

بررسی تاثیر زیر پایههای مختلف کربنی بر عملکرد الکتروشیمیایی پیل سوختی دما پایین پلیمری

لیلا سمیعی، فاطمه گودرزوند چگینی

پژوهشکده توسعه و بهینه سازی فناوریهای انرژی، پژوهشگاه صنعت نفت

Samieel @ripi.ir

چكیده: هدف از پژوهش حاضر، بررسی تاثیر زیر پایههای مختلف كربنی بر عملكرد الكتروشیمیایی پیل سوختی دما پایین پلیمری بوده است. در همین راستا نمونههای كربنی مزوپور CMK-3 تهیه شده به روش قالبگیری سخت¹ توسط اكسید نیكل، كربن نانوتیوب و پلانین عامل دار گردیدند. سپس بررسیهای ساختاری بر روی الكتروكاتالیستهای تهیه شده توسط تكنیكهای آنالیز پراش اشعه ایكس در یک بازه زاویهای كوچك (SAXRD)، میكروسكوپ الكترونی روبشی (FESEM)، میكروسكوپ الكترونی عبوری (TEM) و جذب و واجذب نیتروژن صورت گرفت. نتایج نشان میدهند كه مزوساختار كربنی در اثر عامل دار شدن توسط ONO و TOM تخریب می شوند. همچنین مطالعات پراش اشعه ایكس در یک بازه زاویهای كوچك (WAXRD) در اثر عامل دار شدن توسط ONO و مذب و واجذب نیتروژن صورت گرفت. نتایج نشان میدهند كه مزوساختار كربنی (WAXRD) پراش اشعه ایكس در یک بازه زاویه کوچك ثابت میكند كه بلورکهای پلاتین كوچكتری در نمونههای مزوپور در مقایسه با نمونه كربن ولكان تشكیل می شود. نتایج منحنیهای پلاریزاسیون نیز تائید میكنند كه پایه كربنی کامپوزیتی تهیه شده از كربن مزوپور - كربن نانوتیوب دارای بهترین عملكرد الكتروشیمیایی در مقایسه با سایر نموند.

کلید واژه: پیلهای سوختی دما پائین، واکنش احیاء اکسیژن، الکتروکاتالیست، کربن مزوپور.

۱- مقدمه

جایگزینی سیستمهای سنتی و قدیمی توسط پیلهای سوختی از سالهای گذشته مورد توجه قرار گرفته است که در میان انواع مختلف پیلهای سوختی، سیستمهای دما پایین بدلیل پیچیدگیهای موجود در سیستمهای دما بالا بسیار قابل توجه هستند. اما استفاده از سیستمهای دما پایین مستلزم مدیریت مناسب آب و استفاده از کاتالیزورهای بسیار موثرتری است [۱–۳]. مواد متخلخل با شبکه ساختاری منظم سه بعدی از اهمیت تکنولوژیکی بالایی برخوردار هستند و از آنها بعنوان کاتالیزور، زیر پایه، جاذب، خازنهای دو لایهای و مواد ذخیره کننده هیدروژن استفاده میشود [۴]. این مواد با فرآیند قالبگیری و سپس از طریـق کربونیزاسیون در تخلخلهای و مواد ذخیره کننده هیدروژن استفاده میشود [۴]. این مواد با فرآیند قالبگیری و سپس از طریـق ارتباط بین نانوذرات فلزی هستند و معمولاً این کاتالیزورها از پایههای کربنی عامل دار شده توسط فلز پلاتین ساخته شدهانـد. اخیـراً استفاده از کربنهای مزوپور منظم با سطح ویژه بالا که پایههای مناسبی برای پخش کردن نانو ذرات پلاتین هستند، مـورد توجـه قرار گرفتهاند. الکتروکاتالیستهای مورد استفاده در پیلهای سوختی باید دارای خصوصیات سطح ویژه بالا جهت دیسپرز کـردن ذرات فلزی کاتالیزوری، هدایت الکتریکی بالا جهت ایجاد مسیرهای الکتریکی، تخلخلهای مزوپور برای نفوذ راحت مواد واکنشگر

¹ Hard Templating

لیلا سمیعی، فاطمه گودرزوند چگینی

و سپس محصولات و در نهایت نیز توانایی جابجایی آب جهت خروج آب ایجاد شده در کاتد را داشته باشند [۵]. علیرغم وجود کلیه مزایای فوق در سیستمهای مزوپور، یکی از معضلات این سیستمها، هدایت الکتریکی نسبتاً پایین آنهاست که این مشکل باعث افت راندمان الکتروشیمیایی پیل میشود [۲ و ۴ و ۵].

