

مكان دبيرخانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم پايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي ٨٢٨٨٤٧١٣-٢٠١





# Collection of Full Papers 10<sup>th</sup> Iranian Fuel Cell Seminar

Faculty of Science Shahid Rajaee Teacher Training University

> Tehran, Iran February 20, 2019



### 10th Iranian Fuel Cell Seminar

Held in Shahid Rajaee Teacher Training University, Tehran, Islamic Republic of Iran 20 February, 2019

Seminar Chairman: Dr. Rasol Abdullah Mirzaie

© Copyright 2019, Electrochemical Society of Iran Department of Chemistry, Faculty of Science, Tarbiat Modares University, Tehran, Islamic Republic of Iran P.O. Box: 14115-111 Phone: +98-21-82884713 Fax: +98-21-82884713 Email: iranecs@gmail.com Website: www.iranecs.ir

Full papers proceedings of 10<sup>th</sup> Iranian Fuel Cell Seminar, 20 February 2019,

Electrochemical Society of Iran.

All rights reserved. No part of this may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, without the prior written permission of the Electrochemical Society of Iran.

Electrochemical Society of Iran is not responsible for the use, which might be made of the information contained in this book.



Organizers:















#### Welcome to 10<sup>th</sup> Iranian fuel cell seminar

#### Dear colleague,

On behalf of all members of scientific and organizing committees, it is my great honor to welcome you to the 10<sup>th</sup> Iranian fuel cell seminar. This seminar is hosted by the Electrochemical Society of Iran and Shahid Rajaee Teacher Training University, 20 February 2019. The aim of this seminar is to get together and present the latest scientific findings and to share information in the field of fuel cell systems for professionals within academia, research and industry.

Fuel cells are promising sustainable energy for human beings in this century. Much research is in progress in the world to increase performance and reduce the price of these systems. By providing the good conditions in cost and performance of the fuel cell systems, it can be hoped that in the near future to begin commercial operation of such systems.

In the 10<sup>th</sup> fuel cell seminar, the invited speakers present their own experiences in this technology and participants present their own articles in the form of poster and oral presentations. The value of the accepted papers in the form of oral and poster is the same.

This seminar would not be possible without your participation and support. We would like to thank you for your participation and also all those involved in the organization of this seminar as well as the efforts of the members of the Scientific and the Executive Committee especially the Head of Scientific Committee of the Seminar Dr. Masoumeh Ghalkhani.

Dr Rasol Abdullah Mirzaie Seminar Chairman



10<sup>th</sup> Iranian Fuel Cell Seminar Organizing committee

Prof. Hossein Gharibi, Director of Electrochemical Society of Iran
Dr. Rasol Abdullah Mirzaie, Seminar Chairman
Dr. Masoumeh Ghalkhani, Head of Scienfitic Committee
Dr. Roya Majidi, Head of Executive Committee
Mrs. Khoshcheshman, The seminar secretariat



### 10<sup>th</sup> Iranian fuel cell seminar Scientific Committee

Prof. Hossein Gharibi	Tarbiat Modares University
Prof. Jahan Bakhsh Raoof	University of Mazandaran
Prof. Majid Jafarian	K. N. Toosi University
Dr. Rasol Abdullah Mirzaie	Shahid Rajaee Teacher Training University
Prof. Ahmad Nouzad Golikand	Material Research School, NSTRI
Dr. Saeed Olyaee	Shahid Rajaee Teacher Training University
Dr. Mehran Javanbakht	AmirKabir University of Technology
Dr Mohammad Zhiani	Isfahan University of Technology
Dr Mehdi Kheirmand	Yasouj University
Dr. Ali Ehsani	Qum University
Dr. Karim Kakaee	Maragheh University
Dr. Soosan Rowshanzamir	Iran University of Science of Technology
Dr. Soheila Javadian Farzaneh	Tarbiat Modares University
Dr. Niloufar Bahrami Panah	Payame Noor University
Dr. Masoumeh Javaheri	Materials and Energy Research Centre
Dr. Azam Anaraki Firooz	Shahid Rajaee Teacher Training University
Dr. Masoumeh Ghalkhani	Shahid Rajaee Teacher Training University
Dr Hasan Karimi Maleh	Graduate University of Advanced Technologyr
Dr. Abouzar Massoudi	Materials and Energy Research Centre

Dr. Seyed Morteza Mousavi Khoshdel

Iran University of Science of Technology

Dr. Hasti Aghdasi Tinat



### 10<sup>th</sup> Iranian fuel cell seminar: Executive Committee

		18-36		
Dr. Rasol Abdullah Mirzaie	Dr. Azam Anaraki	Dr. Roya Majidi	Dr. Masoumeh Ghalkhani	Dr. Maryam Sabbaghan
	NB 1 IB 1			
Dr. Zeynab Talaee	Dr. Elahe Hashemi	Dr. Ali Yousefi	Mr. Behnam Moeini	Mr. Ali Zali
	E I			
Niloufar Khoshcheshman	Marziyeh Abdoulmaleki	Maryam Ghanbari	Mina Ghanbari	Farzaneh Rassy
A DE				10 - 10
Afroz Banimostafa	Sahar Maghsoudi	Elham Azadi	Roya Matloubi	Pegah Sofalgar
		(B). (B)	Mehdi Haghparast Aboulfazl Fallah	
	Keivan Bourzo	6	Mehmandoust	
		Poorya Poostan	Mohammad Amir Moravvej	
			1	J



### Key Speakers:

Dr. Kazem Mohammad zadeh	Tarbiat Modares University	Volume of Fluid (VOF) Modeling of Water Management in the Anode Channel of Proton Exchange Membrane Fuel Cell
Dr. Ali Ghaffarinejad	Iran University of Science & Technology	Application of Multi- metallic Compounds in Fuel Cells
Dr. Seyed Majid Rahgoshay	Babol University	آخرین پیشرفت <i>ا</i> در حوزه آ زمون بای سری پیل <sup>روخ</sup> تی پلیمری
Dr. Daryosh Semnani	Isfahan University of Technology	A review on all-solid- state polymer electrolytes applicable in lithium ion batteries



### Key Speakers:

Q E B	Dr. Soheila Javadian	Tarbiat Modares University	Binders as an important component of energy- storage devices
	Dr. Mahdi Kheradmand	Yasouj University	Electronic structure of metallic Hydrogen chain: Is metallic Hydrogen- Air new fuel cell type?
	Dr. Morteza Mousavi khoshdel	Iran University of Science & Technology	مطالعه واکنشهای اکسایش و احیا در سطح الکترود به روش محاسباتی DFT با تکاہی به واکنش بهی الکترو کا السیتی تولید میدروژن



### Table of Contents of English articles

Code	Article Title	Authors	Page
PE1	Palladium based anode nano-catalyst for isopropyl alcohol electrooxidation in DAFC	Esmaeil Habibi	16
PE2	Electrocatalytic activity of Pd-Pt and Pd-Au alloy nanocatalysts for EG oxidation in alkaline medium	Esmaeil Habibi	24
PE3	Synthesis and Characterization of Fe doped Li(Li <sub>0.21</sub> Mn <sub>0.54</sub> Ni <sub>0.125</sub> Co <sub>0.125</sub> )O <sub>2</sub> as the cathode materials For Battery Applications	<u>Yasir Ezzulddin</u> <u>Alsayyid</u> , Hadi Arabi, Shaban Reza Ghorbani	31
PE4	Properties Assessment of Synthesized Sulfonated Poly (ether sulfones) Containing Coupling Agent as Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Application	Shahram Mehdipour-Ataie, <u>Maryam</u> <u>Mohammadi,</u> Maryam Oroujzadeh	39
PE5	Structural and chemical properties of the layered Li(Li <sub>0.21</sub> Mn <sub>0.54</sub> Ni <sub>0.125</sub> Co <sub>0.125-x</sub> )Fe <sub>x</sub> O <sub>2</sub> as the candidate Material for Lithium Battery	<u>Yasir Ezzulddin</u> <u>Alsayyid</u> , Hadi Arabi, Shaban Reza Ghorbani	50
PE6	Experimental Study of Water management in H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> PEMFC Stack with Specific Design	<u>M. Rahimi-Esbo</u> , A. A. Ranjbar, S. M. Rahgoshay, M. Khorshidian	60
PE7	Potential Electrocatalysts for Fuel Cells	<u>Mohammad</u> <u>Etesami</u> , Shahram Ataei, -Mehdipour Ebrahim Abouzari- lotf	72
PE8	Studies of Polyaniline Thin Layer Presence in Electrocatalytic Properties Pt-Sn/GC Electrode Modified by MWCNT for Methanol Oxidation	<u>Samaneh</u> <u>Ahmadkhanlou,</u> Ahmad Nozad Golikand, Simin Arabi	78

### 10th Iranian Fuel Cell Seminar

H<sub>2</sub>

A

В

C

دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، دانشکده علوم پایه

ا اسفند ماه ۱۳۹۷

Code	Article Title	Authors	Page
		<u>Fatemeh Palizban,</u>	
DEO	Investingation of parameters offective on MEC operation	Ahmad Nozad	89
PE9	investingation of parameters arecuve on wire operation	Golikand	
		M. Ghadimi, <u>M.</u>	
PE10	Optimization of the contact pressure distribution in PEM	Momenifar, M.M.	95
	Tuer cens	Barzegari	
	New designing of microbial fuel cell stack by approach to	Sara Kaveh, Mohsen	
PE11	New designing of interoblar fuer een stack by approach to	Abdoli, Ahmad	105
	green energy production and wastewater treatment	Nozad Golikand	
PE12	Investigation of oxidation activation energy of Ni-Co-CeO <sub>2</sub> composite coating on Crofer 22 APU steel used in SOFCs	Hamid Shahbaznejad, Hadi Ebrahimifar	114
DE10	Study of parabolic rate constant of Mn-Co-CeO <sub>2</sub> coated	Ali Mosavi and	125
PE13	AISI 430 steel for SOFC interconnect application	Hadi Ebrahimifar	125
PE14	Study of Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oxide layer thickness of AISI 430 steel with a Mn-Co-CeO <sub>2</sub> composite coating for SOFC interconnect applications	<u>Ali Mosavi</u> and Hadi Ebrahimifar	135
PE15	Preparation and evaluation of sulfonated polysulfone membrane for proton exchange membrane fuel cells	<u>Safa Behrouzifar,</u> Mohammad Javad Parnian, Soosan Rowshanzamir	143
PE16	Application of Ni-doped Zn-based metal organic framework as an electrode material for supercapacitors	Elham Khezerloo, Morteza Mousavi- khoshdel and Vahid Safarifard	148



فهرست مقالات فارسی زبان

صفحه	کد	نویسندگان	عنوان مقاله
۱۵۹	PF1	میترا امانی	مدلسازی تامین آب موردنیاز نیروگاه سیکل ترکیبی شهید کاوه قاین با استفاده از نیروگاه پیل سوختی
189	PF2	الیاس نظرپرور نوشادی، نسرین فرشادی	مطالعه نظری بهبود الکترود آنزیمی بوسیله ساختارهای گرافنی برای بیوسنسورهای الکتروشیمیایی
۱۷۸	PF3	مینا قنبری، مریم قنبری، معصومه قلخانی	آشنایی با پیل سوختی میکروبی(MFC)
191	PF4	مریم قنبری، مینا قنبری، معصومه قلخانی، اعظم انارکی فیروز	تاثیر دوپندهای مختلف نانو ساختارهای اکسید مس روی الکترواکسیداسیون گلوکز
7.4	PF5	سید مهدی میری،'محمود چهارطاقی، سید مجید هاشمیان	مدلسازی ترمودینامیکی، تحلیل ریسک و قابلیت اطمینان پیل سوختی کربنات مذاب با در نظر گرفتن فاکتورهای مختلف سوخت ورودی به سیستم
۲۲۳	PF6	حمید شهبازنژاد، هادی ابراهیمی فر	بررسی تاثیر دما بر رفتار خوردگی پوشش کامپوزیتی -Ni-Co CeO2 بر روی فولاد Crofer 22 APU استفاده شده در صفحات پیل سوختی اکسید جامد
74.	PF7	مرضیه رضوی، داریوش یوسفی کبریا	استفاده از کربن فعال در جهت ارتقاء راندمان پیل های سوختی میکروبی
749	PF8	نسترن نوذریان باورصاد، سوسن روشن ضمیر، محمدجواد پرنیان	مروری کوتاه بر الکتروکاتالیستهای کامپوزیت کربن- فلزات غیرگرانبها برای واکنش احیای اکسیژن در پیلهای سوختی
77.	PF9	منصور فربد، سارا تفرجی، ایرج کاظمینژاد و مهدی خیرمند	بررسی اثر پیشپخت در دماهای مختلف بر خواص Ba0.5Sr0.5Co0.8Fe0.2O3-6 به عنوان کاتد پیل سوختی اکسید جامد



فهرست مقالات فارسى زبان

صفحه	کد	نويسندگان	عنوان مقاله
۲۷۸	PF10	فاطمه جلالیکلده، یاسر	الكتروكاتالیستهای كبالت فسفید بهمنظور تولید هیدروژن
		بهرى	جهت استفاده در پیل های سوختی
311	<b>PF11</b>	مرضیه رضوی، داریوش	فرایندهای تلفیقی با پیل سوختی میکروبی در جهت ارتقاء
1 100	1111	يوسفي كبريا	كيفيت محيط زيست
يوبي		DE10	اکسیداسیون الکتروکاتالیتیکی گلوکز در سطح الکترود مس
11+	PF12	فرزانه رانی، قاسم کریم تراد	اصلاح شده با تیواوره در محیط قلیایی
۳۵۳	DE12	فرزانه راثی، قاسم کریم نژاد 3.	ساخت و کاربرد الکترود مس اصلاح شده با تیواوره برای
	PF15		الكترواكسيداسيون اتيلن كليكول
378	PF14	وحيد جان احمدي، مريم	یں سے کاتالیست ھای جدید در واکنش کاھش اکسیٹن
		صباغان و معصومه	
۳۹۰	DE1.5		بررسی اثرواشرهای آب بندی بر عملکرد پیلهای سوختی
	PF15	سيدجلال نصيرحانى	متانولي غيرفعال





## Palladium based anode nano-catalyst for isopropyl alcohol electrooxidation in DAFC

#### Esmaeil Habibi

Nanotechnology Research Center, Urmia University, P.O. Box 57159-404931, Urmia, Iran e.habibi@urmia.ac.ir

**Abstract:** In the present study, electrooxidation of isopropyl alcohol was investigated on Pd based electrocatalyst by using different electrochemical techniques such as: Cyclic voltammetry (CV) and Chronoamperometry (CA). Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) were also employed to physicochemical survey of the electrocatalyst. The kinetic parameters of alcohol oxidation, i.e. Tafel slope and activation energy ( $E_a$ ), were determined on the catalyst. This study upholds the fact that isopropyl alcohol is a promising fuel candidate for a direct alkaline alcohol fuel cell.

Keywords: Isopropyl alcohol, alkaline fuel cell, palladium, electrooxidation

#### 1. Introduction

In recent years, direct alcohol fuel cells (DAFCs) with anion exchange membrane (AEM) have attracted enormous attention as power sources for portable applications and transportation [1-2]. The kinetics of both alcohol oxidation and oxygen reduction in an alkaline medium instead of an acidic one are improved significantly. In alkaline media less-Pt or even non-Pt catalysts based on Au [3] and Pd [4] in anode can be used with remarkable electrocatalytic ability so the commercialization probability of DAFC can be increased Methanol and ethanol are the most used fuels in DAFCs. The main problem of these alcohols electrooxidation is the formation of poisonous intermediates (e.g.,





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

 $CO_{ads}$ ) on the surface of catalyst active sites that decreases the anode reactivity rapidly [5]. Also, methanol is known as a toxic chemical [6]; therefore, other alcohols were considered as alternative fuels. Recent studies have focused on isomeric alcohols like 2-propanol and 2-butanol because they show a lower overpotential and less poisoning effect [7]. 2-propanol is the smallest secondary alcohol and non-CO production has been reported for its electrooxidation [7]. Furthermore, unlike methanol, 2-propanol is less susceptible to crossover through membrane and a direct 2-propanol fuel cell at low current densities shows a better performance than methanol fuel cell [8]. Here, after electrodeposition of Pd nanoparticles on the surface of carbon-ceramic electrode (CCE), as a high surface area catalyst support [5], the comparative electrooxidation of methanol, 2-propanol and 2-butanol on the surface of Pd|CCE was studied and parameters such as Tafel slope and activation energy ( $E_a$ ) were calculated.

#### 2. Experimental:

#### 2.1. Chemicals

Methyltrimethoxysilane (MTMOS) was purchased from Fluka. Methanol, 2-Propanol, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, PdCl<sub>2</sub>, NaOH and graphite powder of high purity all were obtained from Merck. All solutions were prepared with distilled water.

#### 2.2. Apparatus

The measurements were carried out using a Potentiostat/Galvanostat Autolab. This was then interfaced with a personal computer and controlled by GPES 4.9 and FRA 4.9 software. The morphology and structure of Pd nanoparticles deposited on CCE were characterized by SEM (LEO 440i Oxford) and X-ray diffraction (XRD) using a Brucker AXF (D8 Advance) X-ray power diffractometer with a Cu Ka radiation source generated at 40 kV and 35 mA. A conventional three-electrode cell was used at room temperature. Pd|CCE with a geometrical area of 0.119 cm<sup>2</sup> and different amounts of catalysts were used as working electrode. A saturated calomel electrode (SCE)





1 اسفند 1۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

and a platinum wire were used as reference and auxiliary electrodes respectively. JULABO thermostat was used to control cell temperature.

#### 2.3. Catalyst preparation

The working electrode were fabricated at two sections: First, CCE was prepared by using sole gel processing method as described in our previous work [5] and second, the Pd nanoparticles were electrochemically deposited on the surface of CCE from an aqueous solution containing 5 mM PdCl<sub>2</sub>. Electrodeposition was potentiostatically performed at the optimum potential of -0.1 V vs. SCE.

#### 3. Results and Discussion

The surface morphology of electrode was examined by SEM. Fig. 1 shows the globular particles of Pd with high density and well-dispersion are being formed on the electrode surface. Most likely, the particulate structures of Pd in this figure are not the individual Pd crystallites. They are clews consisting of crystallite aggregates. The XRD pattern of Pd nanoparticles modified on CCE is shown in inset to Fig. 1. The sharp peak at 54.8 belongs to carbon ceramic matrix. Moreover, the characteristic peaks of Pd (111), (200) and (220) planes are defined very well which confirms the fcc crystal structure of Pd nanoparticles.





Fig. 1. SEM image and XRD pattern of modified electrode

Cyclic voltammogram (CV) of Pd|CCE in 0.3 M NaOH solution at a sweep rate of 50 mV s<sup>-1</sup> is shown in Fig. 2. The broad anodic peak in forward going scan and the sharp cathodic peak at -0.49 V vs. SCE are related to the formation and reduction of palladium oxide respectively. The value of EASA was obtained as  $50.37 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .



Fig. 2. CV of modified electrode in 0.3 M NaOH

Fig. 3 shows the CVs of 2-propanol oxidation in 0.3 M NaOH solution containing 0.5 M alcohol on Pd|CCE. From the results two current peaks on the forward and reverse scans can be clearly observed for alcohol oxidation. The forward anodic peak is corresponding to the oxidation of freshly chemisorbed alcohols on the catalyst active sites and the reverse one is related to the oxidation of intermediate species not completely oxidized in the forward scan. The Tafel slope for 2-P oxidation in a low scan rate of 5 mVs<sup>-1</sup> was obtained as 178 mV dec<sup>-1</sup>.

http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





E / V vs. SCE

Fig. 3. CV of modified electrode in 0.3 M NaOH + 0.5 M 2-P

The effect of scan rate (v) on the 2-P oxidationreaction was investigated in the range of 10-350 mV s<sup>-1</sup> on Pd|CCE (Fig. 4). In principle, peak currents are proportional to v for an adsorption process and to  $v^{0.5}$  for a diffusion one. As can be seen from Fig. 4, the  $I_{p.f}$  is proportional to the  $v^{0.5}$  in the scan rate range of 30-350 mV s<sup>-1</sup>. This indicates that the electrode process was controlled by the diffusion of alcohol or its intermediates in this range. At the scan rates lower than 30 mV s<sup>-1</sup> there is not a clear dependence of  $I_{p.f}$  on the scan rate.

In order to study the effect of temperature on the alcohol electrooxidation, voltammograms were recorded in the temperature range of 20-65 °C (Fig. 4 left hand). With increasing temperature, clear enhancement in the oxidation current can be observed. Arrhenius plots of alcohols oxidation at different potentials are given in Fig. 8 (right hand).

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی ۲۱–۸۲۸۸۴۷–۲۱ ه ۵۵ مهنایین می ۲۰ می می منافعه می منافعه می منافعه می منافعه می منافعه می ۲۰۰۰ ما ۲۰

http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





Fig. 4. CV of modified electrode in 0.3 M NaOH + 0.5 M 2-P in different scan rates



Fig. 4. CV of modified electrode in 0.3 M NaOH + 0.5 M 2-P in different temperatures

The activation energy ( $E_a$ ) values for alcohol oxidation were calculated from the slopes of Arrhenius plots and then plotted against the potential in Fig. 5. It is clear that by increasing the electrode potential up to -0.3 V the  $E_a$  value decrease to 11.6 kJ mol<sup>-1</sup> and then they begin to increase with



potential. It is because of the coverage of electrode surface with intermediate species that inhibit the chemisorption of the reactant molecules on the Pd active sites and therefore causes to an increase in  $E_a$  values.



Fig. 5. The variation of  $E_a$  with potential

#### 4. Conclusions

The Pd nano-particles modified carbon-ceramic electrodes were synthesized by potentiostatic deposition and its electrocatalytic activity for the oxidation of isopropyl alcohol was studied. Considering it is preferred for the fuel cell anode to operate at the lowest possible potential, the use of 2-propanol as fuel with Pd|CC based anode will directly improve the fuel cell efficiency.

#### Acknowledgements

We gratefully acknowledge the support of this work by Nanotechnology Research Center of Urmia University.

#### References

دبیر خانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱ ه

http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com







#### 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

- [1] E. Antolini, E.R. Gonzalez. J Power Sources 195 (2010) 256-63.
- [2] YS. Li, TS. Zhao. Int J Hydrogen Energy 36 (2011) 7707-13.
- [3] E. Habibi, H. Razmi. Int J Hydrogen Energy 37 (2012) 16800-9.
- [4] R. Pattabiraman. Appl Catal A Gen 153 (1997) 9-20.
- [5] H. Razmi, E. Habibi, H. Heidari Electrochim Acta 53 (2008) 8178-85.
- [6] E. Antolini J Power Sources 170 (2007) 1-12.
- [7] GC Lee, M. Umeda, I. Uchida J Power Sources 160 (2006) 78-89.
- [8] Z. Qi, A. Kaufman J Power Sources 110 (2002) 65-72.





### Electrocatalytic activity of Pd-Pt and Pd-Au alloy nanocatalysts for EG oxidation in alkaline medium

Esmaeil Habibi

Nanotechnology Research Center, Urmia University, P.O. Box 57159-404931, Urmia, Iran e.habibi@urmia.ac.ir

**Abstract:** In the present study, Pd-Pt and Pd-Au alloy nanocatalysts were synthesized by using electrochemical reduction method and used for EG electrooxidation by using different electrochemical techniques such as: Cyclic voltammetry (CV), chronopotentiometry (CP) and chronoamperometry (CA). The results were compared with those obtained on Pd nanocatalyst. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) were also employed to physicochemical survey of the electrocatalysts. This study showed that Pd based alloy catalysts compared with Pd catalyst have higher catalytic activity for EG electrooxidation.

Keywords: Ethylene Glycol, alkaline fuel cell, palladium, platinum, gold, electrooxidation

#### 1. Introduction

A direct alcohol fuel cell (DAFC) that uses ethylene glycol (Eg) as a fuel is an attractive alternative to the methanol fuel cell, just because Eg is a diol alcohol that can be massively obtained from biomass [1]; it is less toxic and less volatile than methanol and has a high specific energy close to that of methanol [2]. Moreover, the partial oxidation of Eg without C–C bound breaking (into oxalate species) leads to the generation of eight electrons instead of 10 for the complete oxidation of it to  $CO_2$ , which means a faradic efficiency of 80% [3].





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

In recent years, considerable attentions have been attracted in the development of alkaline alcohol fuel cells (AAFCs) [4]. So, research on the anodic electrocatalysts of AAFCs becomes a realistic topic. It is well known that Pt is the best anodic material for alcohol oxidation at a sufficient rate in fuel cells, but apart from its high cost, it can be easily poisoned by CO-like intermediate species that come from incomplete oxidation of alcohols.

The electrooxidation of Eg was studied extensively on the noble metal-based catalysts [5] and showed that its electrooxidation on the Pt can be conducted to the generation of formate from a poisoning path [6]. On the other hand, Eg electrooxidation on the Pd based catalysts at low potentials mainly causes the formation of oxalate in alkaline solution from a nonpoisoning path.

In our previous work, considering the interesting features of CCE such as renewable surface, high conductivity, stability, high porosity, wide operational potential window and good mechanical properties we used it as a support for electrochemical deposition of Pt, Pd and Au nanoparticles in EG electrooxidation [7]. Here, the effciency of Pd-Pt and Pd-Au for electrooxidation of Eg was studied.

#### 2. Experimental:

#### 2.1. Chemicals

Methyltrimethoxysilane (MTMOS) was purchased from Fluka. Methanol, EG, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, PdCl<sub>2</sub>, AuCl<sub>3</sub>, NaOH and graphite powder of high purity all were obtained from Merck. All solutions were prepared with distilled water.

#### 2.2. Apparatus

The measurements were carried out using a Potentiostat/Galvanostat Autolab. This was then interfaced with a personal computer and controlled by GPES 4.9 and FRA 4.9 software. The morphology and structure of Pd nanoparticles deposited on CCE were characterized by SEM (LEO 440i Oxford) and X-ray diffraction (XRD) using a Brucker AXF (D8 Advance) X-ray power





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

diffractometer with a Cu Ka radiation source generated at 40 kV and 35 mA. A conventional threeelectrode cell was used at room temperature. Pd-Pt|CCE and Pd-Au|CCE with a geometrical area of 0.119 cm<sup>2</sup> and different amounts of catalysts were used as working electrode. A saturated calomel electrode (SCE) and a platinum wire were used as reference and auxiliary electrodes respectively.

#### Catalyst preparation

The working electrode were fabricated at two sections: First, CCE was prepared by using sole gel processing method as described in our previous work [7] and second, the Pd, Pd-Pt and Pd-Au nanoparticles were electrochemically deposited on the surface of CCE from an aqueous acidic solution containing PdCl<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> or PdCl<sub>2</sub> + AuCl<sub>3</sub>. Electrodeposition was performed potentiostatically.

#### 3. Results and Discussion

The surface morphology of catalysts was examined by SEM. Fig. 1 shows the globular particles of Pd-Au (A) and Pd-Pt (B) alloy catalysts that with high density and well-dispersion are being formed on the electrode surface. Most likely, the particulate structures in this figure are not the individual catalyst crystallites. They are clews consisting of crystallite aggregates. The XRD patterns of alloy nanoparticles were also showed in this figure. The sharp peak at 54.8 belongs to carbon ceramic matrix. Moreover, the characteristic peaks of Pd alloys (111), (200) and (220) planes are defined very well which confirms the fcc crystal structure of alloy catalysts and also confirm the formation of Pd-Pt and Pd-Au alloys.





Fig. 1. SEM image and XRD pattern of modified electrodes

EDX spectra of Pd-Pt (A) and Pd-Au (B) catalysts were also indicated in figure 2. These results confirmed the distribution of Pd-Pt and Pd-Au on the CCE surface.





http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





1 اسفند 1۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | 191

Electroctalytic activity of alloy catalysts for EG electrooxidation was examined with CV technique and corresponding results for optimum proportions of alloy components were showed in figure 3A. It is clear that Pd-Pt alloy has highest electrocatalytic activity for EG electrooxidation. Fig. 3B shows the CVs of EG electrooxidation at the surface of Pd based alloy catalysts with different proportions of alloy components. It can be concluded that equal proportions of Pd with Pt in Pd-Pt alloy and Pd with Au in Pd-Au alloys have the best catalytic activity for EG electrooxidation.



Fig. 3. CV of different modified electrodes in 0.3 M NaOH + 0.5 M EG

In order to evaluate the electrocatalytic activity of the catalysts and the poisoning of the active surface under continuous operation conditions, long-term chronoamperometry experiments were performed. Figure 4 shows the chronoamperograms of Pd, Pd-Au and Pd-Pt modified CCE in 0.3 M NaOH containing 0.5 M EG after stepping the electrode potential to -0.2 vs. SCE. As can be seen in the Fig. 4, in all curves, the currents dropped rapidly at first, and then the currents became relatively stable. The current of plateau at Pd-Pt alloy electrocatalyst is higher than that on Pd-Au and Pd

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۸۴۷–۲۱۰ ه

http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com



catalysts. This can be probably attributed to the good poisoning resistance of Pd-Pd in comparison with Pd-Au and Pd catalyst.



Fig. 4. Long-time amperometric response of different catalysts for EG electroxidation

#### 4. Conclusions

The Pd based alloy nano-particles modified carbon-ceramic electrodes were synthesized by potentiostatic deposition method and their electrocatalytic activity for the oxidation of EG were studied by using different electrochemical methds. The results indicated that Pd-Pt alloy catalyst compared with Pd catalyst has better electrocatalytic activity for EG electrooxidation.

#### Acknowledgements

We gratefully acknowledge the support of this work by Nanotechnology Research Center of Urmia University.





#### 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

#### References

- [1] J. Xuan, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, M. Ni, Renew. Sustain. Energy 13 (2009) 1301–1313.
- [2] C. Lamy, J.-M. Leger, L. piles, J. Phys. IV 4 (1994) 253-257.
- [3] H. Ewe, E. Justi, M. Pesditschek, Energy Convers. 15 (1975) 9-14.
- [4] C. Xu, Z. Tian, P. Shen, S.P. Jiang, Electrochim. Acta 53 (2008) 2610–2618.
- [5] L. An, T.S. Zhao, S.Y. Shen, Q.X. Wu, R. Chen, Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010) 4329–4335.
- [6] C. Jin, J. Zhu, R. Dong, Q. Huo, Electrochim. Acta 190 (2016) 829-834.
- [7] E. Habibi, H. Razmi, Int. J. Hydrogen Energy 37 (2012) 16800–16809.





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

# Synthesis and Characterization of Fe doped Li(Li<sub>0.21</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.125</sub>Co<sub>0.125</sub>)O<sub>2</sub> as the cathode materials For Battery Applications

#### yasir ezzulddin alsayyid<sup>1,2</sup>, Hadi Arabi<sup>1,2</sup>, Shaban Reza Ghorbani<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Departments of Physics, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran <sup>2</sup>Renewable energies, Magnetism and nanotechnology research laboratory; Department of physics, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

\*yasir90phy@gmail.com

**Abstract:** In this paper, the nanoparticles of Li(Li<sub>0.21</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.125</sub>Co<sub>0.125-x</sub>)Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x=0%, 0.01%, 0.025% 0.05% ) were prepared by sol-gel method, and the structural and chemical properties of the samples were investigated .These properties of samples characterized by X-ray diffraction (XRD), field-scattering microscopy (FESEM), X-ray energy spectroscopy (EDS), thermogravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DTA), infrared spectroscopy (FTIR), and the results of characterization were investigation and reveled crystalline structures for pure and impure nanoparticles. The reflection peaks indicate that the samples have standard  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> layered structure with the space group R3m, except for the super lattice ordering between 22°-25°. The FESEM images for pure and impure samples have shown that these nanoparticles have Hexagonal structures. The particle size of nanopowders in the range of 50-80 nm the chemical analysis of EDS has proven the presence of Ni, Mn, Co and Fe in the samples. TG /DTA measurements showed weight loss in nanopowders of pure and impure. In infrared spectroscopy (FTIR), the connection bonds and chemical elements used in these nanopowders have been investigated.

دبیر خانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱ ه





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

Key words: lithium-ion battery,  $Li[Li_{0.21}Mn_{0.54}Ni_{0.125}Co_{0.125-x}]Fe_xO_2$ , cathode, sol gel, impurity, nanopowders.

#### 1. Introduction:

Today, the lithium ion battery as a justly new member in the battery technology has been widely studied due to its promising applications in the field of laptops, cell phones, digital cameras and hybrid electric vehicles [1-3].Other cathode materials such as spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [4] and olivine LiFePO<sub>4</sub> [5] have been successfully applied in lithium ion batteries, but they typically have very low capacities and also usually do not perform very well. Among all the cathode materials of LIBs the novel Li-rich Mn-based layered solid-solution system adjusted as Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>.LiMO<sub>2</sub>(M=Co, Ni and Mn) has recently become the focus of researches because of its higher capacities(over 250 mAh/g good rate performance and improved safety comparing to conventional LiCoO<sub>2</sub> cathode materials[6]. Although this kind of cathode material has many attracting advantages, it has a poor rate performance and is subject to voltage decay after long cycling. Over the past few years, many effective methods have been performed to enhance the electrochemical performance of layered lithium cobalt nickel manganese oxide material, such as new synthesis methods bulk doping [7,8], surface coating [9] and composite material designing.

Different from the typical synthesized method, including co precipitation method [10], solid-state method [11], and hydrothermal method [12], here in, nanopowders is prepared by a facile sol-gel method, for study properties of this cathode materials.

The sol-gel method has many advantages; for instance, it can achieve the molecular-level mixing of the raw materials and precursors, it requires relatively low temperature treatment, small and narrow diameter distribution of products can be produced, simple equipment and easy operation are needed and so on [13].





1 اسفند 1۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | 191

In this work  $Li(Li_{0.21}Mn_{0.54}Ni_{0.125}Co_{0.125-x})Fe_xO_2$  was prepared by a sol-gel method using the citric acid as the chelating agents. The structural and chemical performances of these nanoparticles were investigation.

#### 2. Experimental details

Preparation of materials: Li(Li<sub>0.21</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.125</sub>Co<sub>0.125-x</sub>)Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> nanopowders for (x=0%, 0.01%) 0.025% and 0.05%) were prepared with the precursors of pristine and Fe-doped samples from pure materials of CoN2O6.4H2O, NiN2O6.6H2O, C4H6MnO4.4H2O, Li(NO3) and Fe(NO3)3.9H2O by solgel method in which citric acid was used as a chelating agent as the synthesis method. Firstly mixture was dissolved in to aqueous solutions, and then citric acid was dropped slowly into aqueous solution under stirring at 75-80°C until gel-like was obtained. The molar ratio of citric acid to total metal ions was unity. The gel was dried at 120°C in vacuum oven for 12 hour. The resulting gel precursor was decomposed at 500°C for 5 hour in air to eliminate the organic substances. The decomposed powders heated at 850°C for 6 hour. The crystal structure of the as-prepared Li(Li<sub>0.021</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.125</sub>Co<sub>0.125</sub>-<sub>x</sub>)Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> powders with different percent Fe (0.01%, 0.025%, 0.05%, were characterized by XRD with a D8 Advance Bruker YT diffractometer using CuKα radiation in the 2θ range of 10° and 80°. The size and morphology of the sample was investigated using FESEM performed on MIRA3TESCAN-XMU microscope equipped with a Thermo NORAN system 6 X-Ray microanalysis system supported by a NanoTrace LN-Cooled Si (Li) detector for Energy-dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) analysis. The TG/DT analysis for pure nanopowders was performed on an STA PT1600 TG/DTA (LINSEIS) using a heating rate of 10°C/min in air. The infrared spectra were recorded using Fourier-transformed infrared spectrophotometer (AVATAR 370, Thermo Nicolet) in transmission mode in the wave number region between 4000 cm<sup>-1</sup> and 500 cm<sup>-1</sup>.

#### 3. Results and discussion:





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

Figure 1(a, b) shows the TG/DTA curves of the pure and doped with 0.025% Fe dry gel. The weak endothermic peak at about 260°C in the DTA curve, which corresponds to a weight loss of 15% in the TG curve, is for the removal of residual water molecules in the pure nanopowders dry gel. In the range of 300–500°C, a weight loss of 80% is detected, which accompanies a strong exothermic Peak at 320°C. This weight loss as to the decomposition and combustion of clathrate [14, 15]. Above 500°C, there is neither any obvious weight loss nor endothermic/exothermic peak. With the presence of impurity of Fe in pure crystals, these curves are almost identical but an exothermic peak of about 180°C has been seen, that possibly related to the decomposition of hydroxyl group in these powders. The second weight loss is probably due to the formation of the Li (Li<sub>0.21</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.125</sub>Co<sub>0.125-x</sub>)Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> crystal in 450-500°C Therefore, in the next one experiment in pure and impure of nanopowder the pre-calcinations temperature was selected at 500°C.



Figure 1: a) TG/DTA curves of the pure dry gel b) TG/DTA curves of the Fe doped pure dry gel

The XRD patterns of the pristine and Fe doped of nanopowders are shown in Figure 2. The structure of pure and doped with Fe reveled good crystallinity with Preferred Peaks of (003) and (104). All the reflection peaks indicate that the samples have standard  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> layered structure with the space



group R<sup>-</sup>3m, except that the weak peaks in the 2 $\theta$  range of 20–25° identified as the (020) and (110) reflection are attributed to the monoclinic Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> phase (C2/m space group)[15]. No extra diffraction peaks from related secondary phases or impurity are founded in these structures. the diffraction patterns show clear splitting of the hexagonal characteristic doublets of (006)/(102) and (108)/(110); and formation of cation ordered phase and indicate the good structure of layered oxides [16].



 $\label{eq:stars} \label{eq:stars} Figure 2: XRD \ patterns \ of \ (Li_{0.21}Mn_{0.54}Ni_{0.125}Co_{0.125\text{-}x}) \\ Fe_xO_2 \ nanopowders \ with \ different \ Fe \ content \ (0\%, \ 0.01\%, \ 0.025\% \ and \ 0.05)$ 

The morphologies of the layered composites before and after Fe modification are revealed in Figure 3. It is found that the Fe-doping does not change their morphologies and All the pure and impure with Fe materials have a similar morphology and it can be seen that the as-prepared homogeneous nanoparticles have a nearly spherical and hexagonal morphology with the size in the range of 50-80 nm which would simplify the intercalate and deintercalate process for Li+ and improve ion conductivity and rate performance. The EDS images of these samples (take x=0.01% as an example)

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۰ ه



10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٧

are showed in Figure 4 and It can be seen that the Fe elements are distributed in the samples homogenously.



