

سنتر کاتالیست‌های دوفلزی قلع-کبالت و بررسی مقاومت آن‌ها در برابر آلودگی مونوکسید کربن، به منظور استفاده در لایه آندی پیل سوختی PEM

شاکر خردمندی‌نیا، ناهید خندان*⁺، محمد حسن ایکانی

پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

چکیده: مشکل اصلی در تجاری‌سازی پیل‌های سوختی غشای تبادل پروتون (PEM)، حساسیت و غیر فعال شدن کاتالیست آندی در برابر آلودگی‌های سوخت هیدروژن به ویژه کربن مونوکسید (CO) می‌باشد. در نتیجه طراحی و ساخت آندهای مقاوم به آلودگی کربن مونوکسید، از اهمیت بالایی برخوردار است. طی سال‌های اخیر استفاده از لایه کاتالیست آندی چند لایه به بررسی شده است به طوری که آلودگی کربن مونوکسید موجود در سوخت در لایه بیرونی حذف شده و هیدروژن خالص در لایه درونی با پلاتین واکنش دهد. در پژوهش‌های پیشین از فلز روتنیم به عنوان لایه حذف کننده CO استفاده شده است. در این پژوهش، کاتالیست دوفلزی، از دو فلز غیر نجیب قلع و کبالت بر روی پایه کربن، با نسبت‌های وزنی گوناگون به منظور استفاده در لایه بیرونی آند، سنتر شد و نتیجه‌های آنالیزهای XRD و SEM بارگذاری نانوذره‌های فلزی روی کربن را تأیید کرد. قابلیت این کاتالیست‌ها برای اکسایش کربن مونوکسید به روش نیم سل سوختی بررسی شد و آزمایش‌ها ثابت کرد فعالیت ترکیب اکسیدی این فلزها بسیار بیش‌تر از حالت فلز خالص است. پس از اکسید کردن نانوذره‌ها در ولتاژ ۰٫۹ ولت، کاتالیست‌های ساخته شده، قابلیت بالایی برای اکسایش کربن مونوکسید و هیدروژن در شرایط عملیاتی پیل سوختی PEM نشان داده و کربن مونوکسید را در پتانسیل‌های پایین‌تری نسبت به کاتالیست تجاری Pt/C اکسید کردند. همچنین داده‌های به دست آمده نشان داد که کاتالیست دارای قلع ۵۰٪ و کبالت ۵۰٪ روی پایه کربن، کارایی بهتری برای اکسایش کربن مونوکسید و هیدروژن در شرایط کاری پیل داشته و کاندیدای مناسبی برای استفاده در لایه بیرونی کاتالیست آندی چند لایه می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: پیل سوختی PEM؛ لایه کاتالیست آند؛ اکسایش مونوکسید کربن؛ ولتامتری چرخشی.

KEYWORDS: PEM Fuel cell; Anodic catalyst layer; Carbon monoxide oxidation; Cyclic voltammetry.

مقدمه

تبدیل سوخت‌های هیدروکربنی با روش‌های تبدیل با بخار، اکسایش جزئی و ریفرمینگ اتوترمال اصلی‌ترین روش‌های تولید صنعتی هیدروژن می‌باشد که از میان این روش‌ها ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار آب به صرفه‌ترین روش است [۲]. استفاده از

پیل‌های سوختی پلیمری (PEM) جزء منابع پیش رو انرژی، با توان تولید چگالی بالا و بدون تولید آلودگی زیستی بوده و گزینه دلخواهی به عنوان منابع انرژی قابل حمل، استفاده در اتومبیل‌ها و ایستگاه‌های کوچک انرژی می‌باشند [۱].

*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: khandan@irost.org

یک یا دو فلز از گروه‌های فلزهای انتقالی جدول تناوبی به پلاتین، تحمل کربن مونوکسید را افزایش می‌دهند. این تقویت به علت کاهش پتانسیل شروع اکسایش^(۱) کربن مونوکسید و آسان کردن اکسایش آن به کربن دی‌اکسید و همچنین تضعیف احتمال جذب آن روی کاتالیست روی می‌دهد. با توجه به این که در این روش، مراحل یا تجهیزات جدید به سامانه اضافه نمی‌شود بهترین راهکار مقابله با مسمومیت است [۸].

در کاتالیست‌های آلیاژی، حضور فلز دوم در کنار پلاتین، به طور معمول با دو مکانیسم شناخته شده، مکانیسم عملکرد دوگانه و مکانیسم الکترونیکی، باعث افزایش مقاومت کاتالیست در حضور کربن مونوکسید می‌شود. در مکانیسم عملکرد دوگانه حضور فلز دوم، با فرایند تشکیل پیوند OH- روی سایت‌های اکسیژن دوست (Oxophilic)، تبدیل باند مونوکسید کربن Pt-CO را به کربن دی‌اکسید تسریع می‌کند و در مکانیسم اثر الکترونیکی فرض شده است که حضور فلز دوم، ویژگی‌های پلاتین برای جذب شیمیایی هیدروژن و کربن مونوکسید را اصلاح نموده و با کاهش جذب آن سایت‌های پلاتین در دسترس بیشتری برای اکسایش هیدروژن باقی می‌ماند [۹]. رایج‌ترین فلزی که به صورت تجاری از آن استفاده می‌شود روتنیم است و در حال حاضر کاتالیست Pt₅₀-Ru₅₀/C متداول‌ترین کاتالیست مقاوم در برابر کربن مونوکسید می‌باشد که قادر به تحمل مقادیر کم‌تر از 100ppm کربن مونوکسید در خوراک ورودی به آند می‌باشد [۸، ۶]. ولی این فلز نیز از فلزهای گرانبه‌تر بوده و پایداری Ru در محیط اسیدی پیل رضایت‌بخش نیست و همچنین مقاومت کاتالیست Pt-Ru در حضور طولانی مدت کربن مونوکسید اثبات نشده است که این مسئله مانع از توسعه عملی این کاتالیست در پیل سوختی پلیمری می‌شود. بنابراین پژوهش‌ها برای دستیابی به کاتالیست یا لایه کاتالیست پایدار و ارزان قیمت با مقاومت زیاد در مقابل ناخالصی کربن مونوکسید، به عنوان الکتروکاتالیست آندی همچنان ادامه دارد [۹].

راهکار دیگر برای افزایش مقاومت نسبت به کربن مونوکسید موجود در سوخت هیدروژن، تغییر ساختار لایه کاتالیست آندی می‌باشد. در این روش از لایه کاتالیست آندی دو یا چند لایه استفاده می‌شود به طوری که کربن مونوکسید پیش از رسیدن به لایه زیرین پلاتین، در لایه بالایی توسط یک کاتالیست فعال برای اکسایش کربن مونوکسید حذف شود. بدین منظور Haug و همکاران،

این روش، منجر به تولید سوخت هیدروژن دارای ۲۵ درصد کربن دی‌اکسید و حدود یک درصد کربن مونوکسید می‌شود که با روش‌های فرآوری دوباره سوخت، می‌توان میزان CO تا حدود 100 ppm کاهش داد [۳] ولی به دلیل جذب شیمیایی شدید کربن مونوکسید بر روی سایت‌های فعال کاتالیست پلاتین، وجود تنها 50-100 ppm کربن مونوکسید در سوخت، کاتالیست آندی را مسموم کرده و بازده پیل را بشدت کاهش می‌دهد [۴].

مناسب‌ترین کاتالیست شناخته شده برای انجام واکنش اکسایش هیدروژن (HOR)^(۱) در پیل‌های سوختی PEM پلاتین می‌باشد ولی قیمت زیاد و مسمومیت سریع آن در حضور غلظت‌های بسیار کم CO مانع از کاربرد تجاری پیل‌های PEM شده است. بنابراین پژوهش‌های بسیاری برای کاهش میزان بارگذاری پلاتین و همچنین افزایش مقاومت لایه کاتالیست آند در برابر مسمومیت ناشی از ناخالصی‌های موجود در سوخت، در حال انجام است. با استفاده از روش‌های نوین لایه‌نشانی همچون روش کند و پاش کاتالیست (Sputtering method) میزان بارگذاری فلزهای گران‌بها تا حدودی زیادی کاهش یافته است به طوری که با استفاده از این روش دانشمندان موفق به بارگذاری پلاتین به مقدار 0.014 mg/cm² شده‌اند. برای مقابله با مسمومیت سریع کاتالیست‌ها در برابر آلاینده‌های موجود در سوخت هیدروژن نیز تلاش می‌شود نخست با روش‌های پیش تصفیه، آلودگی‌ها پیش از ورود سوخت به پیل حذف شود و دوم تحمل کاتالیست‌های آندی نسبت به ناخالصی‌های موجود در جریان هیدروژن افزایش یابد [۵]. در روش اول، غلظت کربن مونوکسید در سوخت پیش از ورود به پیل با استفاده از فرایندهای خالص‌سازی کاهش داده می‌شود که البته این فرایندها، سامانه پیل سوختی پلیمری را از نظر قیمت تمام شده، وزن و اندازه‌های سامانه و همچنین بازده کلی، پیچیده‌تر می‌کنند. در نتیجه پژوهش‌ها برای یافتن راه‌های افزایش تحمل مونوکسید کربن با به کار بردن پیل‌های سوختی دما بالاتر یا الکتروکاتالیست‌های نوین که نیاز به خالص‌سازی را کم می‌کنند ادامه دارد [۶].

