

## بررسی تأثیر 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

**چکیده:** هدف از پژوهش حاضر، بررسی تأثیر زیر پایه‌های مختلف کربنی بر عملکرد الکتروشیمیایی پیل سوختی دما پایین پلیمری بوده است. در همین راستا نمونه‌های کربنی مزوپور CMK-3 تهیه شده به روش قالبگیری سخت<sup>۱</sup> توسط اکسید نیکل، کربن نانوتیوب و پلاتین عامل‌دار گردیدند. سپس بررسی‌های ساختاری بر روی الکتروکاتالیست‌های تهیه شده توسط تکنیک‌های آنالیز پراش اشعه ایکس در یک بازه زاویه‌ای کوچک (SAXRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و جذب و واجذب نیتروژن صورت گرفت. نتایج نشان می‌دهند که مزوساختار کربنی در اثر عامل‌دار شدن توسط NiO و CNT تخریب می‌شوند. همچنین مطالعات پراش اشعه ایکس در یک بازه زاویه‌ای پهن (WAXRD) پراش اشعه ایکس در یک بازه زاویه‌ای کوچک ثابت می‌کند که بلورک‌های پلاتین کوچکتری در نمونه‌های مزوپور در مقایسه با نمونه کربن ولکان تشکیل می‌شود. نتایج منحنی‌های پلاریزاسیون نیز تأیید می‌کنند که پایه کربنی کامپوزیتی تهیه شده از کربن مزوپور- کربن نانوتیوب دارای بهترین عملکرد الکتروشیمیایی در مقایسه با سایر نمونه‌های مورد مطالعه نظیر کربن تجاری می‌باشد.

**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 طریق کربونیزاسیون در تخلخل‌های قالبگیر و سپس خروج قالبگیر بدست می‌آید. در این سیستم‌ها کاتالیزورهای پایه کربنی عامل ایجاد ارتباط بین نانوذرات فلزی هستند و معمولاً این کاتالیزورها از پایه‌های کربنی عامل‌دار شده توسط فلز پلاتین ساخته شده‌اند. اخیراً استفاده از کربن‌های مزوپور منظم با سطح ویژه بالا که پایه‌های مناسبی برای پخش کردن نانو ذرات پلاتین هستند، مورد توجه قرار گرفته‌اند. الکتروکاتالیست‌های مورد استفاده در پیل‌های سوختی باید دارای خصوصیات سطح ویژه بالا جهت دیسپرز کردن ذرات فلزی کاتالیزوری، هدایت الکتریکی بالا جهت ایجاد مسیرهای الکتریکی، تخلخل‌های مزوپور برای نفوذ راحت مواد واکنشگر

<sup>1</sup> Hard Templating

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<sup>۱</sup> پیشنهاد شده است. در این روش با استفاده از عامل‌دار کردن کربن مزوپور توسط اکسید فلزات انتقالی (نیکل) و سپس رشد در جا<sup>۲</sup> 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 می‌گردد.

تنها تحقیق حاضر در کشور در زمینه عامل‌دار کردن پایه‌های کربنی مربوط به پژوهش آقای دکتر خیرمند و همکارانش در اختراع ایرانی به شماره ۶۴۳۳۹ 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 ایجاد می‌کند در کاتد پیل سوختی را سبب می‌شود.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد اولیه

در پژوهش حاضر از تترا اتیل اورتو سیلیکات، ساکارز، کاپلیمری سه بلوکی P123 با وزن مولکولی ۵۸۰۰،  $H_2PtCl_6.6H_2O$  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.

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه

CAS.NO	ساختار مولکولی	نام ماده اولیه
9003-11-6	$(PEO)_{20}(PPO)_{70}(PEO)_{20}$	کاپلیمر بلوکی P123
78-10-4	$Si(OC_2H_5)_4$	تترا اتیل ارتوسیلیکات
1271-28-9	$Ni(C_5H_5)_2$	نیکلوسین
18497-13-7	$H_2PtCl_6.6H_2O$	هگزاکلروپلاتینیک اسید ۶ آبه

### ۲-۲- ساخت الکتروکاتالیست عامل‌دار شده با پلاتین

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.