(a)

(b)

Figure 3: FESEM images of a) pure nanopowders, b) nanopowders with 0.01% Fe



Figure 4: EDS images of  $Li(Li_{0.21}Mn_{0.54}Ni_{0.125}Co_{0.125-x})Fe_xO_2$  nanopowders for (x=0 and 0.01%)

Figure 5 are shown the FTIR spectra of  $Li(Li_{0.21}Mn_{0.54}Ni_{0.125}Co_{0.125-x})Fe_xO_2$  nanopowders (take x=0% and 0.01% as an example) recorded in between 500 and 4000 Cm<sup>-1</sup>. As can be seen in figure 5,


for pure nanopowders one peak at 3297.76  $\text{Cm}^{-1}$ , is the fingerprint of hydration in the collected powder. Two peaks at 1486.95  $\text{Cm}^{-1}$  and 1436.40  $\text{Cm}^{-1}$  reveled Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and the groups of CH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>. Peaks below 1500  $\text{Cm}^{-1}$  confirm the presence of metal oxygen in vibration frequencies [17].



Figure 5: FTIR spectra of  $Li(Li_{0.21}Mn_{0.54}Ni_{0.125}Co_{0.125-x})Fe_xO_2$  nanopowders (x=0% and 0.01%)

#### 4. Conclusion:

In this paper, Li(Li<sub>0.21</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.125</sub>Co<sub>0.125-x</sub>)Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> nanopowders with (x=0%, 0.01%, 0.025% and 0.05%) has been successfully synthesized by a sol–gel method using citric acid as chelating agent.XRD, FESEM, FTIR and TG/DTA were employed to study the structural, chemical and thermal properties of prepared nanopowders. The structural results for pure and impure nanopowders showed the single phase layered with the super lattice structure originating from the monoclinic Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> and the as-prepared pure and impure of nanopowders have a nearly hexagonal morphology with an average diameter of approximately 50-80 nm in FESEM analysis. TG/DTA measurement for pure and impure nanopowders showed the between 300–500°C, a weight loss of 80% is attributed to the thermal decomposition of the ingredients to form Li(Li<sub>0.21</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.125</sub>Co<sub>0.125</sub>)O<sub>2</sub>. FTIR spectra of

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱–۸۰۸–۳۱ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

 $Li(Li_{0.21}Mn_{0.54}Ni_{0.125}Co_{0.125-x})Fe_xO_2$  nanopowders (for x=0% and 0.01%) showed Peaks below 1500 Cm<sup>-1</sup> confirm the presence of metal oxygen in vibration frequencies. Finally, this study is helpful for the production of  $Li(Li_{0.21}Mn_{0.54}Ni_{0.125}Co_{0.125-x})Fe_xO_2$  nanopowders with different percents Fe(x=0%, 0.01%, 0.025%, and 0.05%) as cathode material for rechargeable lithium-ion batteries.

### **References:**

- [1] Z S Peng, C R Wan, and C Y Jiang Power Sources 72 215 (1998).
- [2] S Bruno Electrochim. Acta 45 2461 (2000).
- [3]. E Antolini Solid State Ionics 170 159 (2004).
- [4] Y S Lee, Y K Sun and K S Nahm Solid State Ioincs 109 285 (1998).
- [5] Y S Hu, Y G Guo Adv. Mater 19 1963 (2007).
- [6] Kim, J R Croy, M M Thackeray Electrochemistry Communications 36 103 (2013).
- [7] J. Zhao, Z.Wang, H.Guo, X.Li, Z.He, T.Li material, Ceram.Int 41 9 (2015)
- [8] H L Zhang, L Zhang and L Ye Electrochem. Sci 9 4635 (2014).
- [9] H L Zhang, L Zhang, and Sh W Yang Electrochem. Sci 9 8182 (2014).
- [10] P K Nayak, J Grinblat, M Levi and D Aurbach Electrochim Acta 137 546 (2014).
- [11] D Wang, Y Huang, Zh Q Huo and L Chen *ElectrochimActa* **107** 461 (2013).
- [12]S Yamamoto, H Noguchi and WW Zhao Power Sources 278 76 (2015).
- [13] A Feinle, MS Elsaesser, N Hüsing Chem Soc Rev 45 12 (2016).
- [14] W J Hao, H H Zhan, H Chen, Y H Wang, Q Q Tan and F B Su Particuology in press, 33 (2013).
- [15] X Wei, P Yang, H Li, S Wang, Y Xing, X Liu and S Zhang RSC Adv 7 (2017).
- [16] D Deivamani, P Perumal, A S Enigo Chitra and M Boomashri Int. J. Chem. Sci 14 496 (2016).
- [17] O Haik, N Leifer, Z Fromovich, E Zinigrad, B Markovsky, L Larush, Y Goffer, G Goobes, and D Aurbach *Journal of The Electrochemical Society* **157** 10 (2010).

دبیر خانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۸۴۷–۲۱۰ ه





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

### Properties Assessment of Synthesized Sulfonated Poly (ether sulfones) Containing Coupling Agent as Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Application

Shahram Mehdipour-Ataie<sup>1</sup>, <u>Maryam Mohammadi<sup>1</sup></u>, Maryam Oroujzadeh<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Polymer science, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14965/115, Tehran,

Iran

\*S.Mehdipour@ippi.ac.ir

**Abstract:** With respect to that in fuel cell field, researchers have focused on performance improvement and also membrane as electrolyte is one of the key components which determines fuel cell efficiency, in this study we synthesized random sulfonated copoly (ether sulfones) based on sulfonated and non- sulfonated bisfluorophenyl sulfone (BFPS), bishydroxyphenyl sulfone (bisphenol S) and decafluorobiphenyl (DFBP) as coupling agent (sulfonation degree (DS)= 35%, 45%, 55%) via nucleophilic aromatic substitution polycondensation reaction to obtain polymers with higher properties and performance. FTIR and H NMR characterizations confirmed the successful synthesis of sulfonated monomer and copolymers. TGA and DSC results showed excellent thermal properties of membranes. Mechanical properties of membranes were in accordance with molecular weight estimation from dilute solution viscometry. Ion exchange capacity (IEC), water uptake and oxidative stability measurement resulted in IEC in the range of 1.04-1.54 meq/g, (8.8-28.8)% water uptake and reasonable long life in Fenton test.

Keywords: Fuel Cell; PEM; Synthesis; Coupling agent.





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

#### 1. Introduction

Polymeric fuel cell due to the advantages including ecofriendliness, high efficiency, and various applications have attracted a lot of attention. The polymeric membrane as an electrolyte is the key component that determines the fuel cell performance. Thus the choice of appropriate polymer to obtain long-life time and good performance is necessary. The most common polymeric membranes like Nafion, Selemion, Hyflon, and Aquivion in spite of their unique mechanical and conductivity suffer from limitations including high production price, low  $T_g$ , and high methanol permeability. So researchers have focused on alternative membranes that most of them are from sulfonated poly (arylene ether) family. These sulfonated polymers can be synthesized from a vast category of monomers and synthetic routes [1-3]. One of these routes that we have applied in this research is to add a coupling agent as a chain extender to improve properties [4-6]. In this way, we synthesized sulfonated dihalide and in the following random copoly (ether sulfones) based on diol and dihalides and coupling agent with three DS. Finally, characterizations and measurements to choose the best sample were carried out which are explained in detail.

### 2. Experimental:

### 2.1. Chemicals

BFPS (recrystallized from toluene, 20% w/v and vacuum dried at 60 °C) and bisphenol S (recrystallized from toluene/methanol mixture with a ratio of 1 to 3, 20% w/v and vacuum dried at 60 °C) as monomers, DFBP as coupling agent (it was used as received, vacuum dried at 30 °C), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as weak base in polycondensation reaction (vacuum dried at 120 °C), anhydrous dimethyl acetamide (DMAc) and toluene as solvent and azeotrope respectively, and Oleum 30% as sulfonating agent were supplied by Merck company. All other materials and solvents were of analytical grade.

2.2. Apparatus

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۳۲۸۸۴۷–۲۱۰ http://conf.isc.gov.ir/ifc96





1 اسفند 1۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

FTIR (4000-400 cm<sup>-1</sup>) and <sup>1</sup>H NMR spectrometer (DMSO-d6 was used as solvent), TGA (heating from room temperature to 700 °C with heating rate of 10 °C/min), DSC (heat/cool/heat pattern initiated from room temperature with a rate of 5 °C/min, N<sub>2</sub>), tensile machine (according to ASTM D-882, extension rate: 5 mm/min).

#### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Synthesis of sulfonated monomer and characterization

Synthesis of sulfonated BFPS (sBFPS) was done by applying 20 mmol of BFPS, 12 ml of Oleum 30% and steps and conditions which are shown in fig. 1. Via electrophilic reaction. Obtained monomer vacuum dried at 120 °C.

H NMR and FTIR spectra, as shown in figs. 2, 3, confirmed successful synthesis and complete purification of monomer. In FTIR spectrum, the bands at 1037 cm<sup>-1</sup> and 1079 cm<sup>-1</sup> are related to sodium sulfonate (SO<sub>3</sub>Na) groups.



Fig. 1. Sulfonation reaction.





i دهمین سم

10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢



Fig. 2. <sup>1</sup>H NMR spectrum of sulfonated monomer.



Fig. 3. FTIR spectrum of sulfonated monomer.

دبيرخانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم يايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي ٢٨٨٣٧هـ ٢١ ه





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

### 3.2. Synthesis of random copolymers and characterization

To obtain polymers with better mechanical properties as a result of higher molecular weight, during nucleophilic aromatic substitution reaction non-stoichiometric of bisphenol S and dihalides (4 mmol to 3.9 mmol) i.e. excess amount of diol, and subsequently adding DFBP as coupling agent to chain extension, were applied and random copolymers with different DS (S-35%, S-45%, and S-55%) were achieved. Details of reaction mechanism and condition are shown in fig. 4. As shown in fig. 5 the bands at 1026 cm<sup>-1</sup> and 1076 cm<sup>-1</sup> are related to SO<sub>3</sub>Na groups. The intense peak at 1250 cm<sup>-1</sup> and two bands at 1105 and 1350 cm<sup>-1</sup> are related to ether and sulfone bonds respectively which confirm polyether sulfone formation.



Fig. 4. Polycondensation reaction.





Fig. 5. FTIR spectra of copolymers.

### 3.3. Membrane preparation

Membranes were prepared using solution casting of 15% w/v of the polymer solution in DMAc. Prepared membranes as seen in fig. 6 were clear and flexible with a thickness of 40-50  $\mu$ m.



Fig. 6. Membranes prepared for tensile test.





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

To acidify membranes, they placed into 4 (M)  $H_2SO_4$  solution for 48 hours, then washed with dipping them into DI water for 24 hours. The membranes vacuum dried at 60 °C for one night.

#### 3.4. IV measurement

IV of samples as an estimation of molecular weight was measured by an Ubbelohde (type I) viscometer and 0.5 g/dl solution of polymers at 30  $^{\circ}$ C.

As reported in table 2 all of the samples have high acceptable IV which is in accordance with mechanical properties.

### 3.5. Thermal properties

As reported in table 1,  $T_g$  values from DSC experiment in comparison of S-35% and S-45% samples is dependent to DS and this is related to bulkiness and entanglements of SO<sub>3</sub>H groups which make difficult the rotations. On the other hand in S-55% in spite of DS increase,  $T_g$  decreases that can be attributed to free volume generated by much content of SO<sub>3</sub>H groups.

Polymer	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>10%</sub> (°C)	Tensile	Elongation at
			strength (MPa)	break (%)
S-35	264.2	254.1	22	7.45
S-45	271.3	460.7	69.8	8.93
S-55	102.6	458.3	65	7.36

Table 1. DS, thermal and mechanical properties of copolymers.

 $T_{d=10\%}$  values from TGA analysis (table 1) confirm the high thermal stability of polymers. As see in TGA curves in fig. 7 weight loss of polymers occurs in 4 steps including; water loss, degradation of SO<sub>3</sub>H groups and main chain degradation from lowest to highest temperature respectively. The copolymer containing 45% of sBFPS showed the highest stability among two other samples because of the existence of SO<sub>3</sub>H group has an opposite effect, i.e., on one hand,



hydrogen bonding formation increases thermal stability and on the other hand  $SO_3H$  group is a weak bond so much content of this group decreases stability.



Fig 7. TGA curves of copolymers.

#### 3.6. Mechanical properties

As shown in fig. 8 all samples have demonstrated the thermoplastic behavior of materials in stress-strain curves of the tensile test. As reported in the table 1, S-45% have the most strength and elongation at break in comparison to two other polymers.





Fig. 8. Stress-strain curves of copolymers.

#### 3.7. Water uptake measurement

In order to measure water uptake, weight change of polymers in distinct intervals calculated according to eq. 1 in which  $W_w$  and  $W_d$  are sample weights in dry and wet condition respectively. The results after 24 hours are reported in the table 2.

water absorption (%) = 
$$\frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100$$
 (1)

According to the results of water uptake measurements in the table 2 it is obvious that as the content of  $SO_3H$  groups increases water uptake increases accordingly. Furthermore for estimation of stability of membranes in aqueous media weight change of samples for one month followed and no more change observed.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳–۲۱۰ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

Polymer	DS (%)	η (dl/g)	IEC (meq/g)	Water uptake (%)	λ	Oxidative stability (day)
S-35	35	1.46	1.06	8.8	0.46	11
S-45	45	1.76	1.2	14.4	0.66	11
S-55	55	2.99	1.54	28.8	1.04	0.5

Table 2. IV, IEC, water uptake measurements and Fenton test results.

#### 3.8. IEC

To measure IEC, a certain amount of acidified membranes were placed into a NaCl (2 M) solution for 24 hours, in the following titrated by NaOH (4 mM) solution and finally according to eq. 2, IEC values were calculated:

$$IEC = \frac{V_{N aOH} \times M_{N aOH}}{\text{weight of dry sample}}$$
(2)

Where  $V_{NaOH}$  and  $M_{NaOH}$  are volume and molarity of NaOH solution. Besides that, applying IEC and water uptake results, the hydration number which defines number of H<sub>2</sub>O molecules per SO<sub>3</sub>H group, calculated for each sample too and is reported in the table 2.

$$\lambda = \frac{water \quad absorption(\%)}{\text{IEC(meq/g)} \times 18.02}$$
(3)

As excepted with increasing SO<sub>3</sub>H groups, IEC of membranes and also  $\lambda$  increases (table 2). 3.9. Oxidative stability

In this test samples were put into a solution of 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> containing 3 ppm FeSO<sub>4</sub> and changes in color, appearance and etc. as a function of time were recorded as oxidative stability. The results are reported in the table 2 shows acceptable long life of polymers.

#### 4. Conclusions

دبيرخانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم پايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي٨٣٧١٣هـ ٢١٩ه





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

In this study, we synthesized random copoly (ether sulfones) with DS=35%, 45%, 55% via nucleophilic aromatic substitution applying coupling agent to achieve polymers with higher molecular weight which results to better mechanical properties. For polymer synthesis, synthesis of sulfonated monomer was done. Spectrometric results confirmed the successful synthesis of monomer and polymers. Results of thermal and mechanical properties besides IV, water uptake, IEC and oxidative stability measurements showed that copolymer with DS=45% can be a good candidate for more investigation and performance evaluation in fuel cell media.

### References

[1] Shin, Dong Won, Michael D. Guiver, and Young Moo Lee. "Hydrocarbon-based polymer electrolyte membranes: importance of morphology on ion transport and membrane stability." *Chemical reviews* 117.6 (2017): 4759-4805.

[2] Harrison, W. L. (2002). Synthesis and characterization of sulfonated poly (arylene ether sulfone) copolymers via direct copolymerization: candidates for proton exchange membrane fuel cells. Hampton University.

[3] Rao, V., Kluy, N., Ju, W., & Stimming, U. 21 Proton-Conducting Membranes for Fuel Cells.

[4] L. Wang, Y. Meng, S. Wang, X. Li, M. Xiao, Synthesis and properties of sulfonated poly (arylene ether) containing tetraphenylmethane moieties for proton-exchange membrane, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 43 (2005) 6411-6418.

[5] H. Ghassemi, J.E. McGrath, T.A. Zawodzinski, Multiblock sulfonated–fluorinated poly (arylene ether) s for a proton exchange membrane fuel cell, Polymer, 47 (2006) 4132-4139.

[6] Fu, H. Liao, G. Xiao, D. Yan, Sulfonated poly (arylene ether) s with high content of phosphine oxide moieties for proton exchange membranes, Journal of Membrane Science, 389 (2012) 407-415.





<u>Yasir Ezzulddin Alsayyid<sup>1,2</sup></u>, Hadi Arabi<sup>1,2</sup>, Shaban Reza Ghorbani<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Departments of Physics, faculty of science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran <sup>2</sup>Renewable energies, Magnetism and nanotechnology research laboratory; Department of physics, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran \*vasir90phy@gmail.com

**Abstract:** The nanopowders of Li(Li<sub>0.21</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.125</sub>Co<sub>0.125-x</sub>)Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x=0%, 0.01%, 0.05%, 0.075 and 0.10%) (Fe doped-LMNC) were prepared by sol-gel method. The thermal, structural and chemical properties of the samples were investigated by thermogravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD), Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), X-ray energy spectroscopy (EDS), and infrared spectroscopy (FTIR).The TG /DTA measurements showed weight loss in nanopowders of pure and doped samples. The XRD results reveled crystalline structures for pure and Fe powder nanoparticles.doped-LMNC, It was found that the layerd structure of the Fe doped-LNNC materials were not changed up to % 0.05 Fe but for the higher Fe doping concentration the additional peak, which are related to the formation of the secondary phase of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, have been observed in the structure.The FESEM images for pure and doped samples have shown to be agglomerated with relatively spherical particles size of smaller than 50 nm. Image tools software was used for illustrating the distribution of particle size of nanopowders.The connection bonds and used chemical elements in these nanopowders have been investigated by The Infrared spectroscopy (FTIR),

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱–۲۱۰ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

Key words: nanoparticles, lithium-ion battery, cathode, sol gel, doping.

#### 1. Introduction

During the past decades, lithium ion batteries are receiving considerable attention as power source for electric vehicles (EVS), hybrid electric vehicles (HEVS), and large electric power tools [1-8]. In a recent period of time, layered lithium-rich materials  $xLi_2MnO_3(1-x)LiMO_2(M=Co, Ni, Mn_{1/2}Ni_{1/2}, Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}, etc)$  are being intensively studied for better cathode materials owning to their high capacity (>200mAh/g) and low cost in comparison with LiCoO<sub>2</sub> and LiFePO<sub>4</sub> [9-10]. Among all the cathode materials of LIBs, the  $xLi[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O_2 \cdot (1-x)LiMO_2$  (M= Mn, Co, Ni, etc.) is a promising material because of its high reversible capacity following an "activation" process [11-13].

Doping has also successfully been used for improving Li-rich layered materials [14-16]. The transition element in the oxide materials can be substituted by metal elements such as Al [17], Zr [18], Mo [19], Fe [20] and those doped materials show higher cyclic performance and structural stability surface modification. mong the various methods of synthesis, The sol-gel method provided the small particles. This method is easy and the availability of the synthesis is preferable to other methods. In this paper, undoped and doped nanopowders of Li(Li<sub>0.21</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.125</sub>Co<sub>0.125-x</sub>)Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> were prepared with different doping concentration Fe impurity by sol-gel method. Fe doping content is of great important to the structure and chemical properties of Li(Li<sub>0.21</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.125</sub>Co<sub>0.125-x</sub>)Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> sol-gel. Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-based materials with high Fe content above 10% show the obvious coexistence of layered phase (hexagonal crystal system) and cubic rock-salt phase(cubic crystal system) [11,12].

#### 2. Experimental details

 $Li(Li_{0.21}Mn_{0.54}Ni_{0.125}Co_{0.125-x})Fe_xO_2$  nanopowders for (x=0%, 0.01% 0.05%, 0.075% and 0.10%) were prepared with the precursors of pristine and Fe-doped samples from pure materials of  $CoN_2O_6.4H_2O$ ,  $NiN_2O_6.6H_2O$ ,  $C_4H_6MnO_4.4H_2O$ ,  $Li(NO_3)$  and  $Fe(NO_3)_3.9H_2O$  by sol-gel method in which citric acid was used as a chelating agent during the synthesis method. Firstly mixture was





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

dissolved in to aqueous solutions, and then citric acid was dropped slowly into aqueous solution under stirring at temperature of 75-80°C until gel-like was obtained. The molar ratio of citric acid to total metal ions was unity. The gel was dried at 120°C in vacuum oven for 12 hour. The resulting gel precursor was decomposed at 500°C for 5 hour in air to eliminate the organic substances. The decomposed powders heated at 850°C for 6 hour. The crystal structure of the as-prepared  $Li(Li_{0.021}Mn_{0.54}Ni_{0.125}Co_{0.125-x})Fe_xO_2$  powders were characterized by The TG/DTA analysis for pure nanopowders using a heating rate of 10°C/min in air. The nanopowder was characterized under a Xray diffraction system .( XRD,D8 Advance Bruker YT) using CuK $\alpha$  radiation in the 2 $\theta$  range of 10° -80°. The size and morphology of the sample was investigated using Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) performed on MIRA3TESCAN-XMU microscope equipped with a Thermo NORAN system 6 X-Ray microanalysis system supported by a NanoTrace LN-Cooled Si (Li) detector for Energy-dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) analysis. The infrared spectra were recorded using Fourier-transformed infrared spectrophotometer (AVATAR 370, Thermo Nicolet).

#### 3. Results and discussion

Figure 1(a, b) shows the TG/DTA curves of the pure and Fe-doped dry gel. The weak endothermic peak at about 260°C in the DTA curve, which corresponds to a weight loss of 15% in the TG curve, is for the removal of residual water molecules in the pure nanopowders dry gel. In the range of 300–500°C, a weight loss of 80% is detected, which accompanies a strong exothermic Peak at 320°C. This weight loss was due to decomposition and combustion of clathrate[21,22]. Above 500°C, there is neither any obvious weight loss nor endothermic/exothermic peak. With the presence of impurity of Fe in pure crystals, these curves are almost identical but an exothermic peak of about 180°C has been seen, that possibly related to the decomposition of hydroxyl group in these powders. The second weight loss is probably due to the formation of the Li (Li<sub>0.21</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.125</sub>Co<sub>0.125-x</sub>)Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> crystal in 450-500°C. Therefore, the pre-calcinations temperature was selected at 500°C for both pure and doped nanopowders.



Figure 1: a) TG/DTA curves of the pure dry gel b) TG/DTA curves of the Fe doped pure dry gel

The XRD patterns of the pure and Fe doped nanopowders are shown in Figure 2. The structure of pure and doped with Fe reveled good crystallinity with preferred peaks of (003) and (104). All the reflection peaks indicate that the samples have standard  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> layered structure with the space group R<sup>3</sup>m, except that the weak peaks in the 2 $\theta$  range of 20–25° identified as the (020) and (110) reflection. That are attributed to the monoclinic Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> phase (C2/m space group)[21]. The layerd structure remains unchanged up to % 0.05 Fe but for the higher Fe concentration the additional peak, which are related to the formation of the secondary phase of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, have been observed in the structure, and it confirms that there is the cubic structure in addition to the hexagonal. [11,12]. The diffraction patterns show clear splitting of the hexagonal characteristic doublets of (006)/(102) and (108)/(110); and formation of cation ordered phase and indicate the good structure of layered oxides [22].

All diffraction peaks are sharp and well-defined, suggesting that the prepared samples are wellcrystallized. Their crystal sizes calculated from the refection peaks of (003) by using the Scherrer equation

دبیر خانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۵ ه



where D(hkl) is the crystallite size, K is Scherrer's constant corresponding to the quality factor of the apparatus measured with a reference for single crystal (0.9 for spherical particles),  $\lambda$  is the wavelength of the X-ray,  $\beta$  is full-width at half-maximum (FWHM), and  $\theta$  is the Bragg angle. The evaluated data are presented in Table 1.



Figure 2: XRD patterns of  $(Li_{0.21}Mn_{0.54}Ni_{0.125}Co_{0.125-x})Fe_xO_2$  nanopowders with different Fe content (0%, 0.01%, 0.05%, 0.075 and 0.10)

Table1: The FWHM values for of  $(Li_{0.21}Mn_{0.54-x}Ni_{0.125}Co_{0.125})Fe_xO_2$  with (x=0% , 0.01%, 0.05%, 0.010%).

samples	preferred peak	FWHM	D	I/I <sub>0</sub>
0%	(003)	0.302	29.4	1.11
Fe 0.01%	(003)	0.26	34	1.11
Fe 0.05%	(003)	0.255	32.8	1.01
Fe 0.1%	(003)	0.232	31.3	0.985





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

The morphologies of the layered composites before and after Fe modification are revealed in Figure 3. It is found that the Fe-doping does not change their morphologies and All the pure and doped samples with Fe have a similar morphology. It can be seen in Figure 3, that the as-prepared homogeneous nanoparticles have a nearly spherical and hexagonal morphology with the size in the range of  $\leq$ 50nm, which would simplify the intercalate and deintercalate process for Li+ and improve ion conductivity and rate performance.



Figure 3: FESEM images of a) pure nanopowders, b) Fe 0.01, c) Fe 0.05, d) Fe 0.10

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳–۲۱۰ ه





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

Image tools software was used for illustrating the distribution of particle size for pure and 0.01% Fedoped nanopowders. The particle size distribution was illustated in figure 4. Particles size distribution for pure nanopowders are observed in the range of 31nm. By adding the Fe doping the particle size are increased within the range of 46-60nm. and It was found that the particle size has increased with increasing Fe concentration.



Figure 4: Particles of distribution for Li(Li<sub>0.21</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.125</sub>Co<sub>0.125-x</sub>)Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> nanopowders for (x=0 and 0.01%) Figure 5 are shown the FTIR spectra of Li(Li<sub>0.21</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.125</sub>Co<sub>0.125-x</sub>)Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> nanopowders (with x=0%, 0.01% and 0.10) recorded in between 500 and 4000 cm<sup>-1</sup>. As can be seen in figure 5, for pure nanopowders apeak at 3297.76 cm<sup>-1</sup> is the fingerprint of hydration in the collected powder. Two peaks at 1486.95 cm<sup>-1</sup> and 1436.40 cm<sup>-1</sup> reveled Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and the groups of CH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>. Peaks below 1500 cm<sup>-1</sup> confirm the presence of metal oxide in vibration frequencies [23]. Three peaks in the region of 1646.31, 1384.22 and 1867.47 Cm<sup>-1</sup> are observed with the addition of impurities in 0.01% Fe, respectively, that corresponding to CH<sub>3</sub>OCO<sub>2</sub>Li, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> and (CO<sub>3</sub>)<sup>-2</sup>. It was found that with increasing Fe doping up to 0.10% peak in region of 1646.31cm<sup>-1</sup> [24,25].

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۲۷۲۳۷–۲۱۰ ه



10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٧



Figure 5: FTIR spectra of  $Li(Li_{0.21}Mn_{0.54}Ni_{0.125}Co_{0.125-x})Fe_xO_2$  nanopowders (x=0% ,0.01% and 0.10)

#### 4.Conclusion:

In this paper, Li(Li<sub>0.21</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.125</sub>Co<sub>0.125-x</sub>)Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> nanopowders with (x=0%, 0.01%, 0.05%, 0.075% and 0.10%) has been successfully synthesized by a sol–gel method using citric acid as chelating agent. TG/DTA, XRD, FESEM and FTIR were employed to study the structural, chemical and

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱–۸۰۸–۳۱ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

thermal properties of prepared nanopowders. TG/DTA measurement for pure and impure nanopowders showed the between 300–500°C, a weight loss of 80% is attributed to the thermal decomposition of the ingredients to form Li(Li<sub>0.21</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.125</sub>Co<sub>0.125</sub>)O<sub>2</sub>. The structural results for pure and impure nanopowders showed the single phase layered with the super lattice structure originating from the monoclinic Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> The FESEM analysiss results show that The as-prepared pure and doped nanopowders have a nearly hexagonal morphology with an average diameter of approximately 30-50 nm. With increases Fe doping the average size of nanoparticles are increased. FTIR spectra of Li(Li<sub>0.21</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.125</sub>Co<sub>0.125-x</sub>)Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> nanopowders (for x=0% and 0.01%) showed Peaks below 1500 Cm<sup>-1</sup> confirm the presence of metal oxide in vibration frequencies. Finally, this study is helpful for the production of Li(Li<sub>0.21</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.125</sub>Co<sub>0.125-x</sub>)Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> nanopowders with different Fe concentration (x=0%, 0.01%, 0.05%, 0.075% and 0.10%) as cathode material for rechargeable lithium-ion batteries.

### **Refrences:**

- [1] Z. Lu, D. D. Macneil and J. R. Dahn, E. Solid-State Lett, 34 (2001) 91.
- [2] L. Croguennec, J. Bains, J. Breger, C. Tessier and P. Biensan, J. Power Sources, 158 (2011) A665.
- [3] L. Z. Zhou, Q. J. Xu, M. S. Liu and X. Jin, S. State Lonics, 245 (2013) 135.
- [4] H. Liu, Y. Wang, L. Li, K. Wang, E. Hosono and H. Zhou, J. Materials Chemistry, 19 (2009) 7889.
- [5] H. Liu, Y. Wang, K. Wang, E. Hosono and H. Zhou, J. Materials Chemistry, 19 (2009) 2839.
- [6] D. C. Li, T. Muta, L. Q. Zhang, M. Yoshio and H. Noguchi, J. Power Sources, 132 (2004) 152.
- [7] D. C. Li, H. Noguchi and M. Yoshio, *Electrochimica Acta*, 50 (2004) 428.
- [8] A. C. Larson, R. B and V. Dreele, L. Alamos Natl Lab, 86 (1994) 748.
- [9] X. Jin, Q.Xu, H.Liu, X.Yuan and Y.Xia, Electrochimica Acta, 136 (2014) 19.

دبیر خانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۸۸۴۷–۲۱۰





### 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

- [10] Z. Lu, J. R. Dahn, J. Electrochem.Soc, 49 (2002) 815.
- [11] Z. L. Gong, H. S. Liu, X. J. Guo, Z. R. Zhang and Y. Yang, J. Power Sources, 136 (2004) 141.
- [12] Liu, X, T. Huang and A. Yu, *Electrochimica Acta*, 133 (2014) 556.
- [13] Y. Zang, C. X. Ding, X. C. Wang, Z. Y. Wen and C. H. Chen, Electrochimica Acta, 168 (2015)
- [14] P K Nayak, J Grinblat, M Levi and D Aurbach Electrochim Acta 137 546 (2014).
- [15] D Wang, Y Huang, Zh Q Huo and L Chen *ElectrochimActa* 107 461 (2013).
- [16] S Yamamoto, H Noguchi and WW Zhao Power Sources 278 76 (2015).
- [17] H Fang, H Yi C Hu, B Yang, Y Yao, W Ma *et al ElectrochimicaActa* **71** 266 (2012).
- [18] K H Jeong, H W Ha, N J Yun, M Z Hong, K Kim ElectrochimicaActa 50 5349 (2005)
- [19] J H Park, J Lim, J Yoon, K S Park, J Gim, J Song et al Dalton transactions 41 3053 (2012).
- [20] D. Wang Y. Huang Z. Huo L. Chen J. Electrochimica cta 107 461(2013).
- [21] W J Hao, H H Zhan, H Chen, Y H Wang, Q Q Tan and F B Su Particuology in press, 33 (2013).
- [22] X Wei, P Yang, H Li, S Wang, Y Xing, X Liu and S Zhang RSC Adv 7 (2017).
- [23] O Haik, N Leifer, Z Fromovich, E Zinigrad, B Markovsky, L Larush, Y Goffer, G Goobes, and D Aurbach *Journal of The Electrochemical Society* **157** 10 (2010).
- [24] Z. Lu, L.Y. Beaulieu, R. A. Donaberger C. L. Thomas, and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc., 149 (2002) A778-791.
- [25] A. D. Robertson and P. G. Bruce, Chem. Mater., 15 (2003) 1984-1992.





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٧

## Experimental Study of Water management in H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> PEMFC Stack with Specific Design

M. Rahimi-Esbo<sup>1,\*</sup>, A. A. Ranjbar<sup>2</sup>, S. M. Rahgoshay<sup>3</sup>, M. Khorshidian<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Assistant professor, Malek Ashtar University of Technology, P.O. Box 47515373, Freydounkenar, Iran.

<sup>2</sup> Department of Mechanical Engineering, Babol "Noshiravani" University of Technology, P.O. Box 484, Babol, Iran.

<sup>3</sup>Researcher, Malek Ashtar University of Technology, P.O. Box 47515373,Freydounkenar, Iran. \*mrahimi@mut.ac.ir

**Abstract:** PEM fuel cells have the ability to be operated with open-end and dead-end modes. At the open-end mode the extra reactants are essential for obtaining the specified current density. The extra reactants remove accumulated water in anode and cathode channel to prevent flooding. This issue at the dead-end mode that impurities remove from channels at the specified period of times is very important. Therefore, a deep understanding of the processes of accumulation of water in the channel and water transport at the time of discharge and setting of discharge time for removing the water and impurities without leaving a considerable amount of reactive gas to outlet environment is inevitable. There are different methods for investigation of water management such as: neutron radiography, gas chromatography, capturing use of X-ray and capturing use of inferred ray. Due to high cost and many hazards these methods at most cases cannot be used. In this papera transparent PEMFC stack as a simplest, cheapest and the most suitable method for investigation of water management is recommend. Designing and manufacturing this type of PEMFC stack require special techniques. In





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

this paper, the design steps are explained with details. The performance of PEMFC stack at open-end and dead-end mode is compared. The results have shown that for steady-state operation, the maximum time possible for closing the output valves is 5 seconds and the minimum time required to open it is 5 seconds.

Keywords: PEMFC stack; Water formation; Purge duration; Dead-end mode.

### 1.Introduction

Due to its notable advantages like high energy conversion efficiency, high power density, quick startup, and low environmental pollution, Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) is considered as the main alternative power source for automobiles, steady power stations and submarines [1-3].

In such PEM fuel cell systems, pure hydrogen is normally used as the fuel, and unused hydrogen is discharged along with inert gases into the atmosphere. For a given output power, in order to maximize the efficiency and safety, these systems should consume as little fuel as possible and minimize the emission of hydrogen to the atmosphere.

The ratio of hydrogen usage to the total supplied hydrogen in a fuel-cell is known as the fuel utilization. Therefore, for a 100% fuel utilization (or in dead-end mode), the amount of hydrogen fed into the anode would be the same as the flow rate of hydrogen required for the electrochemical reactions. However, in dead-end operation, there is a high risk of fuel starvation at the outlet of the fuel cell, which can result in unstable cell voltages and cell degradation [4-6]. The major causes of fuel starvation are the accumulation of liquid water at anode and cathode sides [6-7].

If the cathode holds too much water, Liquid water back-diffusion occurs from cathode to anode, causes in flooding at catalytic active sites [8]. The fuel utilization of a PEM fuel-cell system can be improved by employing a suitable hydrogen recirculation method or by designing a stack that avoids flooding.





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

Several studies have been carried out on improving the fuel utilization. Nishikawa et al. [9] demonstrated a fuel utilization of 96% for a 5 kW-class PEM fuel cell stack that adopted an internal counter-flow humidification and stack separation method; the stack was divided into two blocks such that the exhaust hydrogen gas exiting the first block was fed into the second one after being separated from liquid water. Uno et al. [10] proposed a pressure swing recirculation system that operated using two check valves and fluid control devices without any recirculation pumps. Besides, they investigated the performance of this system in a single fuel cell; the operation of the single cell was stable over 10 h, but the cell voltage of the single cell fluctuated somewhat with the pressure changes.

Jong Won Choi et al. [11] studied terms of power generation characteristics and the purge characteristics for various operating conditions in a cathodic dead-end PEMFC. They applied the pulsation effect for augmenting the mean purge interval, and as a result the smaller

amount of un-reacted oxygen released. They reported, by increasing frequency and the amplitude, mean purge interval increased and the amount of wasted oxygen reduced. However, they didn't investigate the anodic dead-end PEMFC but they stated that similar results can be expected for it. Jong Won Choi et al. [12]also investigated how to improve the fuel efficiency of an anodic dead-end mode fuel cell for portable power generation. They reported a periodic purge process in anodic deadend operation is required to avoid anode flooding caused by back diffusive water from the cathode. They introduced a hydrogen pulsation method and experimentally attempted to minimize the purge frequency. Their experimental results indicated that pulsation reduces partial pressure of the water vapour in the anode channel, increasing the interval between purges by approximately three times, thus improving overall efficiency.

There are different methods for investigation of water management such as: neutron radiography, gas chromatography, capturing use of X-ray and capturing use of inferred ray. Due to high cost and many hazards these methods at most cases cannot be used. According to mentioned problems, a





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

transparent PEMFC as a simplest, cheapest and the most suitable method for investigation of water managementis recommending.

In this paperall manufactured components are presented and explained with details. The performance of PEMFC at dead-end mode is studied and the effect of purge time on performance of stack at time base approach is analysed. This applied design increased hydrogen and oxygen utilization, which consequently a higher performance has been achieved.

#### 2.Experimental:

#### Designing Transparent PEMFC

Fig. 1 shows the schematic of the proposed design for a PEM fuel-cell stack without any hydrogen and oxygen recirculation devices. Liquid separators were used to remove liquid water from the hydrogen and oxygen. The MEA of PEMFC will be able to work at the best mode when the reactant gases are humid, so external humidifiers are used to humid the reactant gases before entering to the PEMFC. As well as the purge valve is used for removing the impurities and accumulated water at the dead end mode. Designed and fabricated transparent PEM fuel cell stack are presented in Fig. 3.



Fig. 1: Process flow diagram of applied test bench

دبیر خانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱ ه





Cu

10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢





a) Fig. 2: a) The designed and b) manufactured PEMFC stack

#### **3.Results and Discussion**

Figure 3 compares voltage and power of single cell [13] and 3cell stack. Due to uniform pressure distribution and control of stack temperature a significant promotion in performance of stack is seen.



Fig. 3: Comparison of voltage and power of stack and single cell.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۲۱۸۸۴۷ – ۲۱ ه



10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١

The polarization and power curve of stack at dead-end and open-end is compared in Fig.4. The figure shows that using applied design and adjusting proper purge parameters (closing purge valve=5s and opening purge valve=5s) the dead-end mode can follow the open-end mode polarization curve. So, due to consumption of less fuel, the efficiency of dead-end mode is bigger than open end mode.



Fig. 4: Polarization curve at dead-end and open-end mode

Adjusting purge parameters was done at the single cell. The closed time period of purge valve and purge time was 5s and 1s consequently. At the stack the closed time keep constant and try to obtain proper time for purge time. The results of test show that the optimum time for purge is 5s. With this purge duration times the stability of voltage and current density is seen.