لذا در جهت ارتقاء خواص الکتروشیمیایی الکتروکاتالیستهای مورد استفاده در پیل سوختی، در این تحقیق و برای اولین بار روش جدیدی جهت عاملدار کردن کربن مزوپور با استفاده از کربن نانوتیوب چند جداره^۱ پیشنهاد شده است. در این روش با استفاده از عاملدار کردن کربن مزوپور توسط اکسید فلزات انتقالی (نیکل) و سپس رشد در جا^۲ کربن نانوتیوب چند جداره بر روی مواضع کاتالیستی اکسید نیکل، کامپوزیت کربن مزوپور – کربن نانو تیوب تولید و در ضمن ارتقاء راندمان پیل، سطح ویژه پایه کربن مزوپور نیز حفظ می گردد.

تنها تحقیق حاضر در کشور در زمینه عاملدار کردن پایههای کربنی مربوط به پژوهش آقای دکتر خیرمند و همکارانش در اختراع ایرانی به شماره ۶۴۲۳۹ میباشد [۶] که در آن پایههای کربنی با استفاده از ترکیبات منتهی به گروههای عاملی مانند سولفونیک اسید،کربوکسیلیک اسید، هیدروکسیل و نظایر آنها عاملدار میشوند. از تفاوتهای پژوهش حاضر با اختراع مذکور تفاوت در نوع پایه استفاده شده یعنی مزوپورهای کربنی میباشد که با برخورداری از تخلخل یکنواخت و حفرات بزرگتر سطح ویژه بیشتری را در دسترس کاتالیست قرار داده و هدایت بهتر آب ایجادی در کاتد پیل سوختی را سبب میشود.

۲- فعالیتهای تجربی

۲-۱- مواد اوليه

در پژوهش حاضر از تترا اتیل اورتو سیلیکات، ساکارز، کوپلیمری سه بلوکی P123 با وزن مولکولی ۵۸۰۰، H₂PtCl₆.6H₂O و نیکلوسین استفاده شدهاند که همگی از شرکت Aldrich تهیه شدند. کلیه مواد اولیه دارای درجه Analytical grade میباشند. در جدول (۱) مشخصات مواد اولیه آورده شده است.

CAS.NO		ساختار مولكولى	نام ماده اوليه			
	9003-11-6	(PEO) ₂₀ (PPO) ₇₀ (PEO) ₂₀	كوپليمر بلوكى P123			
	78-10-4	Si(OC ₂ H ₅) ₄	تترا اتيل ارتوسيليكات			
	1271-28-9	$Ni(C_5H_5)_2$	نيكلوسين			
1	18497-13-7	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O	هگزاکلروپلاتینیک اسید ۶ آبه			

جدول ۱ – مشخصات مواد اولیه

۲-۲- ساخت الكتروكاتاليست عاملدار شده با پلاتين

بهترین روش تهیه برای این مواد قالبگیری سخت میباشد. از مواد مزوساختار سیلیکایی بعنوان قالبگیر استفاده میشود و سپس مواد کربنی بصورت عکس بردان معکوس از سیلیکا تهیه میشود.

¹ MWCNTs ² In Situ

۶۶ شمارهی ۱ تابستان ۱۳۹۱

ماده کربنی مزوپور CMK-3 (مطابق با روش توضیح داده شده در مرجع [۷] تهیه گردید) عاملدار شده توسط اکسید نیکل با استفاده از ماده سیلیکا مزوپور SBA-15 بعنوان قالبگیر و ساکارز بعنوان منبع کربنی سنتز شد.

سپس کربن مزوپور ساخته شده با استفاده از منبع نیکلوسین با مقدار ۱ درصد وزنی اکسید نیکل عامل دار گردید. برای عامل دار کردن، CMK-3 با نیکلوسین و اتانول در دمای ۷۰–۸۰ درجه سانتیگراد حرارت داده می شود. پس از خشک شدن محلول فوق، محصول بدست آمده در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد بمدت ۵ ساعت حرارت داده می شود.