<sup>1</sup> MWCNTs

<sup>2</sup> In Situ

ماده کربنی مزوپور CMK-3 (مطابق با روش توضیح داده شده در مرجع [7] تهیه گردید) عامل دار 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<sup>۱</sup> و بر روی سایت های نیکل دار، کربن نانوتیوب نشانده شد. واکنش با استفاده از فلوی گاز متان (بعنوان منبع کربنی) با سرعت ۲۵۰ cc/min در ۹۰۰ درجه سانتیگراد بمدت ۳۰ دقیقه صورت می گیرد. سپس نمونه های 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٪ H<sub>2</sub> و ۹۰٪ N<sub>2</sub> حرارت داده شدند.

## ۲-۳- ساخت مجموعه الکتروُد-غشاء (MEA<sup>2</sup>)

الکترودهای نفوذ گازی تهیه شده در این تحقیق از نوع الکترودهای سه لایه می باشند که شامل ورقه کربنی هیدروفوب شده، لایه نفوذی گاز رسان و لایه کاتالیست می باشند. 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 ورقه های کربنی هیدروفوب شده خریداری شده از شرکت Electrochem استفاده گردید. این ورقه ها 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 ۷۰٪ وزنی می باشد. میزان بارگذاری لایه نفوذ در الکترودهای ساخته شده در این پژوهش ۲ میلی گرم در سانتی متر مربع می باشد. در انتها آن نمونه به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۳۵۰ درجه سانتی گراد برای پخت تفلون در کوره قرار داده می شود.

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 می باشد. در نهایت نیز برای تهیه مجموعه الکتروُد-غشاء بترتیب زیر عمل می شود:

برای حذف ناخالصی ها، غشاء پلیمری نفیون (ElectroChem, EC-NM-117) به ترتیب به مدت یک ساعت در محلول ۳٪ وزنی H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، یک ساعت در آب دی یونیزه، یک ساعت در محلول اسیدسولفوریک ۰/۵ مولار و در پایان دو مرتبه (هر بار به مدت ۳۰ دقیقه) در آب دی یونیزه جوشانیده می شود. غشاء فرآوری شده تا زمان استفاده در آب دی یونیزه نگهداری می شود. قبل از آغاز مراحل ساخت MEA، غشاء از آب دی یونیزه خارج شده و در آن خلاء در دمای کمتر از ۷۰ درجه سانتیگراد به آرامی خشک می گردد تا چین و چروک های ناپدید شده و غشاء به ابعاد اصلی خود باز گردد. سپس لایه کاتالیست های تهیه شده در دو طرف غشاء نفیون قرار داده شده و برای مدت ۵ دقیقه در دمای ۱۲۵°C و فشار ۱۰۰۰ psi تحت فرآیند پرس گرم قرار می گیرند [۸].

<sup>1</sup> Chemical Vapor Deposition (CVD)

<sup>2</sup> 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 دیفراکتومتر Rigaku Cu Ka ( $k = 0.154 \text{ nm}$ ) انجام شد. اندازه بلورک‌های پلاتین نیز با استفاده از اعمال رابطه شرر بر پیک (۱۱۱) محاسبه شدند [۹].

ایزوترم‌های جذب-واجذب در دمای  $196^\circ\text{C}$ - و با استفاده از دستگاه Quantachrome Autosorb 1 تهیه گردیدند. قابل ذکر است قبل از آنالیز جذب، کلیه نمونه‌ها بمدت ۱۲ ساعت در دمای  $25^\circ\text{C}$  و در خلاء گاز زدایی شدند. سپس سطح ویژه نمونه‌ها نیز با استفاده از روش BET (Brunauer-Emmett-Teller) محاسبه گردیدند. همچنین توزیع اندازه تخلخل نیز با استفاده از شاخه جذب ایزوترم‌ها و با استفاده از روش BJH (Barrett-Joyner-Halend) 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. مدل دستگاه مورد استفاده از نوع JEOL JEM-2000EX2 و KV ۲۰۰ می‌باشد.