In Fig. 5 variation of stack current at the constant voltage of 2.1 V with purge time of 2s is depicted. As it can be seen, due to water accumulation and low purge time the current during dead-end test is decreasing continually. This trend continued for purge time of 3 and 4s. The result showed that the minimum time for purge duration with permanent variation is 5s (see Fig.6).

دبیر خانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۸۴۷–۲۱ ه





Fig. 5: Variation of current at constant voltage of 2.1 V (Purge time=2s, closing purge valve=5s)



Fig. 6: Variation of current at constant voltage of 2.1 V (Purge time=5s, closing purge valve=5s)

دبيرخانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم يايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي ٢٨٨٣٧ ٨–٢١٥ ه





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

In Fig. 7 the water formation at the lower half part of PEMFC stack at dead-end mode is shown. The result show that up to  $i=200 \text{ mA/cm}^2$  produced water is in the form of separate droplet and there is no film water and slug flow. As it expected, accumulating of water in the lower half part is more sensible than the upper half part. So, reducing number of channel at the lower part for increasing velocity and water removal is essential. By increasing current density to 300 mA/cm<sup>2</sup> the film water and in some cases slug flow is seen at the lower half part of flow field. At the higher current density the produced water occupy the channels and by decreasing active area, significant reduction of current density will be happened.



a) i=50 mA/cm<sup>2</sup>







### 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١

#### b) i=100 mA/cm2



#### c) i=200 mA/cm<sup>2</sup>



#### d) i=300 mA/cm2



دبيرخانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم يايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي ٢٨٨٣٧هـ ٢١ ه





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷



f) i=900 mA/cm2

#### 4.Conclusions

PEM fuel cells have the ability to be operated with open-end and dead-end modes. At the open-end mode the extra reactants are essential for obtaining the specified current density. A deep understanding of the processes of accumulation of water in the channel and water transport at the time of discharge and setting of discharge time for removing the water and impurities without leaving a considerable amount of reactive gas to outlet environment is inevitable. In this paperdifferent parameters such as: water production and removal at dead-end mode and discharge parameters is tested and evaluated. As regards that water management at dead-end mode becomes more important with increasing the number of cell, for the first time a transparent PEMFC stack with dead-end cathode and anode is designed, manufactured, fabricated, tested and evaluated. The optimal and proper time for opening and closing the exhaust valve for obtaining uniform fluctuation of voltage and current density is achieved 5s and 5s for stack, respectively. The results showed thataccumulating of water in the lower half part is more sensible than the upper half part.So, reducing number of channel at the lower part for increasing velocity and water removal is essential.The result show that up to i=200 mA/cm<sup>2</sup> produced water is in the form of separate droplet and there is no film water and slug flow. By increasing current density to 300 mA/cm<sup>2</sup> the film water





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

and in some cases slug flow is seen at the lower half part of flow field. At the higher current density the produced water occupy the channels and by decreasing active area, significant reduction of current density will be happened.

#### References

[1] Z. M. Wan, J. H. Wan, J. Liu, Z. K. Tu, M. Pan, Z.C. Liu, Water recovery and air humidification by condensing the moisture in the outlet gas of a proton exchange membrane fuel cell stack, Journal of Applied Thermal Energy, 42 (2012) 173–178.

[2] K. Li, G.B. Ye, H. N. Zhang Pan, Self-assembled Nafion/metal oxide nanoparticles hybrid proton exchange membranes, Journal of Membrane Science, 347 (2010) 26–31.

[3] S.D. Oh, K.Y. Kim, S.B. Oh, H.Y. Kwak, Optimal operation of a 1-kW PEMFC-based CHP system for residential applications, Journal of Applied Energy, 95 (2012) 93–101.

[4] W. R. Baumgartner, P. Parz, S.D. Fraser, E. Wallnofer, V. Hacker, Polarization study of a PEMFC with four reference electrodes at hydrogen starvation conditions, Journal of Power Sources, 181 (2008) 413-421.

[5] N. Y. Steiner, P. Mocoteguy, D. Candusso, D. Hissel, A review on polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst degradation and starvation issues: causes, consequences, and diagnostic for mitigation, Journal of Power Sources, 194 (2009) 130-145.

[6] S. Zhang, X. Yuan, H. Wang, W. Merida, H. Zhu, J. Shen, A review of accelerated stress tests of MEA in PEM fuel cells, International Journal of Hydrogen Energy, 34 (2009) 388-404.

[7] D. Liang, Q. Shen, M. Hou, Z. Shao, B.Yi, Study of the reversal process of large area proton exchange fuel cells under fuel starvation, Journal of Power Sources, 194 (2009) 847-852.

[8] H. Li, Y. Tang, Z. Wang, Z. Shi, S. Wu, D. Song, A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell, Journal of Power Sources, 178 (2008) 103-117.

[9] H. Nishikawa, H. Sasou, R. Kurihara, S. Nakamura, A. Kano, K. Tanaka, High fuel utilization operation of pure hydrogen fuel cells, International Journal of Hydrogen Energy, 33(62) (2008) 62-69.





### 1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

[10] M. Uno, T. Shimada, K. Tanaka, Reactant recirculation system utilizing pressure swing for proton exchange membrane fuel cell, Journal of Power Sources, 196(25) (2011) 58-66.

[12] W.C.Jong, H.Yong-Sheen, W.C.Suk, S.K.Min, Experimental study on enhancing the fuel efficiency of an anodic dead-end mode polymer electrolyte membrane fuel cell by oscillating the hydrogen. Int. J. Hydrogen Energy 35, (2010) 12469-12479.

[13] W.C.Jong, H.Yong-Sheen, S.Jeong-Hoon, L.DaeHueng, W.C.Suk, S.K.Min An experimental study on the purge characteristics of the cathodic dead-end mode PEMFC for the submarine or aerospace applications and performance improvement with the pulsation effects. Int. J. Hydrogen Energy 35: (2010) 3698 – 3711.

[14] M. Rahimi-Esbo, A. Ramiar, A. A. Ranjbar, E. Alizadeh, Design, manufacturing and testing of a transparent PEM fuel cell for investigation of water management and contact resistance at dead-end mode, International Journal of Hydrogen Energy, 42 (16), (2017) 11673-11688.





### میں، سم 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٧

**Potential Electrocatalysts for Fuel Cells** 

### Mohammad Etesami<sup>1</sup>, Shahram Mehdipour-Ataei<sup>1</sup>, Ebrahim Abouzari-lotf<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14965/115, Tehran, Iran \*corresponding author e-mail: m.etesami@ippi.ac.ir

s.mehdipour@ippi.ac.ir

<sup>2</sup>Advanced Materials Research Group, Center of Hydrogen Energy, Institute of Future Energy, Universiti Teknologi Malaysia, 54100, Kuala Lumpur, Malaysia

<sup>3</sup>Department of Chemical Engineering, Universiti Teknologi Malaysia, 81310 Johor Bahru, Malaysia

Abstract: Electrooxidation of several fuel compounds was studied using metallic nanoparticles such as Au, Pd, Pt, AuPd and AuPt synthesized by electrodeposition. Scanning electron microscope (SEM) images and X-ray diffraction (XRD) data showed that monometallic (Au, Pd and Pt) and alloys of bimetallic nanoparticles of AuPd and AuPt were formed. The catalytic performance of the prepared electrodes was investigated in acidic, alkaline and neutral media (100 mM phosphate buffer, pH 7) by cyclic voltammetry and the results were compared. The performance of the electrocatalysts towards electrooxidation of most common fuels that use in fuel cell were studied. Keywords: Nanostructure; Electrodeposition; Fuel cell; Electrooxidation; Acidic medium.

### **1.Introduction**

As energy consumption is growing, consideration of supplying accessible, highly efficient and environment-friendly power sources is greater. Fuel cells are remarkable alternatives that transform




10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

chemical energy to electricity. Electrooxidation and electroreduction processes to generate higher energy have been always a challenging subject for researchers. Electrooxidation of fuels and reduction of oxygen are the main reactions that occur on the electrocatalysts [1]. Fuels which are different in fuel cells consist of small molecules of methanol in direct methanol fuel cells (DMFCs), ethanol in direct ethanol fuel cells (DEFCs), hydrogen in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs), etc. Pt is the most common used catalysts in anode and cathode compartments of fuel cells but the main barriers in the commercialization of fuel cells are limited sources of Pt in nature and its high cost. Besides, electroreduction of oxygen which shows a sluggish electron transfer kinetics associated with the cathode reaction, has encouraged researchers to be looking for a high performance and cost-effective alternative catalyst to replace Pt. It has been estimated the cost of anode and cathode catalyst in fuel cells is about 30 - 50% of the manufacturing cost of the fuel cell that indicates the importance of finding valuable materials for catalyst compartments [2, 3].

#### 2.Experimental:

#### 2.1. Chemicals

All fuels comprising methanol, ethanol, propanol, butanol, ethylene glycol, glycerol and KOH,  $H_2SO_4$  were of analytical grade. Gold, platinum and palladium salts were purchased from SigmaAldrich. All solutions were prepared using distilled water (18 M $\Omega$  cm).

#### 2.2. Apparatus

The surface morphology of the bare and modified electrodes was characterized by a scanning electron microscope (Leo Supra 50 VP) equipped with energy dispersive X-ray spectrometer (EDX). An eDAQ EA 161 potentiostat connected to e-corder 410 (4-channel recorder) equipped by EChem software v2.1.0 were used for the electrochemical experiments. A conventional three-electrode electrochemical cell was used for the cyclic voltammetry and chronoamperometry where an





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

Ag/AgCl (sat. KCl), a platinum wire and a bare/modified carbon electrode were used as the reference, auxiliary and working electrodes, respectively.

#### **3.Results and Discussion**

Many compounds have been used as fuels in fuel cells. Alcohols such as methanol [4], ethanol [5], ethylene glycol [6], glycerol [7] and glucose [8] are the mostly-used fuels for fuel cells. Amongst the fuels, methanol and ethanol have been used more as fuels, despite their toxicity and volatility. Electrooxidation of 1-propanol, 2-propanol and 1-butanol have also been studied. Ethylene glycol, glycerol and glucose are the simplest diol, triol and polyol, respectively that have received much attention in fuel cells and catalysis because they are less volatile and toxic (compared to ethanol and methanol). Besides alcohols, much interest has been devoted to other compounds as fuels such as urea, formic acid, formaldehyde [9, 10]. Efficiency of the fuel cells depends on several factors such as electrode materials and energy generated from the electrooxidation of the fuels. A fuel can be partly or completely oxidized during the electrooxidation process. Complete oxidation of the fuels is not easy since the C-C bond has to be broken (except for methanol).

Electrodeposition technique was used to prepare metallic nanostructured catalyst on a carbon-based electrode. A constant potential of –200 mV was applied for 120 s to deposit metallic particles on carbon electrode. The prepared metallic nanoparticles were electrochemically characterized by cyclic voltammetry. The electrochemical surface area (ECSA) values that were calculated from cyclic voltammograms.

Figure 1(a-f) shows the SEM images of the bare carbon-based electrode and monometallic (Au, Pd and Pt) and bimetallic (AuPd and AuPt) nanoparticles deposits on carbon. Figure 1(g and h) is the EDX of the prepared AuPd and AuPt nanoparticles. The XRD patterns of the electrodeposited nanoparticles have been shown in figure 1i.





، **ایران** دهمین سمینارییل سو

#### 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢



Fig. 1. SEM images of (a) bare PG, (b) AuNPs/PG, (c) PdNPs/PG, (d) PtNPs/PG, (e) AuPdNPs/PG and (f) AuPtNPs/PG. EDX analyses of (g) AuPd and (h) AuPt electrocatalysts. (i) XRD patterns of the metallic electrocatalysts on the PG.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی ۲۷۸۸۴۷–۲۱ ه



The electrooxidation of some organic compounds that are used as fuels in fuel cells have been studied by cyclic voltammetry and the results are shown and compared in figure 2. The study have been conducted in acidic, alkaline and neutral media.



Fig. 2. Multibar chart of the electrooxidation peak current densities of several fuel compounds on different electrodes in 0.1 M NaOH. The peak current densities were obtained by sweeping potential in the range of - 600–800 mV at scan rate of 100 mV s<sup>-1</sup>.

#### 4. Conclusions

Au, Pd, Pt, AuPd and AuPt electrocatalysts were electrodeposited on the pencil graphite as a carbonbased material by applying a constant potential in the acidic electrolyte. The electrodes indicated stability during the experiments as no leaching was observed. The bare PG and metallic





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

nanoparticles electrodeposited on the PG electrodes were used in this work to compare the ability of the electrodeposited nanoparticles toward the electrooxidation of the most common fuels in the acidic and alkaline media. PG did not show any activity in the acidic (except to benzyl alcohol) and alkaline media. The catalytic performance of the electrodeposited monometallic and bimetallic nanoparticles varied from medium to medium and fuel to fuel. The fuels mostly present better results in the alkaline medium rather than the acidic electrolyte.

#### References

- [1] R.M. Yadav, J. Wu, R. Kochandra, L. Ma, C.S. Tiwary, L. Ge, G. Ye, R. Vajtai, J. Lou, P.M. Ajayan, ACS Applied Materials & Interfaces, 7 (2015) 11991-12000.
- [2] Y.P. Zhu, C. Guo, Y. Zheng, S.-Z. Qiao, Acc. Chem. Res., 50 (2017) 915-923.
- [3] M. Etesami, N. Mohamed, Int. J. Electrochem. Sci., 6 (2011) 4676- 4689.
- [4] M.S. Ureta-Zañartu, A. Alarcón, G. Muñoz, C. Gutiérrez, Electrochim. Acta, 52 (2007) 7857-7864.
- [5] J. Sieben, M. Duarte, C. Mayer, J. Bazán, J. Appl. Electrochem., 39 (2009) 1045-1051.
- [6] M. Etesami, N. Mohamed, Sci. China. Chem., 55 (2012) 247-255.
- [7] L. Su, W. Jia, A. Schempf, Y. Lei, Electrochem. Commun., 11 (2009) 2199-2202.
- [8] M. Pasta, F. La Mantia, Y. Cui, Electrochim. Acta, 55 (2010) 5561-5568.
- [9] I.-S. Park, K.-S. Lee, S.J. Yoo, Y.-H. Cho, Y.-E. Sung, Electrochim. Acta, 55 (2010) 4339-4345.
- [10] R. Lan, S. Tao, J.T.S. Irvine, Energy Environ. Sci., 3 (2010) 438-441.







Studies of Polyaniline Thin Layer Presence in Electrocatalytic Properties Pt-Sn/GC Electrode Modified by MWCNT for Methanol Oxidation

Samaneh Ahmadkhanlou<sup>1</sup>, Ahmad Nozad Golikand<sup>2</sup>, Simin Arabi<sup>3</sup>

1Department of Chemistry, Islamic Azad University, Shahre Qods Branch, Tehran, Iran
<sup>2</sup>Material and Nuclear Fuel Institute, NSTRI, Tehran, Iran
<sup>3</sup> Department of Chemistry, Islamic Azad University, Safadasht Branch, Tehran, Iran
Corresponding author E-mail: sama.ahmadkhanlou@yahoo.com

**Abstract:** Electrocatalytic activities Pt and Pt\_Sn nanoparticles supported on Multiwall carbon nanotubes and Vulcan carbon were examined for methanol oxidation reaction. The Pt/C, Pt\_Sn/C, Pt/MWCNT, Pt\_Sn/MWCNT catalysts were synthesized using a deposition\_ reduction technique with sodium borohydride. The electrocatalysts were characterized by EDS, XRD, FESEM and cyclic voltammetry. The Pt\_Sn/MWCNT electrocatalyst with an atomic ratio Pt/Sn (3:1) in MOR exhibited a higher forward peak current density and a lower peak potential during cyclic voltammetry compared to other electrocatalysts. Then the effect of glassy carbon electrode (GC) surface modification by a thin layer of polyaniline was investigated. The results showed that in present a thin layer of polyaniline/Pt-Sn/CNT) the oxidation of methanol in aqueous acid media is considerably enhanced.

Keywords: Electrocatalyst; Platinum; Polymer; Tin; Methanol Oxidation

#### Introduction

دبيرخانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم پايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي٨٣٧١٣هـ ٢١ ه

http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

Low temperature direct alcohol fuel cells (DAFCs) are extremely attractive as power sources for transportation, mobile and portable applications because it is not necessary to convert the fuel in a reformer into hydrogen [1]. However, alcohols are very difficult to electro\_ oxidized completely and up to now methanol has been considered the most promising fuel, because it is more efficiently oxidized than other alcohols and thus direct methanol fuel cells (DMFC<sub>S</sub>) have been developed for the portable power market. The methanol oxidation reaction (MOR) by itself is rather slow and requires active catalytic sites for adsorption and oxidation of methanol [2]. The high activity and stability of platinum metal, especially in acidic environments, makes it a suitable catalyst for electrooxidation of many small organic molecules [3]. The performance of Pt for the methanol oxidation is still rather poor, but it is possible to enhance its activity by introducing a second metal, like Ru or Sn [4]. The formation of bimetallic alloys changes the structural and electronic properties of Pt catalyst, allowing desired reaction pathways [5]. Compared with platinum, Sn can active water at lower potentials so that some OH species is formed at low potentials on Sn sites and then the adsorbed CO reacts with adsorbed OH species to produce CO<sub>2</sub>. On the other hand, a higher platinum dispersion on a suitable support should enable a decrease in the amount of platinum used in the DMFC active layer without performance loss and decrease the amount of adsorbed linear CO species. It is widely accepted that the catalytic performance of metal catalysts depends on not only their geometry and dimension, but also their supports. Therefore, numerous research efforts focused on the development of novel supports to improve dispersion, activity and stability of catalysts with a reduced cost. Pt or Pt\_based alloys, supported by carbon materials are commonly used catalysts in direct methanol fuel cells (DMFCs) in acidic solution [6-7]. Carbon nanotubes (CNTs) are considered an attractive supporting material due to its high electrical conductivity, large specific surface area, good thermal and chemical stability [8-10]. One way of getting a better distribution of the catalytic particles is to disperse the material within a convenient electron conducting matrix [2]. Polyaniline (PANI) with porous structure and high surface area is a particulary attractive material as catalyst support.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳–۲۱۰ ه





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

Polyaniline can have a specific interaction with Pt that helps to reduce the absorbance of CO on Pt particles, which is a major factor leading to the poisoning of Pt catalyst [11].

#### Experimental

#### Electrocatalyst preparation

Pt/C, Pt-Sn/C, Pt/MWCNT, Pt-Sn/MWCNT catalysts with the Pt/Sn atomic ratios 3:1 were prepared using H<sub>2</sub>pPtCl<sub>6</sub>. 6H<sub>2</sub>0 (Aldrich), SnCl<sub>2</sub>. 2H<sub>2</sub>0 (Merck) as the metal source and carbon Vulkan XC72 and Multiwall carbon nanotubes as the supports. Catalysts were synthesized by deposition\_ reduction technique in liquid phase using NaBH<sub>4</sub> (Merck) as reducing agent.

The supports were dispersed into deionized water under magnetic stirring for 30 min at 40°C. Calculated amounts of H<sub>2</sub>pPtCl<sub>6</sub>. 6H<sub>2</sub>0 and SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>0 solutions were added to the above mixture and sonicated for 1h. A freshly prepared 0.1M NaBH<sub>4</sub> solution (in 1M NaOH) was added drop by drop into the above solution under vigorous stirring in four portions of the same volume. The portions were added after 30 min one from the other. The mixture was stirred for 2h, the obtained mixture was cooled up to room temperature, filtered and washed with ultrapure water. The formed powder was dried in a vacuum oven at 70°C for 3h. Pt catalysts were also prepared by the NaBH<sub>4</sub> reduction process.

#### Physical characterization

Structural characteristics of the synthesized powders were investigated by XRD ( $D_8$  ADVANCED BRUKER) using Cu k $\alpha$  as the radiation source. For XRD, the working voltage and current were maintained at 40 kv and 40 m A, respectively. Field-emission scanning microscope (FESEM) was used for the microscopic observation of as\_prepared catalysts. Energy diffraction spectroscopy (EDS) was adopted to analyze the atomic ratio of Pt to Sn in the bimetallic alloy.

#### Electrochemical measurements

An electrochemical instrument (Autolab ) and a conventional three electrode test cell with a saturated calomel electrode (SCE) as the refrence electrode, platinum wire as the counter electrode





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

and a glassy carbon electrode as the working electrode were used for the electrochemical measurements. The MOR activity was measured also by CV in 0.5 M CH<sub>3</sub>OH with 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as electrolyte at room temperature with a scan rate of 50 mVs<sup>-1</sup>. Catalyst inks were prepared as follows: catalyst powder (5 mg) was dispersed in Nafion, ethanol and water the mixture was sonicated for 30 min to obtain a homogeneous ink. 10 micro liter of the catalyst inks from each kind of catalyst was then coated onto a freshly polished glassy carbon electrode and was dried at 60°C for 10 min.

#### Electrode modification

Electrode was derivatized with Polyaniline by electropolymerization of 0.04M aniline in  $0.5M H_2SO_4$  Electrode was cycled repeatedly from -0.2 to +0.9 V at 50 mVs<sup>-1</sup> until the desired coverage of polymer was obtained.

#### **Results and discussion**

The X\_ Ray diffractograms of the electrocatalysts are shown in Fig (1). There were no obvious peaks for Sn or its oxides in the XRD patterns of all PtSn catalysts. It was also found from the XRD patterns that there was an obvious  $2\theta$  shift to lower angle for PtSn catalysts, which became more obvious as the Sn content increased. The  $2\theta$  of the Pt(220) peak for PtSn has angle shift lower than that for Pt. The lower angle shift of the Pt peaks and the absence of XRD peaks for Sn and its oxides account for the alloy formation and the interaction between Pt and Sn [12].





Fig. 1. XRD patterns of Pt/C (a), Pt\_Sn/C (b), Pt/MWCNT (c), Pt-Sn/MWCNT (d).

FESEM images of the Pt/C, Pt-Sn/C, Pt/MWCNT, Pt-Sn/MWCNT catalysts are shown in Fig (2), which showed that the nanoparticles are uniformly on the surface of carbon supports.





ادان دهمین سمینار پیل سو

10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢



Fig.2. FESEM images of Pt/C (a), Pt\_Sn/C (b), Pt-Sn/MWCNT (c), Pt/MWCNT(d).

Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) results of Pt/MWCNT, Pt-Sn/MWCNT are depicted in Fig (3). The results confirm that both platinum and Tin species are present on the surface of multi-wall carbon nanotubes.



Fig.3. EDS analysis of Pt/MWCNT (a), Pt\_Sn/MWCNT (b).

The electrocatalytic activities of the different catalysts during the oxidation of methanol were compared by cyclic voltammetry experiments at room temperature. Fig (4) illustrates the forward and backward CV profiles of MOR for Pt/C, Pt-Sn/C, Pt/MWCNT, Pt-Sn/MWCNT in 0.5 M CH<sub>3</sub>OH +0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. The activity of Pt catalysts for the methanol oxidation can be represented by the magnitude of the forward anodic current peak. The onset potential for oxidation, the peak potential and the peak current density are all often used to evaluate the catalytic activity of an electro-catalyst. As shown in Fig (4): The synthesized Pt\_ Sn/MWCNT catalyst had the peak which about 0.55 V, lower than potential was the peak potential for Pt/C. Pt\_ Sn/C, Pt/MWCNT electrocatalysts. The synthesized Pt\_Sn/MWCNT exhibited the highest current density as compared to that other catalysts. This confirms improved kinetics of methanol electro\_ oxidation upon Sn addition and the effects of multiwall nanotubes as the support.





Fig.4.  $CV_S$  of Pt/C, Pt\_Sn/C, Pt/ MWCNT, Pt-Sn/MWCNT in 0.5M CH<sub>3</sub>OH and 0.1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. It is well known that the ratio of the forward anodic peak current (I<sub>f</sub>) to the backward anodic peak current (I<sub>b</sub>), I<sub>f</sub>/I<sub>b</sub>, could be used to describe the catalyst tolerance to incompletely oxidized species accumulated on the surface of the electrode [13-16]. A higher ratio indicates more effective removal of the poisoning species on the catalyst surface [15,17]. In table(1),the ratio of I<sub>f</sub>/I<sub>b</sub> for Pt\_Sn/MWCNT is only 1.6 m A Which is higher than other catalysts.

Catalyst	$I_f(mA)$	$I_b(mA)$	$E_f(V)$	$\left  I_{f} \right _{I_{b}} (mA)$
Pt/C	0.16	0.125	0.62	1.28
Pt-Sn/C	0.3	0.225	0.59	1.33
Pt/MWCNT	0.23	0.160	0.57	1.40
Pt-Sn/MWCNT	0.37	0.230	0.55	1.60

Table. 1. comparing the CVs of synthesized electrocatalysts

According to Fig (5), displays the cyclic voltammogram of the GC/PANI/Pt\_Sn/MWCNT in 0.5 M  $CH_3OH + 0.1 M H_2SO_4$  solution. The results showed that in present a thin layer of polyaniline and

دبیر خانه: دانشگاه تربیت مدر س، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتر وشیمی۸۳۷۸۴۷–۲۱ ه

http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

platinum-tin electrocatalytic particles supported on multiwall carbon nanotube (GC/polyaniline/Pt-Sn/CNT) the oxidation of methanol in aqueous acid media is considerably enhanced. In this work, the forward peak current density of the GC/PANI/Pt\_Sn/MWCNT is 1/2 mA, higher than that of platinum\_ tin electrocatalysts supported on multiwall carbon nanotube and Vulkan carbon. It is obvious that alloying Pt with Sn and the presence PANI and multiwall carbon nanotube, both improved the activity for methanol oxidation. This catalytic enhancement may be due to the following reasons: (i) increase of the lattice parameter in the presence of the PtSn alloys enhanced the adsorption and dissociation of methanol while it also increased the activity of methanol oxidation at lower potentials. (ii) Formation of OH groups through water activation on the Sn species at lower overpotentials than on Pt, which is a key step for the oxidative removal of the adsorbed CO; thus, adsorbed CO oxidation on PtSn electrocatalyst is possible at lower potential than on pure Pt [2, 19].



Fig.5. CV of GC/PANI/ Pt\_Sn/MWCNT in 0.5M CH<sub>3</sub>OH and 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at a scan rate of 50 mVs<sup>-1</sup>.

#### Conclusion

Pt, Pt\_ Sn nanoparticles on multiwall carbon nanotubes and Vulkan carbon have been successfully synthesized using a deposition-reduction technique with sodium borohydride. The results show that GC/PANI/Pt\_Sn/MWCNT is a more suitable electrocatalyst for methanol oxidation compared to other catalysts studied here. Sn species improve the kinetics of OH<sub>ads</sub> formation and result in higher tolerance of the electrode against poisoning species, especially CO<sub>ads</sub>. The nanotubular materials act as conducting material that improves electron transfer between catalyst particles and nanotubes and





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

also act as accessible mesoporous network for catalytic particles. Polyaniline with porous structure and high surface area improves catalytic activity for methanol oxidation.

#### References

- [1] Natalia, S.V; Virginia, I.R; Thairo, A.R; Mariano, B; Osvaldo, A.S; Sergio, R.D; Ernesto, R.G. J. Electrochemical Society.2015, 162(3), F243-F249.
- [2] M. Amani, M. Kazemeini, M. Hamedanian, H. Pahlavanzadeh, H. Gharibi, Materials Research Bulletin. 68 (2015)166-178.
- [3] F.E. Lopez-Suarez, A. Bueno-Lopez, K.I.B. Eguiluz, G.R. Salazar-Banda. Journal of Power Sources 268 (2014) 225-232.
- [4] T. Frelink, W. Visscher, J.A. R. Van Veen. Electrochimica Acta 39 (1994) 1871-1875.
- [5] B.R.Camacho, H.H.R.Santoyo, J.M. Medina\_Flores, O. Alvarez\_ Martinez. Electrochimica Acta 120 (2014) 344\_349.
- [6] C.Boke, C.Paquet, M.Couillard, G.A.Botton, B.R.MacDougall, J.Am.Chem Soc 126(2004)8028.
- [7]. D.Wang, Y.Liu, J.S.Huang, T.Y.You. J. Colloid Interf. Sci 367(2012)199.
- [8] X. Li, J. Wei, Y. Chai, S. Zhang. Journal of Colloid Interface Science 450 (2015) 74\_81.
- [9] Y.Zhao, X.Yang, J.Tian. Electrochim Acta 54 (2009) 7114.
- [10] W.Ye, H.Hu, H.Zhang, F.Zhou, W.Liu, Appl.Surf.Sci.256 (2010) 6723.
- [11] A. M. Prasad, C. Santhosh, A. N. Grace. Appl Nanosci (2012) 2: 457-466.
- [12] W.J.Zhou, S.Q.Song, W.Z.Li, Z.H.Zhou, G.Q.Sun, Q.Xin, S.Douvartzides, P.Tsiakaras. J. Power Sources 140 (2005) 50-58.
- [13] A. Nouralishahi, A.A.Khodadadi, Y.Mortazavi, A.Rashidi, M.Choolaei. Electrochimica Acta 147 (2014) 192-200.
- [14] C.T.Hsieh, Y.S.Chang, A.K.Roy, P.Y.Yu, K.M.Yin. Electrochimica Acta 149 (2014) 278-284.
- [15] C.Hu, Y.Cao, L.Yang, Z.Bai, Y.Guo, K.Wang, P.Xu. Applied Surface Sci 257 (2011) 7968-7974.

دبیر خانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۸۸۴۷–۲۱۰





### 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١

- [16] Z.Q.Tian, S.P.Jiang, Y.M.Liang, P.K.Shen. J.Phys. Chem. B 110 (2006) 5343-5350.
- [17] Y.J.Gu, W.T.Wang. Langmuir 22 (2006) 11447-11452.
- [18] A.N. Golikand, M.H. Nobahari, M. Bagherzadeh. Iranian of Catalysis 4(2017)327-335.
- [19] Y.Du, B.Su, N.Zhang, C.Wang. Appl. Surf. Sci 255 (2008) 2641-2645.
- [20] X.Wang, J.Lian, Y.Wang. J. Hydrogen Energy 39 (2014) 14288-14295.





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

#### Investigation of parameters affective on MFC operation

#### Fatemeh Palizban<sup>1</sup>, Ahmad Nozad Golikand<sup>2</sup>

Department of chemistry Islamic Azad university Sharhe Qods Branch, Tehran, Iran 2 Material and Nuclear Fuel Institute, NSTRI, Tehran, Iran Fpalizban1376@yahoo.com

**Abstract:** Bioenergy is a renewable energy that plays an indispensable role in meeting today's ever increasing energy needs. Unlike biofuels, microbial fuel cells (MFCs) convert energy harvested from redox reactions directly in to bioelectricity. MFCs can utilize low-grade organic carbons (fuels) in waste streams. In recent years, MFCs have also been used in the electrolysis mode to produce bioproducts in laboratory tests. Micro organisms actively catabolize substrate, and bioelectricities are generated. MFCs could be utilized as power generator in small devices such as biosensor. Besides the advantages of this technology, it still faces practical barriers such as low power and current density. In the present article different parts of MFC such as anode, cathode and membrane have been reviewed and to overcome the practical challenges in this field some practical options have been suggested MFCs research has intensified in the past decade and the maximum MFCs power density output has been increased greatly and many types of waste streams have been tested. However, new breakthroughs are needed for MFCs to be practical in wastewater treatment and power generation beyond powering small sensor devices. To reduce capital and operational costs, simple and robust membrane less MFCs reactors are desired. This review is an update on the recent advances on MFCs designs and operations.

Keywords: Microbial fuel cell; Biosensor; Biocatalyst; Anaerobic anode; Bioelectricity





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

#### Introduction:

During the past centuries, fossil fuels in the process of industrialization and economic growth helped. But it is clear that this type of fuel can establish a sustainable global economy. Due to limited energy resources environmental problem of the use of these pollutants Higher efficiency of energy conversion methods, as well as the use of polluting fuels produced from renewable energy sources and the possibility has not been possible nonrenewable matters Wide efforts to replace the electricity generation methods is ongoing. Direct conversion of fuel into electrical energy fuel cell technology, tilt, promising new approach for energy sidestep environmental pollution. Microbial fuel cell system usually consists of two anodic and cathodic compartment which are separated by a membrane for proton exchanger. Electrons from the cathode through an external circuit and the protons pass through the membrane to be [1,2]. MFC is an emerging technology that uses biofilms as catalysts to convert chemical energy in organic (and some inorganic) matter directly in to electricity [3,4]. MFC has adistinct advan tagein that it can utilize low-grade biomass or even wastewater, which is otherwise not utilized, toproduce bioelectricity Among the factors influencing the rate of electron transfer from bacteria to the electrode in the anode chamber measurable impact on the performance of the cell. Intermediates used in microbial fuel cell is often toxic and expensive compounds [5,6]. Therefore, long-term use of microbial fuel cell-mediated economically not cost effective. But in microbial fuel cells used in the immediate microorganisms are electro-chemically active, in other words, microorganisms capable of electrons in the absence of chemical mediators to the electrode surface transport. production of organic food consumption is driven directly out of the cell. Most of these bacteria are anaerobic categories are optional. And species (shewanella) Shewanella, (Geobacteraceae), and Esherichia coli (E.coli) bacteria that are generally immediately transmit electrons. As noted, micro-organisms as baokatalyst are used in microbial fuel cell, which can be used in pure form or blended [7,8]. Parameters were studied to enhance electricity [9].

#### **Experimental:**

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱–۸۰۸–۳۱ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com



Microbial fuel cell system in tests of a two-part cell includes an anode, and catod an aerobic were used separately. Containers made of glass, plexiglass capacity of 1000 mL which each of 750 ml were used.



Fig1: Microbial fuel cell picture

The anode and cathode both made of flat, graphite. The electrodes must be removed before use for minor metals and impurities were for 48 hours and then washed with deionized water [10].

To measure the output voltage of the air cathode microbial fuel cell with a data recording device was used. Since the voltage changes considered in short time intervals, so the software designed for the device, register the input voltage interval was defined ten minutes [11].

At the beginning of the production of synthetic wastewater sodium acetate dissolved in 300ml phosphate buffer at PH= 7 settlement and it 10ML dissolved metals, minerals and vitamins added secondary and minor creature Most studies substrates such as glucose, sucrose acetate as a carbon source for the bacteria. Since the cells - is used. Microbial fuel using acetate as carbon source, can be achieved more, the sodium acetate was used in this study [12].

#### **Results and discussion:**





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

With the arrival of sewage into the reactor pressure rose rapidly and then actually produced was a constant flow of electron transfer between the electrode surface is based on microbial fuel cell. On the other hand, glucose substrate that can easily be decomposed by microorganisms. pH using phosphate buffer solution at pH = 7 kept and cathode compartment is filled with buffer solution. The initial cell voltage, after the inoculation of microorganisms in less than 42(mv) was then increased. Nearly 24 hours after inoculation rate maximum open circuit voltage and the amount has been stable during the study period. The maximum open circuit voltage of about 750 mv is registered. in fig 2 show that After 36h balanc voltage hard set than badge formation bacteria constant balance.

Microbial Source: The first step in this research is suitable microbial source selection and gain optimum temperature conditions for the growth of microorganisms. Anaerobic wastewater treatment plants and sewage Jerusalem hospitals as two distinct microbial source medium is inoculated. And then mixed anaerobic growth curves in different conditions including ambient temperature ( $20 \circ C$ ) to 140 ° C were evaluated in the same way that data is an aerobic mixed at temperatures of about 60 ° C Best has shown growth. And at 20 ° C, the lowest growth was observed in fig4 show that Microbial Source: The first step in this research is suitable microbial source selection and gain optimum temperature conditions for the growth of microorganisms. Anaerobic wastewater treatment plants and sewage Jerusalem hospitals as two distinct microbial source medium is inoculated. And then mixed anaerobic growth curves in different conditions including ambient temperature ( $20 \circ C$ ) to 140 ° C were evaluated in the same way that data is an aerobic microbial source selection and gain optimum temperature conditions for the growth of microorganisms. Anaerobic wastewater treatment plants and sewage Jerusalem hospitals as two distinct microbial source medium is inoculated. And then mixed anaerobic growth curves in different conditions including ambient temperature ( $20 \circ C$ ) to 140 ° C were evaluated in the same way that data is anaerobic mixed at temperatures of about 60 ° C Best has shown growth. And at 20 ° C, the lowest growth was observe.



Fig.2. microbial fuel cell voltage curve

http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com

دبیر خانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۸۸۴۷–۲۱۰





Fig.3. The stirring or rotation examined Which is distinguished from around 100(v) to 400(v) was followed in the rotation came to a constant voltage. It is known in the diagram



Fig.4.voltage the temperature curve

#### **Conclusions:**

This work presents an overview of MFC technology, including issues such as new materials for use in the main components of these devices (cathode, membrane and anode), types of configurations and MFC modeling. The results of recent studies suggest that MFCs will be of practical use in the future and will become a preferred option among sustainable bioenergy processes. Many scientific works have demonstrated that this technology offers potentially promising prospects for wastewater treatment and power generation but also for applications such as water desalination, metal recovery







1 اسفند 1۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | 191

and dye removal. New low cost materials are being developed and applied in MFCs in order to improve their efficiency.

#### **Reference:**

- [1].Logan BE and Regan JM, Environ Sci Technol, 40 (2006) 5172–5180.
- [2].Du Z, Li H and Gu T, Biotechnol Adv, 25 (2007) 464–482.
- [3]. Sun, J., Y. Hu, Z. Bi, Y.q.Cao. Bioresource Technology, 100 (2009) 3185–3192.
- [4]. Zhu, X., J. Ni, Electrochemistry Communications, 11 (2009) 274–277.
- [5]. Davis, F.a.S.P.J.H. Biosensors and Bioelectronics, 22 (2007) 1224-1235.

[6]. Lovley, D.R., Current opinion in biotechnology, 17 (2006) 327-332.

[7]. 1 4. Freguia, S., K. Rabaey, Z.Yuan, G. Keller. Environmental science and technology, 41(2006), 2915-292 1.

[8].Logan, B.E.a.J.M.R. Environ. Sci. Technol, 40(2006), 5172-5180.

[9]. Strik, D.P., H. Terlouw, H.V.M. Hamelers, C.J. Buisman. Applied microbiology and

[10]. Rahimnejad, M., A. Ghoreyshi, G. Najafpour, T. Jafary Applied Energy, 88 (2011) 3999- 4004 biotechnology, 81(2008) 659-668.