بر روی کربن مزوپور عامل دار شده با اکسید نیکل با استفاده از روش رسوب دهی به روش بخار^۱ و بر روی سایتهای نیکل دار، کربن نانوتیوب نشانده شد. واکنش با استفاده از فلوی گاز متان (بعنوان منبع کربنی) با سرعت ۲۵۰cc/min در ۹۰۰ درجه سانتیگراد بمدت ۳۰ دقیقه صورت می گیرد. سپس نمونههای کربنی عامل دار شده با اکسید نیکل با استفاده از ۲۰٪ وزنی پلاتین تلقیح شدند. این فرآیند تحت گاز نیتروژن، بمدت ۶ ساعت و در دمای محیط انجام شد. سپس، بمنظور احیاء نانو ذرات پلاتین، پودرهای خشک شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد بمدت ۲ ساعت در مخلوط گازی ۱۰٪ H₂ و ۹۰٪ N₂ حرارت داده شدند.

(MEA²) - ساخت مجموعه الكترود - غشاء (MEA²)

الکترودهای نفوذ گازی تهیه شده در این تحقیق از نوع الکترودهای سه لایه میباشند که شامل ورقه کربنی هیدروفوب شده، لایه نفوذی گاز رسان و لایه کاتالیست میباشند. برای تهیه الکترودهای نفوذ گازی ابتدا باید لایه نفوذ گازی را آماده نمود و سپس بر روی آن لایه کاتالیست را قرار داد. در تهیه لایه نفوذ گازی از ورقههای کربنی هیدروفوب شده خریداری شده از شرکت Electrochem استفاده گردید. این ورقهها قبل از استفاده، برای اطمینان از تمیز بودن سطح آنها از هر گونه آلودگی و چربی باید آماده سازی گردند. معمولاً مقدار تفلون و کربن به کار رفته در لایه نفوذ الکترودهای نفوذ گازی به ترتیب ۳۰٪ و ۲۰٪ وزنی میباشد. میزان بارگذاری لایه نفوذ در الکترودهای ساخته شده در این پژوهش ۲ میلی گرم در سانتی متر مربع میباشد. در انتها آن نمونه به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۳۵۰ درجه سانتی گراد برای پخت تفلون در کوره قرار داده میشود.

سپس بر روی لایه نفوذ، لایه کاتالیست اعمال می گردد. میزان بارگذاری لایه کاتالیست نیز ۵ /۰ میلی گرم فلز (پلاتین یا آلیاژهای پلاتین) در هر سانتی متر مربع میباشد. در نهایت نیز برای تهیه مجموعه الکترود-غشاء بترتیب زیر عمل میشود: برای حذف ناخالصیها، غشاء پلیمری نفیون (ElectroChem, EC-NM-117) به ترتیب به مدت یک ساعت در محلول ۳٪ وزنی H2O2، یک ساعت در آب دی یونیزه، یک ساعت در محلول اسیدسولفوریک ۵/۰ مولار و در پایان دو مرتبه (هر بار به مدت ۳۰ دقیقه) در آب دی یونیزه جوشانیده میشود. غشاء فرآوری شده تا زمان استفاده در آب دی یونیزه نگهداری می شود. قبل از آغاز مراحل ساخت AMEA، غشاء از آب دی یونیزه خارج شده و در آون خلاء در دمای کمتر از ۷۰ درجه سانتیگراد به آرامی خشک می گردد تا چین و چروکهای ناپدید شده و غشاء به ابعاد اصلی خود باز گردد. سپس لایه کاتالیستهای تهیه شده می گیرند [۸].

شمارهی ۱ تابستان ۱۳۹۱ **۷۶**

¹ Chemical Vapor Deposition (CVD) ² Membrane-Electrode Assembly

۲-۴- روش تعیین مشخصات نمونهها

آنالیز پراش اشعه ایکس در یک بازه زاویهای پهن (WAXRD) برای شناسایی ساختارهای کریستالی و در یک محدوده زاویهای کوچک (SAXRD) برای تشخیص نظم برد کوتاه با استفاده از دیفراکتـومتر SAXRD (k = 0.154 nm) Rigaku Cu Ka) انجـام شـد. اندازه بلورکهای پلاتین نیز با استفاده از اعمال رابطه شرر بر پیک (۱۱۱) محاسبه شدند [۹].