برای تعیین عملکرد و ارزیابی الکترودهای ساخته شده، از تک سل واحد پیل سوختی مرکز مهندسی اصفهان با سطح الکتروده  $5\text{cm}^2$ ، با مجرای 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 کاتد به ترتیب به عنوان 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 عامل‌دار کننده است.

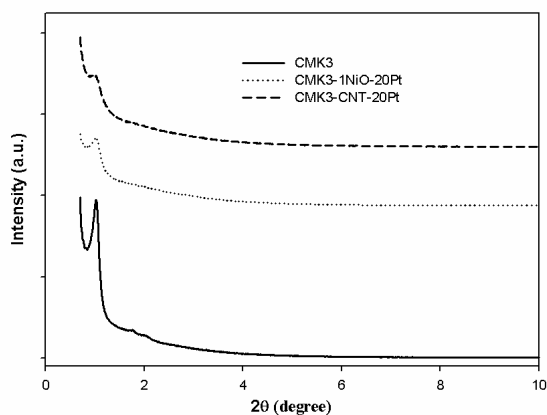
## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- بررسی‌های ساختاری

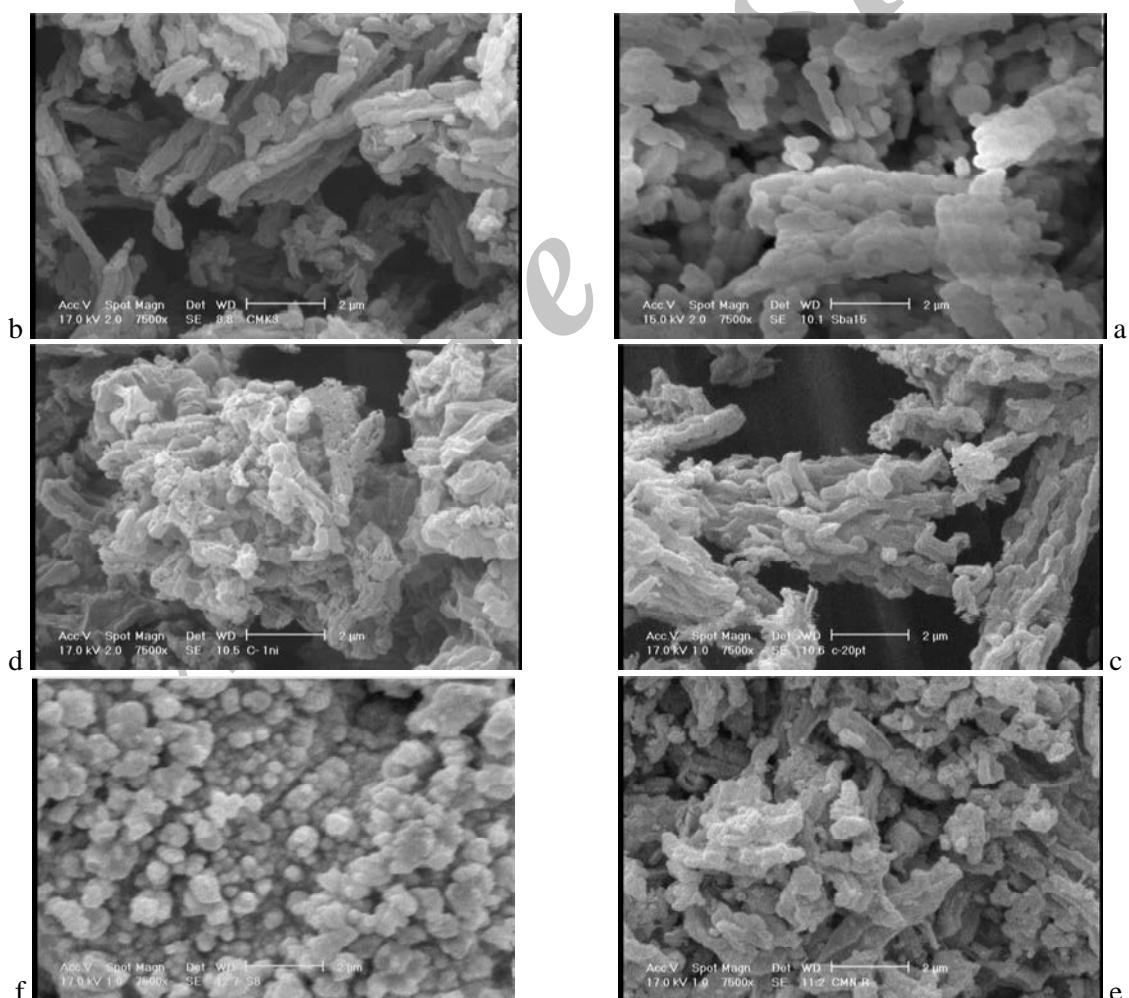
در شکل (۱) الگوی SAXRD نمونه‌های کربنی با زیر پایه‌های مختلف بارگذاری شده با ۲۰ درصد وزنی پلاتین مشاهده می‌شود. همانطور که در بخش قبلی نیز اشاره شد، پیک (۱۰۰) در تمامی نمونه‌ها در حوالی زاویه ۱ دیده می‌شود. این پیک‌ها مربوط به الگوی کربن مزوپور با ساختار هگزاگونالی می‌باشد [۴-۵].