با توجه به نتیجه‌های پژوهش‌های پیشین، افزایش تحمل بیش‌تر کاتالیست در برابر مسمومیت کربن مونوکسید با کاهش جذب و آسان کردن اکسایش آن در سطح کاتالیست قابل دستیابی است [۷]. بر این اساس، یکی از رایج‌ترین روش‌های مقابله با مشکل مسمومیت کربن مونوکسید، استفاده از کاتالیست‌های چند فلزی می‌باشد که به طور معمول در این روش با افزودن

(۱) Hydrogen Oxidation Reaction

(۲) CO Oxidation Onset Potential

تاکنون فلزهایی همانند قلع [۱۶ - ۱۲]، کبالت [۱۷، ۱۸] و نیکل [۲۰، ۱۹، ۱۲، ۴] در ساختارهای گوناگون لایه کاتالیست آندی همراه با فلزهای دیگر بررسی شده‌اند. پژوهش‌های بسیاری برای استفاده از قلع به منظور تقویت کاتالیست پلاتین برای تحمل CO انجام شده و یکی از فلزهای مطرح در این زمینه است [۶]. همچنین نیکل و کبالت نیز ارزانتترین فلزهای گروه‌های پلاتین و پالادیوم در جدول تناوبی می‌باشند در نتیجه در کار پیشین ما، فلزهای قلع و کبالت به صورت اکسید فلزی و نیکل به صورت فلزی روی کربن ولکان بارگذاری شده و ظرفیت اکسایش CO با این کاتالیست‌ها به روش ولتامتری چرخشی بررسی شد [۲۱]. ولتامتری چرخشی از روش‌های ارزان و کارآمد برای بررسی اولیه کاتالیست‌ها می‌باشد [۲۲] که در خصوص کاتالیست‌های پایه دار کارایی مناسبی ندارد لکن در مطالعه پیشین، با دستورالعمل جدیدی از این روش برای ارزیابی کاتالیست‌های روی پایه کربن ارایه شد که براساس آن، برای محاسبه جریان خالص به دست آمده از الکترواکسایش CO، بایستی مقدار جریان حالت Blank از جریان سیکل ولتامتری همراه با دمش گاز کربن مونوکسید کسر شود. نتیجه‌های این پژوهش نشان داد که اکسیدهای قلع و اکسید کبالت قابلیت خوبی برای اکسایش کربن مونوکسید در شرایط کارکرد پیل و پتانسیل‌های پایین را دارند [۲۱].

در این پژوهش برای اولین بار، کاتالیست‌های دو فلزی قلع - کبالت با نسبت‌های وزنی گوناگون روی پایه کربن ولکان سنتز شد و بارگذاری بلورهای این فلزها با آنالیز XRD تأیید شده و همچنین ترکیب و شکل ذره‌ها با سامانه‌های SEM-EDX بررسی شد. سرانجام با استفاده از روش ولتامتری چرخشی قابلیت کاتالیست‌های به دست آمده برای اکسایش کربن مونوکسید در یک نیم پیل سوختی مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

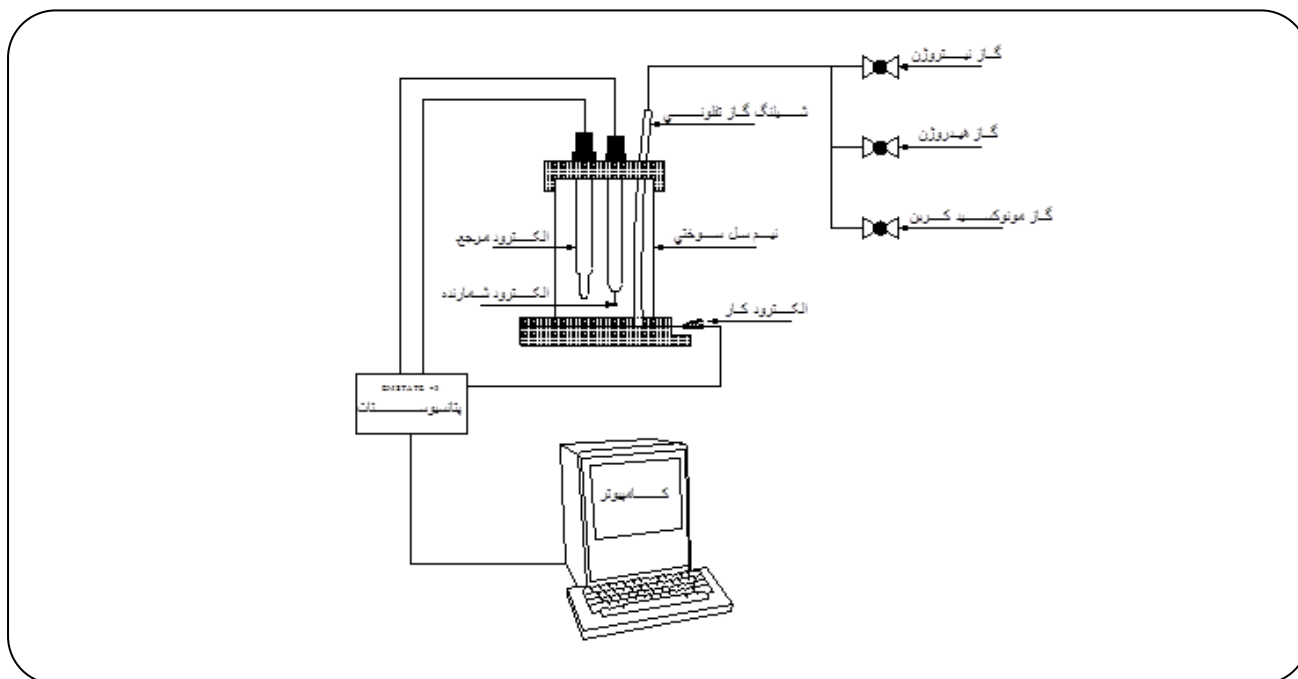
مواد و تجهیزات مورد استفاده

نمک‌های $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ و NaH_4Br و حلال Tetra Hydro Furan (THF) از شرکت مواد شیمیایی RANKEM خریداری شده و $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ مورد استفاده از شرکت Merck تهیه شد. کاغذ کربنی از Fuel Cell Store تهیه شده و $\text{Carbon Vulcan X-72}$ و محلول ۱۵ درصد Nafion از شرکت Cabbot خریداری شد.

یک کاتالیست چند لایه شامل یک لایه پلاتین کندوپاش شده (Sputter-deposit) و سه لایه فیلتر آند Ru روی لایه‌های نئیبون - کربن ساختند و بازه آن را با آلیاژ Pt-Ru و Pt از نظر مقاومت در برابر کربن مونوکسید، مقایسه کردند. در آزمایشی که انجام شد، همه آندهای ساخته شده با فیلتر Ru، در حضور سوخت دارای 200ppm کربن مونوکسید عملکرد بهتری از کاتالیست آلیاژی Pt-Ru داشتند [۱۰]. Yu و همکاران نیز الکتروآند دو لایه را به گونه‌ای طراحی کردند که ابتدا مونوکسید کربن با الکتروکاتالیست Pt-Ru در لایه‌ای جداگانه واکنش داده و هیدروژن در لایه‌ای دیگر با پلاتین واکنش بدهد. الکتروآند اصلاح شده مقاومت عالی در مقابل کربن مونوکسید همراه با کاهش میزان فلز نجیب را نشان داد [۱۱]. Wan و همکاران، برای افزایش مقاومت در مقابل کربن مونوکسید، از ترکیب دو لایه متشکل از یک لایه نانو Ru با یک لایه $\text{Pt}_{50}\text{-Ru}_{50}$ برای الکتروآند استفاده کرده و عملکرد این کاتالیست را در حضور سوخت هیدروژن با ۲٪ اکسیژن و بدون اکسیژن و با حضور 50 ppm کربن مونوکسید بررسی کردند. نتیجه‌های به دست آمده نشانگر مقاومت بسیار بهتر این ساختار، نسبت به لایه کاتالیست آند متداول و ساختار Haug در برابر کربن مونوکسید بود [۸].

