] Cai, Z., Martin, C. R., "Electronically conductive polymer fibers with mesoscopic diameters show enhanced electronic conductivities", *Journal of The American Chemical Society*, 111: pp. 4138-4139, (1989).
- [76] Chen, Z., Xu, L., Li, W., Waje, M., Yan, Y., "Polyaniline nanofibre supported platinum nanoelectrocatalysts for direct methanol fuel cells", *Nanotechnology*, 17: p. 5254, (2006).
- [77] Gupta, V., Miura, N., "Large-area network of polyaniline nanowires prepared by potentiostatic deposition process", *Electrochemistry Communications*, 7: pp. 995-999, (2005).
- [78] Hezarjaribi, M., Jahanshahi, M., Rahimpour, A., Yaldagard, M., "Gas diffusion electrode based on electrospun Pani/CNF nanofibers hybrid for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) applications", *Applied surface science*, (2014).
- [79] Nasrollahzadeh, M., Jahanshahi, M., Yaldagard, M., Salehi, M., "Synthesis, characterization and comparison of polythiophene-carbon nanocomposite materials as Pt electrocatalyst supports for fuel cell applications", *Bulletin of Materials Science*, 41: pp. 1-8, (2018).

- [80] Yaldagard, M., Nazoktabar, M., Jahanshahi, M., "Fabrication of Platinum/Polypyrrol-Carbon Nanofiber Nanocomposite Electrocatalyst for Direct Methanol Fuel Cells", *Journal of Nano Research*. 2021. Trans Tech Publ.
- [81] Geim, A. K., Novoselov, K. S., "The rise of graphene", *Nature materials*, 6: pp. 183-191, (2007).
- [82] Shao, Y., Zhang, S., Wang, C., Nie, Z., Liu, J., Wang, Y., Lin, Y., "Highly durable graphene nanoplatelets supported Pt nanocatalysts for oxygen reduction", *Journal of Power Sources*, 195: pp. 4600-4605, (2010).
- [83] Yaldagard, M., "Synthesis and electrochemical characterization of Graphene-Polyallylamine Nanocomposites as a New Supports of Pt Catalyst for Direct Methanol Fuel Cell Application", *Iranian Journal of Hydrogen & Fuel Cell*, 6: pp. 141-161, (2019).
- [84] Yaldagard, M., "Green in-situ fabrication of PtW/poly ethylen dioxy thiophene/graphene nanoplates/gas diffusion layer (PtW/PEDOT/GNP/GDL) electrode and its electrocatalytic property for direct methanol fuel cells application", *Iranian Journal of Hydrogen & Fuel Cell*, 6: pp. 39-58, (2019).
- [85] Yaldagard, M., Seghatoleslami, N., Jahanshahi, M., "Preparation of Pt-Co nanoparticles by galvanostatic pulse electrochemical codeposition on in situ electrochemical reduced graphene nanoplates based carbon paper electrode for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell", *Applied surface science*, 315: pp. 222-234, (2014).
- [86] Yaldagard, M., "Buckypaper-based catalytic electrode containing graphene nanoplates and ZrO₂ nanorod composite to improve PEMFC performance", *Iranian Journal of Hydrogen & Fuel Cell*, 5: pp. 57-69, (2019).
- [87] Saha, M. S., Li, R., Cai, M., Sun, X., "Nanowire-based three-dimensional hierarchical core/shell heterostructured electrodes for high performance proton exchange membrane fuel cells", *Journal of Power Sources*, 185: pp. 1079-1085, (2008).
- [88] Zhao, G.-Y., Xu, C.-L., Guo, D.-J., Li, H., Li, H.-L., "Template preparation of Pt nanowire array electrode on Ti/Si substrate for methanol electro-oxidation", *Applied surface science*, 253: pp. 3242-3246, (2007).
- [89] Choi, W. C., Woo, S. I., "Bimetallic Pt-Ru nanowire network for anode material in a direct-methanol fuel cell", *Journal of Power Sources*, 124: pp. 420-425, (2003).
- [90] Choi, S. M., Kim, J. H., Jung, J. Y., Yoon, E. Y., Kim, W. B., "Pt nanowires prepared via a polymer template method: its promise toward high Pt-loaded electrocatalysts for methanol oxidation", *Electrochimica Acta*, 53: pp. 5804-5811, (2008).
- [91] Napolskii, K., Barczuk, P., Vassiliev, S. Y., Veresov, A., Tsirlina, G., Kulesza, P., "Templating of electrodeposited platinum group metals as a tool to control catalytic activity", *Electrochimica Acta*, 52: pp. 7910-7919, (2007).
- [92] Yaldagard Maryam, S. N., Jahanshahi Mohsen, "In situ Grown of Pt-Pd Nanowires with Excellent Electrochemical Performance as a Facile Route for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Electrodes Preparation", *Preparation, Proceedings of the 5th International Conference on Nanostructures (ICNS5)*, Kish Island, Iran: pp. 646-648, (2014).
- [93] Chao, W.-K., Lee, C.-M., Tsai, D.-C., Chou, C.-C., Hsueh, K.-L., Shieu, F.-S., "Improvement of the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance at low-humidity conditions by adding hygroscopic γ -Al₂O₃ particles into the catalyst layer", *Journal of Power Sources*, 185: pp. 136-142, (2008).
- [94] Vengatesan, S., Kim, H.-J., Lee, S.-Y., Cho, E., Yong Ha, H., Oh, I.-H., Hong, S.-A., Lim, T.-H., "High temperature operation of PEMFC: a novel approach using MEA with silica in catalyst layer", *International journal of hydrogen energy*, 33: pp. 171-178, (2008).
- [95] Jung, U. H., Park, K. T., Park, E. H., Kim, S. H., "Improvement of low-humidity performance of PEMFC by addition of hydrophilic SiO₂ particles to catalyst layer", *Journal of Power Sources*, 159: pp. 529-532, (2006).
- [96] Xie, Z., Navessin, T., Shi, Z., Chow, R., Holdcroft, S., "Gas diffusion electrodes containing ZHP/Nafion for PEMFC operation at 120°C", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 596: pp. 38-46, (2006).
- [97] Shin, S. -J., Lee, J. -K., Ha, H. -Y., Hong, S. -A., Chun, H. -S., Oh, I. -H., "Effect of the catalytic ink preparation method on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells", *Journal of Power Sources*, 106: pp. 146-152, (2002).
- [98] Passalacqua, E., Lufrano, F., Squadrito, G., Patti, A., Giorgi, L., "Nafion content in the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells: effects on structure and performance", *Electrochimica Acta*, 46: pp. 799-805, (2001).
- [99] Yaldagard, M., Jahanshahi, M., Seghatoleslami, N., "Carbonaceous nanostructured support materials for low temperature fuel cell electrocatalysts—A review", *World Journal of Nano Science and Engineering*, 3: pp. 121-153, (2013).
- [100] Yaldagard, M., Saghatoleslami, N., "Non-carbonaceous nanostructured support materials for low temperature fuel cell electrocatalysts", *Nano Science and Nano Technology An Indian Journal*, 8, (2014).
- [101] Yaldagard, M., "Nanostructured support materials for low temperature fuel cell electrocatalysts", *Noor Publishing, Omniscryptum GmbH & Co.KG*, (2016).