آثار ضعیفی از پراش دیگر صفحات این الگو (۲۰۰) در نمونه CMK3-1NiO-20Pt مشاهده می‌شود، در حالیکه در نمونه CMK3-CNT-20Pt تنها آثار ضعیفی از الگوی (۱۰۰) در نمونه دیده می‌شود. شیفت جزئی پیک (۱۰۰) به زوایای بالاتر در اثر کرنش شبکه‌ای در اثر عامل‌دار شدن، نشان از بی نظم شدن مزو ساختار ایجاد می‌دارد. از آنجایی که شدت و وضوح پیک‌ها در نمونه‌ها به درجه نظم تخلخل‌های آرایش یافته در ساختار وابسته می‌باشد و از اختلاف دانسیته‌ی الکترون بین دیواره‌ها و

تخلخل‌ها در ساختار ناشی می‌شود، 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.



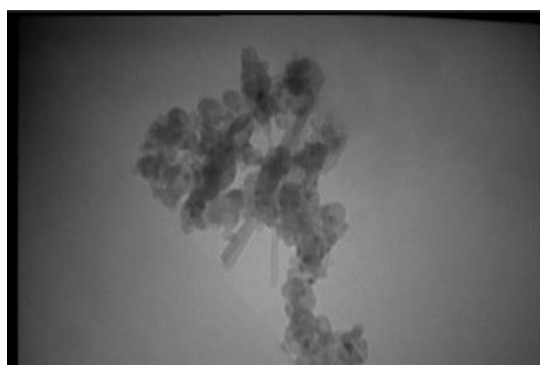
شکل ۱- SAXRD نمونه‌های کربنی با زیر پایه‌های مختلف بارگذاری شده با ۲۰ درصد وزنی پلاتین



شکل ۲- تصاویر SEM الکتروکاتالیست‌های سنتز شده، SBA-15 (a)، CMK-3 (b)، CMK3-20Pt (c)، CMK3-NiO- (d)، CMK3-CNTs-20Pt (e)، 20Pt و Vulcan-20Pt (f)

در شکل (۲f) ذرات کربنی آگلومره شده با مورفولوژی کروی همراه با تخلخل‌های بزرگ مابین آگلومره‌ها مشاهده می‌شود. در مقابل در نمونه‌های مزوپور (شکل‌های ۲a تا ۲e) مورفولوژی میله‌ای [۱۰-۱۲] در کلیه نمونه‌ها دیده می‌شود. این نوع مورفولوژی از شکل قالبگیر اولیه SBA-15 بکار رفته ناشی می‌شود. در تصاویر SEM نیز بخوبی میزان افت نظم ساختاری در اثر عامل‌دار شدن توسط اکسید نیکل و سپس کامپوزیت شدن با کربن نانوتیوب مشاهده می‌شود. این تصاویر نیز بخوبی نتایج SAXRD و نتایج جذب بعدی بدست آمده را تایید می‌کنند.