در پژوهش‌های پیشین، برای ساخت لایه کاتالیست چند لایه از فلز روتنیم که کارایی خوبی برای اکسایش CO دارد استفاده شده است. این در حالیست که تاکنون فلزهای غیرنجیب به‌طور معمول برای تقویت مقاومت پلاتین نسبت به CO به‌صورت آلیاژ دو یا چند فلزی بکار برده شده است و به علت ناپایداری این فلزها در محیط اسیدی آند و همچنین بازده پایین آن‌ها برای واکنش اکسایش هیدروژن، این فلزها به‌صورت مستقل بررسی نشده‌اند در نتیجه بررسی امکان استفاده از فلزهای غیرنجیب و ارزان در کاتالیست آندی چند لایه، زمینه گسترده و جذابی برای کار دارد به طوری که با استفاده از این مواد در لایه بیرونی کاتالیست آند، ناخالصی احتمالی پیش از رسیدن به کاتالیست پلاتین حذف شود و از مسمومیت پلاتین جلوگیری شود. از آنجا که خوراک آندی پیل سوختی PEM دارای جریان هیدروژن مرطوب همراه با مقادیر کمی ناخالصی CO می‌باشد فلزهایی که می‌توان در این زمینه به کار برد بایستی قابلیت اکسایش CO در این شرایط را داشته باشند و این واکنش مشابه مکانیسم واکنش‌های تبدیل آب - گاز^(۱) است که در دمای پایین محیط آند پیل انجام خواهد گرفت.

(۱) Water gas shift



شکل ۱- شمای نیم سل سوختی و پتانسیواستات.

سنتز کاتالیست

کاتالیست‌های دو فلزی روی پایه کربن، به روش احیای مسقیم نمک‌های فلزی به‌وسیله بوروهیدرید سدیم سنتز شد، شرح کامل واکنش در منابع [۲۵ - ۲۳] آورده شده است. روش کار در زیر به اختصار توضیح داده می‌شود:

مقدار لازم از نمک‌های فلزی برای رسیدن به ترکیب درصد وزنی مطابق جدول ۱ در حلال THF حل شد تا محلول ۰/۱ مولار از نمک‌ها به دست آید. کربن ولکان به مقدار ۲۰۰۰ میلی‌گرم به ظرف واکنش افزوده شد و به مدت نیم ساعت همزده شد تا نمک‌ها در کربن تلقیح شود. نمک سدیم بوروهیدرید به مقدار ۱۰ برابر مولی مجموع نمک‌های فلزی در بشر دارای اتانول ریخته شد و بی‌درنگ تحت جریان نیتروژن و هم‌زدن شدید به ظرف محتوی نمک‌های فلزی افزوده شد. هم‌زدن شدید محتویات ظرف واکنش به مدت ۳ الی ۵ ساعت تحت پوشش گاز نیتروژن ادامه یافته و سرانجام رسوب تشکیل شده، با سانتریفیوژ جداسازی شد. پودر به دست آمده بارها با آب مقطر و اتانول شسته شد تا کلیه یون‌های اضافی از کاتالیست خارج شود. پودر به دست آمده به مدت یک شب در آون ۶۰ درجه سلسیوس خشک شده و سرانجام کاتالیست‌های خشک شده به مدت یک ساعت در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس و تحت جریان هیدروژن کلسینه شدند.

ساختار بلوری کاتالیست‌های سنتز شده با دستگاه PANalytical powder diffractometer (Philips PW3710) مجهز به فیلتر نیکل و تابش اشعه Cu K α در طول موج $\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$ و از 10° تا 80° و طول گام 0.02° درجه و زمان تجمعی 0.5 ثانیه در هر گام آنالیز شد.

شکل ذره‌های کاتالیست به دست آمده و همچنین درصد عنصرهای به‌دست آمده در نمونه‌های شماره ۱ و ۲ با استفاده از دستگاه‌های SEM & EDX, MIRA II TESCAN آنالیز شد.

نیم سل سوختی

برای انجام تست‌های الکتروشیمیایی، یک نیم سل سه الکتروودی طراحی و ساخته شد. مطابق شکل ۱ الکتروودهای مرجع، کمکی در محل سوراخ‌های در نظر گرفته شده در درپوش سل قرار می‌گیرد و الکتروود کار از طریق یک سوراخ به قطر ۸ میلی‌متر و سطح مفید 0.5 cm^2 که در کف سل، در تماس با الکتروولیت خواهد بود. همچنین امکان حباب‌دهی گازهای گوناگون از طریق سوراخ تعبیه شده در درپوش سل با استفاده از شیلنگ تفلونی، وجود دارد. الکتروودهای مرجع و کمکی از شرکت آذرالکتروود خریداری شده و ارزیابی الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات مدل mstate 3⁺ ساخت شرکت Palmsens انجام شد.

جدول ۱- ترکیب وزنی کاتالیست‌های سنتز شده.

شماره نمونه	ترکیب نهایی کاتالیست	وزن نمک قلع (میلیگرم)	وزن نمک کبالت (میلیگرم)	حجم حلال (سی‌سی)
نمونه ۱ (S1)	$\text{Sn}_{80}\text{Co}_{20}/\text{C}$	۷۶۲	۴۰۳	۵۱
نمونه ۲ (S2)	$\text{Sn}_{50}\text{Co}_{50}/\text{C}$	۴۷۶	۱۰۰۹	۶۳
نمونه ۳ (S3)	$\text{Sn}_{20}\text{Co}_{80}/\text{C}$	۱۹۰	۱۶۱۴	۷۶

ساخت الکتروود کار

در سطح آن انجام نمی‌شود. سپس برای ثبت فعالیت کاتالیست در محلول خالص الکتروولیت، تعداد پنج سیکل با طول گام 20 mV/s در بازه صفر تا یک ولت ثبت می‌شود.

سنجش میزان الکترواکسایش هیدروژن روی کاتالیست

پس از تثبیت کاتالیست، ولتامتری چرخشی همزمان با حباب‌دهی گاز هیدروژن انجام می‌شود تا فعالیت کاتالیست برای الکترواکسایش هیدروژن سنجیده شود.

ولتامتری چرخشی همراه با دمیدن گاز مونوکسید کربن

جریان گاز مونوکسید کربن با شدت جریان 300-400 mL/min بر روی کاتالیست دمیده شده و همزمان ولتامتری چرخشی با طول گام 20 mV/s در بازه صفر تا یک ولت ثبت می‌شود. در پایان آزمون بار دیگر 5 سیکل در محیط خالص الکتروولیت انجام می‌شود تا فعالیت پایه سامانه نیم سل سوختی پس از دمیدن گازها سنجیده شود.

نتیجه‌ها و بحث

نتیجه‌های سنتز کاتالیست

نتیجه آنالیز با دستگاه XRD در شکل ۲ برای نمونه‌ها نشان داده شده است. مطابق نتیجه‌های به دست آمده، کاتالیست به دست آمده به صورت مخلوط بلورهای قلع و کبالت فلزی است که نتیجه‌ها در جدول ۲ لیست شده است. بر خلاف کاتالیست‌های تک فلزی که ماده سنتز شده نهایی به صورت اکسید قلع و کبالت به دست آمده بود [۲۱] کاتالیست‌های دو فلزی به صورت بلورهای فلز احیا شده‌اند.

نمونه‌های S1 و S2 برای بررسی ساختار و ترکیب اتم‌ها با EDX آنالیز و با SEM عکسبرداری شد که نتیجه‌های آن در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است.

جنس الکتروود کار از کاغذ کربنی انتخاب شده و الکتروود کار با سطح فعال کاتالیست به قطر ۸-۹ میلی‌متر روی آن بارگذاری شد. برای این منظور نخست کاغذ کربنی با آب، استن و الکل شسته شده تا از هر گونه آلودگی پاک شود و سپس جوهر کاتالیست روی آن لایه نشانی شد. جوهر کاتالیست از ترکیب ۳۰ میلیگرم پودر کاتالیست، ۲ سی‌سی آب مقطر، ۲ سی‌سی ایزوپروپیل الکل و ۱۰۰ میکرولیتر محلول ۱۵٪ نفیون ساخته شد. این ترکیب به وسیله میکرو پیپت بر روی صفحه‌های کربنی بارگذاری و در دمای ۸۰ درجه سلسیوس در آن خشک شد. میزان بارگذاری نهایی فلز بر روی سطح الکتروود کار برابر 0.4 mg/cm² خواهد بود.