ایزوترمهای جذب-واجذب در دمای C⁰P⁹C و با استفاده از دستگاه I Quantachrome Autosorb تهیه گردیدند. قابل ذکر است قبل از آنالیز جذب، کلیه نمونهها بمدت ۱۲ ساعت در دمای C⁰C⁰C و در خلاء گاز زدایی شدند. سپس سطح ویژه نمونهها نیز با استفاده از روش (Brunauer–Emmett–Teller) محاسبه گریدند. همچنین توزیع اندازه تخلخل نیز با استفاده از شاخه جذب ایزوترمها و با استفاده از روش (Barrett–Joyner–Halend) BJH بدست آمد. برای بررسی مورفولوژی سطح الکتروکاتالیستهای سنتزی، میکروسکوپ الکترونی روبشی Hitachi S-4800 به کار برده شد. آماده سازی نمونهها جهت آنالیز TEM توسط سونیکیشن و بمدت ۲–۵ دقیقه در اتانول و سپس رسوب بر روی grid مسی صورت گرفت. مـدل دستگاه مـورد استفاده از نوع JEOL JEM-2000EX2 و ۲۰۰ KV میباشد.

برای تعیین عملکرد و ارزیابی الکترودهای ساخته شده، از تک سل واحد پیل سوختی مرکز مهندسی اصفهان با سطح الکترود ² مدرای جریان مارپیچی شکل، همراه با صفحات گرمکن در دو طرف و مجهز به صفحات مسی آب کاری شده با طلا استفاده گردید. این تک سل، در دستگاه تست پیل سوختی (ساخت مرکز مهندسی اصفهان) مورد آزمایش قرار گرفت. در این آزمایش از سیلندرهای فشرده گازهای هیدروژن (۹۹/۹۹٪) در آند و اکسیژن (۹۹/۹۹٪) در کاتـد بـه ترتیـب بـه عنـوان

سوخت و اکسید کننده استفاده شد. از رسم منحنی ولتاژ برحسب دانسیته جریان (منحنی پلاریزاسیون)، عملکرد MEAهای ساخته شده در دمای عملیاتی ۷۰ درجه سانتیگراد و فشار ۳ اتمسفر بررسی گردید.

نمونههای تهیه شده بترتیب با علائم اختصاری Vulcan-nPt و Meso-X-nPt کدگذاری شدند که در اینجا n نماینگر درصد پلاتین بکار رفته و X نشان دهنده جزء عامل دار کننده است.

۳- نتایج و بحث

۳–۱– بررسیهای ساختاری

در شکل (۱) الگوی SAXRD نمونههای کربنی با زیر پایههای مختلف بار گذاری شده با ۲۰ درصد وزنی پلاتین مشاهده می شود. همانطور که در بخش قبلی نیز اشاره شد، پیک (۱۰۰) در تمامی نمونهها در حوالی زاویه ۱ دیده می شود. ایـن پیکها مربوط به الگوی کربن مزوپور با ساختار هگزاگونالی می باشد [۴–۵].

آثار ضعیفی از پراش دیگر صفحات این الگو (۲۰۰) در نمونـه CMK3-1NiO-20Pt مـشاهده مـیشود، در حالیکـه در نمونـه CMK3-CNT-20Pt تنها آثار ضعیفی از الگوی (۱۰۰) در نمونه دیده میشود. شیفت جزئی پیک (۱۰۰) به زوایای بالاتر در اثـر کرنش شبکهای در اثر عاملدار شدن، نشان از بی نظم شدن مزو ساختار ایجادی دارد. از آنجایی که شدت و وضوح پیکها در نمونهها به درجه نظم تخلخلهای آرایش یافته در ساختار وابسته میباشـد و از اخـتلاف دانـسیتهی الکتـرون بـین دیـوارهها و

🗚 شمارهی ۱ تابستان ۱۳۹۱

تخلخلها در ساختار ناشی می شود، کاهش شدت پیک در اثر رشد نانو لولهها در درون دیوارهها و از دست رفتن نظم رخ داده است. در شکلهای (۲) نیز تصاویر SEM نمونهها نشان داده شده است.