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



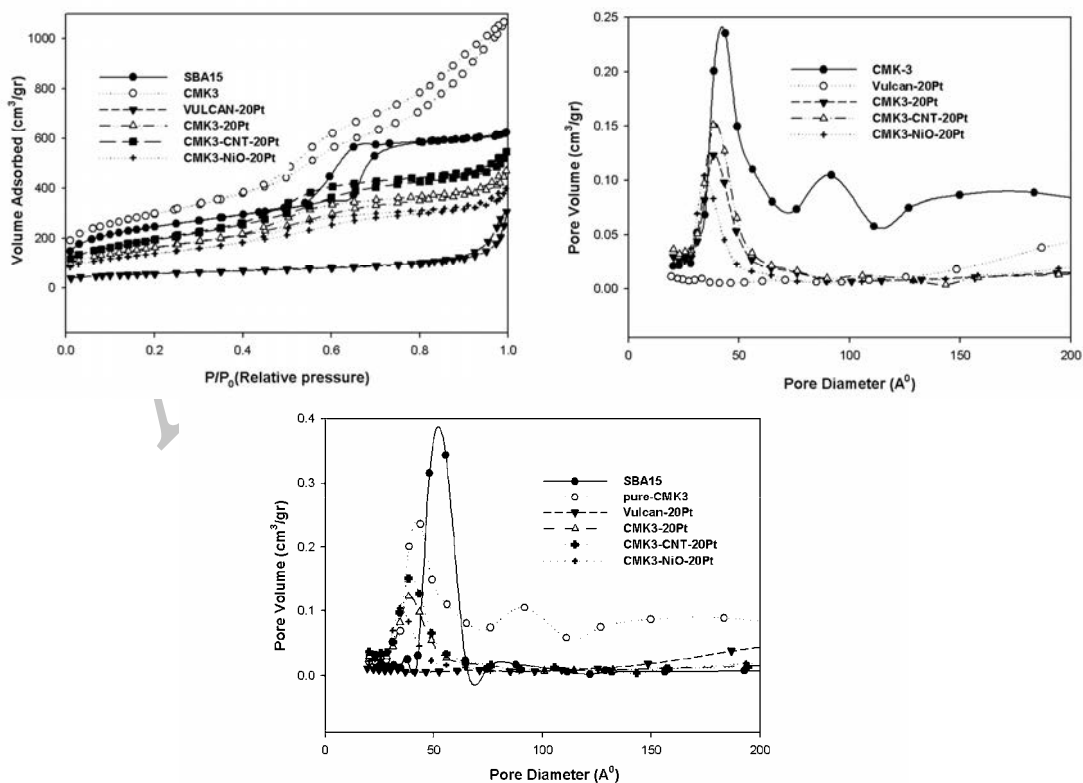
شکل ۳- تصویر TEM مربوط به کربن مزوپور CMK3-CNT-20Pt

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 نانومتریکی نیاز به انرژی بمراتب بالاتری برای جوانه‌زنی دارند [۱۳]. مواد مزوپور، بسیار همگن‌تر از مواد متخلخل بی نظم هستند که این یکنواختی اجازه جوانه‌زنی به مکان‌های با انرژی پایین را در آنها نمی‌دهد 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 می‌شود [۱۴].

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

کد نمونه	سایز تخلخل (nm)	BET ( $m^2 g^{-1}$ )	حجم تخلخل ( $cm^3 g^{-1}$ )	سایز کریستالیت‌های پلاتین (nm)
CMK-3	۵/۹	۱۰۵۹	۱/۵۵	-
CMK3-20Pt	۴/۳	۵۸۹	۰/۶۳۴	۷/۴
CMK3-1NiO-20Pt	۴	۵۵۰	۰/۶۱	۹/۵
CMK3-CNT-20Pt	۴/۲	۷۰۱	۰/۷۵۰	۹/۷
Vulcan-20Pt	۵/۵	۲۰۳	۰/۲۷۷	۱۱/۸