روش انجام آزمایش‌های نیم سل

ابتدا الکتروود کار در کف سل بسته شده و مجموعه سل و الکتروودها با سولفوریک اسید نیم مولار شسته می‌شود تا ضمن خروج آلودگی‌های احتمالی، محیط سل همگن شود. 70 mL سولفوریک اسید نیم مولار به عنوان الکتروولیت در سل ریخته می‌شود. الکتروودهای مرجع و شمارنده همراه با درپوش سل گذاشته شده و از طریق کابل‌های رابط به دستگاه پتانسیواستات $\text{mstate } 3^+$ به این دستگاه متصل می‌شود. پیش از انجام آزمایش‌های الکتروشیمیایی، محیط الکتروولیت به وسیله جریان نیتروژن به مدت ۱۰ الی ۱۵ دقیقه حباب دهی می‌شود تا اکسیژن موجود در آن خارج شود. پس از آن آزمایش‌ها مطابق روند زیر انجام می‌گیرد:

عاری سازی سطح کاتالیست و محیط الکتروولیت

برای اکسید شدن آلودگی‌های گوناگون احتمالی از سطح کاتالیست تعدادی سیکل چرخشی با طول گام 50 mV/s اعمال می‌شود و سیکل‌ها ادامه داده می‌شود تا زمانی که دو سیکل متوالی به طور کامل روی هم منطبق شود که به معنی عاری‌سازی کاتالیست از آلودگی بوده و هیچ واکنش اکسایش - احیا

همان گونه که در شکل ۳ دیده می شود ذره های به دست آمده روی کربن در اندازه نانو با قطر کمتر از ۵۰ نانومتر می باشند و همچنین براساس نتیجه های EDX که در شکل ۴ نشان داده شده است ترکیب درصد وزنی فلزهای موجود در کاتالیست به ترتیب برای نمونه S1 برابر Sn 66.6% ، Co 17% و Mo 16.4% و نمونه S2 برابر Sn 52.5% و Co 47.5% می باشد که غیر از وجود آلودگی در نمونه S1 ، نمونه ها با تقریب بسیار خوبی نزدیک به ترکیب درصد پیش بینی شده برای فلزهای موجود در کاتالیست هستند. آلودگی مولیبدن ممکن است در اثر کوره کلسیناتور و یا آلودگی محیطی و ظروف نمونه بوده باشد.

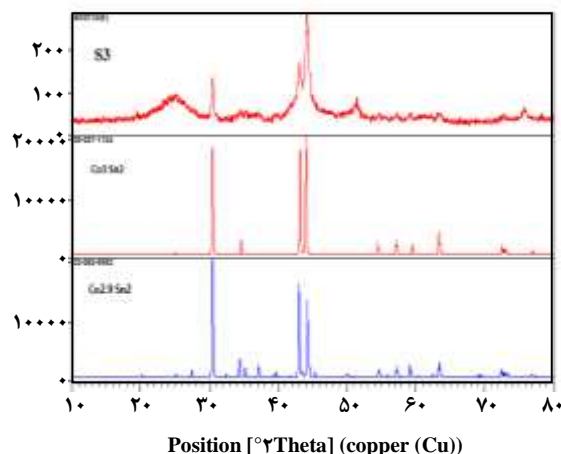
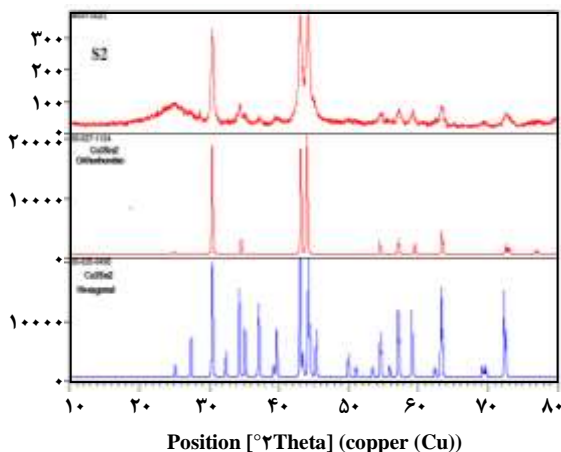
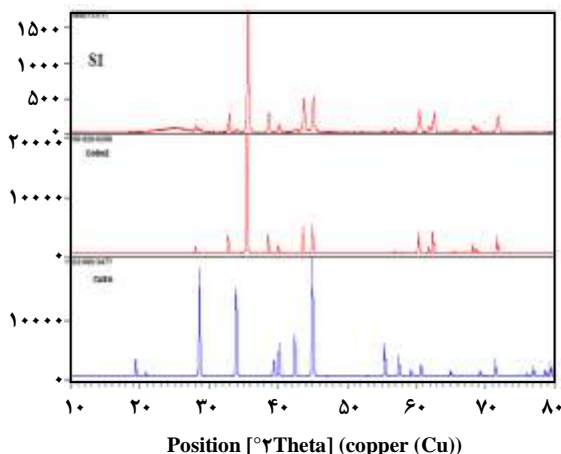
نتیجه های آزمایش های الکتروشیمیایی

فعال سازی کاتالیست

پس از انجام کلیه آزمایش های الکتروشیمیایی شامل ولتامتری چرخشی در محیط الکترولیت، همراه با دمیدن گاز هیدروژن، همراه با دمیدن گاز کربن مونوکسید و سرانجام در محیط خالص الکترولیت مشخص شد که با تکرار آزمایش ها برای کربن مونوکسید، فعالیت کاتالیست در طول زمان و اعمال سیکل های ولتاژ افزایش می یابد. در شکل ۵ نتیجه ها برای اولین (Run 1) و آخرین (Run Final) ولتامتری چرخشی CO Bubbling CV برای نمونه S2 نشان داده شده است. همان گونه که در شکل دیده می شود در آزمایش اول، مقدار بار از چرخه اول تا چرخه صدم در حال افزایش است. این افزایش از چرخه های ۴۵ الی ۷۵ شدیدتر است. انتظار می رفت با ادامه آزمایش، سایت های فعال کاتالیست با کربن مونوکسید مسموم شده و فعالیت کاتالیست کاهش یابد، ولی افزایش فعالیت، نشان می دهد کاتالیست به ظرفیت کامل خود نرسیده است و در اثر اعمال ولتاژ در حال فعال سازی می باشد.

همان گونه که در نتیجه های پژوهش پیشین نشان دادیم [۲۱] فعالیت اکسیدهای فلزی برای الکترواکسایش CO در شرایط آندی از فلز مربوطه بیش تر است در نتیجه به نظر می رسد با توجه به این که نتیجه های XRD سنتز بلورهای فلزی را تأیید می کند در زمان آزمایش های الکتروشیمیایی اعمال ولتاژ باعث اکسایش فلز و افزایش فعالیت آن می شود. برای اطمینان از این مطلب، کاتالیست ها را در در ولتاژ ۰/۹ ولت به مدت ۳۰۰۰ ثانیه نگه داشته و جریان را ثبت می کنیم.

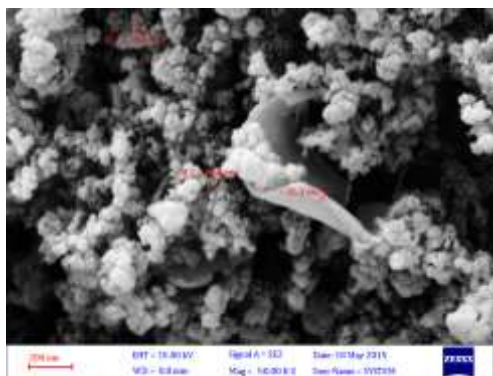
جریان به دست آمده در شکل ۶ نمایش داده شده است و همان گونه که دیده می شود پس از ۱۵۰۰ ثانیه مقدار جریان



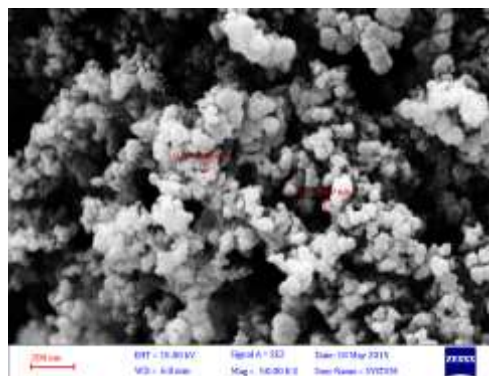
شکل ۲- نتیجه های آنالیز XRD برای کاتالیست های دو فلزی سنتز شده.

جدول ۲- نتیجه‌های عملکرد کاتالیست‌های سنتز شده برای الکترواکسایش کربن مونوکسید.