شکل ۱– SAXRD نمونههای کربنی با زیر پایههای مختلف بار گذاری شده با ۲۰ درصد وزنی پلاتین



شكل ۲– تصاوير SEM الكتروكاتاليستهاى سنتز شده، (a) ،SBA-15 (a، ،CMK3-20Pt (c) ،CMK-3 (b) ،SBA-15 (a) ،SBA-15 (c) ،20Pt (c) ،20Pt (c) ،20Pt

در شکل (۲۴) ذرات کربنی آگلومره شده با مورفولوژی کروی همراه با تخلخلهای بزرگ مابین آگلومرهها مشاهده می شود. در مقابل در نمونههای مزوپور (شکلهای ۲۵ تا ۲۲) مورفولوژی میلهای [۱۰–۱۲] در کلیه نمونهها دیده می شود. این نوع مورفولوژی از شکل قالبگیر اولیه SBA-15 بکار رفته ناشی می شود. در تصاویر SEM نیز بخوبی میزان افت نظم ساختاری در اثر عاملدار شدن توسط اکسید نیکل و سپس کامپوزیت شدن با کربن نانوتیوب مشاهده می شود. این تصاویر نیز بخوبی نیز بخوبی میزان SEN کربی اثر عامل SAXRD و نتایج جذب بعدی بدست آمده را تایید می کنند.

همچنین در شکل (۳) تصویر TEM مربوط به نمونه CMK3-CNT-20Pt مشاهده می شود. با توجه به محدوده یکسان اندازهای میان نانوخوشههای اکسید نیکل و کربن لولهای می توان فرض نمود که اندازه نانو ذرات اکسید نیکل (۲۰–۴۰ نانومتر) معیاری از قطر نانو لولههای کربنی رشد کرده است.



شکل ۳- تصویر TEM مربوط به کربن مزپور CMK3-CNT-20Pt

نتایج مربوط به محاسبه اندازه بلورکهای پلاتین نیز در جدول (۲) آورده شده است. نتایج حاکی از بزرگتر بودن اندازه کریستالهای پلاتین در نمونه Vulcan-20Pt در مقایسه با نمونههای ساخته شده بر پایه کربن مزوپور دارد. جوانهزنی مواد میکروپور بی نظم بدلیل آزاد بودن در شکل و اندازه بلورکها بسیار مطلوبتر از مواد مزوپور ساخته شده توسط قالبگیر است که بدلیل ممانعتهای تناوبی نانومتریک نیاز به انرژی بمراتب بالاتری برای جوانهزنی دارند [۱۳]. مواد مزوپور، بسیار همگن تر از مواد متخلخل بی نظم هستند که این یکنواختی اجازه جوانهزنی به مکانهای با انرژی پایین را در آنها نمی دهد در حالیکه در سیستمهای متخلخل بی نظم محدوده وسیعی از مکانهای جوانهزنی وجود دارد که این مسئله باعث رشد نانوذرات پلاتینهای احیاء شده در بستر کربن ولکان می شود [۱۴].

سایز کریستالیتهای پلاتین (nm)	حجم تخلخل (cm ³ g ⁻¹)	(m ² g ⁻¹) BET	سايز تخلخل (nm)	کد نمونه
-	۱/۵۵	۱۰۵۹	۵/۹	СМК-3
۷/۴	•/984	۵۸۹	۴/٣	CMK3-20Pt
۹/۵	۰ /۶ ۱	۵۵۰	۴	CMK3-1NiO-20Pt
٩/٧	۰/۷۵۰	۷۰۱	۴/۲	CMK3-CNT-20Pt
۱۱/۸	•/777	۲۰۳	۵/۵	Vulcan-20Pt