[11]. C. Abourached, T. Catal, H. Liu, Water Res, 51 (2014) 228–233.[12]. Y. Ahn, B.E. Logan, Technol, 101 (2010) 469–475.





### 1 اسفند ۱۳۹۷ Inanian Fuel Cell Seminar 20 February 2019 اسفند ۱۳۹۷

#### **Optimization of the contact pressure distribution in PEM fuel cells**

#### M. Ghadimi<sup>1</sup>, <u>M. Momenifar<sup>1</sup></u>, M.M. Barzegari<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Researcher, Malek Ashtar University of Technology, P.O. Box 47515373, Freydounkenar, Iran.

<sup>2</sup> Associated professor, Malek Ashtar University of Technology, P.O. Box 47515373,

Freydounkenar, Iran.

\* barzegari@mut.ac.ir

**Abstract:** A finite element model is developed to investigate the influence of the assembly pressure of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) single cell components especially the membrane electrode assembly (MEA). A new design end plate consists of two separate plates like a cylinder and a piston and the applied pressure exerted pneumatically to the fuel cell assembly. This end plate distributed the contact pressure more uniform than the conventional bolts and nuts clamping mechanism and causes to reduce the stress concentration. The contact pressure distribution over the MEA for some different pneumatic chamber size is investigated and optimized using finite element method. The results are compared with the contact pressure distribution achieved by simple steel end plate. It is obvious that the pneumatic clamping mechanism acts better that those of simple conventional bolts and nuts clamping mechanism.

Keywords: PEM fuel cell; Finite element method; Contact pressure; Clamping Mechanism.





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٧

#### 1. Introduction

Proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) are recognized as environmentally friendly power sources for residential, portable and transportation applications [1]. Researchers revealed that around 59% of the total power losses are due to the contact resistance between bipolar plate and gas diffusion layer (GDL) in PEMFCs [2]. The most important factor influencing the contact pressure distribution over the active area is the clamping pressure. The clamping mechanism provided the sealing pressure at various interfaces, decreased the contact resistance between interfaces, increased the security, connected between all components, provide excellent electrical conductivity and proper pressure distribution.

Only few researchers worked on the design of the clamping mechanism to improve the contact pressure between the components. Boguslaw et al. [3] designed a clamping system with compression bands. In their design each end plates consist of a pair of plates with stacks of disk springs interposed between them. Yu et al. [4] a new design of asymmetric composite sandwich endplates which are made of carbon fiber reinforced composite and glass fiber reinforced composite with a pre-curvature generated by the residual thermal deformation, which will yield the required pressure distribution in the stack when the endplates are fastened by the clamping device. In all mentioned works the researchers used the technique to apply the clamping force on central area of the components against conventional bolts and nuts clamping system. Toshiyuki [5] invented the endplate that consist of a pair of plates which can move in a direction toward and away from each other, and a plurality of resilient members independent of each other which are arranged in parallel or in series with each other. The resilient members can be coil springs, coned disk springs and members made from elastic materials. This clamping system can distributes uniformly the tie rods force to the stack. Stephen [6] used a pair of plates for upper end plate that one of them contains a plurality of threaded bores extending over the entire surface area. By adjusting the screws in the bores the proper contact pressure achieved. James et al. [7] explained the clamping system that consists of the load members on top of the end plate to exert the pressure at the central area of them. In this manner, each tie rod





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

extends from the load member along the outside of the stack and is connected at its other end to a leaf spring that rests on the outer surface of the end plate. Wang et al. [8] designed a hydraulically pressurized pocket end plate with a thin wall which transmitted the hydraulic pressure inside the pocket to the bipolar plates.

The non-uniform contact pressure can result in hot spots formation in membrane electrode assembly [9, 10], which might have a detrimental effect on the electro-chemical performance and life of the PEMFC. Chang et al. [11] experimentally examine the effect of the clamping pressure on the electro-physical properties of a carbon paper GDL such as porosity and gas permeability. They also examine the effects of clamping pressure on the electrochemical performance of a PEMFC. Wen et al. [12] investigated the effects of different combinations of bolt configuration and clamping torque on the performance of a single PEMFC and a 10-cell stack. They showed that the uniformity of the contact pressure distribution, the ohmic resistance and the mass transport limit current had highly linear correlations with the mean contact pressure. They also proved that increasing the mean contact pressure improved the uniformity of the contact pressure distribution and reduced the contact ohmic resistance.

The goal of this study is to improve and develop the pneumatic clamping mechanism using finite element method. In addition, the comparison between the conventional clamping mechanism and the pneumatic mechanism is investigated.

#### 2. Description of the design

Fig. 1 shows the schematic of the novel design of the clamping mechanism composed of two end plates. Each end plate is made up of two components which outer part and inner part play the role of cylinder and piston, respectively. The sealing between the two components of each end plate is performed using o-ring gasket. These components are assembled to create the pneumatically pressurized pocket end plate. The air pressure inside the pocket is transmitted to the different components of PEM fuel cell.





Fig. 1: Schematic diagram of the pneumatic clamping mechanism.

#### 3. Finite element model

Contact pressure distribution is concerned with the rigidity of the components. Thus, increasing the end plates rigidity results in an increase of the uniformity of contact pressure distribution. However, for conventional clamping mechanism increasing rigidity leads to an increase in end plate volume and weight. In pneumatic clamping mechanism the gas pressure exert to the components [13]. Therefore, optimizing the pressure chamber size causes to improve the contact pressure distribution over the active area of PEMFC.

Fig. 2 shows the finite element model of single cell for both new and conventional bolts and nuts clamping systems. As shown in Fig. 2(a) one eighth of the conventional bolts and nuts clamping system has been modeled do to its symmetric condition. Fig. 2 (b) illustrated the quarter of the single cell model, which one of the end plates modeled based on the new and the other modeled like the conventional bolts and nuts clamping system. Without missing any precision in simulation, only the moving plate modeled for simplicity. For conventional bolts and nuts clamping system the clamping pressure exerted through concentrated force by rigid washers on top of the moving plate (Fig. 2).

http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com







10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢



Fig. 2: Finite element model of the single cell, (a) Conventional bolts and nuts, (b) Pneumatic clamping.

The contact properties are assumed to be penalty with the friction of 0.1. In other contact surfaces when one of the two interaction surfaces is belong to sealant material the contact pressure is defined 0.3. The components property and dimension which are used in modeling of the PEMFC are stated in table 1.

Components	Material	Module of elasticity ( <i>MPa</i> )	Poisson's ratio	Density (Kg/m <sup>3</sup> )	Dimensions ( <i>mm</i> )
Bipolar plates	Graphite	5100	0.25	2100 _	295*295*3.5
Cooling plates	orupinu				295*295*3.5
Current collectors	Copper	100000	0.33	8900	295*295*5
End plates	Stainless steel 316L	209000	0.35	7800	350*350*50
	Aluminum	70000		2700	
GDL [14]	Carbon paper	10	0.25	400	202*202*0.235

Table 1. Properties and dimensions of the PEMFC components.

EPDM (Ethylene-Propylene-Diene Monomer) 60 Shore A which is a kind of elastomer is used as fuel cell sealant. The method of determination EPDM properties which is used in software stated in our previous work [11]. The pneumatic model which is meshed in the Abaqus software is illustrated

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳–۲۱۰ ه



in Fig. 3. In this figure the chamber size which can changed to obtain the optimize contact pressure distribution is shown.



Fig. 3: Meshed pneumatic clamping mechanism using Abaqus software.

#### 4. Results and Discussion

In this section the contact pressure distribution contour over the active area is investigated and the optimizing the chamber size is done. Fig. 4 illustrated the contact pressure for PEM single cell using FEM. This figure shows the contact pressure results of the new design of clamping mechanism for the chamber size  $236 \text{ mm} \times 236 \text{ mm}$ .





Fig. 5: Contact pressure distribution contour over the MEA of PEM single cell for pneumatic clamping mechanism with the chamber size  $236 mm \times 236 mm$ .

Fig. 7 shows the contact pressure distribution over the MEA for the pneumatic chamber size  $236 \text{ mm} \times 236 \text{ mm}$ . The contact pressure measured in three different directions; along the x axis (X-Direction), along the y axis (Y-Direction) and along the diagonal axis of the MEA (D-Direction). These three directions are shown in Fig. 6. As shown in Fig. 7 the amount of contact pressure have not very significant changes in the mentioned directions. The amount of the contact pressure for the D-Direction is critical. Thus the contact pressure for this direction is investigated to find the optimum chamber size.



1.5 0 25 50 75 100 125 150 Distance (mm)

Fig. 7: contact pressure distribution over the MEA for pneumatic clamping mechanism with the chamber size  $236 mm \times 236 mm$ .

Fig. 8 demonstrated the contact pressure distribution over the MEA along the D-Direction for simple steel end plate and four different pneumatic end plate chamber size. The pneumatic endplate chamber size is 132 *mm*, 125 *mm*, 118 *mm* and 111 *mm* for pneumatic 1 to 4, respectively.



Fig. 8: Contact pressure distribution over the MEA along the D-Direction.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۰ ه

http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ السفند ١٣٩٢

#### 5. Conclusions

In this paper, the pneumatic clamping mechanism has been improved and optimized using finite element simulation to have the better contact pressure distribution over the surface. A three dimensional finite element simulation is used to optimize this clamping system and compare it with conventional bolts and nuts clamping mechanism. It is concluded that new clamping system can distribute the clamping pressure more uniform than the conventional clamping system. Also, the contact pressure can changed extensively with changing the chamber size of the pneumatic clamping mechanism. Hence, investigating the chamber size is an important object to have the proper clamping mechanism.

#### References

[1] G. Hoogers, Fuel Cell Technology Handbook, CRC Press, Boca Raton, FL, (2003).

[2] Thompson GE. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. Thin Solid Films 297 (1997) 192-201.

[3] B. Wozniczka, N. J. Fletcher, P. R. Gibb, US patent No. 5,993,987, (1998).

[4] Yu HN, Kim SS, Do Suh J. Composite endplates with pre-curvature for PEMFC (polymer electrolyte membrane fuel cell). Composite Structure 92(6) (2010) 1498-503.

- [5] Toshiyuki Inagaki, US patent No. 7,833,678 B2, (2010).
- [6] Stephen A. Grot, US patent No. 6,428,921 B1, (2002).

[7] James M. D'Aleo, Charles M. Carlstrom, Jr., Russel H. Marvin, Michael M. Walsh, Norman Peschke, Gary D. Antonelli, Niskayuna, US patent No. 6, B1, (2002).

[8] Xinting Wang, Ying Song, Bi Zhang, Experimental study on clamping pressure distribution in PEM fuel cells, Journal of Power Sources 179 (2008) 305-309.

[9] Asghari S, Shahsamandi MH, Ashraf Khorasani MR. Design and manufacturing of end plates of a 5 kW PEM fuel cell. Int J Hydrogen Energy 35 (2010) 9291-9297.





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

[10] Montanini R, Squadrito G, Giacoppo G. Experimental evaluation of the lamping pressure distribution in a PEM fuel cell using matrix-based piezoresistive thin-film sensors. In: XIX IMEKO World Congress fundamental and applied metrology September 9-11; (2009). Lisbon, Portugal.

[11] W.R. Chang, J.J. Hwang, F.B. Weng, S.H. Chan, Effect of clamping pressure on the performance of a PEM fuel cell, Journal of Power Sources, 166 (2007) 149-154.

[12] Wen Chih-Yung, Lin Yu-Sheng, Lu Chien-Heng. Experimental study of clamping effects on the performances of a single proton exchange membrane fuel cell and a 10-cell stack. J Power Sources 192 (2009) 475-485.

[13] E. Alizadeh, M. Ghadimi, M.M. Barzegari, M. Momenifar, S.H.M. Saadat, Development of contact pressure distribution of PEM fuel cell's MEA using novel clamping mechanism, Energy 131 (2017) 92-97.

[14] Kusoglu A, Karlsson AM, Santare MH, Cleghorn S, Johnson WB. Mechanical response of fuel cell membranes subjected to a hygro-thermal cycle. J Power Sources 161 (2006) 987-996.





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

### New designing of microbial fuel cell stack by approach to green energy production and wastewater treatment

#### Sara Kaveh<sup>1</sup>, Mohsen Abdoli<sup>2</sup>, Ahmad Nozad Golikand <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Faculty of chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch,s.kaveh@iau-tnb.ac.ir, Tehran, Iran
<sup>2</sup> Faculty of chemistry, Islamic Azad University, Share Qods branch, m.abdoli2000@yahoo.com, Tehran, Iran
<sup>3</sup> Material & Nuclear Cyclic Institute, NSTRI, anozad@aeoi.org.ir Tehran, Iran
\* s.kaveh@iau-tnb.ac.ir

**Astract:**Microbial fuel cells (MFCs) are bioelectrochemical systems which can degrade organic materials and are increasingly seen as potential contributors to low carbon technologies, particularly in energy recovery from and treatment of wastewater. In the last years, noticeable growths in MFC technology have been seen, although, significant challenges still exist before the MFC can be ready to commercialization. Towards MFC commercialization different scale-up studies were performed and these studies indicate that scaling-up MFCs is possible, but it is important to improve power output with new designs that can be used in large scale applications. The present work deals with the design stacked microbial fuel cell (MFC) to generate electricity from wastewater. **Keywords:** MFC Stack, Renewable Source, Design, Membrane

#### **1.Introduction**

During the last few decades, there has been an increasing request for renewable energy sources which has caused the research in alternative energy technologies. The threats of  $CO_2$  emission from fossil fuels to climate change calls for a clean energy production approach utilizing biomass [1]. The





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

MFC technology has been expanded for energy generation and pollutant removal based on bioreactions of microbial cells. These devices convert chemical energy to electrical energy through the catalytic action of microorganisms in the anode. A membrane uses as a separator of the anode and cathode chambers [2].

The benefits of this technology include non-contamination, high energy efficiency, mild operating conditions, strong biocompatibility, and great application potential in various areas, which have received a great deal of attention from researchers. With respect to the design, growing attention is dedicated to small-scale devices, due to easy fabrication and the possibility to precisely manipulate the fluid dynamic conditions.

On the other hand, it has been proven that the most viable way for scaling-up the technology is to arrange multiple MFC units in stacks [3]. As such, miniature MFC designs are particularly noteworthy because they can facilitate the volume [4].

It has been known for several years that microorganisms or enzymes can be used to produce electricity in MFCs. The idea of using MFCs in an attempt to produce electricity was first conceived by M. C. Potter in 1911. In 1931, Barnet Cohen drew more attention to the area when he created a number of microbial halves fuel cells that, when connected in series, were capable of producing over 35 volts, though only with a current of 2 milliamps [6]. In 1963, more work on the subject came with a study using hydrogen produced by the fermentation of glucose by Clostridium butyricum as the reactant at the anode of a hydrogen and air fuel cell. Significant progress on the

understanding of electron transfer mechanisms, development of efficient bio electrocatalytic interfaces and development of novel, low cost, and durable electrode materials, has already been achieved but there is nevertheless ample room for improvement and work to be done, before reaching industrialization of MFCs. Kim et al. detected that some electrochemically active species of bacteria did not need the mediator molecule to transport electrons to the electrodes and developed the mediatorless MFC, which significantly improved the commercial possibility of MFC by removing the expensive mediator chemicals needed for electron transport [7,8]. The first efforts at stack MFCs





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

were performed on 1 L scale MFCs, including a 12 pair cassette-electrode MFC, obtaining high organic matter removal rates and power production. Jiang et al. also worked a stacked MFC of 16 L with urban wastewater obtaining low removal rates with low electricity production due to the precipitation of calcium and sodium carbonates in the cathode which increased the internal resistance [9,10,11]

In this context, we provide here a model that by functionally integrating mass transport phenomena bio-electrochemical processes at the steady-state. This study aims to scale-up stacked MFCs. The present study has been carried out to evaluate the performance of stacked MFCs operating during wastewater treatment and electricity production.

#### 2.Experimental:

#### 2.1. Stacked MFC design

The stacked MFC included of four anodic and cathodic compartments ( $10 \times 10$  cm each one). The stacked MFC was made of Perspex. It was prepared by Iran market. The system consists of Perspex frames. The frames are placed between the plates and form two reaction compartments, separated by a cation exchange membrane (CEM). To ensure the system is air-tight, rubber gaskets are fitted between the plates are held together by four threaded rods. The four stacked

MFCs were configured by installing two anodes (graphite plate,4\*5cm) on the inside of the wall to share the anolyte, and two cathodes (graphite plate,4\*5cm) (Fig1).



Figure 1 Stacked Fuel Component Pieces

Outlet

Screw Bolt

**Front Plate** 

Screw

Between each anode and cathode pair was inserted a separator (Carbon Paper, USA; 120\*120\*0.35mm) to maintain the anaerobic conditions of the anolyte. In the frames, both a sample port and two inlets were constructed. Using copper wiring, the four chamber-pairs are connected in series(Fig2).



دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۰ ه

http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com




1 اسفند 1۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

#### 2.2 Apparatus

The potential between anode and cathode was measured by using a multimeter (MS8218, Hong Kong) and recorded every 10 minutes through a pc. To monitor the pH of the anode chamber, it was measured by pH meter (AZ86502, Taiwan).

#### **3.Results and Discussion**

Only a good cell design will allow a good stack performance. Every part of the stack MFC requires careful consideration. For design the stack MFC, some parameters should be calculated:

3-1 Stack size

The first step in designing a fuel cell stack is to obtain the power requirements. The stack is then designed to meet those requirements, and the maximum power, voltage, and current are often known. The power output of a fuel cell stack is a product of stack voltage and current:

 $W_{FC} = V.I$ 

The maximum power and voltage requirements are dependent upon the application. It is helpful to know the current and power density when designing a fuel cell stack. These are often unavailable initially but can be calculated from the desired power output, stack voltage, efficiency, and volume and weight limitations. The current is a product of the current density and the cell active area:

 $I = i * A_{cell}$ 

The actual fuel cell performance is determined by the pressure, temperature, and humidity based on the application requirements, and can often be improved (depending upon fuel cell type) by increasing the temperature, pressure, and humidity, and optimizing other important fuel cell variables. The ability to increase these variables is application-dependent because weight and cost play important factors when optimizing certain parameters.

The cell potential and the current density are related by the polarization curve:

 $V_{cell} = f(i)$ 

3-2 The number of cells

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۲۸۸۴۷۱۳–۲۱۰





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

The number of cells in the stack is often determined by the maximum voltage requirement and the desired operating voltage. The total stack potential is the sum of the stack voltages or the product of the average cell potential and number of cells in the stack:

$$V_{st} \equiv \sum_{i=1}^{N_{cell}} V_i = V_{cell} \times N_{cell}$$

The cell area must be designed to obtain the required current for the stack. When this is multiplied by the total stack voltage, the maximum power requirement for the stack must be obtained. Most fuel cell stacks have the cells connected in series, but stacks can be designed in parallel to increase the total output current [12]

#### 3-3 Stack configuration

The finiteness of fossil fuels and threats of climate change, there is a need to develop sustainable energy technologies that can power the world's future economies and societies. The MFC has been intensively studied in recent years, and as a result, the power density of lab-scale stack MFCs at the milliliter scale has been increased up [13]. The stack must be sturdy and able to withstand the necessary environments. To make a substantial contribution to a sustainable energy supply, however, we should also increase the scale of stack MFCs orders of magnitude beyond the currently studied lab-scale MFCs. When designing a stacked MFC, it is important to ensure optimal contact between electrodes and substrate and to minimize the distances between electrodes. The electrolytes became depleted in substrates in the first units which led to less performant units at the end of the stack [1,14]. So far, the preferred stack MFC organization is the

serial alignment of multiple MFC units because it has repeatedly been found to be slightly more performant than parallel assemblies. In parallel stacks, energy losses were detected under closed circuit conditions [15].

Miniaturized scale stack based MFC modules inherently produce favorable conditions for high current/power generation because of a large surface-to-volume ratio of carbon paper membrane and efficient mass transport due to the smaller scale and short proton/electron transfer distances. The





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

series and parallel electrical connectivity of stacked MFCs have been investigated as a mechanism to increase the overall voltage and current output and show a multi-module stack as a flexible tool to achieve desired power and voltage levels required [12,17,18,19].

#### 4.Conclusions

Stack MFCs are a promising green technology for the earth seriously influenced by principal problems related to traditional energy sources. According to our studies, we predict that the maximum current and power generation in the stack of MFC were 950 mA.m<sup>2</sup> and 1000 mW.m<sup>2</sup>, respectively. The idea of generating electricity in biological fuel cells theoretically exists, but as a practical method for energy production, it is quite new. However, stack MFCs are yet to be accepted by the market, being essential to show its robustness and reproducibility. To summarize, shared electrolyte stack MFCs are clarified MFC constructions and therefore are considered for low-cost electricity generation in wastewater treatment plants. All information is of a great significance for future developments of the technology because it is a real first step in the characterization of the robustness of the bioelectrochemical technology.

#### **References:**

[1] Saha, S., Kumara, A. G., Noori, M., Banerjee, S., Ghangrekar, M. M., Komber, H., & Voit, B. New crosslinked sulfonated polytriazoles: Proton exchange properties and microbial fuel cell performance. *European Polymer*, *103*, (2018) 322-334.

[2] Zhang, Y., Zhao, Y., & Zhou, M. A photosynthetic algal microbial fuel cell for treating swine wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, (2019, January ).

[3] Ieropoulos, I., Greenman, J., & Melhuish, C. Miniature microbial fuel cells and stacks for urine utilisation. *Hydrogen Energy*, *38*(1), (2013, January 11) 492-496.

[4] Walte, X. A., Forbesa, S., Greenmanb, J., & Ieropoulos, I. A. From single MFC to cascade configuration: The relationship between size, hydraulic retention time and power density. *Sustainable Energy Technologies and Assessments, 14*, (2016, April) 74-79. doi:https://doi.org/10.1016/j.seta.2016.01.006

دبیر خانه: دانشگاه تربیت مدر س، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتر وشیمی۸۳۷۸۴۷۸–۲۱ ه





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

[5] Mateo, S., Mascia, M., Fernandez-Morales, F., Rodrigo, M. A., & Lorenzoa, M. D. Assessing the impact of design factors on the performance of two miniature microbial fuel cells. *Electrochimica Acta*, 297, (2019, February 20) 297-306. doi:https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.193

[6] Potter, M. Electrical Effects Accompanying the Decomposition of Organic Compounds. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 84(571), (1911) 260-276. doi:https://doi.org/10.1098%2Frspb.1911.0073

[7] Santoro, C., Arbizzani, C., Erable, B., & Ieropoulos, I. Microbial fuel cells: From fundamentals to applications. A review. *Power Sources*, *356*, (2017, July 15) 225-244. doi:https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.109

[8] Chaturvedi , V., & Verma, P. Microbial fuel cell: a green approach for the utilization of waste for the generation of bioelectricity. *Bioresources and Bioprocessing*, *3*(38) (2016). doi:https://doi.org/10.1186/s40643-016-0116-6

[9] Vilajeliu-Pons, A., Puig, S., Salcedo-Dávil, I., Balague, M. D., & Colprim, J. Long-term assessment of six-stacked scaled-up MFCs treating swine manure with different electrode materials. *Environmental Science Water Research & Technology*, *3*, (2017) 947-959. doi:10.1039/c7ew00079k

[10] Shimoyama, T., Komukai, S., Yamazawa, A., Ueno, Y., Logan, B. E., & Watanabe, K. Electricity generation from model organic wastewater in a cassette-electrode microbial fuel cell. *Environmental Biotechnology*, *80*(2), (2008, June 26) 325-330. doi:https://doi.org/10.1007/s00253-008-1516-0

[11] Jiang, D., Curtis, M., Troop, E., Scheible, K., Grath, J. M., Hu, B., . . . Li, BA pilot-scale study on utilizing multi-anode/cathode microbial fuel cells (MAC MFCs) to enhance the

power production in wastewater treatment. *International Journal of Hydrogen Energy*, *36*(1), (2011, January) 876-884. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.074

[12] Das, D. *Microbial Fuel Cell.* New Delhli, India: Springer(2017). doi:10.1007/978-3-319-66793-5

[13] Fischera, F., Sugnaux, M., Savy, C., & Hugenin, G. Microbial fuel cell stack power to lithium battery stack: Pilot concept for. *Applied Energy*, 230, (2018) 1633–1644. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.09.030

[14] Walter , X., Gajda, I., Forbes , S., Winfield , J., Greenman, J., & Ieropoulos, I. (2016). Scalingup of a novel, simplified MFC stack based on a self-stratifying urine column. *Biotechnol Biofuels.*, 9(1), 280-286. doi:https://doi.org/10.1186/s13068-016-0504-3

[15] An, J., Sim, J., Feng, Y., & Lee, H.-S. Understanding energy loss in parallelly connected microbial fuel cells: Non-Faradaic current. *Bioresour Technol.*, 203, (2016, Dec)280-286. doi:https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.12.033





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

[16] Tommasi, T., & Lombardelli, G. Energy sustainability of Microbial Fuel Cell (MFC): A casestudy.ournalofPowerSources,356,(2017)438-447.doi:https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.122

[17] Gonzalez del Campo, A., Lobato, J., Cañizares, P., Rodrigo, M., & Fernandez Morales, F. Short-term effects of temperature and COD in a microbial fuel cell. *Applied Energy*, *101*, (2013) 213-217.

[18] Chouler, J., Padgett, G. A., Cameron, P. J., Preuss, K., Titirici, M. M., Ieropoulos, I., & Lorenzo, M. D. Towards effective small scale microbial fuel cells for energy generation from urine. *Electrochimica Acta, 192*, (2016, February 20) 89-98. doi:https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.112

[19] Jiang, D., Curtis, M., Troop, E., Scheible, K., Grath, J. M., Hu, B., . . . Li, B. A pilot-scale study on utilizing multi-anode/cathode microbial fuel cells (MAC MFCs) to enhance the power production in wastewater treatment. *International Journal of Hydrogen Energy*, *36*(1), (2011, January) 876-884. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.074





1 اسفند 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند 1

### Investigation of oxidation activation energy of Ni-Co-CeO<sub>2</sub> composite coating on Crofer 22 APU steel used in SOFCs

#### Hamid Shahbaznejad<sup>1</sup>, Hadi Ebrahimifar<sup>2</sup>

<sup>1</sup>M.Sc. student, Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical and Materials Engineering, Graduate University of Advanced Technology, P.O. Box P.O.Box:117 – 76315, kerman, Iran <sup>2</sup>Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical and Materials Engineering, Graduate University of Advanced Technology, P.O. Box, kerman, Iran <u>\*shahbaznejad.69@gmail.com</u>

**Abstract:** The oxidation resistance of interconnect plates used in solid oxide fuel cells (SOFCs) can be improved by using a protective/conductive coating layer. In this study, a Ni-Co-CeO<sub>2</sub> composite coating was deposited on Crofer 22 APU steel substrate through the electroless method. Inorder to evaluate the oxidation resistance and measuring the oxidation activation energy, coated and bare samples were exposed at 700, 800, 900 and 1000°C temperatures for 50 hours. The results showed that Ni-Co-CeO<sub>2</sub> composite coating improved the oxidation resistance of Crofer 22 APU steel. Also, the results showed that Ni-Co-CeO<sub>2</sub> composite coating during oxidation, reduced the oxidation activation energy of coated samples (75 KJ mol<sup>-1</sup>) compared to bare samples (126 KJ mol<sup>-1</sup>). **Keywords: Activation** energy, Solid oxide fuel cell, Ni-Co-CeO<sub>2</sub> composite coating, Oxidation

#### 1.Introduction

Solid oxide fuel cells (SOFCs) are one of the future generation energy resources that convert the energy of chemical reactions without combustion into electrical energy [1]. Reducing in the operating temperature of the lanthanum chloride (LaCrO<sub>3</sub>) SOFCs from 1000 ° C to 600-800 ° C, caused this materials replaced by commonly metals such as stainless steel [2-5]. Among these alloys, high temperature oxidation resistance alloys such as ferritic stainless steels are good choice due to





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

their low cost, availability, high electrical conductivity, and thermal elasticity with ceramic components. [6-10].

Due to high operating temperature of the fuel cell, the oxidation and growth of the chromium layer is inevitable and can be as thick as a few micrometers. This layer reduced the electrical conductivity because the chromium layer has a high electrical resistance compared to the substrate [11]. Chromium evaporation from the metal interconnect can also lead to a dramatic drop in the efficiency of the solid oxide fuel cell. In interconnect that forms chromium oxide layer, formation of gaseous Cr<sup>6+</sup> components generated by the reaction of water and oxygen molecules diffuse at the cathode surface and by the formation of chromium or other unwanted compounds such as SrCrO<sub>4</sub>, reduced the active surface of the electrode. Therefore, the efficiency of the fuel cell is dramatically reduced. Since the vapor pressure of these components is directly related to the partial pressure of oxygen, the probability of occurrence of this phenomenon on the cathode side is higher due to the high oxygen partial pressure. This phenomenon is known as cathode poisoning [11, 12].

One of the methods for forming a coating with the distribution of particles and uniformity of thickness is the use of electroless method. The deposition of ions in an aqueous solution by chemical reduction on a substrate is called electroless plating [13, 14]. This method occurs spontaneously on the surface of the metals and the thickness of the coating, as long as the chemical composition of the solution does not change increased with linearly manner. By Using this method, metals such as copper, nickel, iron, cobalt, silver, gold, platinum and palladium can be deposited which among this metals nickel and copper widely used [15].

Ebrahimifar and Zandrahimi deposited cobalt coating using a pack cementation method on an AISI-430 ferrite substrate. The results showed that cobalt coating changed to  $CoFe_2O_4$  and  $CoCr_2O_4$ spinals during oxidation, which improved oxidation resistance and electrical conductivity. For cobalt coated and uncoated substrates after 200 hours at 800 °C isothermal oxidation, a specific surface resistance was reported. Thickness of the cobalt coated samples (1.27 µm) was lower than uncoated substrate (4.059 µ) which improved the limitation of the rate of anion diffusion during isothermal

دبیر خانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی ۲۸۸۴۷۸–۲۱ ه





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

oxidation. In another study by Ebrahimifar and Zandrahimi, the constant parabolic oxidation rate was evaluated during various types of oxidation tests for the Fe-17% Cr Crude spinel . To evaluate the oxidation rate of cobalt spinels, AISI-430 steel coated with cobalt was subjected to isothermal oxidation at 800 °C for 1000 hours. The constant parabolic oxidation rate for uncoated steel was between 0 and 150 hours higher than that obtained for cobalt coated samples. The surface of the uncoated specimens was laminated and broken after 1000 hours of oxidation, while the cobalt coated samples had a non-cracked surface. [16-18]

In a study by Deng et al, cobalt was deposited on a UNS 430 steel substrate using electroplating method. In this study, cobalt coating was converted into Co<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CoCrFeO<sub>4</sub> and CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at 800°C temperature. After 1900 hours of oxidation at 800 ° C, cobalt coating showed lower ASR than non-coated samples. Cobalt spinels have higher oxidation resistance and electrical conductivity compared to chromium and silica oxides [19].

The aim of this study was to investigate the oxidation resistance of Ni-Co-CeO<sub>2</sub> coated-Crofer 22APU at different temperatures.

#### 2.Experimental

#### 2.1. Substrate preparation

To deposit a Co-Ni-CeO<sub>2</sub> composite coating on a Crofer 22 APU steel, Crofer 22 APU steel sheet cut into  $1 \times 1$  specimens. The chemical composition of this steel is shown in Table 1.

Specimens were polished up to 1200 mesh with sand paper, degreasing using electropolish method in phosphoric acid solution, washed with acetone and to obtain microscopic roughness, etching applied in a chloride, 25% nitric acid and 5% nitric acid solution, and in the end rinsed with distilled water. All these steps were performed according to ASTM G1 and ASTM G4 standards.

Table 1: Chemical composition of Crofer22APU stainless steel based on EDX analysis

Element	Fe	С	Cr	Mn	Si	Ni	Al	Ti	La
Concentration	Bal	0.01	22.7	0.38	0.02	0.02	0.02	0.07	0.06
(Wt%)									

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۰ ه

http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com



The coating solution with chemical compositions and concentration is shown in Table 2.

Table 2: Chemical composition and concentration of electroless plating baths

Chemical composition	Concentration (g/l)
Cobalt(II) sulfate	50
Nickel(II) sulfate	20
Sodium hypophosphite	15
Trisodium citrate	50
Ammonium chloride	50
Ceria	10

From various tests, the optimized conditions for coating deposition was 80° C temperature and pH=8. In this study, DC power source used for the electropolishing, stirrer heater also used for mixing, and for reaching solution temperature to optimized temperature. A digital balance with 4 digit sensitivity was used for weighing of samples.

#### **3.Results and Discussion**

3.1. Calculation of oxidation rates at different temperatures

The chemical composition of as coated specimens is shown in table 2.

 Table 3: Chemical composition of as coated samples

Element	Composition%
Со	20.31
Ni	23.69
CeO <sub>2</sub>	56

دبيرخانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم پايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي٨٣٧١٣هـ ٢١ ه

http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com



1 اسفند 1۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

Parabolic factor parameters and oxidation resistance during isothermal oxidation for Co-Ni-CeO<sub>2</sub> coated and uncoated samples in static air at four temperatures of 700, 800, 900, and 1000 °C for 20 and 50 hours was investigated. Figures 1, 2, 3 and 4 show square weight gain for coated and uncoated Crofer 22 APU as a function of oxidation time at 700, 800, 900 and 1000 °C. weight gain values of all coated samples in different amounts of oxidation were more than the non-coated samples. The following equation is used to calculate the weight gain values [18]:



In this equation, Kp is the oxidation rate, A is the cross-sectional area of sample,  $\Delta W$  changes in weight and t is time.



Figure 1. Square of mass gain for uncoated and coated samples at 700  $^\circ\mathrm{C}$ 





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢



Figure 2. Square of mass gain for uncoated and coated samples at 800°C



Figure 3. Square of mass gain for uncoated and coated samples at 900  $^\circ\mathrm{C}$ 

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۲۱۸۸۴۷ – ۲۱ ه

http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com



10<sup>th</sup> Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٧



Figure 4. Square of mass gain for uncoated and coated samples at  $1000^{\circ}$  C

With regard to the square of mass gain verses time variations, with the calculating of gradient of each plot, the oxidation rate of each sample was obtained at different temperatures. Table 4 shows the amount of oxidation rate at different temperatures for a sample with and without coating.

		1
	Coated	Bare
Oxidation rate at 700 °C	$K_p=2.11 \times 10^{-11}$	$K_p = 1.41 \times 10^{-12}$
Oxidation rate at 800 °C	$K_p = 2.68 \times 10^{-13}$	$K_p = 6.7 \times 10^{-13}$
Oxidation rate at 900 °C	$K_p = 3.7 \times 10^{-13}$	$K_p = 8.33 \times 10^{-13}$
Oxidation rate at 1000 °C	$K_p = 8.33 \times 10^{-13}$	$K_p = 3.01 \times 10^{-12}$

Table 4. Oxidation rate values at various temperatures

In Crofer 22 APU steel due to the high chromium content, the chromium layer's growth rate increases when temperature increased from 700 to 800 °C, therefore at 700 °C, the oxidation rate of





1 اسفند 1۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

the coated sample is greater than bare sample. But at higher temperatures, due to the increased growth rate of the chromium layer, the oxidation rate of the bare sample was more than the coated sample [17].

In the early stages, the oxidation rate for the coated sample was greater than bare sample, which can be due to fine particles of  $CeO_2$  that act as a nuclear site and increase the  $Cr_2O_3$  growth stage (oxidation step) at the initial oxidation time. After this time, the same layer reduces the movement of chromium ions and acts like a barrier and reduces the oxidation rate (second stage oxidation) [18]. The other reason for rapid oxidation in the first step was oxidation of nickel and cobalt phase [18]. Since nickel and cobalt are metallic phase, therefore they transform to the oxide phase during oxidation and increases the amount of oxide mass [19]. When nickel and cobalt completely transform to stabilized oxide phases, the weight gain decreased.

#### 3.2. Calculation of oxidation activation energy

The following equation was used to calculate the energy of activation [18]:

$$K_P = K^* exp^{\left(\frac{-E_0}{kt}\right)}$$

In this equation, Kp is the oxidation rate, K \* is a constant number, E<sub>0</sub> is the energy of activation, k is the Boltzmann's constant and t is time.

Figure 5 shows the log Kp graph in terms of T<sup>-1</sup>, whereby the value of the energy of the activation is obtained using the line gradient.

The oxidation activation energy for coated samples and non-coated samples obtained 75 and 126 KJ mol<sup>-1</sup> respectly. The lower amount of oxidation activation energy of the coated samples leads to a higher oxidation resistance of these specimens than uncoated samples, and this is lower due to the presence of Ni-Co-CeO<sub>2</sub> composite coating on coated samples [19].

Localized oxidation energy decreased with decreasing temperature, and oxidation rate gradually decreased. This may be due to the thickness of the oxide layer that affects the oxidation resistance.



Also, the lower amount of oxidation activation energy in the coating samples indicates the lower thickness of the oxide layers formed on these specimens and thus the greater resistance of the oxidation-coated coatings [18].



Figure 5.Logarithmic diagram of oxidation relative to time reversal.

#### 4.Conclusion

The deposition of Ni-Co-CeO<sub>2</sub> composite coating, increase oxidation resistance of Crofer 22 APU stainless steel at high temperatures, which is used as a interconnect in solid oxide fuel cells. The parabolic oxidation constant for coated samples at 800, 900, and 1000° C temperatures was lower than uncoated samples.

The oxidation activation energy for coated samples and non-coated samples obtained 75 and 126 KJ mol<sup>-1</sup> respectly.







1 اسفند ۱۳۹۷ Inanian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

Lower amount of oxidation activation energy of coated samples is due to the high resistance of the this composite coating to oxidation compared to the non-coated samples.

#### Reference

[1]S. Fontana, R. Amendola, S. Chevalier, P. Piccardo, G. Caboche, M. Viviani, R. Molins,

- M. Sennour, J. Power Sources 171 (2007) 652.
- [2] Z. Wei-zhong, Y. Mi, Jzus. 5 (2004) 1471.
- [3] W.Z. Zhu, S.C. Deevi, Mater. Sci. Eng., A 384 (2003) 227.
- [4] J.W. Fergus, Mater. Sci. Eng., A 397 (2005) 271.

[5] P.E. Gannon, Study of Solid Oxide Fuel Cell Interconnects, Protective Coatings and Advanced Physical Vapor Deposition Techniques, Montana State University, 2007.

[6] Z. Yang, M.S. Walker, P. Singh, J.W. Stevenson, Electrochem. Solid-State Lett. 6 (2003) 35.