نام کاتالیست	S1	S2	S3
بلورهای موجود بر اساس نتیجه‌های XRD	CoSn CoSn ₂	Co ₃ Sn ₂ (Orthorhombic) Co ₃ Sn ₂ (Hexagonal)	Co _{2.9} Sn ₂ Co ₃ Sn ₂
پتانسیل شروع اکسایش برای Blank CV (ولت)	۰٫۶۱	۰٫۶۰	۰٫۶۳
پتانسیل شروع اکسایش برای CO CV (ولت)	۰٫۳۷	۰٫۱۲	۰٫۰۹
بیشترین جریان به دست آمده از اکسایش CO در پتانسیل کمتر از ۰٫۸ ولت به ازای هر میلی‌گرم فلز (میکرو آمپر)	۳۴۰	۹۶۰	۹۳۵
بازه پتانسیل بیشینه فعالیت برای اکسایش CO (ولت)	۰٫۵۷ - ۰٫۶۵	۰٫۵۱ - ۰٫۶۴	۰٫۵۶ - ۰٫۶۸
جریان به دست آمده از اکسایش H ₂ در بازه ۰ تا ۱ ولت به ازای هر میلی‌گرم فلز (میلی آمپر)	۹-۱	۱۱-۱	۵٫۵ - ۱٫۲
بازه پتانسیل بیشینه فعالیت برای اکسیداسیون CO (ولت)	۰٫۵۷ - ۰٫۶۵	۰٫۵۱ - ۰٫۶۴	۰٫۵۶ - ۰٫۶۸

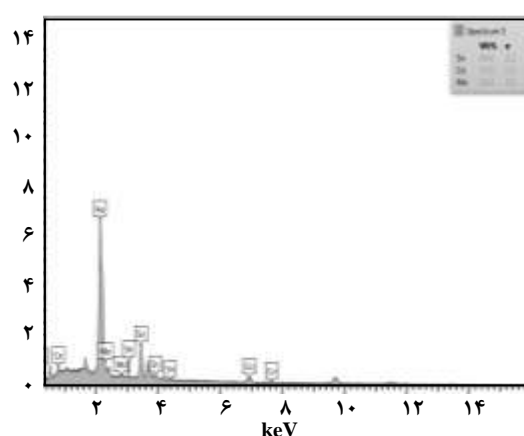
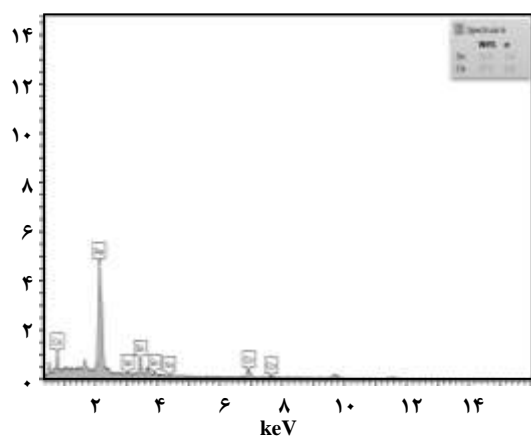


(ب)

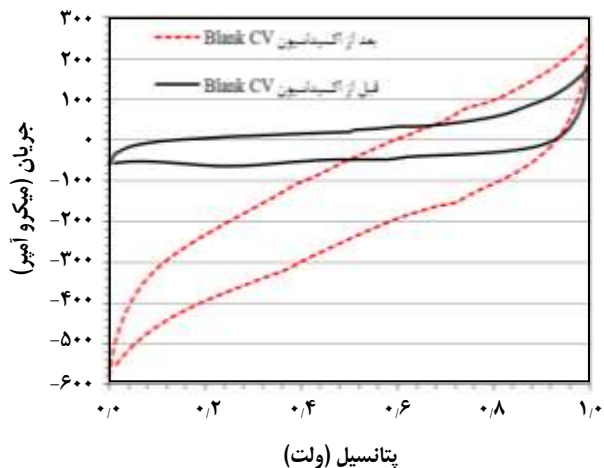


(الف)

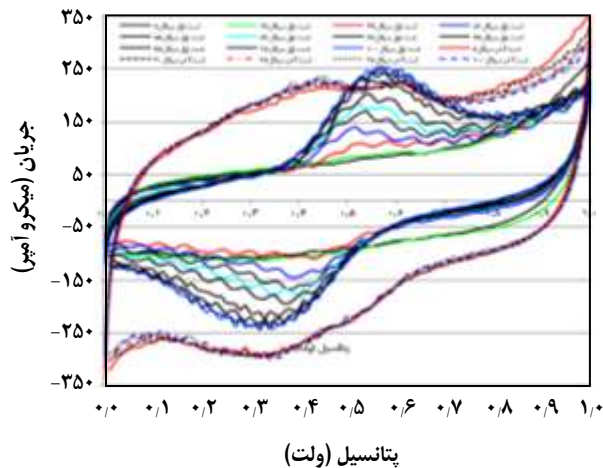
شکل ۳- تصویرهای SEM گرفته شده برای نمونه‌های (الف): S1 و (ب): S2.



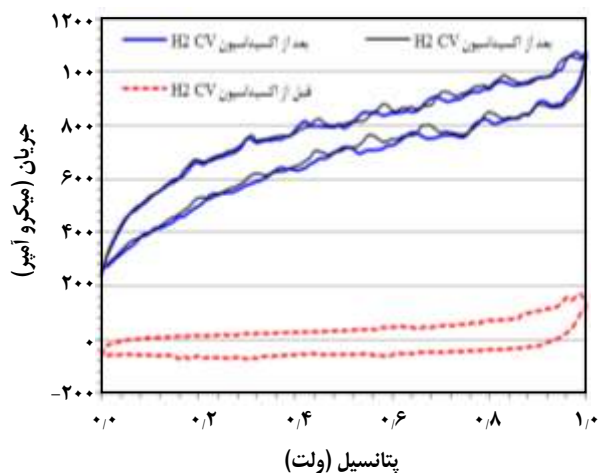
شکل ۴- نتیجه‌های آنالیز EDX برای نمونه‌های الف- S1 و ب- S2.



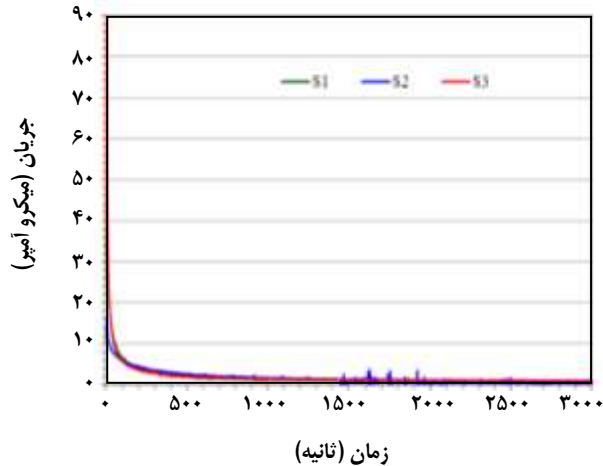
شکل ۷ - جریان ثبت شده در ولتامتری چرخشی Blank برای نمونه S2 قبل و بعد از فعال سازی کاتالیست.



شکل ۵ - نتیجه های تست های ولتامتری چرخشی اول و آخر نمونه S2 تحت گاز CO.



شکل ۸ - جریان ثبت شده در ولتامتری چرخشی همراه با گاز هیدروژن برای نمونه S2 قبل و بعد از فعال سازی کاتالیست.



شکل ۶ - جریان ثبت شده در ولتاژ ثابت ۰٫۹ ولت نسبت به زمان در محیط خالص الکترولیت.

به گونه ای که در کل بازه پتانسیل جریان به دست آمده مثبت بوده و هیدروژن اکسید می شود. این مسئله در خصوص نمونه های S1 و S3 نیز صادق است و این نمونه ها نیز پیش از آزمایش نهایی فعال سازی می شوند ولی روند کار، نشان داده نشده است.

ولتامتری در معرض جریان گاز هیدروژن

پس از فعال سازی کاتالیست ها آزمایش ولتامتری چرخشی در معرض جریان ۳۰۰-۳۵۰ میلی لیتر بر دقیقه گاز هیدروژن انجام می شود. نتیجه های به دست آمده در شکل های ۹ الی ۱۱

در حدود ۱ میکروآمپر ثابت می شود که بیانگر تکمیل واکنش اکسایش نانوذره های فلز می باشد. در شکل های ۷ و ۸ جریان های به دست آمده از ولتامتری در محیط الکترولیت خالص و ولتامتری همراه با دمیدن هیدروژن، پیش و پس از اعمال ولتاژ برای اکسایش کاتالیست برای نمونه ۲ نشان داده شده است. مقایسه دو منحنی مشخص می کند پس از اکسایش کامل کاتالیست، فعالیت آن در محیط خالص الکترولیت کاهش چشمگیری به ویژه در پتانسیل های پایین دارد که نشانگر حذف اثر تداخلی جریان به دست آمده از اکسایش ذره های فلز می باشد. همچنین فعالیت کاتالیست برای اکسایش هیدروژن افزایش چشمگیری دارد

نشان داده شده است. نتیجه‌ها ثابت می‌کند که هر سه کاتالیست در بازه پتانسیل صفر تا یک ولت هیدروژن را اکسید می‌کنند و فعالیت کاتالیست‌ها برای الکترواکسایش هیدروژن از فعالیت کاتالیست‌های تک فلزی قلع و کبالت بیشتر است.