جدول ۲- تاثیر پایههای مختلف کربنی بر پارامترهای ساختاری و جذب نمونههای تهیه شده

♦♦ شمارهی ۱ تابستان ۱۳۹۱

در شکل (۴) نیز نتایج مربوط به آنالیز جذب و واجذب کاتالیستهای تهیه شده نشان داده شده است. در منحنیهای شکل (۴ (۵) همانطور که پیداست تمامی نمونهها دارای حلقه ی پسماند بوده که مطابق دستهبندی IUPAC از نوع VI است. ایـن امـر نـشان دهنده ی این مطلب است که تمامی نمونهها ویژگیهای مواد مزوپور را دارا هستند. در تعیین نـوع حلقـه ی پـسماند بـا مقایـسه و مطابقت با انواع حلقههای پسماندی که در شکل نشان داده شده است، مشخص می شود که ایزوترم نمونهها شکلی بین نوع IH و مطابقت با انواع حلقههای پسماندی که در شکل نشان داده شده است، مشخص می شود که ایزوترم نمونهها شکلی بین نوع IH و اکا دارد. ایزوترم نمونه 15-SBA حالت IH دارد و شاخههای جذب و واجذب کاملاً حالت موازی دارند. تراکم موئینگی در تمامی نمونهها حدودا از یک فشار نسبی (۳/۳) آغاز شده و در یک فشار نسبی (۸/۹) به پایان رسیده است. این امر نشان می دهد که سایز تخلخلی در این نمونهها احتمالا در یک محدوده مشخص تغییر می کند. همچنین نمونـهها توزیـع نـسبتاً یکنـواختی از انـدازه می باشد. این نمونه ها احتمالا در یک محدوده مشخص تغییر می کند. همچنین نمونـهها توزیـع نـسبتاً یکنـواختی از انـدازه می باشد. این نمونه ها احتمالا در یک محدوده مشخص تغییر می کند. همچنی ز نوع III است که نشان از نانوپروس بودن نمونه می باشد. این نمونه دارای کمترین سطح ویژه نیز می باشد (جدول ۲). نمونه 15-SBA دارای بیشترین سطح فعال و حجم تخلخلی است. اما نتایج جذب نمونه دورای کمترین سطح ویژه کمتر و تخلخلهای کوچکتر نسبت به مزوپور سیلیکا دارد که این مسئله در اثر فرو ریختن بخشی از مژو ساختار در اثر فرآیند پلیمریزاسیون پیش مادههای کربنی درون تخلخل هـا رخ می دهـد. همچنین بدلیل پر شدن تخلخل ها با پلاتین و اکسید نیکل میـزان سطح ویژه و حجـم تخلخلها در نمونـه های کربنی درون مخلخلی از در اثر فرو ریختن بخشی از مژو ساختار در اثر فرآیند پلیمریزاسیون پیش مادههای کربنی درون تخلخل هـا رخ می دهـ مین مسئله بدلیل پر شدن تخلخل ها با پلاتین و اکسید نیکل میـزان سطح ویژه و حجـم تخلخلها در نمونـه های کرد که ای دسته مونـه 2005 دراکی دسخل مونوع در اثر رشد نمونـه دارای کردی و دون درمی درون نخلخل های در وز بر می مونـه عال در دنهنه مونـه دارای می درمی درمی درمی درمی درمی مونـه 2015 دراکی درازای سیط فعال بیشتری نسبت به نمونه دو درای و داری داره داست اما در مق



شکل ۴- a) ایزوترمهای جذب، واجذب و b) دیاگرام توزیع اندازه تخلخل نمونههای تهیه شده با پایههای کربنی مختلف

لیلا سمیعی، فاطمه گودرزوند چگینی

۳-۲- منحنیهای آزمون پیل سوختی

منحنیهای پلاریزاسیون MEAهای ساخته شده در دمای ۲۰°۲ و فشار ۳ اتمسفر در شکل (۵) نشان داده شده است. نتایج نشان میدهد که MEA ساخته شده از الکتروکاتالیست Meso-CNT-20Pt دارای بیشترین کارآیی است و مقدار جریان بیشتری را نشان میدهد.