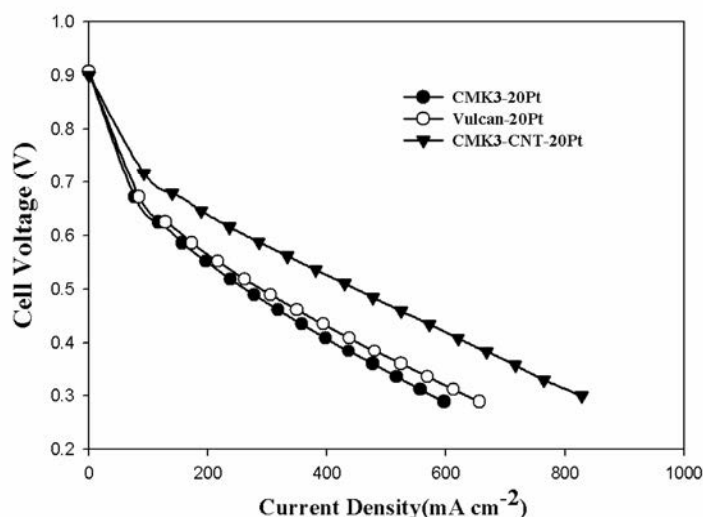
در شکل (۴) نیز نتایج مربوط به آنالیز جذب و واجذب کاتالیست‌های تهیه شده نشان داده شده است. در منحنی‌های شکل (۴) (a) همانطور که پیداست تمامی نمونه‌ها دارای حلقه‌ی پسماند بوده که مطابق دسته‌بندی IUPAC از نوع IV است. این امر نشان دهنده‌ی این مطلب است که تمامی نمونه‌ها ویژگی‌های مواد مزوپور را دارا هستند. در تعیین نوع حلقه‌ی پسماند با مقایسه و مطابقت با انواع حلقه‌های پسماندی که در شکل نشان داده شده است، مشخص می‌شود که ایزوترم نمونه‌ها شکلی بین نوع H1 و H2 دارد. ایزوترم نمونه SBA-15 حالت H1 دارد و شاخه‌های جذب و واجذب کاملاً حالت موازی دارند. تراکم موئینگی در تمامی نمونه‌ها حدوداً از یک فشار نسبی (۰/۳) آغاز شده و در یک فشار نسبی (۰/۸) به پایان رسیده است. این امر نشان می‌دهد که سایز تخلخلی در این نمونه‌ها احتمالاً در یک محدوده‌ی مشخص تغییر می‌کند. همچنین نمونه‌ها توزیع نسبتاً یکنواختی از اندازه تخلخل‌ها را نشان می‌دهند. در نمونه Vulcan-20 نیز هیستریزس جذب بیشتر از نوع III است که نشان از نانوپروس بودن نمونه می‌باشد. این نمونه دارای کمترین سطح ویژه نیز می‌باشد (جدول ۲). نمونه SBA-15 دارای بیشترین سطح فعال و حجم تخلخلی است. اما نتایج جذب نمونه CMK-3 نشان از سطح ویژه کمتر و تخلخل‌های کوچکتر نسبت به مزوپور سیلیکا دارد که این مسئله در اثر فرو ریختن بخشی از مزو ساختار در اثر فرآیند پلیمریزاسیون پیش‌ماده‌های کربنی درون تخلخل‌ها رخ می‌دهد. همچنین بدلیل پر شدن تخلخل‌ها با پلاتین و اکسید نیکل میزان سطح ویژه و حجم تخلخل‌ها در نمونه‌های CMK3-20Pt و CMK3-CNT-20Pt نسبت به نمونه CMK-3 خالص کاهش یافته است اما در مقایسه نمونه CMK3-CNT-20Pt دارای سطح فعال بیشتری نسبت به CMK3-20Pt و CMK3-1NiO-20Pt می‌باشد که این موضوع در اثر رشد انتخابی کربن‌های نانوتیوب در مواضع انتخابی حاوی اکسید نیکل و همچنین بالا بودن سطح فعال خود نانو لوله‌های کربنی رخ می‌دهد.