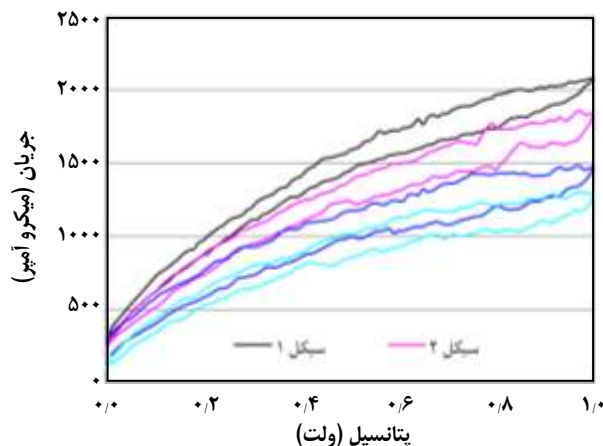
در شکل‌های ۹ تا ۱۱ نتیجه‌های به دست آمده از ولتامتری چرخشی همراه با جریان گاز هیدروژن برای کاتالیست‌ها نشان داده شده است کاتالیست شماره ۲ با جریان ۲۰۰ الی ۳۳۰۰ میکروآمپر، به دست آمده از الکترواکسایش هیدروژن بیش‌ترین فعالیت را داشته و کاتالیست شماره ۳ کمترین فعالیت در این راستا را داشته است. بر خلاف این دو نمونه که به تقریب عملکرد ثابتی در سیکل‌های متوالی داشتند فعالیت نمونه ۱ نسبت به زمان و با افزایش تعداد سیکل‌ها کاهش نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد جذب سطحی یون‌های H^+ روی سایت‌های فعال کاتالیست باعث کاهش دسترسی گاز هیدروژن شده و فعالیت آن کاهش می‌یابد. خلاصه نتیجه‌ها در جدول ۲ آورده شده است.

ولتامتری همراه با جریان گاز مونوکسید کربن

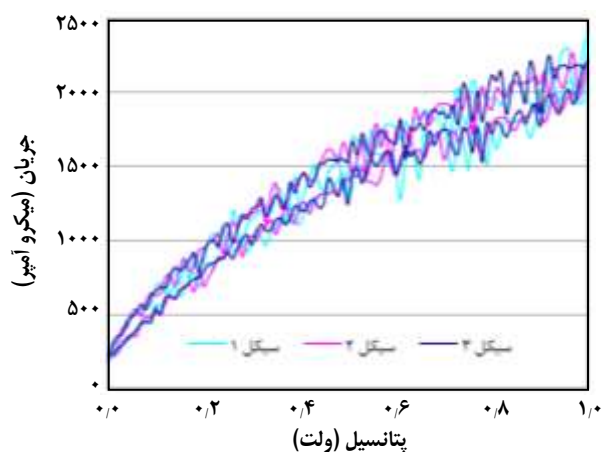
تعداد ۵۰ سیکل ولتامتری همراه با دمش ۳۰۰-۴۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه گاز CO انجام می‌شود و پس از سیکل آخر ۵ سیکل بدون گاز انجام می‌گیرد. ۷ سیکل از ولتامتری با CO و سیکل پنجم بدون گاز، به‌عنوان Blank، برای هر نمونه در شکل‌های ۱۲ تا ۱۴ نشان داده شده است تا روند نتیجه‌ها در اثر تکرار سیکل‌ها مشخص شود.

همانند جریان به دست آمده از الکترواکسایش هیدروژن، در مورد CO نیز جریان به دست آمده طی ۵۰ سیکل برای کاتالیست‌های شماره ۲ و ۳ تقریباً روال ثابتی داشته و کاهش یا افزایش چشمگیری نداشته است ولی منحنی جریان برای کاتالیست شماره ۱ نخست تا سیکل ۳۴ کاهش زیادی داشته سپس تا سیکل ۴۲ افزایش و دوباره تا سیکل ۵۰ کاهش داشته است که این مسئله را می‌تواند ناشی از جذب سطحی مولکول‌های CO و CO_2 و تعادل این مولکول‌ها در سایت‌های فعال کاتالیست باشد.

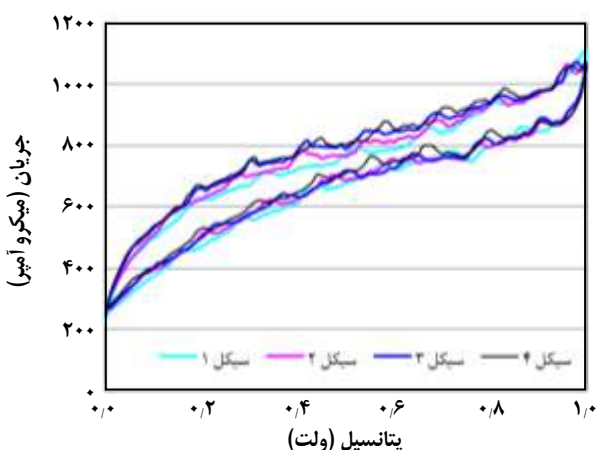
همان‌گونه که در شکل‌ها دیده می‌شود جریان به دست آمده در حالت شاهد و همچنین سیکل چرخشی تحت گاز کربن مونوکسید در نمونه سوم بیش‌تر از سایر نمونه‌ها است. البته این مطلب به معنی فعالیت بیش‌تر این کاتالیست برای اکسایش CO نیست زیرا همان‌گونه که گفته شد باید فعالیت پس زمینه کاتالیست یعنی جریان به دست آمده از سیکل Blank از جریان به دست آمده



شکل ۹ - جریان ثبت شده در ولتامتری چرخشی همراه با گاز هیدروژن برای نمونه S1.



شکل ۱۰ - جریان ثبت شده در ولتامتری چرخشی همراه با گاز هیدروژن برای نمونه S2.



شکل ۱۱ - جریان ثبت شده در ولتامتری چرخشی همراه با گاز هیدروژن برای نمونه S3.

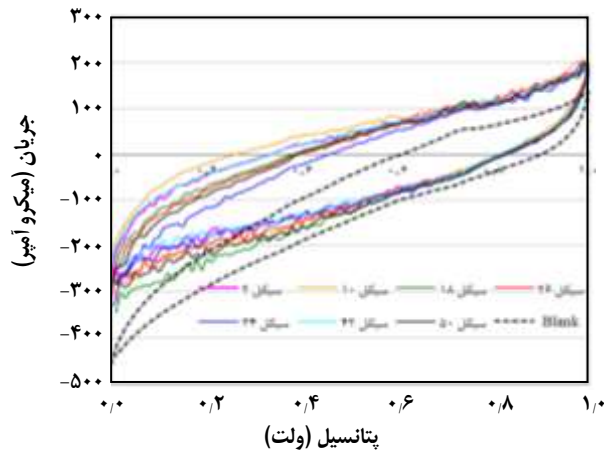
از سیکل‌های CO در هر پتانسیل کسر شود. بایستی توجه کرد که اکسایش مولکول‌های CO در مقادیر مثبت جریان اتفاق می‌افتد که از پتانسیل شروع اکسایش آغاز و تا پتانسیل بیشینه ادامه می‌یابد. در ناحیه‌هایی که مقدار جریان سیکل CO مثبت و مقدار جریان سیکل Blank منفی می‌باشد مقدار صفر برای کسر از جریان سیکل CO در نظر گرفته می‌شود.

برای محاسبه جریان خالص به دست آمده از اکسایش CO در هر پتانسیل، میانگین جریان هفت سیکل CO محاسبه و مقدار جریان سیکل Blank از آن کسر می‌شود. به‌عنوان مثال، ناحیه اکسایش مولکول‌های CO برای نمونه ۲ براساس منحنی شکل ۱۳، مطابق شکل ۱۵ خواهد بود. به همین ترتیب این مقادیر برای هر سه کاتالیست محاسبه می‌شود که نتیجه‌های به‌دست آمده برای هر سه نمونه در شکل ۱۶ آورده شده است.