شکل ۵– منحنیهای پلاریزاسیون از الکترودهای تهیه شده با پایههای کربنی مختلف

همانگونه که ملاحظه میشود کاهش ناگهانی ولتاژ در ناحیه اول (از صفر تا ² - ۲۰m۸ cm²) مربوط به تاثیر انـرژی فعـال سازی واکنشهای الکتروشیمیایی است. همانگونه که مشاهده میشود تلفات فعال سازی (شیب نمودار V-I) برای نمونـههـای -Meso 20Pt و Vulcan-20Pt بیشتر از سایر نمونهها است و به عبارت دقیق تر، انرژی فعـالسازی اکـسایش هیـدروژن بـرای نمونـه 20Pt (Meso-CNT-20Pt کمتر از نمونههای Poso-20Pt و Meso-20Pt میباشد باتوجه به اینکه فصل مشترک میان پلاتـین و 20Pt (۲) که نمونه است و به عبارت دقیق تر، انرژی فعـالسازی اکـسایش هیـدروژن بـرای نمونـه 20Pt (۲) که نمونه است و به عبارت دقیق تر، انرژی فعـالسازی اکـسایش هیـدروژن بـرای نمونه 20Pt میم میمترین فاکتور در تعیین انرژی فعال سازی مورد نیاز واکنش بوده (۱۵] و با توجه به جدول (۲) کـه نمونـه 20Pt (۲) که نمونـه Meso-20Pt دارای بیشترین سطح میباشد لذا کمتر بودن تلفات فعال سازی برای این نمونه کاملا توجیه پذیر میباشد. 20Pt و CNT-20Pt دارای بیشترین سطح میباشد لذا کمتر بودن تلفات فعال سازی برای این نمونه کاملا توجیه پذیر میباشد. 20Pt و CNT-20Pt دارای بیشترین سطح میباشد لذا کمتر بودن تلفات فعال سازی برای این نمونه کاملا توجیه پذیر میباشد. 20Pt و CNT-20Pt دارای بیشترین سطح میباشد لذا کمتر بودن تلفات فعال سازی برای این نمونه ماملا توجیه پذیر میباشد. 20Pt و CNT-20Pt دارای بیشترین میباشد از ا

و همچنین بالاتر بودن هدایت الکتریکی در شرایط برابر درصد وزنی پلاتین این نمونه نیز مقاومت اهمی کمتر و جریان الکتریکی بالاتری را نشان میدهد.

نهایتاً، تغییرات ناگهانی ولتاژ در ناحیه سوم (دانسیته جریانهای بالاتر از محدوده ناحیه دوم) مربوط به مقاومت انتقال جرم پروتون از میان غشاء، و همچنین مقاومت انتقال فاز گازی از میان ساختار متخلخل الکترودها میباشد [۸ و ۱۵]. در این ناحیه نیز نمونه Meso-CNT-20Pt حائز تلفات انتقال جرم کمتری نسبت به سایر نمونهها میباشد که یکی از دلایل اصلی آن

۲۷ شمارهی ۱ تابستان ۱۳۹۱

ظرفیت جذب بالای هیدروژن روی نانو لولههای کربنی در نمونه Meso-CNT-20Pt میباشد. لذا (در میزان بارگیری یکسان پلاتین) لایه کاتالیستی آنها نازک تر بوده و به تبع آن انتقال واکنشگرها و همچنین تخلیه محصولات واکنش (به ویژه در کاتد) بهتر صورت می گیرد. این مسئله میتواند موجب بهبود عملکرد پیل سوختی در دانسیتههای جریان بالا برای MEAهای ساخته شده از Meso-CNT-20Pt شود.

در مجموع نتایج تست پیل سوختی نشان میدهد که نمونه Meso-CNT-20Pt دارای بیشترین و نمونه Meso-20Pt کمترین سطح الکتروشیمیایی را دارد. با توجه به نتایج بدست آمده در جدول (۲) میتوان نتیجه گرفت که بدلیل افزایش سطح ویژه و کاهش اندازه ذرات پلاتین نمونههای مزوپور دارای فعالیت کاتالیزوری بالاتری نسبت به واکنش ORR هستند. اما با مقایسه نتایج میان نمونههای ساخته شده بر پایه کربن مزوپور نتیجه گیری میشود که تنها عامل سطح ویژه و اندازه ذرات پلاتین تعیین کننده فعالیت کاتالیزوری نمی باشند و بطور مثال علیرغم کوچکتر بودن نانو ذرات پلاتین ایجاد شده در نمونه در مونه Meso-20Pt، نمونههای Meso-20Pt و Meso-20Pt دارای فعالیت بالاتری می باشند.

۴- نتیجهگیری

۱- نتایج بررسیهای FESEM ،SAXRD و TEM نمونهها نشان دادند که در اثر عامل دار شدن پایه کربن مزوپور و رشد نانو لولهها در درون دیوارهها نظم کاهش مییابد.

۲- نتایج WAXRD نیز نشان دادند که اندازه کریستالهای پلاتین در نمونه Vulcan-20Pt در مقایسه با نمونههای ساخته شده بر پایه کربن مزوپور دارد که این مسئله بدلیل تفاوت میان مکانیسم جوانهزنی و رشد در سیستمهای بینظم و منظم دارد. ۳- نتایج حاصل از آزمون پیل سوختی نشان میدهند که فصل مشترک کربن-پلاتین، خواص انتقال الکترون و مقاومت انتقال جرم از فاکتورهای تعیین کننده در کارایی پیل بوده و استفاده از پایههای کامپوزیتی کربن مزو ساختار –کربن نانوتیوب در بهب و

۴- همچنین نتایج نشان میدهند که فعالیت الکتروکاتالیستی نمونهها برآیندی از خواص الکتروشیمیایی، ساختاری و ریزساختاری نمونهها میباشد.