[7] S.P.S. Badwal, R. Deller, K. Foger, Y. Ramprakash, J.P. Zhang, Solid State Ionics 99 (1997) 297.

[8] Z. Yang, K.S.Weil, D.M. Paxton, J.W. Stevenson, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) A1188.

[9] S. Linderoth, Surf. Coat. Technol. 80 (1996) 185.

[10]HadiEbrahimifar, Morteza Zandrahimi, Oxidation and electrical behavior of AISI 430 coated with cobalt spinels for SOFC interconnect applications, Shahid Bahonar University of kerman, iran, (2011)

[11] N. Shaigan, W. Qu, D. G. Ivey, and W. Chen, "A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel interconnects," Journal of Power Sources, vol. 195, no. 6, pp. 1529-1542, 2010.

[12] J. Wu and X. Liu, "Recent development of SOFC metallic interconnect," Journal of materials science & technology, vol. 26, no. 4, pp. 293-305, 2010.

[13] A. Brenner, G.E. Riddell, J. Res. Nat. Bureau Stand. 37 (1946) 31–34.





### 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

[14] A. Brenner, G.E. Riddell, Proc. Am. Electropl. Soc. 33 (1946) 16–19.

[15] Mohammad Ghorbani, Coating of Metals, Translated by Zahra Soltanpour Dehkordi, Volume

1, Tehran, Sharif University of Technology, 2000

[16]H. Ebrahimifar, M. Zandrahimi, Mn coating on AlSi-430 ferritic stanless steel by pack cementation method for SOFC interconnect applications, Solid State Ionics, 2011, 183, P.71.
[17] H. Ebrahimifar, M. Zandrahimi, Oxidation and elrctrical behavior of AlSi-430 coated with cobalt spinels for SOFC interconnect applications, Surface and Coating technology, 2011, 206, P.75.
[18] H. Ebrahimifar, M. Zandrahimi, Evaluation of the parabolic rate constant during different types of oxidation tests for spinel coated Fe-17%Cr alloy, Oxidation of metals, 2011, 75, P.125.
[19] X. Deng, P. Wei, M.R. Bateni, A. Petric, Cobalt plating of high temperature stainless steel interconnects, Journal of Power Sources, 2006, 160, P.1225.





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

### Study of parabolic rate constant of Mn-Co-CeO<sub>2</sub> coated AISI 430 steel for SOFC interconnect application <u>Ali Mosavi<sup>1,\*</sup></u> and Hadi Ebrahimifar<sup>2</sup>

 <sup>1</sup> M.Sc. student, Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical and Materials Engineering, Graduate University of Advanced Technology, P.O.Box:117 – 76315, Kerman, Iran.
 <sup>2</sup>Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical and Materials Engineering, Graduate University of Advanced Technology, P.O.Box:117 – 76315, Kerman, Iran. Corresponding author E-mail: mosaviali77@yahoo.com

**Abstract:** Oxidation resistance of solid oxide fuel cells interconnects can be ameliorated by use of a protective, effective, relatively dense and well adherent spinel coating. In this study the electrodeposition method was employed to coat AISI 430 ferritic stainless steel. Isothermal oxidation and cyclic oxidation were applied to evaluate the parabolic rate constant ( $k_p$ ). The formation of Mn-Co oxides during oxidation improved oxidation resistance. The Mn-Co-CeO<sub>2</sub> coated samples demonstrated lower  $k_p$  in each test and it indicate that the coating layer has acted as a mass barrier against the outward diffusion of cations specially Cr.

Keywords: Solid oxide fuel cell; AISI 430 ferritic stainless steel; Mn-Co-CeO<sub>2</sub>; parabolic rate constant





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

#### 1. Introduction

Solid oxide fuel cells (SOFCs) are classified as intermediate temperature (650–800 °C) fuel cells. Individual planar SOFCs are connected in a stack with electronically conducting plates called interconnects. The desirable properties of interconnects include mechanical stability at the operating temperature, thermal and chemical compatibility with the electrode materials, low cost and ease of fabrication. On the anode side, interconnects are exposed to highly reducing conditions, while on the cathode side they are exposed to highly oxidizing conditions. The highly oxidizing environment is conducive to oxide growth that can reduce the conductivity of the interconnect. Several factors are associated with oxide formation-oxide thickness, conductivity of the oxide and adherence of the oxide to the substrate. Based on these factors, different methods have been proposed to extend the lifetime of interconnect materials. Various alloy compositions have been studied, but the general consensus is that no single alloy can fully satisfy all the SOFC operating requirements and resist oxide formation. Recently, chromia-forming ferritic stainless steels, which have a thermal expansion coefficient close to that for the yttria-stabilized zirconia (YSZ) SOFC system, have become of interest to SOFC developers because of their relatively low cost and ease of manufacturing. These steels, however, form relatively thick chromia (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) scales at high temperatures. Although this oxide scale protects the underlying metal from further exposure to the corroding gases [1-6], the scale has very poor electrical conductivity and, thus, increases the resistance of the system. In addition, if the scale does not adhere well to the substrate, additional oxide will form and the conductivity will decrease further. One approach to improve the oxide growth resistance of stainless steel interconnects is to apply a coating that may reduce the rate of oxide formation as well as modify the properties of the oxide that is generated by the substrate.

Recent research, however, has concentrated on the application of protective/conductive coatings. Numerous techniques have been developed to apply coatings to ferritic stainless steels. These include slurry coatings[7-10], anodic electrodeposition [11], cathodic electrodeposition of particular metals or alloys, followed by annealing/oxidation in air [12-15]. The latter method





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

has been attracting attention due to its low cost, ease of fabrication, good adhesion between the deposited coating and substrate and extensive application.

The objective of the current work was to obtain the parabolic oxidation rate constant in isothermal oxidation and cyclic oxidation for Mn-Co-CeO<sub>2</sub> coated specimens which were coated by electroplating method to investigate the role of formed layer on the substrate against oxidation.

#### 2. Experimental procedure

Coupons of AISI 430 stainless steel, measuring  $10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  with chemical composition of 17.4% Cr, 0.92% Mn, 0.85% Si, 0.12% C, 0.02% S, 0.03% P with Fe as remaining were used as substrates. Specimens were polished from 320-grit sic paper up to 1200-grit, ultrasonically cleaned in ethanol and dried. In order to deposit Mn-Co-CeO<sub>2</sub> composite coating onto the substrate, electroplating method was employed. For the direct current (DC) electrodeposition process, a one-compartment cell was used. Platinum foil was used as the anode and it was placed in the same compartment as the working electrode. All experiments were carried out in 100 ml electrolytes prepared with deionized water. Ammonia hydroxide or 20 vol% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was used to adjust the electrolyte pH. The optimum electrolyte composition for co-deposition of Mn and Co was 0.50 M MnSO<sub>4</sub> + 0.10 M CoSO<sub>4</sub> + 1.0 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 0.70 M gluconate+ 0.10 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. In addition, the best current density, pH, and deposition time were 250 mAcm<sup>-2</sup>, 2.5, and 20 min, respectively (Table 1). After coating treatment, the samples were removed from the cell and ultrasonically cleaned in ethanol to clean the surface and then weighed using an electronic balance. The isothermal oxidation was done at 800 °C for 100 hours in static air. The coated and uncoated samples were also subjected to cyclic oxidation. Each cycle contained 1 h heating in the furnace at 800 °C and 15 minutes cooling in free air. After each test the coated and uncoated samples were weighed and weight changes was calculated. The parabolic rate constant for each oxidation test was calculated using parabolic kinetics law. X-Ray diffraction (XRD) was used

دبيرخانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم پايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي ٨٢٨٨٤٧ – ٢١٥





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

to identify phases formed in the surface layer of as-coated specimens with a Philips X'Pert High Score diffractometer using Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5405$  Å).

Table 1. Chemical compositions and operating conditions for Mn-Co-CeO<sub>2</sub> electrodeposition.

Manganese sulfate, tetrahydrate (MnSO <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O)	110 gL <sup>-1</sup>		
Cobalt sulfate, heptahydrate (CoSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O)	28 gL <sup>-1</sup>		
Cerium oxide (CeO <sub>2</sub> )	4 gL <sup>-1</sup>		
Boric acid (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	60 gL <sup>-1</sup>		
Ammonium sulfate (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	13 gL <sup>-1</sup>		
Temperature	25 °C		
Current density	600 mA.cm <sup>-2</sup>		
pH	2		
Time	40 min		

#### 3. Results and discussion

#### 3.1. Microstructure of Mn-Co-CeO<sub>2</sub> coating

Figure 1 shows SEM surface morphology (a) and point EDS analysis (b) of a Mn-Co-CeO<sub>2</sub> coated sample. The deposited layer has good adherence to the substrate with no void, pore and discontinuity. Peaks of Mn and Co confirm the deposition of manganese and cobalt. Also Peaks of Ce and O indicate the deposition of CeO<sub>2</sub>.



Fig. 1. SEM surface morphology (a) and point EDS analysis (b) of as Mn-Co-CeO<sub>2</sub> coated sample

#### 3.2. Evaluation of parabolic rate constant in isothermal oxidation

Figure 2 shows the weight gain of Mn-Co-CeO<sub>2</sub> coated AISI 430 alloy samples as a function of oxidation time at 800 °C, compared with that of the uncoated ones. All the Mn-Co-CeO<sub>2</sub> coated samples exhibited lower mass gain compared with bare substrates in all of the times. In both cases, the square of the weight gain increases linearly with the isothermal oxidation time, satisfying the parabolic kinetics law described by

$$\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^2 = k_p t$$
 (1)

where  $\Delta W$  is the weight gain, A is the sample surface area and t is the oxidation time. The slope of the straight line represents the parabolic rate constant k<sub>P</sub> in terms of the weight change. The parabolic rate constant is an intrinsic property of an oxidation-resistant alloy and typically used to measure its oxidation resistance. The experimentally obtained k<sub>p</sub> of the Mn-Co-CeO<sub>2</sub> coated AISI 430 alloy is  $1.9 \times 10^{-13}$  g<sup>2</sup> cm<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup> after 100 h oxidation, which is considerably lower than that of the uncoated one (k<sub>p</sub> =  $4 \times 10^{-12}$  g<sup>2</sup> cm<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>).

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱–۸۳۸–۳۱ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com



10<sup>th</sup> Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٧



Fig. 2. Mass gain as a function of oxidation time in isothermal oxidation for coated and uncoated samples

The oxidation rate reduced by Mn-Co-CeO<sub>2</sub> coating layer, which is consistent with the expectation according to the oxide scale characterization. It is clearly shown that the coating protects the substrate effectively from oxidation at high temperatures. The formation of Mn-Co oxides and the presence of CeO<sub>2</sub> improved the oxidation resistance. The result of weigh changes and  $k_p$  illustrate that this scale acts as an effective barrier against outward diffusion of Cr cation and inward diffusion of oxygen onion, because it redounded to decrease the weight gain in coated substrates [16].

#### 3.3. Evaluation of parabolic rate constant in cyclic oxidation

Figure 3 shows the weight gain of Mn-Co-CeO<sub>2</sub> coated and uncoated samples as a function of cyclic oxidation. Each cycle include 1h heating and 15 minutes cooling in air. For obtaining the parabolic rate constant in cyclic oxidation the number of cycles should be converted to the oxidation time by following equation

$$t = Cyclenumber \times \frac{Oxidationime(minutes)}{60minutes}$$

(1)

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱–۸۲۸–۲۱۰ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

 $k_p$  can be obtained by equation (1).

The experimentally obtained  $k_p$  of the Mn-Co-CeO<sub>2</sub> coated AISI 430 alloy in cyclic oxidation is  $2.67 \times 10^{-13} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ , which is remarkably lower than that of the uncoated one ( $k_p = 8.15 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ ). The lower  $k_p$  in Mn-Co-CeO<sub>2</sub> coated samples in respect with uncoated samples indicates that oxidation rate is lower than uncoated ones. Results of cyclic oxidation exhibited that Mn-Co-CeO<sub>2</sub> coated substrates demonstrate a good resistance against the spallation and cracking which caused to the lower oxidation rate and lower value of parabolic rate constant. The formed oxides on the substrate have good resistance against the cyclic oxidation which exhibit the good thermal expansion coefficient (TEC) matching of Mn-Co-CeO<sub>2</sub> coated layer with substrate [17,18].



Fig. 3. Mass gain as a function of oxidation time in cyclic oxidation for Mn-Co-CeO2 coated and uncoated samples

#### Conclusions

- 1. The lower values of  $k_p$  (parabolic rate constant) is because of the more oxidation resistance.
- 2. Mn-Co-CeO<sub>2</sub> composite coating resulted to the lower parabolic rate constant  $(1.9 \times 10^{-13} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4})$
- s<sup>-1</sup>) compared to bare samples in isothermal oxidation ( $4 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ ).

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱–۸۰۸–۳۱ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

3. In cyclic oxidation the Mn-Co-CeO<sub>2</sub> coated samples exhibited a good resistance against spallation and cracking and it redounded to the lower values of parabolic rate constant  $(2.67 \times 10^{-13} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1})$  compared to uncoated samples $(8.15 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1})$ .

4. The lower values of Mn-Co-CeO<sub>2</sub> coated samples  $k_p$  emphasize that the Mn-Co-CeO<sub>2</sub> coating could improve the oxidation resistance of interconnects.

#### References

[1] H. Ebrahimifar, M. Zandrahimi, (2011). Oxidation and electrical behavior of AISI 430 coated with cobalt spinels for SOFC interconnect applications. Surface & Coatings Technology, 75-81.
[2] H. Ebrahimifar, M. Zandrahimi, Evaluation of the parabolic rate constant during different types of oxidation tests for spinel coated Fe-17%Cr alloy, Oxidation of metals, 75 (2010) 125-141.

[3] T. Horita, Y. Xiong, H. Kishimoto, K. Yamaji, N. Sakai and H. Yokokawa., 2004, "Application of Fe-Cr alloys to solid oxide fuel cells for cost-reduction: Oxidation behavior of alloys in methane fuel," Journal of Power Sources., 131 (1-2), pp. 293-298.

[4] L. Mikkelsen, S. Linderoth., 2003, "High temperature oxidation of Fe-Cr alloy in O2-H2-H2O atmospheres; microstructure and kinetics," Materials Science and Engineering A., 361 (1-2), pp. 198-212.

[5] H. Kurokawa, K. Kawamura and T. Maruyama., 2004, "Oxidation behavior of Fe-16Cr alloy interconnect for SOFC under hydrogen potential gradient," Solid State Ionics., 168 (1-2), pp. 13-21.
[6] T. Horita, Y. Xiong, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokokawa., 2003, "Stability of Fe-Cr alloy interconnects under CH4-H2O atmosphere for SOFCs" Journal of Power Sources., 118 (1-2), pp. 35-43.

[7] X. Chen, P.Y. Hou, C.P. Jacobson, S.J. Visko and L.C. De Jonghe., 2005, "Protective coating on stainless steel interconnect for SOFCs: Oxidation kinetics and electrical properties," Solid State Ionics., 176(5-6), pp. 425–433.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱ ه





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

[8] Z. Yang, G. Xia, S.P. Simner and J.W. Stevenson., 2005, "Thermal growth and performance of manganese cobaltite spinel protection layers on ferritic stainless steel SOFC interconnects," Journal of the Electrochemical Society., 152(9), pp. 1896-1901.

[9] Z. Yang, G. Xia, X. Li and J.W. Stevenson., 2007, "(Mn,Co)3O4 spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications," International Journal of Hydrogen Energy., 32(16), pp. 3648–3654.

[10] Z. Yang, G. Xia and J.W. Stevenson., 2005, "Mn1.5Co1.5O4 Spinel Protection Layers on Ferritic Stainless Steels for SOFC Interconnect Applications," Electrochemical and Solid-State Letters., 8 (3), pp. A168–A170.

[11] W. Wei, W. Chen and D.G. Ivey., 2007, "Anodic electrodeposition of nanocrystalline coatings in the Mn-Co-O system," Chemistry of Materials., 19(11), pp. 2816–2822.

[12] M.R. Bateni, P. Wei, X. Deng and A. Petric., 2007, "Spinel coatings for UNS 430 stainless steel interconnects," Surface & Coating Technology., 201(8), pp. 4677–4684.

[13] P. Wei, X. Deng, M.R. Bateni and A. Petric., 2007," Oxidation and electrical conductivity behavior of spinel coatings for metallic interconnects of solid oxide fuel cells," Corrosion 63 (6), pp. 529–536.

[14] X. Deng, P. Wei, M.R. Bateni and A. Petric., 2006, "Cobalt plating of high temperature stainless steel interconnects," Journal of Power Sources 160(2), pp. 1225–1229.

[15] Y.S. Chou, J.W. Stevenson and P. Singh., 2008, "Effect of aluminizing of Cr-containing ferritic alloys on the seal strength of a novel high-temperature solid oxide fuel cell sealing glass," Journal of Power Sources., 185(2), pp. 1001-1008.

[16] N. Shaigan, D.G. Ivey and W. Chen, 2008, "Oxidation and electrical behavior of nickel/lanthanum chromite-coated stainless steel interconnects", Journal of power sources, 2008, 183 (2), PP. 651-659.





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

[17] H. Ebrahimifar, M. Zandrahimi, Influence of oxide scale thickness on electrical conductivity of coated AISI 430 steel for use as interconnect in solid oxide fuel cells" Ionics, Vol. 18, pp. 615-624, 2012.

[18] H. Ebrahimifar, M. Zandrahimi, Oxidation and electrical behavior of AISI 430 coated with cobalt spinels for SOFC interconnect applications" Surface and Coatings Technology Vol. 206, pp. 75-81, 2011





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

### Study of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide layer thickness of AISI 430 steel with a Mn-Co-CeO<sub>2</sub> composite coating for SOFC interconnect applications <u>Ali Mosavi<sup>1,\*</sup></u> and Hadi Ebrahimifar<sup>2</sup>

<sup>1</sup> M.Sc. student, Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical and Materials Engineering, Graduate University of Advanced Technology, P.O.Box:117 – 76315, Kerman, Iran. <sup>2</sup>Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical and Materials Engineering, Graduate University of Advanced Technology, P.O.Box:117 – 76315, Kerman, Iran. Corresponding author E-mail: mosaviali77@yahoo.com

Abstract: Most current research has concentrated on solid oxide fuel cells (SOFCs) to resolve the contact resistance and cathode-chromium-poisoning problems associated with application of ferritic stainless steels as interconnects. In this study AISI 430 ferritic stainless steel was coated through electrodeposition method. Isothermal oxidation and cyclic oxidation were applied to evaluate the oxide layer thickness which was created during these tests. Results showed Mn-Co-CeO<sub>2</sub> composite coating improved oxidation resistance. The increase of oxidation time and cycle number enhanced the oxide thickness. Also the Mn-Co-CeO<sub>2</sub> coated substrate oxide thickness (0.83  $\mu$ m) was lower compared with uncoated ones (3.57  $\mu$ m) during isothermal oxidation test.

Keywords: Solid oxide fuel cell; AISI 430 steel; Mn-Co-CeO2 coating; Cr2O3 thickness





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

#### 1. Introduction

Intermediate temperature solid oxide fuel cells (SOFCs), typically operate in the temperature range of 650–800 °C. A single cell consists of an anode and cathode separated by a solid, oxygen-ion conducting electrolyte. In order to obtain sufficient output voltages for practical applications, single cells are electrically connected in series by interconnects to form a fuel cell stack. A suitable interconnect material must satisfy many requirements under SOFC operating conditions, including the following: high electrical conductivity, high thermal conductivity, sufficient high temperature mechanical strength and creep resistance, thermal expansion coefficient compatibility with the other stack components and chemical stability [1]. However, in order for SOFC commercialization to be possible, the interconnect must also be inexpensive

and relatively easy to fabricate. Although ceramic interconnects have a higher resistance to oxidation, metallic interconnects are more ductile, less expensive and significantly easier to manufacture. Ferritic stainless steels containing 16–26 wt% Cr are particularly promising due to their low cost, machinability and thermal expansion coefficient compatibility with other stack materials. The main problem with the use of ferritic stainless steels as interconnect materials is their inadequate high temperature oxidation resistance. Under SOFC operating conditions, ferritic stainless steels form a poorly conductive oxide layer which increases the electrical resistance of interconnect, resulting in a decrease in fuel cell performance. In addition, the oxide scale is susceptible to spalling during normal fuel cell operation, in particular during thermal cycling encountered at start-up and shutdown. One of the most effective approaches to improve the interconnect properties is to apply surface coatings to provide better conductivity, reduced scale growth and Cr volatility [2].

Most recent research, however, has concentrated on the application of protective/conductive coatings. Numerous techniques have been developed to apply coatings to ferritic stainless steels. These include slurry coatings [2-5], anodic electrodeposition [6], cathodic electrodeposition of particular metals or alloys, followed by annealing/oxidation in air [7-10]. The latter method





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

has been attracting attention due to its low cost, ease of fabrication, good adhesion between the deposited coating and substrate and extensive application.

The objective of the current work was to obtain the oxide layer thickness in isothermal oxidation and cyclic oxidation for Mn-Co-CeO<sub>2</sub> coated and uncoated samples to investigate the effect of time and cycle number and on the thickness of oxide layer.

Table 1. Chemical composition of AISI 430 stainless steel

Element	С	Cr	Mn	Si	Р	S	Fe
Concentration (wt. %)	0.12	17.4	0.92	0.85	0.02	0.03	Bal

#### 2. Experimental procedure

AISI 430 stainless steel specimens measuring 10 mm  $\times$  10 mm  $\times$  2 mm were used as substrates. The composition of AISI 430 stainless steel is listed in Table 1. The specimens were ground through 1200-grit SiC paper, ultrasonically cleaned in ethanol and dried. To produce Mn-Co coating on Crofer 22 APU, electroplating was carried out. For the direct current (DC) electrodeposition process, a one-compartment cell was used. Platinum foil was used as the anode and it was placed in the same compartment as the working electrode. All experiments were carried out in 100 ml electrolytes prepared with deionized water. Ammonia hydroxide or 20 vol% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was used to adjust the electrolyte pH. Bath electroplating with composition of 0.5 M MnSO<sub>4</sub> + 0.10M CoSO<sub>4</sub> + CeO<sub>2</sub> 5 g/L + 1 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 0.7 M NaC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub> + 0.1 M (NH<sub>4</sub>)SO<sub>4</sub> at pH=3 and current density of 600 mA.cm<sup>-2</sup> was used to electrodeposition of Mn-Co-CeO<sub>2</sub> coating. In order to evaluate the oxide layer thickness the isothermal oxidation was done at 700 °C for 200 hours in static air. The coated and uncoated samples were also subjected to cyclic oxidation. Each cycle contained 1 h heating in the furnace at 800 °C and 15 minutes cooling in free air. After each test samples were weighed and weight changes

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱–۸۰۸–۳۱ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

were calculated. The oxide layer thickness for each oxidation test was calculated using weight changes, sample surface area and formed compositions density during oxidation tests. X-Ray diffraction (XRD) was used to identify phases formed in the surface layer of as-coated specimens with a Philips X'Pert High Score diffractometer using Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5405$  Å).

#### 3. Results and discussion

#### 3.1. Evaluation of oxide layer thickness in isothermal oxidation

5 uncoated and Mn-Co-CeO<sub>2</sub> coated were prepared in order to carry out the isothermal oxidation resistance. Mn-Co-CeO<sub>2</sub> coated and uncoated AISI 430 copuns were subjected to isothermal oxidation in static air at 800 °C for 100 h. Weight measurement was performed after 5, 10, 20, 50, 80 and 100 h.

The area specific resistance (ASR) of the oxidized alloy is dependent on the thickness and electrical conductivity of the oxide scale because the resistance of the oxide is much greater than that of the alloy.

Oxide layer thickness values is defined as follows:

$$L = \frac{\Delta W}{A \times \rho}$$

where  $\Delta W$  is the weight gain, A is the sample surface area and  $\rho$  is chromia density (5.21 g/cm<sup>3</sup>). Figure 1 shows the oxide layer thickness as a function of time at 800 °C. The oxide thickness profile shows parabolic trend for both samples and the calculated thickness for Mn-Co-CeO<sub>2</sub> coated and uncoated specimens was obtained 0.83 µm and 3.57 µm respectively after 100 h oxidation at 800 °C. The oxidation resistance of coated samples is remarkably improved because in all the times the oxide thickness of these samples is lower than the uncoated ones. The Mn-Co-CeO<sub>2</sub> coating layer acts as a protective barrier and improves oxidation resistance by limiting the outward diffusion of Cr cation and the inward diffusion of oxygen onion but in bare samples the oxide layer grows without any

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۸۴۷–۲۱۰ ه



protective barrier [10]. It is obvious that the oxide thickness increases by increasing the oxidation time. It refers to the oxidation time that in longer times, oxidation reactions influence the more thickness of coating layer [11,12].



Fig .1. Oxide thickness as a function of time in isothermal oxidation

#### 3.2. Evaluation of oxide layer thickness in cyclic oxidation

Figure 2 shows the oxide layer thickness as a function of cycle number. 50 cycles were exerted on the samples. The calculated thickness for Mn-Co-CeO<sub>2</sub> coated and uncoated specimens was obtained 0.56 µm and 3.46 µm respectively after 50 cycles. The Mn-Co-CeO<sub>2</sub> coated samples oxide layer thickness in all the times is lower than the uncoated ones. Lower oxide thickness indicates that the Mn-Co-CeO<sub>2</sub> coating layer which consisted of spinel compositions could have acted as a protective layer against diffusion of ions and it resulted to the less mass gain and therefore less oxide thickness. Also in cyclic oxidation the resistance of Mn-Co-CeO<sub>2</sub> coated samples against spallation and cracking was remarkably better than the uncoated ones which indicate the excellent thermal expansion coefficient (TEC) match of coated layer with substrate [13,14]. Spallation and cracking

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۰ ه

http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com



simplifies the diffusion of cations and onions, therefore the oxide layer grows with higher rate [15,16].



Fig .2. Oxide thickness as a function of cyclic number

#### Conclusion

1. The oxide layer thickness on the surface of samples exhibits the resistance of surface against oxidation.

2. The Mn-Co-CeO<sub>2</sub> coated samples oxide layer thickness during isothermal oxidation was remarkably lower than uncoated ones and it is the consequence of protective Mn-Co-CeO<sub>2</sub> as a coating layer.

3. In cyclic oxidation the growth of oxide layer on Mn-Co-CeO<sub>2</sub> coated samples was accomplished by a low rate because of Mn-Co-CeO<sub>2</sub> resistance against spallation and cracking.

4. The lower values of oxide layer thickness in each test emphasize that the  $Mn-Co-CeO_2$  coating layer could have acted as a protective barrier against oxidation by limiting the outward diffusion of Cr cation and inward diffusion of oxygen onion.





1 اسفند 1۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

#### References

[1] W.Z. Zhu and S.C. Deevi, 2003, "Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells," Materials Science and Engineering A, 348 (1-2), pp. 227-243.

[2] H. Ebrahimifar, M. Zandrahimi, Mn coating on AISI 430 ferritic stainless steel by pack cementation method for SOFC interconnect applications, Solid State Ionics, 183 (2011) 71-79.

[3] Z. Yang, G. Xia, S.P. Simner and J.W. Stevenson., 2005, "Thermal growth and performance of manganese cobaltite spinel protection layers on ferritic stainless steel SOFC interconnects," Journal of the Electrochemical Society., 152(9), pp. 1896-1901.

[4] Z. Yang, G. Xia, X. Li and J.W. Stevenson., 2007, "(Mn,Co)3O4 spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications," International Journal of Hydrogen Energy., 32(16), pp. 3648–3654.

[5] Z. Yang, G. Xia and J.W. Stevenson., 2005, "Mn1.5Co1.5O4 Spinel Protection Layers on Ferritic Stainless Steels for SOFC Interconnect Applications," Electrochemical and Solid-State Letters., 8 (3), pp. A168–A170.

[6] W. Wei, W. Chen and D.G. Ivey., 2007, "Anodic electrodeposition of nanocrystalline coatings in the Mn-Co-O system," Chemistry of Materials., 19(11), pp. 2816–2822.

[7] M.R. Bateni, P. Wei, X. Deng and A. Petric., 2007, "Spinel coatings for UNS 430 stainless steel interconnects," Surface & Coating Technology., 201(8), pp. 4677–4684.

[8] P. Wei, X. Deng, M.R. Bateni and A. Petric., 2007," Oxidation and electrical conductivity behavior of spinel coatings for metallic interconnects of solid oxide fuel cells," Corrosion 63 (6), pp. 529–536.

دبیر خانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۲۸۸۴۷۱۳–۲۱۰





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

[9] X. Deng, P. Wei, M.R. Bateni and A. Petric., 2006, "Cobalt plating of high temperature stainless steel interconnects," Journal of Power Sources 160(2), pp. 1225–1229.

[10] Y.S. Chou, J.W. Stevenson and P. Singh., 2008, "Effect of aluminizing of Cr-containing ferritic alloys on the seal strength of a novel high-temperature solid oxide fuel cell sealing glass," Journal of Power Sources., 185(2), pp. 1001-1008.

[11] H. Ebrahimifar, M. Zandrahimi, Oxidation and Electrical Behavior of Mn-Co-Coated Crofer 22 APU Steel Produced by a Pack Cementation Method for SOFC Interconnect Applications. Oxidation of metals, 84 (2015) 129-149.

[12] S.Fontana, R.Amendola,S.Chevalier, P.Piccardo, G.cabocho,M.Vivani, R.Molins and M.Sennour., 2007, "Metallic interconnects for SOFC: Characterisation of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys," Journal of Power Sourses., 171(2), pp. 652-662.

[13] E. N'Dah, S. Tsipas, M.P. Hierro, F.J. Pérez, 2007, "Study of the cyclic oxidation resistance of Al coated ferritic steels with 9 and 12%Cr," Corrosion Science., 49 (10), pp. 3850-3865.

[14] H. Ebrahimifar, M. Zandrahimi M, Oxidation and Electrical Behavior of a Ferritic StainlessSteel with a Mn–Co-Based Coating for SOFC Interconnect Applications. Oxidation of metals, 84(2015) 329-344.

[15] N. Shaigan, D.G. Ivey and W. Chen, 2008, "Oxidation and electrical behavior of nickel/lanthanum chromite-coated stainless steel interconnects", Journal of power sources, 2008, 183(2), PP. 651-659.

[16] C. Lee and J. Bae, 2008, "Oxidation-resistant thin film coating on ferritic stainless steel by sputtering for solid oxide fuel cells," Thin Solid Films, 516 (18), pp. 6432-6437.





### 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١

### Preparation and evaluation of sulfonated polysulfone membrane for proton exchange membrane fuel cells

Safa Behrouzifar<sup>1</sup>, Mohammad Javad Parnian<sup>1,2</sup>, Soosan Rowshanzamir<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Fuel Cell Laboratory, Green Research Center, Iran, University of Science and Technology (IUST), Narmak, Tehran, Iran.
<sup>2</sup>School of Chemical Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Narmak, Tehran, Iran.
Corresponding author E-mail: rowshanzamir@iust.ac.ir

**Abstract:** Polysulfone is known as one of the most suitable polymers to use instead of commercial fluorinated membranes in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). In this paper, a sulfonated polysulfone (SPSU) membrane was prepared and its physicochemical properties were investigated. To achieve this goal, at first, the polymer was sulfonated with chlorosulfonic acid in the presence of nitrogen at 50°C. The degree of sulfonation was obtained by H-NMR analysis. Sulfonated polysulfone membrane was prepared by a solution casting method using NMP as a solvent. Different properties of the prepared membrane were investigated by ion exchange capacity (IEC), water uptake (WU), and swelling ratio, and proton conductivity. The obtained results showed the prepared SPSU had appropriate properties to use as proton exchange membrane for fuel cell applications.

Keywords: Proton exchange membrane, Polysulfone, Sulfonation degree, Water uptake.

#### Introduction

Fuel cells have many benefits, including high efficiency and appropriate environmental properties, so gradually replacing fossil fuels as a green and clean energy source [1]. Among all types of fuel cells,





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

the proton exchange membrane fuel cells are most widely used due to their high flexibility. These fuel cells are the best options for transportation applications due to their high power density, fast start time, high efficiency, low operating temperatures and ease of use, and safety [2]. Nafion membrane is widely used in PEMFC due to high proton conduction and appropriate mechanical stability. However, Nafion has some disadvantages, including low performance at higher temperature and high gas permeability, so different studies have been conducted to develop some of new PEMs with low cost and appropriate performance for the Nafion replacement [3]. Different researches have focused on hydrocarbon based membranes because of their low cost, good thermal, mechanical and chemical stabilities, and low gas permeability. Based on the recent researches, one of the appropriate candidates for hydrocarbon based membrane is polysulfone based membranes. In the present study, PSU sulfonation is confirmed by H-NMR spectroscopy. SPSU membrane was cast by N-Methyl 2-Pyrrolidone (NMP) as a solvent. To investigate the membrane properties, different tests such as proton conduction, IEC, and water absorption were investigated.

#### **Experimental section**

Sulfonated polysulfone was prepared by a sulfonation reaction using chlorosulfonic acid at specific conditions. Prior to the reaction, polysulfone polymers were dried in a vacuum oven at 100°C for 12 hours. The sulfonation reaction was performed in a three-neck flask with 50 mL of dichloroethane for 1 hour at ambient temperature, and then at 50°C. After that 6 mL of chlorosulfonic acid was dissolved in 10 mL of dichloroethane, and the obtained solution was added to the main polymer solution. This reaction continued for 4 hours. After precipitation, the polymer was washed with distilled water several times until neutral pH was obtained. The final filtered powder was dried at 80°C for 12 hours in an oven and finally at 80°C for 12 hours in a vacuum oven. The image of the prepared sulfonated polysulfone is shown in Fig. 1.




ow, ·

10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢



Fig. 1. Photograph of sulfonated polysulfone

The resulting sulfonated polymer was mixed with NMP solvent for 24 hours, and then was cast on the glass and dried at 80°C for 30 hours. Figure 2 shows the image of prepared membrane. The thickness of the prepared membrane was measured by a digital micrometer provided by Mitutoyo and it was  $220\pm10 \mu m$ .



Fig. 2. Prepared sulfonated polysulfone membrane.

The ion exchange capacity (IEC) was determined by titration method and nuclear magnetic resonance spectroscopy (H-NMR) was used to calculate the degree of sulfonation. The water uptake test is also performed for the prepared membrane. Water uptake was calculated by taking the difference between the wet and dry weights of the prepared membranes. The dry weight of membranes was measured after vacuum drying of the samples at 100°C for 24 h. After that, the





10<sup>th</sup> Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٧

prepared membranes were equilibrated with DI water at 25°C in 24 h. The samples were then removed, dried with tissue papers, and then weighed. The water uptake and the swelling ratio were calculated by the changes in weight, area, and thickness between fully hydrated and dry membranes as follows:

$$Water uptake (\%) = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100$$
<sup>(1)</sup>

Area swelling (%) = 
$$\frac{A_{wet} - A_{dry}}{A_{dry}} \times 100$$
 (2)

$$Thickness change(\%) = \frac{L_{wet} - L_{dry}}{L_{dry}} \times 100$$
(3)

where  $W_{wet}$  and  $W_{dry}$  are the weights of wet and dry samples,  $A_{wet}$  and  $A_{dry}$  are the areas of wet and dry membranes,  $L_{wet}$  and  $L_{dry}$  are the thickness of wet and dry membranes, respectively.

#### **Results and discussion**

H-NMR was used to calculate the degree of sulfonation (DS) [4], that using the following figure (Fig. 3), the calculated degree of sulfonation was 58%. DS depends on several factors, including sulfonating solvent, reaction time, reaction temperature, and polymer concentration. The concentration of chlorosulfonic acid and reaction temperature were maintained at 0.6 mL and 50°C, respectively.



Fig.3. H<sup>1</sup> NMR spectra of sulfonated polysulfone

It was observed that during the polymer sulfonation, the concentration of the  $-SO_3H$  group increased, which improved the water absorption of sulfonated membrane. By conducting the sulfonation reaction, the water absorption paths continuously were formed and grown, which led to an increase in water uptake. The obtained results were 30% water uptake, 40% area swelling and 46% thickness swelling, which confirms the idea that explained. Proton conductivity of the prepared membrane at room temperature was 31.88 mS.cm<sup>-1</sup>.

#### References

[1] Xianlin Xu, Guodong Zhao, Bio-inspired amino-acid-functionalized cellulose whiskers incorporated into sulfonated polysulfone for proton exchange membrane, Journal of power sources,409(2019)123-131.

[2] S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications, International Journal of Hydrogen Energy, 35(2010)9349-9384.

[3] Sinan Feng , Kunzhi Shen, Concentrated sulfonated poly (ether sulfone)s as proton exchange membranes, Journal of power sources, 224(2013)42-49.

[4] C .Iojoiu ,P .Genova-Dimitrova, Chemical and physicochemical characterizations of ionomers, Electrochimica Acta, 51(2006)4789-4801.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۳۱–۸۲۸۸۴۷–۲۱ه http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١

### Application of Ni-doped Zn-based metal organic framework as an electrode material for supercapacitors

#### Elham Khezerloo<sup>1</sup>, Morteza Mousavi-khoshdel<sup>2,\*</sup> and Vahid Safarifard<sup>3,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran 16846-13114, Iran. <sup>2</sup>Department of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran 16846-13114, Iran. Email: mmousavi@iust.ac.ir; Tel: +98 21 73228304

<sup>3</sup>Department of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran 16846-13114, Iran. Email: vsafarifard@iust.ac.ir; Fax: +98 21 73021415; Tel: +98 21 73228327

**Abstract:** Metal-organic frameworks (MOFs) have attracted intense attention due to their various application in the energy storage and conversion field. Herein, Ni-doped TMU-22 was synthesized through sonochemical method as an electrode material for supercapacitor. The supercapacitive behavior of synthesized material was evaluated using cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge/discharge measurements in 0.5M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as electrolyte. The Ni-doped TMU-22 exhibited outstanding specific capacitance of 25.28 F.g<sup>-1</sup> at a discharge current density of 1 A.g<sup>-1</sup>. The specific capacitance retention is about 80.22 % after 300 cycles. We expected that this work would open up a new door for MOF applications in the supercapacitors electrode material.

Keywords: Ni-doped TMU-22; supercapacitor; metal-organic frameworks; MOFs





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

#### **1.INTRODUCTION**

Due to the forthcoming crises of the environmental issues and exhaustion of fossil resources, development of advanced energy storage/conversion technologies and devices is necessary [1].