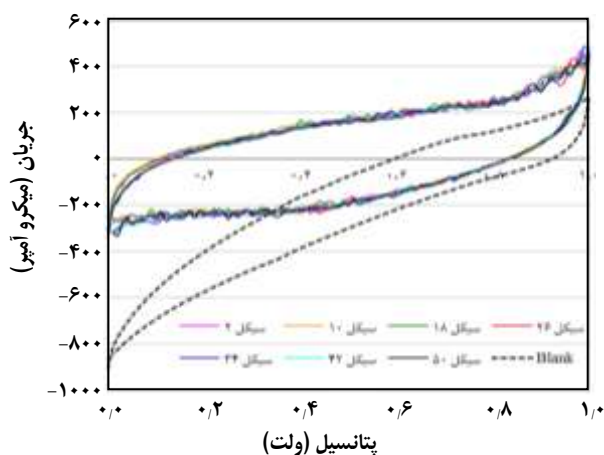
مقایسه نتیجه‌ها در شکل ۱۶ نشان می‌دهد که جریان به دست آمده از اکسایش کربن مونوکسید در پتانسیل‌های پایین ۰/۸ ولت برای نمونه‌های ۲ و ۳ در یک بازه بوده ولی نمونه ۱ عملکرد ضعیفی برای اکسایش CO دارد. البته با توجه به کاهش مقدار جریان در طول آزمایش برای نمونه یک این مطلب دور از انتظار نبود. نتیجه‌های به‌دست آمده از این آزمایش‌ها برای هر سه کاتالیست در جدول ۲ خلاصه شده است.

براساس نتیجه‌های ارائه شده در پژوهش‌های پیشین [۲۶] در کاتالیست Pt/C الکترواکسایش کربن مونوکسید در پتانسیل‌های بالاتر از ۰/۷ ولت شروع می‌شود و همچنین در مطالعه پیشین ما پتانسیل شروع اکسایش CO بر روی پلاتین حدود ۰/۷ ولت بوده است [۲۱]. با توجه به این که ولتاژ کارکرد دلخواه در پیل‌های سوختی پلیمری حدود ۰/۶ ولت می‌باشد، پلاتین عملکرد دلخواهی برای الکترواکسایش مونوکسید کربن در پتانسیل‌های پایین ندارد. کاتالیست‌های سنتز شده در این پژوهش قابلیت خوبی برای استفاده در کاتالیست آندی چند لایه دارند به شکلی که می‌توانند آلودگی کربن مونوکسید موجود در سوخت را پیش از رسیدن به لایه کاتالیست پلاتین حذف نمایند.

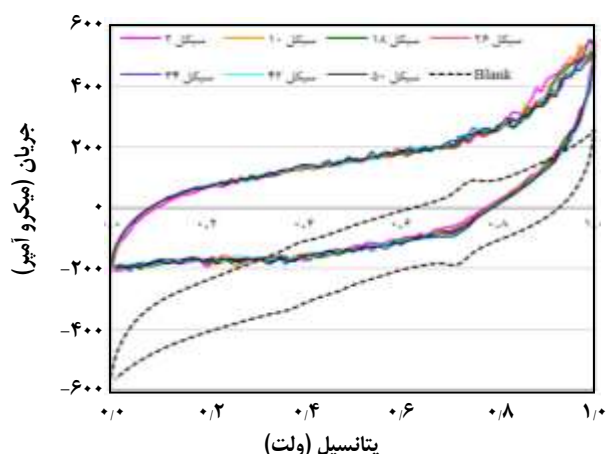
با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده، مشاهده می‌شود که کاتالیست دو فلزی قلع ۵۰٪ و کبالت ۵۰٪ بر روی پایه کربن، عملکرد بهتری برای الکترواکسایش کربن مونوکسید و هیدروژن نسبت به دو نمونه دیگر دارد و میزان جریان به دست آمده از اکسایش CO به ازای یک میلی‌گرم از فلز کاتالیست، حدود ۵۰ درصد بیش از جریان به دست آمده برای کاتالیست‌های تک فلزی SnO₂/C



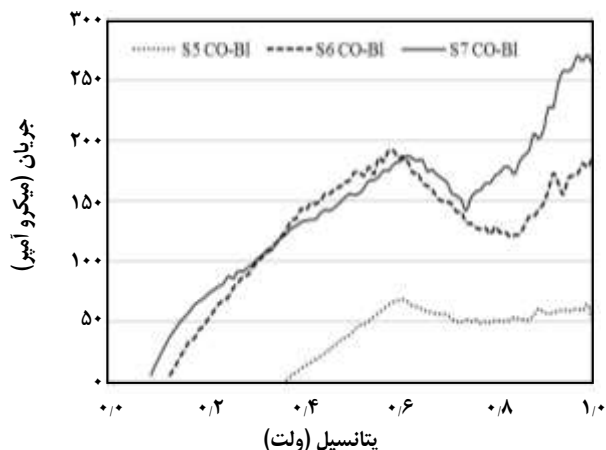
شکل ۱۲ - جریان ثبت شده در ولتامتری چرخشی همراه با گاز CO و منحنی Blank برای نمونه S1.



شکل ۱۳ - جریان ثبت شده در ولتامتری چرخشی همراه با گاز CO و منحنی Blank برای نمونه S2.

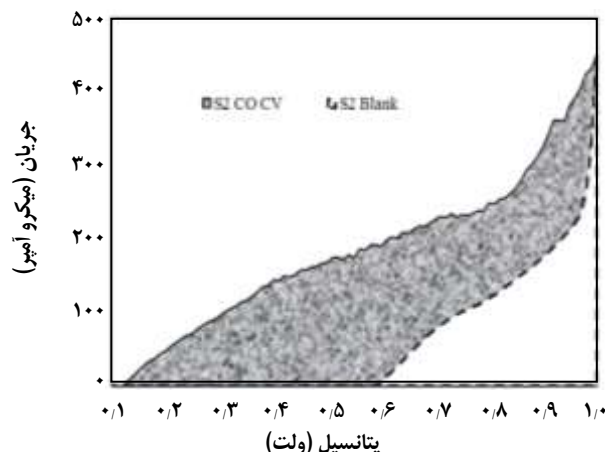


شکل ۱۴ - جریان ثبت شده در ولتامتری چرخشی همراه با گاز CO و منحنی Blank برای نمونه S3.



شکل ۱۶ - مقایسه مقدارهای خالص جریان به دست آمده از اکسایش CO برای کاتالیست‌های سنتز شده.

مسمومیت ناشی از وجود کربن مونوکسید در سوخت پیل سوختی پلیمری است. با توجه به عملکرد دلخواه کاتالیست‌های قلع اکسید و کبالت اکسید بر روی پایه کربن برای الکترواکسایش کربن مونوکسید، در این پژوهش، ترکیب‌های گوناگون از دو فلز غیر نجیب قلع و کبالت بر روی پایه کربن، به منظور استفاده در کاتالیست چند لایه آندی، سنتز شد و توانایی آن‌ها برای اکسایش کربن مونوکسید به روش نیم سل سوختی بررسی شد. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که کاتالیست‌های ساخته شده قابلیت خوبی برای اکسایش کربن مونوکسید در شرایط عملکرد پیل سوختی پلیمری داشته و نسبت به کاتالیست تجاری Pt/C اکسایش کربن مونوکسید در پتانسیل‌های پایین‌تری اتفاق می‌افتد. همچنین مشخص شد که کاتالیست دارای قلع ۵۰٪ و کبالت ۵۰٪ بر روی پایه کربن، کارایی بهتری برای اکسایش مونوکسید کربن و هیدروژن نسبت به دو نمونه دیگر دارد و کاتالیست مناسبی برای استفاده در لایه کاتالیست آندی دو لایه می‌باشد. جریان به دست آمده از فعالیت این کاتالیست برای اکسایش کربن مونوکسید در پتانسیل پایین ۰/۵ الی ۰/۶ ولت حدود ۹۰۰-۱۰۰۰ میکرو آمپر به ازای یک میلی‌گرم فلز می‌باشد که ۵۰ درصد بهتر از عملکرد کاتالیست تک فلزی SnO₂/C است. با توجه به عملکرد بهتر اکسیدهای فلزی نسبت به فلز آزاد، می‌توان نتیجه گرفت که حضور اتم‌های اکسیژن در ساختار کاتالیست، از طریق سازوکار عملکرد دوگانه و جذب رادیکال OH باعث اکسایش CO در سطح فعال کاتالیست می‌شود.



شکل ۱۵ - ناحیه جریان مثبت در نظر گرفته شده برای اکسیداسیون CO برای نمونه S2.