مراجع

- E. S. Ambrosio, C. Francia, C. Gerbaldi, N. Penazzi, P. Spinelli, M. Manzoli, G. Ghiotti, "Mesoporous carbons as low temperature fuel cell platinum catalyst supports", J Appl Electrochem. 38: 1019–1027 (2008).
- T. Maiyalagan, Abu Bakr A. Nassr, T. O. Alaje, M. Bron, K. Scott, "Three-dimensional cubic ordered mesoporous carbon (CMK-8) as highly efficient stable Pd electro-catalyst support for formic acid oxidation", Journal of Power Sources. 211:147-153 (2012).

شمارهی ۱ تابستان ۱۳۹۱ **۲۷**

- J. Qia, L. Jianga, Q. Tanga, S. Zhua, S. Wanga, B. Yia, G. Sun, "Synthesis of graphitic mesoporous carbons with different surface areas and their use in direct methanol fuel cells", Carbon. 50: 2824-2831 (2012).
- G. S. Chai, S. B. Yoon, J. S. Yu, J. H. Choi, Y. E. Sung, "Ordered Porous Carbons with Tunable Pore Sizes as Catalyst Supports in Direct Methanol Fuel Cell", J. Phys. Chem. B. 108: 7074-7079 (2004).
- S. H. Joo, C. Pak, D. J. You, S. A. Lee, H. I. Lee, J. M. Kim, H. Chang, D. Seung, "Ordered mesoporous carbons (OMC) as supports of electrocatalysts for direct methanol fuel cells (DMFC): Effect of carbon precursors of OMC on DMFC performances", Electrochimica Acta. 52: 1618–1626 (2006).

۶ مهدی خیرمند، "الکتروکاتالیست پیل سوختی پلیمری بر پایه کربن های هادی"، شماره ثبت: ۶۴۲۳۹، تاریخ ثبت: ۸۹/۱/۲۴

- Ajayan Vinu, "Fabrication and Electrocatalytic Application of Nanoporous Carbon Material with Different Pore Diameters", Top Catal. 53: :291–296 (2010).
- A. Esmaeilifar, S. Rowshanzamir, MH. Eikani, E. Ghazanfari, "Preparation of low-platinumloading electrocatalysts using electroless deposition method for proton exchange membrane fuel cell systems", Electrochim Acta. 56: 271-277 (2010).
- 9. V. Radmilovic, H. A. Gasteiger, J. P. N. Ross, "Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for methanol oxidation", J. Catal. 154: 98–106 (1995).
- A. Vinu, M. Hartmann, "Characterization and microporosity analysis of mesoporous carbon molecular sieves by nitrogen and organics adsorption", Catalysis Today. 102–103: 189–196 (2005).
- A. Vinu, "Two-Dimensional Hexagonally-Ordered Mesoporous Carbon Nitrides with Tunable Pore Diameter, Surface Area and Nitrogen Content", Adv. Funct. Mater. 18: 816–827(2008).
- A. Vinu, P. Srinivasu, M. Takahashi, T. Mori, V. V. Balasubramanian, K. Ariga, "Controlling the textural parameters of mesoporous carbon materials", Microporous and Mesoporous Materials. 100: 20–26 (2007).

شما*ر*هی ۱ تابستان ۱۳۹۱ 24

- Bradley L. Kirsch, Erik K. Richman, Andrew E. Riley, and Sarah H. Tolbert, "In-Situ X-Ray Diffraction Study of The Crystallization Kinetics Of Mesoporous Titania Films", J. Phys. Chem. B. 108: 12698-12706 (2004).
- G. J. Exarhos, M. Aloi, "Crystallite growth kinetics in isothermallyannealed sol-gel films ", Thin Solid Films. 193: 42-50 (1990).
- X. -Z. yuan, H. wang, "PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications, in: J. Zhang (Ed.), PEM Fuel Cell Fundamentals", (Springer, Vancouver, Canada, 2008, pp. 76–77).