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

## ۳-۲- منحنی‌های آزمون پیل سوختی

منحنی‌های پلاریزاسیون MEA‌های ساخته شده در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  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 کارایی 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  $20\text{ mA cm}^{-2}$ ) مربوط به تاثیر انرژی فعال سازی واکنش‌های الکتروشیمیایی است. همانگونه که مشاهده می‌شود تلفات فعال سازی (شیب نمودار I-V) برای نمونه‌های Meso-20Pt و Vulcan-20Pt بیشتر از سایر نمونه‌ها است و به عبارت دقیق‌تر، انرژی فعال سازی اکسایش هیدروژن برای نمونه Meso-CNT-20Pt کمتر از نمونه‌های Meso-20Pt و Vulcan-20Pt می‌باشد با توجه به اینکه فصل مشترک میان پلاتین و پایه کربنی مهمترین فاکتور در تعیین انرژی فعال سازی مورد نیاز واکنش بوده [۱۵] و با توجه به جدول (۲) که نمونه Meso-CNT-20Pt دارای بیشترین سطح می‌باشد لذا کمتر بودن تلفات فعال سازی برای این نمونه کاملاً توجیه پذیر می‌باشد. همچنین افت تدریجی ولتاژ در ناحیه دوم (از  $20\text{ mA cm}^{-2}$  تا حدود  $500\text{ mA cm}^{-2}$  برای نمونه‌های Meso-20Pt و Vulcan-20Pt و  $20\text{ mA cm}^{-2}$  تا حدود  $700\text{ mA cm}^{-2}$  برای نمونه Meso-CNT-20Pt مربوط به مقاومت اهمی اجزاء پیل، نظیر مقاومت الکتریکی و مقاومت تماسی الکترودها، غشاء و صفحات جمع کننده جریان می‌باشد [۱۵]. همانگونه که مشاهده می‌شود، میزان مقاومت اهمی برای نمونه Meso-CNT-20Pt وزنی پلاتین کمتر از سایر نمونه‌هاست. با توجه به بالاتر بودن سطح ویژه 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



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 می‌گیرد. 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 نتیجه‌گیری می‌شود که تنها عامل سطح ویژه و اندازه ذرات پلاتین تعیین کننده فعالیت کاتالیزوری نمی‌باشند و بطور مثال علیرغم کوچکتر بودن نانو ذرات پلاتین ایجاد شده در نمونه Meso-20Pt، نمونه‌های Meso-CNT-20Pt و Vulcan-20Pt دارای فعالیت بالاتری می‌باشند.

#### ۴- نتیجه‌گیری

- ۱- نتایج بررسی‌های SAXRD، FESEM 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 بهبود کلیه فاکتورهای ذکر شده موثر است.
- ۴- همچنین نتایج نشان می‌دهند که فعالیت الکتروکاتالیستی نمونه‌ها برآیندی از خواص الکتروشیمیایی، ساختاری و ریزساختاری نمونه‌ها می‌باشد.

#### مراجع

1. 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).
2. 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).

3. J. Qia, L. Jianga, Q. Tanga, S. Zhua, S. Wang, 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).
4. 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).
5. 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).
6. مهدی خیرمند، "الکتروکاتالیست پیل سوختی پلیمری بر پایه کربن‌های هادی"، شماره ثبت: ۶۴۲۳۹ تاریخ ثبت: ۸۹/۱/۲۴
7. Ajayan Vinu, "Fabrication and Electrocatalytic Application of Nanoporous Carbon Material with Different Pore Diameters", *Top Catal*. 53: :291-296 (2010).
8. A. Esmailifar, S. Rowshanzamir, MH. Eikani, E. Ghazanfari, "Preparation of low-platinum-loading 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).
10. 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).
11. 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).
12. 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).

13. 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).
14. G. J. Exarhos, M. Aloï, "Crystallite growth kinetics in isothermallyannealed sol-gel films ", Thin Solid Films. 193: 42-50 (1990).
15. 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).

Archive of SID