در مطالعه پیشین [۲۱] است. در بررسی پیشین، کاتالیست‌های تک فلزی به دست آمده از احیای نمک‌های قلع و کبالت به شکل اکسید فلزی روی پایه کربن سنتز شدند و تنها نیکل به شکل فلز آزاد بود که نیکل نیز عملکرد کم‌تری نسبت به اکسیدهای قلع و کبالت داشت. به دلیل همانندی، فعالیت کاتالیست‌های دو فلزی نیز در حالت فلز خالص پایین بود که پس از اکسایش در ولتاژ ۰/۹ ولت، افزایش فعالیت چشمگیری نشان داد. می‌توان نتیجه گرفت که اکسیدهای فلزی کارایی بیشتری برای الکترواکسایش کربن مونوکسید دارند و حضور اتم‌های اکسیژن در ساختار کاتالیست، از طریق سازوکار عملکرد دوگانه و جذب عامل OH باعث اکسایش CO در سطح فعال کاتالیست می‌شود. شایان ذکر است اکسیدهای فلزی پایداری بیشتری از ذره‌های فلز خالص، در محیط اسیدی پیل نیز دارند. با توجه به این که در این آزمایش‌ها از حباب دهی گاز کربن مونوکسید خالص استفاده شده است انتظار می‌رود کارایی این کاتالیست‌ها برای غلظت‌های کم کربن مونوکسید موجود در سوخت هیدروژن (کمتر از 200 ppm) بهتر از نتیجه‌های به دست آمده باشد و کاتالیست‌های دو فلزی قلع-کبالت روی پایه کربن، کاندیدای خوبی برای استفاده در ساختار لایه کاتالیست آندی دو لایه می‌باشند.

نتیجه‌گیری

تغییر ساختار لایه کاتالیست آند و استفاده از ترکیب‌های جدید در کاتالیست آندی از روش‌های در حال توسعه برای مقابله با

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۱/۲۴ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۶/۰۶

مراجع

- [۱] کوشکی، عماد؛ روشن ضمیر، سوسن؛ بهینه‌سازی لایه کاتالیست کاتدی در پیل‌های سوختی غشا تبادل پروتون، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۳) ۳۴: ۲۱ تا ۳۰ (۱۳۹۴)
- [۲] وافری، بهزاد؛ کرمی، حمیدرضا؛ کریمی غلامرضا؛ مدل‌سازی فرایند ریفرمیگ گاز طبیعی با بخار آب در راکتور غشایی پالادیم-تقره برای تولید هیدروژن خالص، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۳) ۳۰: ۲۵ تا ۳۷ (۱۳۹۰)
- [3] Mehta V., Cooper J.S., *Review and Analysis of PEM Fuel Cell Design and Manufacturing*, *Journal of Power Sources*, **114**: 32–53 (2003).
- [4] Mousavi Ehteshamia S.M., Jia Q., Halder A., Chan S.H., Mukerjee S., *The Role of Electronic Properties of Pt and Pt Alloys for Enhanced Reformate Electro-Oxidation in Polymer Electrolyte membrane Fuel Cells*, *Electrochimica Acta*, **107**: 155-163 (2013).
- [5] Litster S., McLean G., *PEM Fuel Cell Electrodes*, *Journal of Power Sources*, **130**: 61–76 (2004).
- [6] Hu J.E., Liu Z., Eichhorn B.W., Jackson G.S., *CO Tolerance of Nano-Architected PtMo Anode Electrocatalysts for PEM Fuel Cells*, *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**: 11268-11275 (2012).
- [7] Mousavi Ehteshamia S.M., Chan S.H., *A review of Electrocatalysts with Enhanced CO Tolerance and Stability for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*, *Electrochimica Acta*, **93**: 334-345 (2013).
- [8] Wan C.H., Zhuang Q.H., *Novel Layer Wise Anode Structure with Improved CO-Tolerance Capability for PEM Fuel Cell*, *Electrochimica Acta*, **52**: 4111–4123 (2007).
- [9] Dai Y., Liu Y., Chen S., *Pt–W Bimetallic Alloys as CO-Tolerant PEMFC Anode Catalysts*, *Electrochimica Acta*, **89**: 744-748 (2013).
- [10] Haug A.T., White R.E., Weidner J.W., Huang W., Shi S., Stoner T., Rana N., *Increasing Proton Exchange Membrane Fuel Cell Catalyst Effectiveness Through Sputter Deposition*, *Journal of The Electrochemical Society*, **149**: 30 A280-A287 (2002).
- [11] Yu H., Hou Z., Yi B., Lin Z., *Composite Anode for CO Tolerance Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, *Journal of Power Sources*, **105**: 52–57 (2002).
- [12] Long N.V., Yang Y., Thi C.M., Minh N.V., Cao Y.Q., Nogami M., *The Development of Mixture, Alloy, and Core-Shell Nanocatalysts with Nanomaterial Supports for Energy Conversion in Low-Temperature Fuel Cells*, *Nano Energy*, **2**: 636-676 (2013).
- [13] Liu Z., Jackson G.S., Eichhorn B.W., *PtSn Intermetallic, Core–Shell, and Alloy Nanoparticles as CO Tolerant Electrocatalysts for H₂ Oxidation*, *Angewandte Chemie*, **49**(18): 3173-3176 (2010).

DOI: 10.1002/anie.200907019

- [14] Kim H.T., Yoo J.S., Joh H.I., Kim H., Moon S.H., [Properties of Pt-Based Electrocatalysts Containing Selectively Deposited Sn as the Anode for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**: 1606-1612 (2011).
- [15] Herranz T., Garcia S., Martinez-Huerta M.V., Pena M.A., Fierro J.L.G., Somodi F., Borbath I., Majrik K., Tompos A., Rojas S., [Electrooxidation of CO and Methanol on Well-Characterized Carbon Supported PtxSn Electrodes. Effect of Crystal Structure](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**: 7109-7118 (2012).
- [16] Liu Y.H., Wu F., Wu C., [Effects of pH Value on Composition Structure and Catalytic Activity of Pt-SnOx/C Prepared by Ethylene Glycol Method](#), *Fuel Cells*, **12**(3): 415-419 (2012).
DOI: 10.1002/face.201100092
- [17] Zignania S.C., Antolini E., Gonzalez E.R., [Evaluation of the Stability and Durability of Pt and Pt-Co/C Catalysts for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells](#), *Journal of Power Sources*, **182**: 83-90 (2008).
- [18] Obradovic M.D., Tripkovic A.V., Gojkovic S.L., [Oxidation of Carbon Monoxide and Formic Acid on Bulk and Nanosized Pt-Co Alloys](#), *J. Solid State Electrochem.*, **16**: 587-595 (2012).
- [19] Bhlapibul S., Pruksathorn K., Piumsomboon P., [The Effect of the Stabilizer on the Properties of a Synthetic Ni Core@Pt Shell Catalyst for PEM Fuel Cells](#), *Renewable Energy*, **41**: 262-266 (2012).
- [20] Mohanraju K., Cindrella L., [One-Pot Surfactant-Free Synthesis of High Surface Area Ternary Alloys, PtMCo/C \(M = Cr, Mn, Fe, Ni, Cu\) with Enhanced Electrocatalytic Activity and Durability for PEM Fuel Cell Application](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**: 9320-9331 (2016).
- [21] Kheradmandinia S., Khandan N., Eikani M.H., [Synthesis and Evaluation of CO Electro-Oxidation Activity of Carbon Supported SnO₂, CoO and Ni Nano Catalysts for a PEM Fuel Cell Anode](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**: 19070-19080 (2016).
- [22] Ochal P., la Fuente J.L.G., Tsympkin M., [CO Stripping as an Electrochemical Tool for Characterization of Ru@Pt Core-Shell Catalysts](#), *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **655**: 140-146 (2011).
- [23] Zeng J., Lee J.Y., Zhou W., [More active Pt/carbon DMFC Catalyst by Simple Reversal of the Mixing Sequence in Preparation](#), *Journal of Power Sources*, **159**: 509-513 (2006).
- [24] Salgado J.R.C., Antolini E., Gonzalez E.R., [Preparation of Pt-Co/C Electrocatalysts by Reduction with Borohydride in Acid and Alkaline Media](#), *Journal of Power Sources*, **138**: 56-60 (2004).
- [25] Prabhuram J., Zhao T.S., Tang Z.K., Chen R., Liang Z.X., [Multiwalled Carbon Nanotube Supported PtRu for the Anode of Direct Methanol Fuel Cells](#), *J. Phys. Chem. B*, **110**: 5245-5252 (2006).
- [26] Rui L., Chunhui C., Haiyan Z., Huibo H., Jianxin M., [Electro-Catalytic Activity of Enhanced CO Tolerant Cerium-Promoted Pt/C Catalyst for PEM Fuel Cell Anode](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**: 4648-4656 (2012).