Supercapacitors are energy storage devices have aroused a lot of attention in last decade for their high power density, moderate energy density, short charging time, good operational safety and long cycling life [2-6]. ES application areas include power electronics, memory protection, battery enhancement, portable energy sources, power quality improvement, adjustable speed drives (ASDs), high power actuators, hybrid electric vehicles, renewable and off-peak energy storage, and military and aerospace applications [7]. However, supercapacitors still suffer from the low energy density, which limited their use for practical applications [1]. To be competent for these applications, the improvement of the capacitive performance, and decrease the fabrication cost for electrode materials is essential [8].

Up to now, various kinds of electrode materials have been studied for supercapacitors like carbon based materials (such as activated carbon, graphene, CNTs), metal oxides/hydroxides (such as NiO/Ni(OH)<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Co(OH)<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), metal sulfides ,conduction polymers and their composites[9].

In recent years, the search for new functional materials led to the discovery of metal–organic frameworks (MOFs) [10]. Metal-organic frameworks(MOFs) have attracted a lot of attentions due to their high surface areas, high thermal and mechanical stability, open metal sites in the skeleton, large pore sizes, tunable options and organic functionality [11], which have been applied widely in different applications such as gas storage, separation, catalysis, clean energy [12]. Furthermore, the application research of MOFs in supercapacitors has seen rapid development [13].

Up to date, various MOF-based SCs have been developed, and generally these SCs can be classified into three categories:

a. utilizing pristine MOFs





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

b. destroying MOFs to afford metal or metal-oxides

c. pyrolyzing MOFs to give microporous carbons [14].

Even though, the lack of electrical conductivity ( $\sigma$ ) in most MOFs is still an unsolved problem [10] and as a result, it is challenging to build effective SCs based on MOFs [14] but the large specific surface area of MOFs has inspired many researches to explore their electrochemistry, in particular in applications such as SCs [10].

In the present study, Ni doped TMU-22 was employed as supercapacitor electrode material and it's electrochemical properties were investigated in detail.

#### 2. EXPERIMENTAL SECTION

#### 2.1. Chemicals, Reagents and Apparatus

All chemicals for the synthesis were commercially available from Sigma-Aldrich and Merck and used as received without further purification. The infrared spectra were recorded on a Nicolet Fourier Transform IR, Nicolet 100 spectrometer in the range 500-4000 cm<sup>-1</sup> using the KBr disk technique. X-ray powder diffraction (PXRD) measurements were performed using a Philips X'pert diffractometer with monochromated Cu-k<sub>a</sub> radiation ( $\lambda$ =1.54056Å). The simulated XRD powder pattern based on single crystal data was prepared using Mercury software [15]. The electrochemical properties of Ni-TMU-22 electrodes were investigated using a three-electrode configuration in 0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution at room temperature with graphite as the counter and Ag/AgCl electrode that purchased from Azar electrode, Iran Co. as a reference electrode. Cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge–discharge (GCD) measurements, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were performed with a Potantiostat/Galvanostat model of Autolab102 PGSTAT 30 (Echo chemie, B. V., Netherlands).The EIS data were collected in the frequency range from 100 KHz to 10 mHz.

2.2. *Preparation of bpta:* bpta obtained from the reaction of 4-aminopyridine(1.882 g,20 mmol) and 2.84 ml of TEA (20.4 mmol) and 50 ml of dry THF. Then, terephtaloul chloride (2.030 g, 10mmol)





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

was added. The reaction mixture was stirred and heated under reflux for 24h at 75 °C. After the completion of the reaction, the resulting yellow suspension was filtered, dried under ambient conditions, and poured into an aqueous saturated solution of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (40 ml). Finally, the resulting white solid was filtered and dried, obtaining the pure ligand bpta in ca.73% yield.

2.3.Preparation of Ni doped TMU-22:  $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$  (0.219 g,1 mmol), Ni(CH\_3CO\_2)\_2 \cdot 4 H\_2O(0.176 g,1 mmol) H\_2oba(0.258 g,1 mmol), bpta (0.5 mmol) and DMF (50 ml) was sonicated for 3 min. Obtained crystals washed by DMF and dried at room temperature. This compound was activated by a solvent-exchange step. Ni-doped TMU-22 was immersed in acetonitrile for 3 days which its solvent change with fresh acetonitrile every 24 h. After 3 days, the acetonitrile was decanted and the crystals were dried at 150 °C under vacuum for at least 12h.

2.4.Preparation of the working electrode: The working electrode was prepared by mixing the active material (Ni-doped TMU-22, 80 wt%), activated carbon (15 wt%) and polytetra fluoroethylene (5 wt%). The mixture was then coated onto a graphite grid (1\*1 cm<sup>2</sup>) and dried at 70 °C overnight. The typical mass load of active material is about 0.5 mg.

#### **3. RESULTS AND DISCUSSION**

#### 3.1. Characterization of TMU-22.

The sonochemical reaction of the bpta and H<sub>2</sub>oba with  $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$  Ni(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·4 H<sub>2</sub>O in *N*,*N*-dimethylformamide (DMF) afforded Ni-doped TMU-22 crystals .The experimental XRD pattern of the synthesized Ni-dopedTMU-22 was in good agreement with the simulated one which confirms the successful preparation of Ni-doped TMU-22 (Fig. 1a). For Ni-TMU-22, the strong vibrations at 1699 and 1600 cm<sup>-1</sup> correspond to the asymmetric stretching vibration of the –COO<sup>-</sup> group, whereas its symmetric stretching vibrations appear at 1406 and 1336 cm<sup>-1</sup> (Fig. 1b). The difference of frequency between asymmetric and symmetric stretching vibration is more than 200 cm<sup>-1</sup> indicating the bidentate-bridging coordination mode of the –COO<sup>-</sup> group [16].



Fig. 1. (a) PXRD of Ni-doped TMU-22: simulated and Ni-doped TMU-22. (b) FT-IR spectra of Ni-doped TMU-22.

#### 3.2. Electrochemical properties of Ni-doped TMU-22.

The electrochemical and the capacitive properties of the Ni-doped MOF were studied by cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge, cycling life measurements and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) using a three-electrode configuration in 0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution at room temperature(Fig2).



Fig. 2. Schematic drawing of the electrochemical cell that WE, RE, CE are working, reference and counter electrodes,

respectively.





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

Cyclic voltammetry (CV) analysis is used to determine the capacitance behavior and the operational potential limit of the material under investigation.

Fig. 3a .depicts the cyclic voltammogram of Ni-doped MOF at a scan rate of 10 mVs<sup>-1</sup>. The Ni doped TMU-22 electrode show similar CV profile with a slightly twisted rectangular shape and does not show any redox behavior which confirms that the Ni-doped MOF undergoes electrochemical double layer capacitance behavior. Fig. 3b represent the galvanostatic charging–discharging curves between the potential window of -100-600 mV at different current densities. All these curves are linear and symmetric, implying good reversibility and high charge discharge efficiency [17]. The specific capacitance (SC) of the Ni-doped TMU-22 was calculated using the following equation:

#### $C=(I\Delta t)/(m\Delta V)$

where I (mA) is working current,  $\Delta t$  (s) represents the discharge time,  $\Delta V$  (V) is the voltage range, and m (mg) is electrode mass. Accordingly, the specifc capacitance can reach 25.28 F·g<sup>-1</sup> at a current density of  $1A \cdot g^{-1}$ .





Furthermore, the electrochemical stability or the cycle life of the Ni-doped TMU-22 was examined by the continuous charge-discharge measurements over 500 cycles. Fig 4. shows the specific



capacitance variation for the Ni-doped TMU-22 as a function of cycle number at the current density of 1  $A \cdot g^{-1}$  within a voltage range between -100 and 600 m V in 0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte that provides capacity retention of 80.22% and 72.7 % over 300 and 500 charge-discharge cycles, respectively.



Fig. 4. cyclic performance of the Ni-doped TMU-22 for 500cycles at current density of 1 A·g<sup>-1</sup>.

To study the ion transport behavior and electrochemical resistance of the Ni-doped TMU-22 electrode, EIS were performed as shown in Fig. 5. Impedance spectroscopy were performed in 0.5 M  $K_2SO_4$  at a frequency range between 100 KHz to 10 mHz. The curve is composed of a semicircle at high frequency followed by a line at the low-frequency. The resistance (Re) in the equivalent circuit (see inset in Fig.5), which includes the combinational resistances of the electrolyte resistance, intrinsic resistance of active materials and contact resistance at the active material/current collector interface, can be earned by the intercept with the real axis at high frequency. The semicircle is connected with the charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ). Additionally, the  $Z_w$ , which expresses the Warburg impedance, is related to ion diffusion and transfer between electrode and electrolyte [18]. According to the fitting, the calculated  $R_e$ ,  $R_{ct}$  and  $Z_w$  of the electrode are 0.77 $\Box$ , 1.3 $\Box$  and 0.81, respectively.





Fig. 5. Nyquist electrochemical impedance spectra of the Ni-doped TMU-22 electrode immersed in 0.5M  $K_2SO_4$  solution from 1mHZ to 100 KHz.

#### 4. Conclusions

In summary, we have successfully prepared Ni-doped TMU-22 via sonochemical synthetic route for the potential supercapacitor application. Ni-doped TMU- was employed as an electrode material for supercapacitor and exhibited electric double layer capacitance behavior in  $K_2SO_4$  medium. The specific capacitance value for the Ni-doped MOF electrode with 15wt% carbon black was 25.28 F.g<sup>-1</sup> at a current density of  $1A.g^{-1}$  from galvanostatic charge discharge studies. The reduction in the specific capacitance was observed only 6 % after 50 cycles, and then remained stable for further cycles (500 cycles tested in this work). This study clearly demonstrates that Ni-doped MOF is a new candidate for electrochemical capacitor applications and opens the door for further investigation with MOF and their composites (with different dopants like graphene, carbon nanotubes and conducting polymer) as an electrode material for electrochemical energy storage devices.

#### Acknowledgements

Support of this investigation by Iran University of Science and Technology and Iran's National Elites Foundation is gratefully acknowledged.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳–۲۱۰ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

#### References

[1] Liu, Mingxian, et al. "Ultramicroporous carbon nanoparticles derived from metal–organic framework nanoparticles for high-performance supercapacitors." *Materials Chemistry and Physics* 211 (2018): 234-241.

[2] An, Kay Hyeok, et al. "Electrochemical properties of high- power supercapacitors using single- walled carbon nanotube electrodes." *Advanced functional materials* 11.5 (2001): 387-392.
[3] Kötz, R., and M. Carlen. "Principles and applications of electrochemical capacitors." *Electrochimica acta* 45.15-16 (2000): 2483-2498.

[4] Arico, Antonino Salvatore, et al. "Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices." *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*. 2011. 148-159.

[5] Simon, Patrice, and Yury Gogotsi. "Materials for electrochemical capacitors." *Nanoscience And Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*. 2010. 320-329.

[6] Allen, Matthew J., Vincent C. Tung, and Richard B. Kaner. "Honeycomb carbon: a review of graphene." *Chemical reviews*110.1 (2009): 132-145.

[7] Yu, Aiping, et al. "Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: Advanced materials, technologies and applications." *Applied Energy* 153 (2015): 1-2.

[8] Yang, Ying, et al. "Fabrication of ultrafine manganese oxide-decorated carbon nanofibers for high-performance electrochemical capacitors." *Electrochimica Acta* 211 (2016): 524-532.

[9] Yu, Feng, et al. "Preparation of Zn 0.65 Ni 0.35 O composite from metal-organic framework as electrode material for supercapacitor." *Materials Letters* 194 (2017): 185-188.

[10] Campagnol, Nicolò, et al. "A Hybrid Supercapacitor based on Porous Carbon and the

Metal- Organic Framework MIL- 100 (Fe)." ChemElectroChem 1.7 (2014): 1182-1188.

[11] Zhu, Xi, et al. "Metal-organic framework (MOF): a novel sensing platform for

biomolecules." Chemical Communications 49.13 (2013): 1276-1278.





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

[12] Chen, Qi, et al. "Determination of catechol and hydroquinone with high sensitivity using MOFgraphene composites modified electrode." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 789 (2017): 114-122.

[13] Wang, Xianmei, et al. "Layered manganese-based metal–organic framework as a high capacity electrode material for supercapacitors." *RSC Advances* 7.47 (2017): 29611-29617.

[14] Wang, Lu, et al. "Flexible solid-state supercapacitor based on a metal–organic framework interwoven by electrochemically-deposited PANI." Journal of the American Chemical Society 137.15 (2015): 4920-4923.

[15] Mercury 1.4.1, Copyright Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK, 2001-2005.

[16] Chen, Wen-Miao, et al. "A superior fluorescent sensor for Al 3+ and UO 2 2+ based on a Co (ii) metal–organic framework with exposed pyrimidyl Lewis base sites." Journal of Materials Chemistry A 5.25 (2017): 13079-13085.

[17] Yang, Ying, et al. "Fabrication of ultrafine manganese oxide-decorated carbon nanofibers for high-performance electrochemical capacitors." Electrochimica Acta 211 (2016): 524-532.

[18] Zhu, Yachao, et al. "Self-assembled Ni/NiO/RGO heterostructures for high-performance supercapacitors." *RSC Advances* 5.95 (2015): 77958-77964.





دهمین سمینارپیل سوختی ایران

10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١

# مقالات فارسی زبان





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

## مدلسازی تامین آب موردنیاز نیروگاه سیکل ترکیبی شهید کاوه قاین با استفاده از نیروگاه پیل سوختی میترا امانی

استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی، واحد رباط کریم، دانشگاه آزاد اسلامی، رباط کریم، ایران; mitraamani58@gmail.com

#### چکیدہ

امروزه به دلیل کاهش شدید سوختهای فسیلی و آلودگی ناشی از این سوختها استفاده از منابع تجدیدپذیر تولید انرژی مانند پیل سوختی آب و گرما است. بنابراین میتوان از پیل سوختی برای تولید همزمان برق و آب استفاده کرد. در این مقاله طراحی یک نیروگاه پیل پلیمری جهت تامین آب موردنیاز سوختی برای تولید همزمان برق و آب استفاده کرد. در این مقاله طراحی یک نیروگاه پیل پلیمری جهت تامین آب موردنیاز سیکل ترکیبی کاوه قائن بررسی شده است. طراحی بر مبنای دبی آب موردنیاز این نیروگاه (۱۹ لیتر بر ثانیه) انجام شده سیکل ترکیبی کاوه قائن بررسی شده است. طراحی بر مبنای دبی آب موردنیاز این نیروگاه (۱۹ لیتر بر ثانیه) انجام شده است. بر اساس نتایج حاصله، نمودار تغییرات جریان الکتریکی پیل بر حسب دما زیگزاگی است که این رفتار با توجه به نحوه-ی تغییرات رطوبت نسبی با دما توجیه میشود. بر اساس این مطالعه، بهترین دمای عملیاتی پیل پلیمری ۲۰۵۲ تعیین شده است. همچنین مشخص شد که با افزایش فشار تا ۱۸/ بار، جریان حاصل از پیل افزایش یافته و با افزایش بیشتر فشار جریان تابت میماند. بنابراین در شرایط فعلی ۱۸ بار فشار بهینه است.

واژگان كليدى: پيل پليمرى، نيروگاه سيكل تركيبى، توليد آب

دبيرخانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم پايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي٨٣٧١٣هـ ٢١ ه





دهمین سمینار پیل سو

1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

مقدمه

پیل سوختی یک وسیله الکتروشیمیایی است که انرژی شیمیایی یک سوخت را مستقیما به انرژی الکتریکی تبدیل میکند. از مهمترین مزایای این پیل میتوان به عدم تولید ترکیبات آلاینده و کاهش وابستگی به سوختهای فسیلی اشاره کرد [۲-۱]. همچنین راندمان تبدیل انرژی در پیلهای سوختی بیشتر از موتورهای حرارتی است [۴–۳]. محصول جانبی پیل سوختی آب و گرما است. بنابراین می توان در کنار انرژی الکتریکی از آب و گرمای تولیدی در آن نیز استفاده کرد. یک نیروگاه سیکل ترکیبی از یک سیکل بخار و توربین گازی تشکیل شده و خروجی توربین گاز به عنوان ورودی سیکل بخار استفاده می شود. به عبارت دیگر ازهوای داغ خروجی توربین برای گرمایش آب درون بویلر استفاده می شود. نیروگاه سیکل ترکیبی شهید کاوه قاین واقع در استان خراسان جنوبی دارای ۴توربین گازی است. در این نیروگاه آب با دبی آب ۱۹ لیتر در ثانیه برای میکاپ موردنیاز است که برای تامین آن حفر سه حلقه چاه عمیق به عمق ۴۵۰ متر انجام شده است. هدف اصلی این تحقیق، طراحی یک نیروگاه پیل سوختی پلیمری به منظور تولید آب مورد نیاز نیروگاه سیکل ترکیبی شهید کاوه قاین است و مدل سازی بر مبنای تولید ۱۹ لیتر بر ثانیه آب توسط این نیروگاه پیل سوختی انجام شده است. با توجه به این که جنوب خراسان و شهرستان قاینات از نقاط کم آب کشور هستند و سال های متمادی است که با پدیده خشکسالی مواجهند، لذا جذب این مقدار آب می تواند نقش بسیار مهمی در حفظ آب های زیر زمینی منطقه داشته باشد. مصرف آب در واحد بخار این نیروگاه بسیار زیاد و حدود ۷۰ متر مکعب در هر ساعت است که این مقدار معادل میزان آب تولیدی در نظر گرفته شده برای نیروگاه پیل سوختی است. همچنین با توجه به خلوص آب توليد شده در نيروگاه پيل سوختي، نيازي به احداث واحد تصفيه اسمز معكوس، كه اتلاف زياد

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۵







10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

آب و هزینهی بالایی را به دنبال دارد، نخواهد بود. لازم به ذکر است با مطالعات به عمل آمده مشخص شد که تاکنون چنین کاربردی برای پیل سوختی تعریف نشده است.

مدلسازى

در این تحقیق سوخت نیروگاه پیل پلیمری هیدروژن خالص فرض شده است که با فشار ۱/۵ بار به سمت آند تزریق میشود. در سمت کاتد نیز هوا به عنوان اکسیدکننده با فشار ۱/۵ بار به سمت کاتد تزریق میشود. دمای عملیاتی پیل ۸۶<sup>o</sup>C فرض میشود بنابراین گاز های ورودی نیاز به پیش گرم کنی دارند. در این مدلسازی از بخار آب خروجی به همراه هیدروژن خروجی از آند برای مرطوب سازی هیدروژن ورودی به پیل استفاده شده و به همین دلیل مقدار آب موجود در هیدروژن خروجی از آند در طراحی لحاظ نشده است. به عبارت دیگر آب مورد نیاز نیروگاه شهید کاوه تنها از قسمت کاتد تولید می-

ابتدا در دمای عملیاتی ثابت پیل، مقدار فشار اشباع آب (  $P_{vs}$  ) محاسبه می شود :

 $P_{vs} = \exp(a/T + b + cT + dT^2 + eT^3 + f * \ln(T))$ (1)

 $a = - \texttt{all} \cdot \texttt{i}/\texttt{tts} \qquad b = \texttt{i}/\texttt{tsig} \qquad c = - \texttt{i}/\texttt{tsig} \qquad d = \texttt{i}/\texttt{tive} \qquad e = - \texttt{i}/\texttt{teas} \\ \bullet \texttt{i} \quad \texttt$ 

مقداری برای رطوبت نسبی ( $\emptyset$ ) حدس زده و از رابطه زیر دبی جرمی هوا ( $\dot{m}_{air \ out}$ ) تعیین می شود :

$$\emptyset = \frac{P_v}{P_{vs}} = \frac{y_{H2O} * P}{P_{vs}} \Rightarrow y_{H2O} = \frac{\emptyset * P_{vs}}{P} = know \Rightarrow y_{Air} = 1 - y_{H2O} = know$$
(7)

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۰ ه

http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com



(۳)

محاسبه می شود :

دھمین سمینار پیل سوختے ایران

10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

آب تولیدی  $\dot{m}_{H20\ prod} = \dot{m}_{H20\ air\ out} - \dot{m}_{H20\ air\ in}$ 

 $\dot{m}_{H20 \ prod} = \left(\frac{S_{02}}{0.21} - 1\right) * \frac{I}{4F} * \frac{\emptyset P_{vs}}{(P - \Delta P_c) - \emptyset P_{vs}} * M_{H20} - \frac{I}{4F} * \frac{S_{02}}{0.21} * \frac{\emptyset P_{vs}}{P - \emptyset P_{vs}} * M_{H20}$ (\*)

با صرفنظر از افت فشار سمت کاتد (
$$\Delta P_c$$
):

$$\dot{m}_{H20 \ prod} = -\frac{I}{4F} * \frac{\emptyset P_{vs}}{P - \emptyset P_{vs}} * M_{H20} \tag{(a)}$$

منفی ظاهر شده در این رابطه به معنی خروج آب از سیستم است. حال بر اساس دبی آب تولیدی، مقدار جریان

$$I = \frac{\dot{m}_{H2O \, prod^*4F^*(P - \emptyset P_{\nu S})}}{\vartheta P_{\nu S^*}MW_{H2O}} \quad \Rightarrow \quad I = know \tag{9}$$

$$\dot{m}_{air\,out} = \frac{I}{4F} * \left(\frac{S_{O_2}}{0.21} - 1\right) * M_{Air} \quad \Rightarrow \quad \dot{m}_{air\,out} = know \tag{V}$$

دبی هوای خروجی بدست آمده از مرحله ۴ با مقدار حاصله در مرحله ۲ مقایسه می شود. در صورت وجود خطای قابل قبول، مقدار  
جریان و 
$$\emptyset$$
 حاصله صحیح است در غیر این صورت، مقدار جدیدی برای  $\emptyset$  حدس زده و محاسبات از مرحله ۲ تکرار می شود.

دبير خانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم پايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي ٢٨٨٣٧ ٨٣٧ - ٢١ ه





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١

دبی هوای خروجی بدست آمده از مرحله ۴ با مقدار حاصله در مرحله ۲ مقایسه می شود. در صورت وجود خطای قابل قبول، مقدار جریان و  $\emptyset$  حاصله صحیح است در غیر این صورت، مقدار جدیدی برای  $\emptyset$  حدس زده و محاسبات از مرحله ۲ تکرار می شود. با استفاده از مقدار جریان الکتریکی بدست آمده (I) و طبق رابطه زیر مقدار پتانسیل پیل محاسبه می شود :

$$E_{cell} = E_{th}(T,P) - \frac{RT}{\alpha_c * n * F} * \ln(\frac{i_{ext} - i_{loss}}{i_{0c}}) - \frac{RT}{nF} * \ln(\frac{i_{Lc}}{i_{Lc} - (i_{ext} - i_{loss})} - (i_{ext} - i_{loss})R_{ii})$$
(A)

از مقادیر  $ln(rac{i_{L\,c}}{i_{L\,c}-(i_{ext}-i_{loss})}$  و مقاومت الکتریکی و  $ln(rac{i_{L\,c}}{i_{L\,c}-(i_{ext}-i_{loss})})$ 

از رابطه (I=E\*I) توان نیروگاه محاسبه میشود. اگر پتانسیل حاصله در محاسبات فوق با پتانسیل تولیدی در نیروگاه شهید کاوه متفاوت باشد باید برای نیروگاه پیل سوختی پست و ترانس جدا از نیروگاه شهید کاوه استفاده شود. مدلسازی روابط فوق با استفاده از نرم افزار MATLAB انجام شده است.

#### نتايج و بحث

۱- تاثیر دما بر پارامتر های طراحی نیروگاه پیل سوختی

در شکل ۱ تغییرات جریان الکتریکی تولیدی نیروگاه پیل سوختی بر حسب دما با هدف تولید ۱۹ لیتر بر ثانیه آب در محدوده دمای عملیاتی پیل نشان داده شده است. به علت لزوم مرطوب بودن غشاء برای انتقال پروتون و تولید جریان، یک

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۰ ه





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

پیل پلیمری نمیتواند در دمای بالاتر از صد درجه کار کند. لذا در این قسمت محدوده دمایی مطرح شده در گزارشات مختلف

به عنوان دمای عملیاتی پیل پلیمری برای مطالعه انتخاب شده است.



شکل ۱: تغییرات جریان الکتریکی یک نیروگاه پیل پلیمری بر حسب دما

انتظار می رفت که تغییرات جریان الکتریکی با دما نموداری با شیب افزایشی ملایم باشد. علت این رفتار زیگزاگی را میتوان با بررسی نمودارهای زیر مشخص نمود. همانطور که از روابط مطرح شده مشخص است، جریان الکتریکی تولیدی تابع مقدار Pvs و Ø است. نمودار نزولی تغییرات Ø با دما در شکل (۲- الف) و نمودار صعودی تغییرات فشار اشباع با دما نیز در شکل (۲- ب) نشان داده شده است:





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢



شكل ۲: تغييرات رطوبت نسبى بر حسب دما (الف). تغييرات فشار اشباع بر حسب دما (ب).

بر اساس این دو نمودار مشخص است که فشار اشباع عامل زیگزاگی بودن منحنی جریان بر حسب دما نیست. اما در نمودار دما-نمودار رطوبت نسبی بر حسب دما، ۴ نقطه شکست وجود داردکه این تعداد معادل تعداد شکست ها در نمودار دما-جریان است. پس می توان Ø را به عنوان عامل اصلی زیگزاگی شدن نمودار جریان – دما دانست. برای حل این مشکل باید رابطه بهتری برای اصلاح رطوبت نسبی در مرحله ۵ مدلسازی پیدا نمود. شایان ذکر است که در مدلسازی

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۲۱۸۸۴۷۸–۲۱ ه







10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

مقدار رطوبت نسبی با رابطهی ø<sub>old</sub> \* 1.05 = ø<sub>new</sub> در MATLAB اصلاح شده است. بر اساس نمودار جریان الکتریکی - دما، مناسب ترین دمای عملیاتی پیل سوختی پلیمری مورد مطالعه، ۸۶ درجه سانتی گراد است.

۲- تاثیر فشار بر پارامتر های طراحی نیروگاه پیل سوختی

در این قسمت دمای عملیاتی پیل برابر ۸۶ درجه سانتی گراد، دمای بهینه بدست آمده در مرحلهی قبل، در نظر گرفته شده و تغییرات فشار در بازه ۱ تا ۱۰ بار بررسی و شدت جریان الکتریکی تولیدی بر حسب این تغییرات فشار رسم می شود (شکل ۳).



شكل ٣: تغييرات جريان الكتريكي يك نيروگاه پيل پليمري بر حسب فشار

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۰ ه

http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com







10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

همان طور که مشاهده می شود تغییرات جریان بر حسب فشار هم بر خلاف انتظار زیگزاگی است. همچنین با افزایش فشار تا حدود ۱/۵ بار، جریان الکتریکی تولیدی افزایش چشم گیری داشته و پس از آن تقریبا ثابت می ماند ( با صرف نظر از زیگزاگی بودن ). احتمالا علت جهش ناگهانی بهبود انتقال جرم در سیستم است. بر اساس این نمودار، بهترین فشار عملیاتی پیل پلیمری ۱/۵ بار است. با توجه به روابط موجود برای محاسبه جریان الکتریکی، مشاهده می گردد که تغییرات دو مقدار فشار کل و رطوبت نسبی بر مقدار جریان الکتریکی تولیدی موثرند. تغییرات رطوبت نسبی با فشار در شکل ۴ نشان داده شده است:



شکل ۴: تغییرات رطوبت نسبی بر حسب فشار

شاید بتوان رفتار زیگزاگی این نمودار را ناشی از دقت پایین رابطهی مورد استفاده برای اصلاح رطوبت نسبی در

مرحله ۵ دانست.

نتيجهگيري

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۲۰۸۸۴۷ –۲۱ ه





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

پیل سوختی مولد انرژی پاک است که انرژی شیمیایی سوخت را مستقیما به انرژی الکتریکی تبدیل کرده و تنها محصولات جانبی آن آب و گرما است. در این مقاله طراحی یک نیروگاه پیل پلیمری جهت تامین آب موردنیاز سیکل ترکیبی شهید کاوه قائن بررسی شده است. طراحی بر مبنای دبی آب موردنیاز این نیروگاه (۱۹ لیتر بر ثانیه) و با استفاده از نرمافزار متلب انجام شده است. بر اساس نتایج حاصله تغییرات جریان الکتریکی پیل بر حسب دما رفتاری زیگزاگی دارد که این رفتار ناشی از نحوهی تغییرات رطوبت نسبی با تغییر دما است. همچنین مشخص شد که با افزایش فشار تا ۱۸ بار جریان حاصل از پیل افزایش یافته و با افزایش بیشتر فشار جریان ثابت میماند.

مراجع

- [1] Sharaf, O.Z. and M.F. Orhan, An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. 32: p. 810-853.
- [2] Alaswad, A., et al., Developments in fuel cell technologies in the transport sector. International Journal of Hydrogen Energy,2016. 41(37): p.16499-16508.
- [3] Ameri, M. and M.J. Heidari. The application of solid oxide fuel cell for power generation in Iran: feasibility and cost analysis. in The 2nd Joint International Conference on "Sustainable Energy and Environment (SEE2006). 2006.
- [4] Buonomano, A., et al., Hybrid solid oxide fuel cells–gas turbine systems for combined heat and power: a review. Applied Energy, 2015. 156: p. 32-85.





دهمین سمینار پیل سو

10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

## مطالعه نظری بهبود الکترود آنزیمی بوسیله ساختارهای گرافنی برای بیوسنسورهای الکتروشیمیایی

الیاس نظر پرور نوشادی'، نسرین فرشادی ۲

۱ دکترای شیمی فیزیک، دانشگاه شهید بهشتی تهران، (Elyas.chemist@gmail.com) ، تهران ۲ ارشد شیمی فیزیک ، پژوهشسرای باقر العلوم قرچک، (Nasrin.farshadi@gmail.com)

#### چکیدہ

امروزه استفاده از نانوساختارهایی که قابلیت کاتالیزوری و حد واسط دارند در ساخت نسل سوم بیوسنسورها افزایش چشم گیری پیدا کرده اند. ویژگی های منحصر به فرد گرافن در بالا بودن هدایت الکتریکی بالا، قدرت کشسانی ، مقاومت مکانیکی، سطح ویژه و سرعت انتقال الکترون باعث کاربردهای متنوع آن شده است. لبه های گرافنی دارای دو شکل هستند، یک طرف به صورت زیگزاگ و طرف دیگر به صورت دسته ی صندلی هستند. با بهینه کردن ساختارهای آنتراسن و فناترون به عنوان مدلی از لبه های زیگزاگی و دسته صندلی و محاسبه سطوح انرژی اوربیتالی آنها و فاصله نوار ظرفیت و رسانش ، مشاهده شد که گرافن با لبه زیگزاگی می تواند به عنوان رسانای خوب الکتریکی در نسل سوم بیوسنسورها به کار برده شود.با مقایسه سطوح انرژی اوربیتال مولکولی آنتراسن با مولکولهای پایرن و کرونن نیز نتایج مشابهی بدست آمد.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۵ ه





دهمین سمینار پیل سو

1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

واژگان كليدى: بيوسنسورها، گرافن، باند رسانش، باند ظرفيت، نظريه اوربيتال مولكولى.

مقدمه

بیوسنسورهای الکتروشیمیایی به دلیل سرعت بالا، قدرت انتخاب گری ویژه و حساسیت بالا به عنوان یک روش قدرتمند مورد استفاده قرار می گیرند. آنزیم گلوکز اکسیداز در بیوسنسورهای الکتروشیمیایی برای اندازه گیری گلوکز استفاده می شود که انتخاب گری بالایی نسبت به گلوکز دارد. این آنزیم پایداری نسبتا کمی دارد. علاوه بر این ساختار پروتئینی که مرکز فعال این آنزیم را احاطه کرده است هم انتقال الکترون مستقیم را به سطح الکترود سخت می کند و هم در جهت گیری صحیح آنزیم در اصطح لکترود نیز تاثیر مستقیم دارد. به دلایل ذکر شده استفاده از واسطه ها ضروری به نظر می رسد. در نسل اول و دوم بیوسنسورها انتقال الکترون به یک ماده واسطه انجام می شد و سپس تغییرات آن ماده واسطه مورد بررسی قرار می گرفت. این روش ها به دلیل تداخل های پتانسیلی دارای شکال اساسی بود. در نسل سوم بیوسنسورها انتقال الکترون به یک ماده واسطه انجام می شد و دیگر مشکل روش های قبلی را نداشت [۱]. امروزه استفاده از نانوساختارهایی که قابلیت کاتالیزوری و حد واسط دارند در ساخت نسل سوم بیوسنسورها انتقال الکترون مستقیم از آنزیم به سطح الکترود مورد توجه قرار گرفت و دیگر مشکل روش های قبلی را نداشت [۱]. امروزه استفاده از نانوساختارهایی که قابلیت کاتالیزوری و حد واسط ای از کربن است، به عنوان یکی از جدیدترین مواد نانویی معرفی شد که روند استفاده از آن در طی سال های اخیر رشد بسیار بالایی داشته است. ویژگی های منحصر به فرد گرافن در بالا بودن هدایت الکتریکی، قدرت کشسانی، مقاومت مکانیکی، سطح ویژه و سرعت انتقال الکترون باعث کاربردهای متنوع آن شده است.[۳]. از گرافن به دلیل

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱–۸۰۸–۳۱ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

خواص ویژه آن در الکترودهای مختلف جهت بالا بردن چگالی جریان استفاده می شود که می تواند گزینه خوبی برای الکترود های پیل سوختی و شبه پیل سوختی باشد. گرافن به دلیل دوبعدی بودن، تنها می تواند بر روی سطح و یا از طریق لبه ها در انتقال الکترون شرکت کند [۴]. سرعت انتقال الکترون در لبه های صفحات گرافنی بسیار سریع تر از سطوح است. نسبت سرعت انتقال الکترون در لبه ها به سطح تقریبا بیش از یک میلیون برابر است[۵]. گرافن یکی از آلوتروپهای کربن است که به صورت دو بعدی، از یک لایه منفرد لانه زنبوری شکل ایجاد شده است. از روی هم قرار گرفتن این لایهها گرافیت سه بعدی ایجاد میشود [۶ و ۲]. لبههای صفحات گرافنی دارای دو شکل متفاوت هستند (شکل ۱–۱)، نوع اول زیگزاگی<sup>۱</sup> و دیگری به صورت دسته صندلی<sup>۲</sup>. انتقال بار در این دو لبه با سرعتهای مختلف انجام میشود.



شکل (۱-۱): لبه های زیگزاگی ودسته صندلی در تک صفحه گرافنی

<sup>1</sup> Zig-Zag

<sup>2</sup> Armchair

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۰ ه







10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٧

لبه های زیگزاگی دارای خاصیت فلزیاند، در صورتی که لبه های دستهی صندلی خاصیت نیمه رسانایی دارند.در این پژوهش مولکولهای آنتراسن و فنانترون (شکل۱-۲) به عنوان نمونه هایی ساده از صفحات گرافنی زیگزاگی و صندلی انتخاب شده اند. هدف از انجام این پژوهش بررسی و مقایسه رسانایی الکتریکی دو مدل زیگزاگی و صندلی از روی سطوح انرژی اوربیتالی و انرژی نوارهای ظرفیت و هدایت و اختلاف یا فاصله انرژی نوارهای ظرفیت و رسانش و توزیع دانسیته اسپینی می باشد.



شکل (۱–۲): (الف) آنتراسن دارنده لبههای زیگزاگی، (ب) فنانترن دارنده لبههای دسته صندلی

روشهای محاسباتی و نرم افزارها

ساختارهای مورد مطالعه با استفاده از نرم افزارGauss View ساخته شدند و بهینه سازی هندسی روی آنها به کمک نرم افزار گوسین G09 صورت گرفت. برای بهینه سازی هندسی، از روشB<sub>3</sub>LYP جزء روش های نظریه تابعی چگالی الکترون<sup>۱</sup> استفاده شد. برای حل معادله شرودینگر توابع پایه (d,p) 6-31g (d,p به کار گرفته شدند [۸-۱۰] . برای اطمینان از اینکه ساختارهای مورد مطالعه از نظر انرژی در پایدارترین حالت خود قرار دارند محاسبه فرکانس بر روی تمامی ساختارها صورت گرفت. شکل اوربیتال های مولکولی و دانسیته اسپینی برای تمامی ساختارها بوسیله نرم

<sup>1</sup> Density Functional Theory

دبير خانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم يايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي٨٢٧١٣هـ ٢١ ه http://conf.isc.gov.ir/ifc96





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

افزار Gauss View ترسیم شد. نرم افزارهای GaussSum و Chemcraft برای محاسبه فاصله بین تراز ظرفیت و رسانش، چگالی حالت ها و رسم نمودارهای مربوطه مورد استفاده قرار گرفتند.

۳- نتيجهها و بحث

۳-۱- سطوح انرژی تراز ظرفیت و تراز رسانش برای آنتراسن و فنانترون

سطوح انرژی نوار رسانش و نوار ظرفیت و چگالی حالتها برای گرافن زیگزاگی (آنتراسن) در نمودار های ۳–۱ الف و ب گزارش شده است. فاصله انرژی نوار رسانش و نوار ظرفیت برای آنتراسن ۳/۵۹ الکترون ولت محاسبه شده است. در حالی که این فاصله برای گرافن گونه دسته صندلی ( فناترون) ۴/۷۴ الکترون ولت بدست آمده است (نمودار ۳– ۲). اختلاف ۱/۱۴ الکترون ولتی میان فاصله بین نوار رسانش و نوار ظرفیت بین گونه های زیگزاگی و دسته صندلی تائید کننده رسانایی الکتریکی قوی در مدل زیگزاگی می باشد.



نمودار(۳–۱): الف) سطوح انرژی محاسبه شده برای اوربیتالهای اشغال شده (رنگ قزمز) و اشغال نشده (رنگ نارنجی) مولکول آنتراسن. ب) سطوح انرژی و چگالی حالت های محاسبه شده برای مولکول آنتراسن. خطوط سبز رنگ سطح انرژی اوربیتالهای اشغال شده، خطوط قرمز رنگ اوربیتالهای اشغال نشده و خطوط آبی رنگ چگالی حالت ها را نشان میدهند.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۲۷۸۴۷–۲۱۰ http://conf.isc.gov.ir/ifc96





نمودار(۳-۲) : سطوح انرژی و چگالی حالت های محاسبه شده برای مولکول فناترون. خطوط سبز رنگ سطح انرژی اوربیتالهای اشغال شده، خطوط قرمز رنگ اوربیتالهای اشغال نشده و خطوط آبی رنگ چگالی حالت ها را نشان میدهند.

۲-۲ بهینه سازی هندسی ساختارهای آنتراسن، فناترون، کرونن و پایرن

با استفاده از نرم افزار گوسین مولکولهای آنتراسن، فناترون، کرونن و پایرن بهینه شده و پایدارترین ساختار آنها در شکل ۳–۱ نشان داده شده است. در جدول ۳–۱ اختلاف انرژی بین نوار ظرفیت و نوار رسانش برای تمامی این مولکولها گزارش شده است. با توجه به داده های محاسبه شده می توان نتیجه گرفت که در ساختارهای گرافنی هر چه ساختارها دارای کربنهای مزدوج قرار گرفته به صورت زیگزاگی بیشتری در لبه ها و کنارها باشد فاصله بین نوارهای ظرفیت و رسانش کمتر شده و مولکول دارای رسانایی الکتریکی بهتری می باشد. با مقایسه داده های بدست آمده (جدول ۳–۱) مشاهده می شود که مولکول آنتراسن به دلیل دارا بودن کربنهای مزدوج زیگزاگی و همچنین قرار گرفتن این کربنهای زیگزاگی در لبه مولکول دارای کمترین فاصله انرژی و بیشترین قابلیت رسانایی می باشد.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱–۸۰۸–۳۱ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





ادان دهمین سمینارییل سو

10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢



شکل (۳-۱): ساختارهای بهینه شده الف) آنتراسن، ب) فنانترون، ج) پایرن و د) کرونن

جدول( ۳-۱): اختلاف انرژی و اختلاف انرژی نسبی محاسبه شده میان نوار ظرفیت و رسانش برای گونه های مولکولی آنتراسن، فناترون، کرونن و پایرن ( انرژی ها بر حسب الکترون ولت گزارش شده است)

اختلاف انرژی نسبی	اختلاف انرژی	گونه های مولکولی
•/••	٣/۵٩	آنتراسن
•/44	۴/۰۳	كرونن
1/14	۴/۷۴	فنانترن
• /۲۵	٣/٨۴	پايرن

با مقایسه داده های جدول ۳–۱ ، مشاهده می شود که فنانترون که دارای اتم های کربن مزدوج شده به صورت دسته صندلی هست، دارای بیشترین فاصله انرژی و کمترین هدایت الکتریکی می باشد. از نتایج بدست آمده می توان نتیجه گرفت که هر چه تعداد کربنهای مزدوج زیگزاگی در لبه های گرافن افزایش یابد ترازهای انرژی اوربیتالهای پر شده و پر نشده بیشتر به یکدیگر نزدیکتر شده و فاصله بین نوار ظرفیت و رسانش به صفر نزدیک شده و در نهایت







1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

صفر می شود و سیستم دارای رسانایی الکتریکی بسیار بالایی می گردد. پس نتیجه می گیریم که می توان با کم و زیاد کردن فاصله نوارها، گرافنهای عایق، نیمه رسانا، رسانا و حتی ابر رسانا ساخت.

۴– نتیجه گیری

نتایج بدست آمده نشان می دهند که گرافن با لبه زیگزاگی نسبت به لبه دسته صندلی به دلیل ساختار رزونانسی خاصی که کربنهای مزدوج می توانند ایجاد کنند دارای قابلیت رسانایی بالایی می باشد. محاسبات سطوح انرژی اوربیتال مولکولی و محاسبه اختلاف انرژی بین نوار ظرفیت و رسانش نشان دادند که گرافن لبه زیگزاگی می تواند به عنوان انتقال دهنده های الکترونی در ساختار بیو سنسورهای نسل سوم استفاده شوند. با مقایسه فاصله سطوح انرزی باندهای ظرفیت و رسانش مولکول آنتراسن با مولکولهای فناترون، کرونن و پایرن می توان نتیجه گرفت که مولکولهای لبه زیگزاگی را می توان به عنوان رسانا های قوی و حتی ابر رسانا در سیستم های مختلف به کار برد.

مراجع

[1] J. Wang, Electrochemical Glucose Biosensors, Chemical Reviws. 108 (2008) 814-825.

[2] A. K. Geim, K. S. Novoselov, The rise of grapheme, Nature Materials., 6 (2007) 183-191.

[3] E. J. H. Lee, K. Balasubramanian, R. T. Weitz1, M. Burghard, K. Kern, Contact and edge effects in graphene devices, Nature Nanotechnology 3 (2008) 486-490.

[4] M. Pumera, Graphene-based nanomaterials and their electrochemistry, Chemical Society Reviews 39 (2010) 4146-4157.

[5] M. Zhou, Y. Wang, Y.g Zhai, J. Zhai, W. Ren, F. Wang, S. Dong, Controlled synthesis of largearea and patterned electrochemically reduced graphene oxide films, Chemical European Journal 15 (2009) 6116-6120.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳–۲۱۰ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

[6] A. Fasolino, J. H. Los, M. I. Katsnelson, ntrinsic ripples in grapheme, Nature Materials 6 (2007) 858-861.

[7] M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner, Honeycomb carbon: a review of grapheme, Chemical Revives 110 (2010) 132-145.

[8] A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. The Journal of Chemical Physics 98 (1993) 5648-5652

[9] C. Lee, W.Yang, R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Physical Review B 37 (1988) 785-789.

[10] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. Physical Review A 38 (1988) 3098-3100.





دهمین سمینار پیل سو

1 اسفند 1۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

## آشنایی با پیل سوختی میکروبی(MFC)

مينا قنبرى<sup>١</sup>. مريم قنبرى<sup>٢</sup>. معصومه قلخانى <sup>٢</sup>،

<sup>۱</sup>دانش آموخته ارشد نانوشیمی، ایران، دانشگاه علم و صنعت، twinomid@gmail.com <sup>۲</sup> دانش آموخته ارشد آموزش شیمی، ایران، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، twinimany@gmail.com <sup>۳</sup>ادانشیار، ایران، تهران، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، m\_ghalkhani@yahoo.com

#### چکیدہ

محدودیت و مشکلات زیست محیطی سوختهای فسیلی سبب اهمیت استفاده از روشهای تبدیل انرژی با رانـدمان بالاتر و همچنین امکان تولید منابع انرژی از منابع تجدیدپذیر و تجدیدناپذیر شده است. از بین انواع مختلف انـرژی، تولید انرژی الکتریکی از منابع تجدیدپذیر به شدت مورد توجه قرار گرفته است و تلاشهای بسیاری جهت جایگزینی روشهای تولید الکتریسیته در حال انجام میباشد. در این میان، تکنولوژی پیل سوختی با قابلیت تبـدیل مستقیم سوخت به انرژی الکتریکی، راه حل مناسبی برای عبور از مشکلات انرژی و زیست محیطی می باشـد. یکی از انـواع پیلهای سوختی(FC)، پیل سوختی میکروبی(MFC) میباشد که اولین بار در سال ۱۹۱۰ توسط پاتر پروفسور گیاه شناس برای تولید الکتریسته معرفی شد، بهطور جدی از سال ۲۰۰۳ به بعـد امکان بالقوهی تولیـد الکتریسـیته با استفاده از پیلهای سوختی میکروبی مورد بررسی قرار گرفت، به همین منظور به معرفی و اساس کار MFC در ایـن مقاله میپردازیم.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۰ ه





دهمین سمیناریا ، سو

10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

واژگان کلیدی: پیل سوختی، پیل سوختی میکروبی، محیط زیست، MFC، تولید برق

تعریف و اساس کار سلول سوختی میکروبی

سلول سوختی میکروبی (MFC) یک سیستم بیوالکتروشیمیایی است درآن میکروبهای سلول زنده نقش کاتالیست را دارند و باکتریها قادر به تبدیل پسابها به انرژی الکتریکی هستند یکی از انواع این سیستم که مناسب برای کار آزمایشگاهی میباشد، پیل سوختی دومحفظهای نام دارد که شامل دو محفظه یکی کاتد(هوازی) و دیگری آندی(بی-هوازی بدلیل تولید الکترون بیشتر) که توسط یک غشای تبادل پروتون از یکدیگر جداشده و دو الکترود آند و کاتد از طریق یک مدار خارجی به هم متصل میشوند. [۲–۱]

نحوهی عملکرد پیل سوختی میکروبی به این صورت است که میکروارگانیسمهای موجود در محفظه آند، سوبسترا (محیط خالص مانند استات یا پساب سنتزی و یا پساب صنعتی) را به یونهای مثبت و منفی تجزیه کرده و پروتون-های موجود از طریق غشا به محفظه کاتد منتقل میشوند، در حالیکه الکترونها برای پایداری سیستم به سطح الکترود آند منتقل شده و سپس از طریق مدار خارجی به کاتد انتقال مییابند در نتیجه حرکت الکترونها از مدار، با قرار دادن یک مقاومت در مسیر شار الکترونی، جریان برق تولید می شود. [۶–۱و۸] جهت تولید الکتریسیته باید میکروبها دور از اکسیژن نگهداشته شوند، با مصرف استات واکنشهای انجام شده در محفظهی آند و کاتد به صورت زیر میباشد:

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۰ ه



واكنش آندى:

 $CH_3COO^- + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 7H^+ + 8e^-$ 

واكنش كاتدى:

 $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ 



شکل ۱: پیل سوختی میکروبی

اجزای پیل سوختی میکروبی

محفظهی آندی و آند

خصوصیات مواد آندی شامل: رسانابودن آنها، غیر خورنده بودن، بیوسازگار، نظر شیمیایی در محلول واکنش پایـدار، دارای مساحت سطح زیاد( مساحت به ازای حجم)، دارای خلل و فرج زیاد، ضد رسوب( باکتری ها آن را پر نکنـد)، ارزان بودن و ساخت راحت و همچنین قابل تبدیل به مقیاسهای بزرگتر باشد بعنوان مثال میتوان به موادکربنی بـا






1 اسفند 1۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

سطح ویژه بالا اشاره کرد چون در این حالت، تعداد باکتریهایی که به سطح میچسبند افزایش یافته و از این طریق خروجی جریان آندی افزایش پیدا میکند از این رو متنوع ترین ماده الکترودی، کربن می باشد مانند کاغذ کربن ، فوم، کربن شیشهای مشبک، میلههای گرافیتی، نمد و فیبرهای گرافیتی و برسها و...[۱۱-۹]

محفظه کاتدی و کاتد

اکسیژن به دلیل دسترسی آسان و پتانسیل بالای اکسیداسیون آن و همچنین عدم تولید مواد شیمیایی بعنوان یک گیرنده الکترونی در کاتد به حساب می آید با این وجود طراحی کاتد بعنوان یک چالش مطرح است زیرا واکنش شیمیایی که در آن اتفاق می افتد سخت است، الکترونها، پروتونها و اکسیژن هر سه باید در یک کاتالیست در یک واکنش سه مرحله ای روبرو شوند و کاتالیست باید روی یک سطح رسانا و نیز در معرض هم هوا و هم آب باشد به طوری که پروتونها و الکترونها در مراحل مختلف به یک نقطه برسند. اکسیژن می تواند به داخل آب نفوذ کند ولی قابلیت حل اکسیژن در آب خیلی کمتر از حلالیت هوا در آب است، در ایس راستا برای کاهش ایس چالش از فروسیانید به علت عملکرد خوب آن به عنوان گیرنده الکترون استفاده می کنند. با استفاده از کاتالیستها می توان موانع انرژی اکتیواسیون را به طور قابل ملاحظهای کاهش داد که توسط این روش، پتانسیل مازاد فعال سازی کاتدی کاهش پیدا می کند و سینتیک واکنش آزاد سازی گاز هیدروژن در سطح کاتد بهبود می یابد. همه موادی که برای آند توضیح داده شد برای کاتد نیز استفاده می شود، بنابراین در مطالعات، مواد مختلف مانند پارچه کربنی، کافـذ کربنی، گرافیت، گرافیت بافته شده، دانه های گرافیتی و برس ها و ... به کار رفته اند [۱۹۶۹].



دهمین سم

10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

غشاها و جداکننده ها

وجود اکسیژن در محفظه آند، تولید الکتریسیته را محدود خواهد کرد بهمین منظور از غشا استفاده میکنند، غشاها عمدتا در پیلهای سوختی میکروبی دو محفظهای برای جدا نگه داشتن مایعات آند و کاتد به کار میرود البتـه در پیلهای سوختی میکروبی تک محفظهای هم غشا برای جدا کردن کاتالیست از کاتد قابل استفاده است. معمولاً این غشا کاتیونی بوده و نسبت به پروتون خاصیت نفوذپذیری انتخابی دارد و علاوه برآن غشا به عنوان یک مانع انتقـال دیگر گونهها در محفظه عمل می کند. برای انتخاب غشا مناسب بهتر است به انتخاب پذیری بالا برای عبور پروتون و پایداری ومقاومت بالا توجه کرد.[۹و۱۳]



شکل ۲: اجزای پیل سوختی میکروبی





ادان دهمین سمیناریا ، سو

1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

انواع پیلهای سوختی میکروبی

پیلهای سوختی میکروبی را میتوان از نظر نوع باکتری به دو دسته پیل سوختی میکروبی باواسطه و بـیواسطه و همچنین از نظر نوع ساختار پیل سوختی میکروبی دو محفظهای و تک محفظهای، پیل سوختی میکروبی با جریان و پیل سوختی میکروبی تودهای تقسیمبندی کرد.

پیل سوختی میکروبی باواسطه و بیواسطه

بیشتر پیل های سوختی میکروبی از نظر الکتروشیمیایی غیرفعال می باشند به همین خاطر از واسطه هایی جهت تسریع انتقال الکترون مانند رنگ ها و فلزات آلی مانند قرمز خنثی (NR) ، آبی متیلن (MB) ، تیونین، هیومیک اسید، ۲- هیدروکسی ۱و ۳ نفتوکینون(HNQ)، اکسی آنیونهای سولفور ( سولفات وتیوسولفات )استفاده می شود که معمولاً ترکیباتی سمی و گران قیمت هستند. بنابراین به کارگیری طولانی مدت پیل سوختی میکروبی با واسطه از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست.اما در پیلهای سوختی میکروبی بی واسطه میکروارگانیسم های مورد استفاده از نظر الکترو شیمیایی فعال می باشند، به عبارت دیگر میکروارگانیسمها قادرند الکترونه ای تولیدی را در غیاب واسطههای شیمیایی به سطح الکترود انتقال دهند از مهمترین آباکتریها که از لحاظ عملیاتی پایدارند و بازدهی بالایی را سبب میشوند میتوان به دی سولفوروموناس ها، ژئوباکترها، شوآنلا، آئروموناس ها، اشرشیا کلی و ... اشاره





شکل ۳: مکانیزم انتقال الکترون از میکروارگانیسم ها به آنود در سلول های سوختی میکروبی. (A) انتقال الکترون غیر مستقیم از طریق واسطه (B) انتقال الکترون مستقیم در غیاب واسطههای شیمیایی و از طریق سیتوکرومهای غشاء خارجی، پروتئینها یا آنزیمها

پیل سوختی تک محفظهای

پیل های سوختی تک محفظهای فقط دارای محفظه آندی هستند و کاتد در این نوع از پیل ها معمولا در تماس بـا هوا قرار می گیرد.[۹]

### پیل سوختی دومحفظهای

این نوع از پیل های سوختی میکروبی دارای محفظههای کاتدی و آندی می باشد که توسط غشای تبادل پروتون از هم جدا شده اند، از این پیلها معمولا برای تصفیه فاضلاب به همراه تولید انرژی استفاده می شود.[۹]

پیل سوختی میکروبی با جریان Up-Flow





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

این نوع از پیل سوختی میکروبی به صورت جریان پیوسته کار میکند، محفظهی کاتدی و آندی پیل توسط پشم شیشه و لایه بید شیشهای از هم جدا شدهاند.[۲۲]

پیل سوختی میکروبی توده ای

برای افزایش بازدهی پیلهای سوختی میکروبی، پیلهای مختلف به صورت سری و موازی به یکدیگر متصل میشوند پیلهای توده ای موازی در حدود ۶ برابر نسبت به پیلهای سوختی سری بازدهی بیشتری دارند.[۲۳]

پارامترهای موثر بر عملکرد پیل سوختی میکروبی

عملکرد پیل سوختی میکروبی عمدتا تحت تاثیر عوامل متعددی از جمله: عرضه و مصرف اکسیژن درمحفظ ه کاتـد، اکسیداسیون سوبسترا در محفظه آند، شاتل الکترون از محفظه آند به سطح آند، نفوذپذیری غشـای تبـادل پروتـون، محیط کشت میکروبی، مقاومت درونی و خارجی سلول، مواد الکترودی و فاصله الکترودها میباشد. [۲۴]

کاربردهای پیل سوختی میکروبی

پیلهای سوختی میکروبی را میتوان در تولید برق، تصفیه فاضلاب، هیدروژن زیستی، روباتها، منابع نیروی کشت، بایو سانسورها و حمل و نقل و ... استفاده کرد.[۲۵]





دهمین سمینار ب

10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢



شکل ۴: باکتریها منبع تازهای برای تولید برق

مزیتها و معایب پیل سوختی میکروبی

پیل سوختی میکروبی همانند سایر تکنولوژیهای جدید دارای مزایا و معایبی میباشد که میتوان به آنها اشاره کرد: مزیتها: دارای منبع توان جایگزین، نگهداری در مدت زمان کوتاه، سازگاری با محیط زیست، عملکرد سیستم بطور مستقل، تبدیل مستقیم انرژی سوبسترا به الکتریسیته باکارآیی بالا، امکان فعالیت در دماهای محیطی و پایین، کاربرد در محیطهای آبی با عدم دستیابی به صورت شبکهای از مزیتهای پیل سوختی میکروبی میباشد.[۲۶و۲۷]



شکل ۵: تولید الکتریسته سبز توسط پیل سوختی میکروبی

دبيرخانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم يايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي ٨٢٨٨٤٧ – ٢١٥

http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

معایب: ولتاژهای نسبتا پایینی دارد که عمدتا ۵۰۰ میلی ولت میباشد و همچنین جریانهای نسبتا پایینی در حد میلی آمپر می باشد، افت و خیزهای دمایی و چرخهای، تاثیر مستقیمی بر عملکرد سلول دارد به همین منظور توان پیل به محیط بستگی دارد، برای افزایش ولتاژ نمی توان آن را در حالت سری قرار داد، با افزایش ناحیه سطحی پیل خروجی جریان به صورت خطی افزایش پیدا نمیکند.[۲۹و۲۹]

### نتيجهگيرى

بحران کمبود انرژیهای فسیلی و آلودگی ناشی از سوختن آن پژوهشگران را تشویق به جستجو و تحقیق برای جایگزینی منابع نفتی کرده است. منابع انرژی جدید و بدون آلودگی جایگزین مناسب سوختهای سنتی میباشد و پیلهای سوختی میکروبی یکی از همین منابع جدید به حساب میآید که از انرژی زیستی مانند میکروارگانیسمها یا آنزیمهای فعال برای تولید انرژی استفاده میکنند که علاوه بر کاهش گازهای گلخانهای سبب بهبود بهداشت محیط زیست نیز میشوند. قدرت تولیدی پیلهای سوختی میکروبی هنوز کم میباشد و محققان در تلاشند تا آن را برای کاربرد تجاری بهبود بخشند.[۱و۳۰]

### منابع

[1]: Mostafa Rahimnejad, Arash Adhami, Soheil Darvari, Alireza Zirepour, Sang-Eun Oh." *Microbial fuel cell as new technology for bioelectricity generation: A review*". Alexandria Engineering Journal (2015) 54, 745–756

[2]: Logan, B.E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schroder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., Rabaey, K., *"Microbial fuel cells: methodology and technology"*, environmental science technology, vol. 40, 2006, pp. 5181–5192.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۳۱–۸۲۸۸۴۷–۳۱ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





### 1 اسفند 1۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

[3]: Zhang Y., "Energy recovery from waste streams with microbial fuel cell (MFC)-based technologies", Ph.D. thesis, 2012, Technical University of Denmark

[4]: Cao X., Huang X., Liang P., Boon N., Fan M. Zhang L., Zhang X., "A completely anoxic microbial fuel cell using a photo-biocathode for cathodic carbon dioxide reduction", Energy & Environmental Science, vol. 2, 2009, pp. 498–501

[5]: Hernández-Fernández F.J., Pérez de los Ríos A., Salar-García M.J., Ortiz-Martínez V.M., Lozano- Blanco L.J., Godínez C., Tomás-Alonso F., Quesada-Medina J. "*Recent progress and perspectives in microbial fuel cells for bioenergy generation and wastewater treatment*", Fuel Processing Technology, vol. 138, 2015, pp. 284–297

[6]: Jia Q., Wei L., Han H., Shen J, *"Factors that influence the performance of two-chamber microbial fuel cell"*, international journal of hydrogen energy, vol.39, 2014, pp.13687-13693

[7]: I. A. Ieropoulos, J. Greenman, C. Melhuish, and J. Hart, "*Comparative study of three types of microbial fuel cell*," Enzyme and microbial technology, vol. 37, pp. 238-245, 2005

[8]: A. Kirubakaran, S. Jain, and R. Nema, "*A review on fuel cell technologies and power electronic interface*," Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 13, pp. 2430-2440, 2009.

[9]: B. E. Logan, Microbial fuel cells: John Wiley & Sons, 2008

[10]: M. Rosenbaum, F. Zhao, U. Schröder, F. Scholz, Angew Chem Int Edit 45(2006) 6658.

[11]: B. E. Logan, B. Hamelers, R. A. Rozendal, U. Schrorder, J. Keller, S. Freguia, P. Aelterman,W. Verstraete, K. Rabaey, Environ Sci Technol40(2006) 5181.

[12]: P.Aelterman, M.Versichele, E.Genettello, k.vebeken, w.verstraete, Electrochimica Acta54(2009) 5754-5760.





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

[13]: K. Rabaey, G. Lissens, and W. Verstraete, "*Microbial fuel cells: performances and perspectives*," Biofuels for fuel cells: renewable energy from biomass fermentation, pp. 377-399, 2005.

[14]: F. Davis and S. P. Higson, "*Biofuel cells—recent advances and applications*," Biosensors and Bioelectronics, vol. 22, pp. 1224-1235, 2007.

[15]: D. Prasad, S. Arun, M. Murugesan, S. Padmanaban, R. S. Satyanarayanan, S. Berchmans, *et al.*, "*Direct electron transfer with yeast cells and construction of a mediatorless microbial fuel cell*," Biosensors and Bioelectronics, vol. 22, pp. 2604-2610, 5/15/ 2007.

[16]: J. Niessen, F. Harnisch, M. Rosenbaum, U. Schröder, and F. Scholz, "*Heat treated soil as convenient and versatile source of bacterial communities for microbial electricity generation,*" Electrochemistry Communications, vol. 8, pp. 869-873, 2006.

[17]: M. Zhou, H. Wang, D. J. Hassett, and T. Gu, "*Recent advances in microbial fuel cells (MFCs)* and microbial electrolysis cells (MECs) for wastewater treatment, bioenergy and bioproducts," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 88, pp. 508-518, 2013.

[18]: Jang, J.K. (2004) "Construction and operation of a novel mediator-and membrane-less microbial fuel cell". Process Biochemistry, 39, 1007-1012.

[19]: Kim, B.H., H.J. Kim, M.S. Hyun, D.H. Park. (1999) *Direct electrode reaction of Fe (III)reducing bacterium, Shewanella putrefaciens*. Journal of microbiology and biotechnology, 9, 127-131.

[20]: Palmore, G.T.R.a.G.M.W. (1994) "Microbial and enzymatic biofuel cells. Enzymatic conversion of biomass for fuels production." 566, 271-290.

[21]: Park, D.H.a.J.G.Z. (2000) "Electricity generation in microbial fuel cells using neutral red as an electronophore," 66, 1292-1297.





1 اسفند 1۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

[22]: J. K. Jang, T. H. Pham, I. S. Chang, K. H. Kang, H. Moon, K. S. Cho, *et al.*, "Construction and operation of a novel mediator-and membrane-less microbial fuel cell," Process Biochemistry, vol. 39, pp. 1007-1012, 2004.

[23]: L. Ren, Y. Ahn, H. Hou, F. Zhang, and B. E. Logan, "*Electrochemical study of multi-electrode microbial fuel cells under fed-batch and continuous flow*"

[24]: Y. Sharma, B. Li, *The variation of power generation with organic substrates in single-chamber microbial fuel cells (SCMFCs)*, Bioresource. Technol. 101 (2010) 1844-1850.

[۲۵]: ف .رضایی" بررسی عملکرد غشای الیافی تو خالی در شرایط مختلف به عنوان تبادل کننده پروتون در پیل های سوختی میکروبی ",پایان نامه کارشناسی ارشد گروه مهندسی شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان۱۳۹۴.

[26] K. Rabaey, W. Verstraete. Trends in Biotechnology 23(6) (2005) 291-298.

[27] G. Reguera, K. P. Nevin, J. S. Nicoll, S. F. Covalla, T. L. Woodard, D. R. Lovley, Appl Environ Microb 72( 2006) 7345.

[28] G. M. Delaney, H. P. Bennetto, J. R. Mason, S. D. Roller, J. L. Stirling, C. F. Thurston, J Chem Tech Biot B *34* (1984)13.

[29] S. D. Roller, H. P. Bennetto, G. M. Delaney, J. R. Mason, J. L. Stirling, C. F. Thurston, J Chem Tech Biot B *34* (1984) 3.

[30]: Carlo Santoro, Catia Arbizzani, Benjamin Erable, Ioannis Ieropoulos." *Microbial fuel cells: From fundamentals to applications. A review*". Journal of Power Sources 356 (2017) 225e244





دهمین سمینار پیل سو

1 اسفند 1۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

تاثیر دوپندهای مختلف نانو ساختارهای اکسید مس روی الکترواکسیداسیون گلوکز

مریم قنبری'، مینا قنبری ۲، معصومه قلخانی آو اعظم انارکی فیروز ٔ

<sup>۱</sup>دانش آموخته ارشد آموزش شیمی، ایران، تهران، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی؛ twinimany@gmail.com <sup>۲</sup>دانش آموخته ارشد نانو شیمی، ایران، تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران؛twinomid@gmail.com <sup>۳</sup>دانشیار ، ایران، تهران، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی؛ ghalkhani@sru.ac.ir م.anaraki@sru.ac.ir

### چکیدہ

در این پژوهش، نانو ذرات اکسید مس، منگنز دوپ شده با نانوذرات اکسید مس و نیکل دوپ شده با نانوذرات اکسید مس برای اندازه گیری اکسایش گلوکز به روش هیدروترمال سنتز شد. اکسایش گلوکز در محیط قلیایی صورت گرفت. الکتروکاتالیستهای سنتز شده روی سطح الکترود کربن شیشهای (GCE) قطره نشانی شد. نانو ذرات سنتز شده به عنوان الکتروکاتالیست فعالیت بالایی در الکترواکسیداسیون گلوکز از خود نشان دادند. سنجشهای الکتروشیمیایی در این پژوهش با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخهای صورت گرفت. با توجه به اندازه گیریهای انجام شده نیکل دوپ شده با نانو ذرات اکسید مس بالاترین جریان و پاسخ را برای اندازه گیری اکسایش گلوکز نشان داد؛ همچنین این الکتروکاتالیست توانست حساسیت، انتخاب پذیری و پایداری بالاتری را نسبت به دو الکتروکاتالیست دیگر در طول الکترواکسیداسیون گلوکز از خود نشان دادند.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱–۸۰۸–۳۱ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com







1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

با توجه به نتایج ولتامتری چرخهای نانو ساختارهای سنتز شده از جمله نشان دادن حساسیت بالای گلوکز به این الکتروکاتالیستها میتوان از این ساختارها در پیل سوختی گلوکز استفاده کرد. **واژگان کلیدی:** الکترواکسیداسیون گلوکز، نانوذرات اکسید مس، منگنز دوپ شده با نانوذرات اکسیدمس، نیکل دوپ شده با نانو ذرات اکسید مس، ولتامتری چرخهای.

۱– مقدمه

پیلهای سوختی گلوکز مستقیم قلیایی<sup>۱</sup> تکنولوژی نوید بخشی است، زیرا میتواند به طور مستقیم و مؤثر سوختن انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریسیته تبدیل کند [۳–۱]. در این پیل سوختی، الکتریسیته تولید شده از گلوکز به پتانسیل انتخابی برای کاربردهای وسیع استفاده میشود. با این حال در مطالعات اخیر مربوط به این گونه سلول سوختی آمده، به علت پایداری بالای ترکیب گلوکز، اکسیداسیون الکتروشیمیایی آن دشوار است [۲–۴]. سوختهای زیستی و انرژی شیمیایی به طور مستقیم توسط سلولهای سوختی میکروبی یا آنزیمی به الکتریسیته تبدیل شده که به عنوان یک فن آوری مطلوب برای اکسیداسیون و تخریب ترکیب آلی و تولید الکتریسیته پیشنهاد شده است [۸]. از آنجا که گلوکز یک سوخت تجدیدپذیر ایده آل است، تلاشهای زیادی برای ساخت یک سلول سوختی گلوکز انجام شدهاست [۹ و۱۰].

سلول سوختی گلوکز در مقایسه با سلولهای سوختی الکلی مانند اتانول و متانول که به طور گسترده در سلولهای سوختی اکسیداسیون مستقیم استفاده میشود، غیر سمی، غیر قابل اشتعال، بدون بو و تجدید پذیر است. این ویژگیها گلوکز را به سوختی مورد توجه برای کاربردهای مختلف به ویژه در وسایل نقلیه الکترونیکی تبدیل کرده

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Alkaline direct glucose fuel cells (ADGFCs)





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

است [۱۰و۷]. با وجود مزیتهای سلول سوختی گلوکز، هنوز برای دستیابی به کاربردهای عملی فاصله یبسیار دارد. اکسیداسیون ضعیف گلوکز در آند یکی از چالشهای عمده توسعه این گونه سلول میباشد [۷]. در میان الکتروکاتالیستها برای تولید پیل سوختی گلوکز، ساختارهای فلزی و اکسید فلزی نانو به دلیل هزینه کم، پایداری بالا و رفتارهای عالی اکسید و احیا در میان محدوده پتانسیلی مختلف تحت انواع گوناگونی از شرایط واکنش موارد مناسبی است[۱۱]. فعالیت بالای این نوع الکتروکاتالیستها در الکترو اکسیداسیون گلوکز و همچنین کم بودن پتانسیل واکنشهای انتقال الکترون، بسیار مهم است [۱۲ و ۱۳]. اکسید فلزی مبتنی بر ۲۵ میتواند تغییر حساسیت، انتخاب پذیری و پایداری را در طول الکترواکسیداسیون نشان دهد [۱۲ و ۱۴–۱۶]. لازم به ذکر است که ویژگیهای مورفولوژیکی اکسیدهای فلزی بر حساسیت الکتروشیمیایی پیلهای گلوکز تاثیر میگذارند [۱۷ و ۱۸]. به طور خاص ساختارهای توخالی میتواند مورفولوژی موثری برای طراحی الکترود با کارایی بالا باشند. زیرا این ساختار میتواند در معرض سطح بالایی قرار گرفته، باعث ایجاد حفره درونی شده و همچنین وجود دیوارههای نازک و قابل نفوذ پذیری بالای آن، الکترود را برای سطح تماس بزرگتر الکترود-گلوکز توانا میسازد در نتیجه مسیر انتشار الکترون را کاهش

### ۲- بخش تجربی

### ۲–۱مواد شیمیایی

استات مس، سدیم هیدروکسید، ساکارز، نیکل(II)هیدروکسی کربنات و گلوکز از شرکت مرک خریداری شدند.

۲-۲ دستگاه مورد نیاز





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

مطالعات ولتامتری با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات (سما ۵۰۰، سیستم آنالیزور، ایران) انجام شد. اندازه گیری ولتامتری در یک سل سه الکترودی شامل الکترود کالومل (SCE) حاوی محلول اشباع پتاسیم کلرید، الکترود کمکی پلاتین و الکترود کار کربن شیشهای (اصلاح شده یا اصلاح نشده) صورت گرفت. برای تمیز کردن سطح الکترود و پخش نانوذرات از دستگاه فراصوت (پارس نهند، ایران) استفاده شد. برای انجام مراحل سنتز نانو ذره و خشک شدن الکترود آون مورد استفاده قرار گرفت. همچنین در مرحله سنتز نانوذرات از همزن مغناطیسی (اکسیر هیراد، ایران) استفاده شد.

۲-۳ سنتز نانو ذرات اکسید مس و دوپندهای مختلف نانوساختار اکسید مس به روش هیدروترمال: در ابتدا با استفاده از مقادیر مشخصی از استات مس، آب دیونیزه، سدیم هیدروکسید و ساکارز، نانو ذرات اکسید مس به روش هیدروترمال سنتز شد. برای دوپ شدن نیکل و منگنز روی نانو ساختار اکسید مس به ترتیب از نیکل(II)هیدروکسی کربنات و منگنز استات استفاده شد.

۲-۴ آماده سازی الکترود کربن شیشهای پیش از اصلاح سطح الکترود

قبل از قطره نشانی کردن الکترود کربن شیشهای با نانو ذرات سنتز شده، باید از تمیز بودن سطح الکترود اطمینان حاصل کرد. ابتدا باید سطح الکترود صیقل مکانیکی داده و پرداخت شود، برای این عمل سطح الکترود را توسط پودر آلومینای ۰/۰۵ میکرومتری پولیش داده تا سطح الکترود صیقل شود. در مرحله بعد الکترود را در محلول اتانول و سپس در آب مقطر دوبار تقطیر شده غوطه ور کرده و در هر مرحله در حمام فراصوت گذاشته شد. در مرحله نهایی برای اینکه از تمیز بودن سطح الکترود اطمینان حاصل شود، الکترود را در سل الکتروشیمیایی حاوی محلول بافر







1 اسفند 1۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

فسفات اسیدی گذاشته و تحت اعمال پتانسیل روبشی در محدوده ۰ ولت تا ۰/۸ ولت طی اعمال ۵ سیکل پتانسیل پلاریزه گردید. پس از انجام مراحل فوق الکترود را با آب دوبار تقطیر کاملا شستشو داده و به عنوان الکترود کار اصلاح نشده در مطالعات ولتامتری بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

۲–۵ تهیه الکترود کربن شیشهای اصلاح شده با نانو ذرات سنتز شده به روش قطره نشانی سوسپانسیونهای اصلاحگر با ۳ میلی گرم از نانوذره سنتز شده در ۲ میلی لیتر حلال N وN–دی متیل فرمامید و ۱ میلی لیتر آب مقطر دوبار تقطیر شده به مدت یک ساعت تحت امواج فراصوت قرار گرفته تا نانوذرات به طور کامل در حلال پخش شوند. مقدار ۲ میکرولیتر از سوسپانسیون آماده شده را با کمک میکروسرنگ به طور مستقیم برروی سطح الکترود کربن شیشهای گذاشته شد و حلال در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد در آون خشک شد. هر سه نانو ذره سنتز شده به همین روش طی مراحل مختلف آزمایش روی سطح الکترود قرار گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

۳-۱ مطالعه الکتروشیمیایی گلوکز در سطح الکترود اصلاح شده با نانو ذرات اکسید مس، نیکل دوپ شده با نانو ذرات اکسید مس و منگنز دوپ شده با نانو ذرات اکسید مس:

در این مطالعه، روش الکتروشیمیایی موثری با حد آشکارسازی ۱۰ میلی مولار براساس استفاده از الکترود اصلاح شده با نانو ذرات سنتز شده جهت اندازه گیری گلوکز توصیف گردید. رفتار الکتروشیمیایی گلوکز در سطح الکترود اصلاح شده به روش ولتامتری چرخهای بررسی گردید.







1 اسفند 1۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

۳-۲ مطالعات الکتروشیمیایی گلوکز با استفاده از الکترود کربن شیشهای اصلاح شده با نانو ذرات اکسید مس: رفتار الکتروشیمیایی محلول ۱۰ میلی مولار گلوکز در سطح الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو ذرات اکسید مس و الکترود کربن شیشهای اصلاح نشده توسط روبش ولتامتری چرخهای، ثبت شده در محلول سدیم هیدروکسید ۱/۰مولار بررسی شد.

همانطور که مشاهده میشود، جریان در سطح الکترود اصلاح نشده در گلوکز (a) بسیار پایین تر از جریان در سطح الکترود اصلاح شده با نانو ذره اکسید مس (b) میباشد. افزایش چشمگیر مشاهده شده در جریان به افزایش سطح موثر الکترود و جذب موثر گلوکز بر سطح الکترود اصلاح شده با نانو ذرات نسبت داده می شود.

همچنین با توجه به شکل ۱ سطح موثر الکترود کربن شیشهای اصلاح نشده (b) با الکترود کربن شیشهای اصلاح شده (c) به وسیله ثبت ولتاموگرام چرخهای در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار در سرعت اسکن ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه مقایسه شد. افزایش جریان در نتیجه اصلاح سطح الکترود به وضوح افزایش سطح موثر الکترود را نشان میدهد.



شکل۱: الکترود کربن شیشهای اصلاح نشده: (a) در گلوکز ۱۰ میلی مولار و (b) در سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار، الکترود کربن شیشهای اصلاح شده با نانو ذرات اکسید مس: (c) در سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار و (b) در گلوکز ۱۰ میلی مولار.







1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

۳–۳ مقایسه نانو ذرات دوپ شده روی اکسید مس و تاثیر آن بر افزایش جریان سیکل گلوکز نانو ذرات سنتز شده در شرایط یکسان روی سطح الکترود قطره نشانی شده و بعد از تثبیت در سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار، در محلول ۱۰ میلی مولار گلوکز با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخهای اندازه گیری و مقایسه گردید (شکل ۲).

همانطور که در شکل ۲ به وضوح مشاهده می شود بیش ترین جریان سطح گلو کز در الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو ذرات شده با نانو ذرات اکسید مس می باشد. برای مقایسه بهتر سطح الکترود اصلاح شده با نانو ذرات سنتز شده و همچنین با سطح الکترود اصلاح نشده، جدول ۱ تنظیم شده است. لازم به ذکر است که جریان خوانده شده در همه سیکلها در پتانسیل یک ( $E_p = 1$ ) می باشد.



شکل ۲: (a) الکترود کربن شیشهای اصلاح نشده ، (b) الکترود کربن شیشهای اصلاح شده با نانو ذرات اکسید مس، (c) الکترود کربن شیشهای اصلاح شده با منگنز دوپ شده با نانوذرات اکسید مس و (b) الکترود کربن شیشهای اصلاح شده با نیکل دوپ شده با نانوذرات اکسید مس در محلول گلوکز ۱۰ میلی مولار .







10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

جدول۱: مقایسه مقدار جریان سطح الکترود کربن شیشهای اصلاح شده با نانو ذرات اکسید مس، نیکل دوپ شده با نانو ذرات اکسید مس، منگنز دوپ شده با نانو ذرات اکسید مس و همچنین با سطح الکترود کربن شیشهای اصلاح نشده.

ولتامترى چرخەاى				
جریان (μA)	الكترود			
٨/٨٠۴	کربن شیشهای اصلاح نشده			
۱۳۲/۵	کربن شیشهای اصلاح شده با نانو ذرات اکسید مس			
۳۴۵/۴	کربن شیشهای اصلاح شده با نیکل دوپ شده با نانو			
	ذرات اکسید مس			
149/4	کربن شیشهای اصلاح شده با منگنز دوپ شده با نانو			
	ذرات اکسید مس			

۳-۴ اثر روبش پتانسیل

مکانیسم واکنش الکتروشیمیایی معمولا با بررسی ولتامتری چرخهای در سرعتهای روبش پتانسیل مختلف قابل بررسی است. درنتیجه ولتامتری چرخهای محلول ۱۰ میلی مولار گلوکز در سطح الکترود کربن شیشهای اصلاح شده با نیکل دوپ شده با نانو ذرات اکسید مس در سرعتهای روبش پتانسیل مختلف صورت گرفت (شکل ۲).





شکل ۳: (آ) بررسی اثر روبش در گلوکز ۱۰ میلی مولار با الکترود کربن شیشهای اصلاح شده با نیکل دوپ شده با نانو ذرات اکسید مس. (ب) نمودار جریان محلول ۱۰ میلی مولار گلوکز برحسب مجذور سرعت روبش پتانسیل.

شکل (۳–آ) اثر سرعت روبش پتانسیل را بر ولتاموگرامهای گلوکز در بازه ۲۵ الی ۴۰۰ میلی ولت بر ثانیه نشان میدهد. شکل (۳–ب) جریان گلوکز برحسب مجذور سرعت روبش پتانسیل، خطی و با شیب ۳/۴۷۳۹ را نشان میدهد (معادله۱). خطی بودن نمودار جریان بر حسب مجذور سرعت نمایانگر مکانیسم نفوذی برای گلوکز میباشد.

۳−۵: تاثیر pH

pH الکترولیت زمینه تاثیر چشمگیری در اکسایش الکتروشیمیایی گلوکز در سطح الکترود کربن شیشهای اصلاح شده با نیکل دوپ شده با نانو ذرات اکسید مس دارد. برای بهینه کردن شرایط آزمایش اندازه گیری گلوکز، الکترواکسایش





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

گلوکز در بازه pH برابر با ۹ تا ۱۴ در محلول بافر فسفات بررسی گردید. با توجه به شکل (۳–آ)، با افزایش pH، جریان گلوکز نیز افزایش مییابد. شکل (۳–ب) نیز نمایانگر بیشترین جریان در pH برابر با ۱۴ میباشد.



شده در pHهای مختلف در سطح الکترود کربن شیشهای اصلاح شده با نیکل دوپ شده با نانو ذرات اکسید مس، در سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه. (ب) نمودار تغییرات جریان اکسایش برحسب pH.





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢



شکل۴: (آ) ولتاموگرامهای چرخهای محلولهای حاوی غلظتهای مختلف گلوکز (در گستره ۳۰-۷ میلی مولار) در سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار. (ب) منحنی کالیبراسیون خطی جریان برحسب غلظت گلوکز.

### ۴- نتیجهگیری

در این پژوهش سوسپانسیون تهیه شده از نیکل دوپ شده با نانو ذرات اکسید مس در مقایسه با سایر نانوذرات سنتز شده بهترین افزایش جریان در اکسایش گلوکز را دارا بود. نانو ذرات اکسید مس سنتز شده حساسیت بالا، انتخاب پذیری و پایداری خوبی را در طول الکترواکسیداسیون گلوکز از خود نشان دادند. با توجه به مزیتهای این الکتروکاتالیستها، میتوان از آنها در پیل سوختی گلوکز که دارای ویژگیهایی چون تجدید پذیر، غیر سمی و غیر قابل اشتعال بودن مورد استفاده کرد.

### ۵- منابع و مراجع

[1] Lu S.J., Ji S.B., Liu J.C., Li H. and Li W.S., "Photoelectrocatalytic oxidation of glucose at a ruthenium complex modified titanium dioxide electrode promoted by uric acid and ascorbic acid for photoelectrochemical fuel cells", J. Power Sources, 2015, 273: 142.





1 اسفند 1۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

[2] McIntosh S. and Gorte R.J., "Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells", Chem. Rev., 2004, 104: 4845.

[3] Kwon B.W., Hu S., He Q., Marin-Flores O.G., Oh C.H., Yoon S.P., Kim J., Breit J., Scudiero L., Norton M.G. and Ha S., "Nickel-based anode with microstructured molybdenum dioxide internal reformer for liquid hydrocarbon-fueled solid oxide fuel cells", Appl. Catal. B: Environ., 2015, 179: 439.

[4] Fujiwara N., Yamazaki S.-I., Siroma Z., Ioroi T., Senoh H. and Yasuda K., "Nonenzymatic glucose fuel cells with an anion exchange membrane as an electrolyte", Electrochem. Commun., 2009, 11: 390.

[5] An L., Zhao T.S., Shen S.Y., Wu Q.X. and Chen R., "Alkaline direct oxidation fuel cell with non-platinum catalysts capable of converting glucose to electricity at high power output", J. Power Sources, 2011, 196: 186.

[6] Yu E.H., Wang X., Krewer U., Li L. and Scott K., "Direct oxidation alkaline fuel cells: from materials to systems", Energy Environ. Sci., 2012, 5: 5668.

[7] Li L., Scott K. and Yu E.H., "A direct glucose alkaline fuel cell using MnO2-carbon nanocomposite supported gold catalyst for anode glucose oxidation", J. Power Sources, 2013, 221: 1.
[8] Davis F. and Higson S.P.J., "Biofuel cells-Recent advances and applications", Biosens. Bioelectron., 2007, 22: 1224.

[9] Elouarzaki K., Haddad R., Holzinger M., Goff A.L., Thery J., Cosnier S., "MWCNT-supported phthalocyanine cobalt as air-breathing cathodic catalyst in glucose/O2 fuel cells", J. Power Sources, 2014, 255: 24.

[10] Ishimoto T., Hamatake Y., Kazuno H., Kishida T. and Koyama M., "Theoretical study of support effect of Au catalyst for glucose oxidation of alkaline fuel cell Anode", Appl. Surf. Sci., 2015, 324: 76.

[11] H. Zhu, L. Li, W. Zhou, Z. Shao, X. Chen, Advances in non-enzymatic glucosesensors based on metal oxides, J. Mater. Chem. B 4 (2016) 7333–7349.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۲۱–۸۲۸۸۴۷–۲۱ ه http://conf.isc.gov.ir/ifc96



1 اسفند 1۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

[12] H. Cao, A. Yang, H. Li, L. Wang, S. Li, J. Kong, X. Bao, R. Yang, A non-enzymaticglucose sensing based on hollow cuprous oxide nanospheres in a Nafionmatrix, Sens. Actuators B Chem. 214 (2015) 169–173.

[13] K. Li, G. Fan, L. Yang, F. Li, Novel ultrasensitive non-enzymatic glucose sensorsbased on controlled flower-like CuO hierarchical films, Sens. Actuators BChem. 199 (2014) 175–182.

[14] M. Liu, R. Liu, W. Chen, Graphene wrapped Cu2O nanocubes: non-enzymaticelectrochemical sensors for the detection of glucose and hydrogen peroxidewith enhanced stability, Biosens. Bioelectron. 45 (2013) 206–212.

[15] Y. Li, Y. Zhong, Y. Zhang, W. Weng, S. Li, Carbon quantum dots/octahedralCu2O nanocomposites for non-enzymatic glucose and hydrogen peroxideamperometric sensor, Sens. Actuators B Chem. 206 (2015) 735–743.

[16] X. Niu, J. Pan, F. Qiu, X. Li, Y. Yan, L. Shi, H. Zhao, M. Lan, Anneal-shrinked Cu2Odendrites grown on porous Cu foam as a robust interface forhigh-performance nonenzymatic glucose sensing, Talanta 161 (2016)615–622.

[17] L. Tang, J. Lv, C. Kong, Z. Yang, J. Li, Facet-dependent nonenzymatic glucosesensing properties of Cu2O cubes and octahedra, New J. Chem. 40 (2016)6573–6576.

[18] X. Zhang, G. Wang, X. Liu, J. Wu, M. Li, J. Gu, H. Liu, B. Fang, Different CuOnanostructures: synthesis, characterization, and applications for glucosesensors, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 16845–16849.

[19] C. Kong, L. Tang, X. Zhang, S. Sun, S. Yang, X. Song, Z. Yang, Templatingsynthesis of hollow CuO polyhedron and its application for nonenzymaticglucose detection, J. Mater. Chem. A 2 (2014) 7306–7312





دھمین سمینارییل سوختے ایران

10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

مدلسازی ترمودینامیکی، تحلیل ریسک و قابلیت اطمینان پیل سوختی کربنات مذاب با در نظر گرفتن فاکتورهای مختلف سوخت ورودی به سیستم سید مهدی میری<sup>(و\*</sup>، محمود چهارطاقی<sup>۲</sup>، سید مجید هاشمیان ۳

<sup>1</sup>دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی سیستمهای انرژی، ایران، شاهرود، دانشگاه صنعتی شاهرود، تشگاه صنعتی MahdiMiri@Shahoodut.ac.ir <sup>2</sup>دانشیار و عضو هیئت علمی دانشکده مهندسی مکانیک، ایران، شاهرود، دانشگاه صنعتی شاهرود، Chahartaghi@shahroodut.ac.ir <sup>۳</sup>استادیار و عضو هیئت علمی دانشکده مهندسی مکانیک، ایران، شاهرود، دانشگاه صنعتی شاهرود، Hashemian@shahroodut.ac.ir

چکیدہ

پیلهای سوختی از جمله سیستمهای همزمان تولید حرارت و برق میباشند که میتوانند در صنایع بزرگ مورد استفاده قرار گیرند. پیل های سوختی بر اساس دمای کارکرد تقسیم بندی میشوند. یکی از کارامدترین این پیلها، کربنات مذاب میباشد. در این پژوهش مدلسازی ترمودینامیکی تولید حرارت و برق پیل سوختی کربنات مذاب انجام شده است و سیستم به ترتیب 31712 و 328852یلوات برق و حرارت تولید کرد. همچنین برای اولینبار تحلیل ریسک و قابلیت اطمینان بر روی پیل سوختی کربنات مذاب بررسی شده است و نتایج اصلی این بررسی نشان داده است که با افزایش سن پیل سوختی کربنات مذاب، احتمال کارد سیستم به درستی، به مراتب کاهش میابد و با توجه به اینکه پیل سوختی یک سیستم تعمیرپذیر در نظر گرفته شده است، سیستم مذکور تا پاین عمر خود حداقل ۴ بار خرابی را تجربه خواهد کرد.





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

كلمات كليدى: كربناتمذاب، توليد برق-حرارت، تحليل ريسك-قابليت اطمينان

#### ۱.مقدمه

پیل سوختی یک سیستم الکتروشیمیایی است که انرژی شیمیایی سوخت را مستقیمًا به انرژی الکتریکی تبدیل می کند .در آند پیل سوختی پلیمری واکنش اکسیداسیون انجام می گردد و الکترون تولید شده واردمدار خارجی شده و سپس به کاتد وارد می شود .یون مثبت تولیدی در آند با عبور از غشاء الکترولیت به قسمت کاتد رفته و با اکسیژن هوا و ا لکترونی که از مدار خارجی به قسمت کاتد واردشده است به آب تبدیل می گردد. این واکنشهای الکترو شیمیایی که در آند، کاتد و کل سیستم رخ میدهد به ترتیب مطابق معادلات "الف"، "ب" و "ج" میباشند. (الف) (الف) (ب)

 $H_2 + \frac{1}{2}O_2 + CO_2^{cath} \rightarrow H_2O + CO_2^{an}$ (5)

در این راستا تحقیقات زیادی در زمینه پیلهای سوختی تا کنون انجام شده است. السلیمان و همکاران [1] یک سیستم تولید همزمان بر اساس پیل سوختی اکسید جامد پیشنهاد کردند. این سیستم با یک سیکل ارگانیک رنکین کوپل شده بود. زینک و همکاران [2] پیل سوختی اکسید جامد را برای مصرف انرژی یک ساختمان بر اساس سیستم تولید همزمان ارایه کردند. انها نشان دادند که با استفاده از این پیل اکسید جامد بازده سیستم به %87.3 میرسد. تولید همزمان ارایه کردند. انها نشان دادند که با استفاده از این پیل اکسید جامد بازده سیستم به گردند. این سیستم به کردند. انها نشان دادند که با استفاده از این پیل اکسید جامد بازده سیستم به %7.3 میرسد. چهارطاقی و علیزاده [3]در یک سیستم نوین تولید همزمان بر اساس پیل سوختی مبادله کننده پروتون را پیشنهاد کردند. ورودی این پیل سوختی مبادله کننده پروتون را پیشنهاد کردند. ورودی این پیل سوختی مبادله کننده پروتون را پیشنهاد کردند. ورودی این پیل سوختی مبادله کننده پروتون را پیشنهاد کردند. ورودی این پیل سوختی مبادله کننده پروتون را پیشنهاد کردند. ورودی این پیل سوختی مبادله کننده پروتون را پیشنهاد

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۳۱۸۸۴۷۱–۲۱۰ http://conf.isc.gov.ir/ifc96





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

یک چیلر جذبی تک اثره مورد استفاده قرار گرفت و تحلیل جامع انرژی و اگزرژی در این پژوهش نیز بررسی شد. بارلی و همکاران [4] یک سیستم بر اساس دو پیل سوختی پروتونی و اکسید جامد ارایه کردند. انها نشان دادند سیستم پیشنهادی بر اساس پیل سوختی اکسید جامد به تنهایی بازده و عملکرد بهتری دارد. کامپاناری و همکاران[5] سیستم پیل سوختی کربنات مذاب را بر اساس انالیز اگزرژی و انرژی بررسی کردند. چن و همکاران[6] پیل سوختی کربنات مذاب را بر اساس موتور استرلینگ ارایه کردند. محرک اولیه موتور استرلینگ، گرمای خروجی از پیل سوختی کربنات مذاب را بر اساس موتور استرلینگ ارایه کردند. محرک اولیه موتور استرلینگ، گرمای خروجی از پیل سوختی کربنات مذاب را بر اساس موتور استرلینگ ارایه کردند. محرک اولیه موتور استرلینگ، گرمای خروجی از میل سوختی کربنات مذاب تامین شد. بر این اساس، امروزه پیلهای سوختی مورد توجه محققان قرار گرفته است که در پژوهشهای [12-7] میتوان بیشتر به آنها اشاره کرد. تحقیقات مذکور نیز در زمینه مدلسازی و شبیهسازی پیل-مای سوختی کربنات مذاب تامین شد. بر این اساس، امروزه پیلهای سوختی مورد توجه محققان قرار گرفته است که میل سوختی کربنات مذاب تامین شد. بر این اساس، امروزه پیلهای سوختی مورد زمینه مدلسازی و شبیهسازی پیل-مای سوختی کربنات مذاب تامین شد. بر این اساس، مروزه پیلهای سوختی مورد زمینه مدلسازی و شبیهسازی پیل-مای سوختی کربنات مذاب تامین شد. به آنها اشاره کرد. تحقیقات مذکور نیز در زمینه مدلسازی و شبیهسازی پیل-مای سوختی کار اطمینان دهندکه سیستم از مان مشخصی (تا اولین خرابی و یا از کار افتادن) کار خواهد کرد. تحلیل ریسک و قابلیت اطمینان دهندکه سیستم ای زمان مشخصی (تا اولین خرابی و یا از کار افتادن) کار خواهد کرد. تحلیل ریسک و مدل کامل ترمودینامیکی، تحلیل ریسک و قابیلت اطمینان سیستم انجام شده است. تحلیل مذکور تا کنون در مورد مول کامل ترمودینامیکی، تحلیل ریسک و قابیلت اطمینان سیستم انجام شده است. تحلیل مذکور تا کنون در مورد مول کامل ترمودینامیکی، مذاب انجام نشده است و این بررسی برای اولینبار، در این پژوهش مورد مطالعه قرار

### ۲.مدلسازی ترمودینامیکی

هدف از بررسی ترمودینامیکی پیل سوختی کربنات مذاب<sup>۱</sup>، محاسبه کار و حرارت خروجی میباشد. بر این اساس مدل سازی جامع MCFC جهت محاسبه کار خروجی توسط نرم افزار متلب<sup>۲</sup> محاسبه شده است. با توجه به اینکه

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> MCFC <sup>2</sup> MATLAB

دبيرخانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم يايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي ٨٢٨٨٤٧ – ٢١٥







10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

فاکتور مصرف<sup>۱</sup> سوخت ورودی به پیل یک عامل موثر در کار خروجی میباشد، در این پژوهش اثر تغییر فاکتور مصرف نیز در کار، فشار کاری و مقاوتی که پیل از خود نشان میدهد نیز بررسی شده است.

- ۲٫۱ فرضیات
- سیستم در حالت پایا است
- فاکتور مصرف برای اند و کاتد یکسان هستند
- پیل در دمای ۶۵۰ درجه سانتی گراد و فشار ۵بار کار میکند
- ورودی آند هیدروژن، بخار اب ، کربن دی اکسید، اکسیژن میباشد
  - ورودی کاتد کربن دی اکسید و اکسیژن میباشد
    - از نشت گازها در پیل صرف نظر شده است

۲٫۲ معادلات حاکم تحلیل ترمودینامیکی

پیل های سوختی عموما جهت تامین نیازهای انرژی صنایع مختلف از جمله ساختمان ها، ادارات، کارخانجات و شرکتها مورد استفاده قرار میگیرد. بر این اساس سیستم مذکور در جهت تامین برق و حرارت پیشروی دارد. معادلات الکتروشیمیایی در آند، کاتد و کل MCFC به ترتیب توسط روابط زیر حاصل میشوند[13]. کار خروجی از سیستم با توجه به رابطه (1) حاصل میشود.  $W=N \times A \times j \times v$ 

 $1MW_{DC} = 0.965MW_{DC}$ 

<sup>1</sup> Utilization Factor





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

در رابطه مذکور، N تعداد پیلها در استک مورد نظر، A سطح فعال پیل، j شدت جریان و v نیز ولتاژ جاری در MCFCمیباشد که ولتاژ از رابطه(2) محاسبه میشود.

$$V_{cell} = E_{nerst} - (R_{an} + R_{ca} + R_{ohmic}) \times j$$
<sup>(2)</sup>

در رابطه (2)، V<sub>cell</sub>، ولتاژ واقعی، E<sub>nerst</sub> ولتاژ بازگشت پذیر ایده آل میباشد. اتلافات مقاوتی پیل که شامل مقاوت اهمیک، کاتد و آند میباشد، به ترتیب با توجه روابط (5-3) محاسبه میشوند.

$$R_{ohmic} = 0.5 \times 10E - 4 \times exp \; (3016 \times (\frac{1}{T} - \frac{1}{923})) \tag{3}$$

$$R_{ca} = 7.505 \times 10E \cdot 10 \times exp\left(\frac{E_{ac,ca}}{RT}\right) \times \left(p^{-0.43}_{02,ca}\right) \times \left(p^{-0.09}_{02,ca}\right)$$
(4)

$$R_{an} = 2.27 \times 10E - 9 \times exp\left(\frac{E_{ac,an}}{RT}\right) \times \left(p^{-0.42}\right) \times \left(p^{-0.17}\right) \times \left(p^{-1}\right) \times \left(p^{-1}\right)$$

ولتاژ بازگشت پذیر ایدهآل توسط رابطه (6) محاسبه میشود.

$$E_{nerst} = \left(\frac{\Delta G}{n_e \times F}\right) + \left(\frac{RT}{n_e \times F}\right) \times \ln\left(\frac{p_{H_2,an} \times p^{0.5} O_{2,ca} \times p_{CO_2,ca}}{p^1_{H_2O,an} \times p^1_{CO_2,an}}\right)$$
(6)

$$\Delta G = 242000 - 45.8T \tag{7}$$

فشار جزیی  $p_{i,ca} \cdot p_{i,an}$  توسط رابطه ترمودینامیکی (8) محاسبه میشود.

$$p_i = \dot{n}_i \times p_{tot,operate} \tag{8}$$

در روابط، مولاریته با  $\dot{n}_i$  نشان داده است.گرمای خروجی از پیل های سوختی توسط رابطه ترمودینامیکی زیر حاصل میشود. با استفاده از رابطه (9) میتوان حرارت هدر رفتی در MCFC را محاسبه کرد.

$$\sum \dot{n}_i h_i = \dot{W}_{el} + \sum \dot{n}_i h_o + \dot{Q}_{net} \tag{9}$$

دبيرخانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم يايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي ٨٢٨٨٣٧ – ٢١٥ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 208

### Email: iranecs@gmail.com



10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١

(10)  

$$h = c_p \times T$$
  
 $l^2$  سوخت دارای ارزش حرارتی باشد، در اینصورت انتالپی آن با استفاده از رابطه (11)، حاصل میشود.  
 $h = \dot{n}_i (c_p \times T + h_{HHV}^0)$   
(11)  
 $c_p (11)$ ،  $h_{HHV}^0$  ارزش حرارتی بالا سوخت میباشد.  
با توجه به اینکه رفتار سیستم مشخص نیست، پس از مدل سازی باید شرایطی ایجاد کنیم که رفتار سیستم مشخص

شود. با این حال، مقادیر ثابتی برای سیستم در نظر گرفته میشود. این مقادیر ثابت در جدول(1) اورده شده است.

پارامتر	مقدار	واحد
دما	90.	°C
فشار کل	۵	bar
جريان	• , • 7	$\frac{mA}{cm^2}$
ولتاژ	0.90	V
ثابت گاز	٨,٣١۴	j mol.K
انرژی فعال سازی آند	080	kj kmol
انرژی فعال سازی کاتد	V V Y Y 9	kj kmol
تعداد سل	8901V	-
سطح مقطع فعاال	•,99٧	$m^2$

جدول (1)، مقدیر ثابت در مدلسازی





ادان دهمین سمینار پیل سو

10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

75% فاكتور مصرف

محاسبات سوخت ورودی، خروجی و مصرف شده MCFC در مرجع مشخص، محاسبه شده اند و در این پژوهش

مدل سازی بر اساس دادههای جدول (2) ارائه میشود.

Utilization factor							
		1	1	1	1		
	0%	25%	50%	75%	90%		
Anode $\left[\frac{mol}{s}\right]$							
$H_2$	0.645	0.140	0.216	0.089	0.033		
<i>CO</i> <sub>2</sub>	0.064	0.139	0.262	0.375	0.436		
СО	0.13	0.078	0.063	0.033	0.013		
H <sub>2</sub> 0	0.161	0.378	0.458	0.502	0.519		
Cathode $\left[\frac{mol}{s}\right]$							
<i>CO</i> <sub>2</sub>	0.6	0.581	0.545	0.461	0.316		
02	0.3	0.290	0.273	0.231	0.158		

### جدول (2)، داده های ورودی و خروجی پیل سوختی[15]

### ۲٫۳ اعتبار سنجی:

جهت اطمینان پیدا کردن از صحت محاسبات انجام شده، نمودار v-j با پژوهش ازمایشگاهی اقای میلوسکی و همکاران<sup>۲</sup>[15] اعتبار سنجی شده است. همان طور که در دو شکل (1) و (2) مشاهده میشود، میتوان اذعان کرد

فاکتور مصرف برای سوخت و اکسیدنتها یکسان فرض شده است ۱

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Milewski et al. (2014)

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۲۱۸۸۴۷ – ۲۱ ه



که محاسبات مربوطه به درستی انجام شده است. با توجه روابط مذکور، پیل سوختی مورد مطالعه 3171.2 کیلووات الکتریسیته و 2885.2 کیلووات حرارت تولید کرد.



al.[15]

شکل(3)، نمودار فشار کل سیستم بر حسب ولتاژ سیستم را نشان میدهد. این نمودار برای فاکتور های مختلف سوخت ترسیم شده است. همانطور که ملاحظه میشود، با افزایش فشار ولتاژ سیستم نیز افزایش میابد. شکل (4)، نمودار قدرت خروجی از پیل سوختی بر حسب فشار کاری مختلف سیستم را نمایش میدهد. این نتایج نیز برای مقادیر مختلف ضریب مصرف سوخت و اکسیدنت ها ترسیم شده است. با توجه نمودار، با افزایش فشار کاری کل سیستم، قدرت خروجی نیز افزایش میابد.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۲۱–۸۲۸۸۴۷–۲۱ ه ۲۹۰۵ نامه ما/ مسلما





ان دهمین سم

10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٧



شكل(3) ، نمودار فشار بر حسب ولتاژ سيستم



شكل(4)، نمودار فشار كارى سيستم بر حسب قدرت خروجى سيستم



شکل(5)، نمودار تغییرات ولتاژ سیستم بر حسب قدرت خروجی سیستم را نشان میدهد. با توجه به این شکل با افزایش ولتاژ ورودی به سیستم قدرت خروجی از پیل سوختی نیز افزایش میابد. این نمودار نیز برای ضرایب مختلف سوخت ترسیم شده است.



شکل(5)، نمودار ولتاژ ورودی به سیستم بر حسب قدرت خروجی از سیستم

### ۳. تحليل ريسک و قابليت اطمينان پيل سوختي MCFC [16]:

تحلیل ریسک و قابلیت اطمینان سیستم میتواند یکی از پرکاربردترین مولفههای تحلیل در بخش مهندسی باشد. عملا بررسی این موضوع مستلزم این است که مهندسین، باید بر علم آمار و احتمالات تسلط داشته باشند. با دانستن تعداد ساعات خرابی یک محصول میتوان تحلیل ریسک و قابلیت اطمینان مهندسی شده محصول را انجام داد. عمر 40,000 ساعت کاری پیل سوختی کربنات مذاب توسط محققین ارائه شده است. با این وجود به دلیل اینکه داههای





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

طول عمر دستگاهها انحصرا در دست شرکتهای مربوطه است، نمیتوان انالیز را بر اساس دادههای واقعی تحلیل کرد. جهت غلبه بر این مشکل <sup>۵</sup> داده فرضی بین 30,000 تا 40,000 ساعت کاری جهت تحلیل قابلیت اطمینان سیستم در نظر گرفته و تحلیل این بخش با استفاده از نرم افزار ایزیفیت<sup>۱</sup> و اکسل<sup>۲</sup> انجام شده است. در نظریه احتمالات، قوانین متعددی وجود دارد که رابطه عملی بین متغر تصادفی X و احتمال آن (X)Pرا نشان میدهد هر عملی که مداوم در طبیعت تکرار میشود از یک توزیع مشخصی پیروی میکند<sup>۲</sup>. بیش از ۳۰ توزیع در علم ریاضی و آمار وجود دارد که هرکدام، شاخصهای جهت انتخاب توزیع مناسب دارند. در کل سه نوع شاخص اصلی ارزیابی در انتخاب توزیع مناسب وجود دارد. این شاخصها شامل کولموگروو-اسمیرنور<sup>۴</sup>، اندرسون-دارلینگ<sup>۵</sup> و کای اسکویر<sup>۶</sup> میباشند. با استفاده از نرم افزار EasyFit مربوطه نتایج حاکی از آن است که دادههای مربوطه از توزیع وایبل<sup>۷</sup> تبعیت میکنند. یک سری داده میتواند با یک، دو و حتی سه شاخص ارزیابی شود و این ارزیابی بر اساس ساعات کاری مختلف یک سیستم میباشد. دادههای داده شده به نرم افزار با توجه به شکل از هر سه شاخص میتواند بررسی شود. همانطور که در شکل (9) مشهاده میشود، این دادهها به خوبی با توزیع وایبل فیت شده و با هرسه شاخص میتواند ارزیابی شود.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Easy fit

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Excel

جهت اطلاعات بیشتر به رفرنس مربوطه مراجعه شود [16]

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Kolmogorov-Smirnov

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Anderson-Darling

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Chi-Squared

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Weibull Distribution

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۵ ه





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٧

Goodness of Fit	- Details	[hide]				
Weibull [#63]						
Kolmogorov-Smir	nov					
Sample Size Statistic P-Value Rank	50 0.11886 0.44573 28					
α	0.2	0.1	0.05	0.02	0.01	
Critical Value	0.1484	0.16959	0.18841	0.21068	0.22604	
Reject?	No	No	No	No	No	
Anderson-Darling	l				-	
Sample Size Statistic Rank	50 1.1696 31					
α	0.2	0.1	0.05	0.02	0.01	
Critical Value	1.3749	1.9286	2.5018	3.2892	3.9074	
Reject?	No	No	No	No	No	
Chi-Squared						
Deg. of freedom Statistic P-Value Rank	4 7.6939 0.10346 42					
α	0.2	0.1	0.05	0.02	0.01	
Critical Value	5.9886	7.7794	9.4877	11.668	13.277	
Reject?	Yes	No	No	No	No	

شكل(6)، صحت استفاده از Weibull Distribution

تابع چگالی توزیع وایبل مطابق رابطه (12)، میباشد.

$$f(t) = \frac{\beta}{n} \times (t/\eta)^{\beta - 1} \times \exp[-((t/\eta)^{\beta - 1})]$$
(12)

در رابطه (12)،  $\beta$  پارامتر شکل،  $\eta$  پارامتر اسکیل و t متغیر مربوطه میباشد که در اینجا مقدار t طول عمر دستگاه MCFC است.

### : **R**(t) قابلیت اطمینان پیل سوختی (R(t

قابلیت اطمینان تحت عنوان "احتمال اینکه سیستم در طی مدت زمان مشخص خراب نشود" تعریف میشود و با استفاده ار رابطه (13) تعریف میشود.

$$R(t) = 1 - F(t) \tag{13}$$





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

که F(t) تابع تجمعی توزیع وایبل میباشد و با استفاده از (14)، محاسبه میشود.

$$F(t) = \int_0^t f(t)dt \tag{14}$$

### h(t) <sup>۱</sup>تابع هازاردr, T

تابع هازارد تحت عنوان "اثر سن سيستم بر روى قابليت اطمينان سيستم" تعريف ميشود. تابع هازارد با استفاده از رابطه (15) قابل محاسبه است .

$$h(t) = \frac{f(t)}{R(t)} \tag{15}$$

### E[N(t)]، تعداد خرابی های مورد انتظار تا زمان r, T

[N(t)] تحت عنوان "تعداد خرابی های سیستم تا زمان t تعریف میشود. باید خاطر نشان کرد که منظور از سیستم، یک سیستم تعمیر پذیر میباشد و با توجه به اینکه پیل سوختی یک سیستم تعمیر پذیر در نظر گرفته میشود میتوان این پارامتر را برای سیستم ارائه کرد و این پارامتر با استفاده از رابطه (16) قابل محاسبه است. (16)

### ۳,۴ متوسط زمان تا اولین خرابی، <sup>۲</sup> MTTF

MTTF تحت عنوان "متوسط زمان تا اولین خرابی یک سیستم تعمیرپذیر و متوسط زمان تا خرابی سیستم برای سیستم برای سیستمهای تعمیرناپذیر و هم برای سیستمهای تعمیرناپذیر و هم برای سیستمهای تعمیرناپذیر و هم برای سیستمهای تعمیرناپذیر اسیستمهای تعمیرناپذیر میشود. باید اذعان شود که MTTF می مورت رابطه (17) بیان شود:

<sup>1</sup> Hazard Function

<sup>2</sup> Mean Time To failure




 $MTTF = \int_0^\infty tf(t)dt = \int_0^\infty R(t)dt$ 

(17)

i	ساعت کاری	f	R(t)	E(N(t))
1	30124	4.16207E-05	0.900658	0.104625737
2	30195	4.27016E-05	0.897665	0.107954736
3	30269	4.38503E-05	0.894463	0.111528447
4	30289	4.41647E-05	0.893582	0.112512923
5	30607	4.93861E-05	0.878719	0.129286301
6	30662	5.03317E-05	0.875977	0.132411829
7	30679	5.06266E-05	0.875118	0.133391948
8	30826	5.32255E-05	0.867486	0.142151312
9	31446	6.51342E-05	0.830872	0.185275239
10	31633	6.90065E-05	0.818331	0.200483156
11	31893	7.4579E-05	0.79967	0.22355159
12	31924	7.52567E-05	0.797347	0.226460059
13	31972	7.63113E-05	0.79371	0.231032612
14	32030	7.75935E-05	0.789246	0.236671666
15	32181	8.09697E-05	0.777275	0.251955258
16	32230	8.20759E-05	0.773281	0.257107713
17	32418	8.63602E-05	0.757449	0.277794009
18	32777	9.4652E-05	0.72496	0.321633608
19	32781	9.47447E-05	0.724581	0.322156245
20	32841	9.6135E-05	0.718855	0.330090641

جدول(3) ، محاسبات تحلیل ریسک و قابلیت اطمینان سیستم

محاسبات تحلیل ریسک و قابلیت اطمینان سیستم در جدول زیر به طور خلاصه آورده شده است.





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

21	33274	0.000106069	0.675068	0.392935889
22	33295	0.000106542	0.672836	0.396248302
23	33612	0.000113511	0.637948	0.44949284
24	33708	0.000115539	0.626953	0.466877563
25	33795	0.000117336	0.616823	0.483167502
26	34165	0.000124425	0.572068	0.558492911
27	34803	0.000133685	0.489494	0.714378473
28	35030	0.000135767	0.458898	0.778923852
29	35147	0.000136542	0.442966	0.81425903
30	35246	0.00013703	0.429423	0.845309772
31	35427	0.000137498	0.404571	0.904927623
32	35639	0.000137313	0.375427	0.979691587
33	36313	0.000131034	0.284496	1.257038952
34	36364	0.000130195	0.277835	1.280732745
35	36623	0.000125152	0.24474	1.407565794
36	36847	0.000119774	0.217292	1.526524455
37	36937	0.000117362	0.20662	1.576886469
38	37070	0.000113551	0.191261	1.654129091
39	37366	0.000104113	0.159017	1.838763492
40	37471	0.00010049	0.148274	1.908712742
41	37659	9.37112E-05	0.130014	2.040137444
42	37669	9.33415E-05	0.129078	2.047357187
43	38009	8.03853E-05	0.099527	2.307359143
44	38058	7.8476E-05	0.095634	2.347251897
45	38487	6.17566E-05	0.065564	2.724775447

http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

46	38816	4.94616E-05	0.047289	3.051520608
47	39080	4.03103E-05	0.035456	3.339518348
48	39168	3.74435E-05	0.032036	3.440970108
49	39328	3.24988E-05	0.026445	3.632764892
50	39530	2.67888E-05	0.020467	3.88902503

با توجه به جدول (3) ، سیستم با احتمال %90 در طی بازه زمانی ۳۰۱۲۴ ساعت اولیه به طور کامل کار میکند و در این بازه زمانی از سیستم اصلا انتظار خرابی نمیرود. این نکته را میتوان از [(n(t)]] هر ساعت کاری متوجه شد. این روند در شکل (10)، به طور کامل قابل درک میباشد. با گذشت زمان احتمال کار کارد بدون نقص سیستم به مراتب کاهش میاید تا به ساعت کاری ۳۹۵۳۰ برسد. در این بازه زمانی احتمال اینکه سیستم خراب نشود، برابر %2 میباشد و بدین معنی است که سیستم به احتمال ۹۸٪ در بازه زمانی احتمال اینکه سیستم خراب خواهد شد. در بازه زمانی ۳۶۳۱۳ ساعت کاری اولین خرابی را میتوان از سیستم انتظار داشت. دومین خرابی سیستم در ساعت کاری زمانی ۳۶۳۱۳ ساعت کاری اولین خرابی را میتوان از سیستم انتظار داشت. دومین خرابی سیستم در ساعت کاری زمانی ۳۶۳۱۳ ساعت کاری اولین خرابی را میتوان از سیستم انتظار داشت. دومین خرابی سیستم در ساعت کاری کاری ۳۶۵۹۹ از سیستم داقل ۳بار خرابی را میتوان از سیستم انتظار داشت. دومین خرابی سیستم در ساعت کاری کاری ۳۹۵۹ سیستم دراقل میرود و سومین خرابی در حداقل ساعت ۱۳۸۹۶. همانطور که ملاحظه میشود، تا ساعت کاری ۱۳۵۹۶۰ سیستم دراقل ۳بار خرابی را تجربه خواهد کرد و همچنین MTTF سیستم در ساعت کاری ۱۳۲۳۲۲٫۱ اتفاق میافتد. بدین معنی میباشد که متوسط زمان تا اولین خرابی در این سیستم ۱۳۵٬۰۱۰ میباشد. همان طور که در شکل (11)، ملاحظه میشود، R(t) سیستم از احتمال ۹٫۰ شروع شده و با گذشت زمان این مقدار به طور تدریجی به صفر نزدیک میشود.

دبيرخانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم يايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي ٨٢٨٨٤٧ – ٢١٥





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢



شکل (7)، نمودار ساعت کارکرد پیل سوختی بر حسب تعداد دفعات خرابی



شکل (8)، نمودار ساعت کارکرد پیل سوختی بر حسب احتمال کاکرد پیل به طور موفق





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

#### جمع بندی و نتیجه گیری

در این پژوهش یک مدل ترمودینامیکی از پیل سوختی MCFC ارائه شد. نتایج حاکی از آن بود که با افزایش فشار کاری پیل سوختی، قدرت و ولتاژ خروجی افزایش میابد. همچنین قدرت خروجی با افزایش جریان و ولتاژ به صورت خطی نیز افزایش یافت. همچنین در مطالعه حاضر، تحلیل ریسک و قابلیت اطمینان پیل سوختی برای اولین ارائه شد. نتایج تحلیل ریسک نشان داد که با افزایش سن سیستم قابلیت اطمینان کارکرد سیستم به مراتب کاهش میابد و سیستم مورد مطالعه تا پایان عمر کاری خود حداقل ۴ بار خرابی را تجربه خواهد کرد. با توجه به اینکه بازده پیل سوختی و اگزرژی سیستم در این پژوهش بررسی نشد، بررسی پارامترهای موثر بر راندمان پیل و اگزرژی نیز میتواند در پژوهش بعدی مورد بررسی قرار گیرد.

#### منابع

[1]. F.A. Al-Sulaiman, I. Dincer, F. Hamdullahpur, Energy analysis of a trigeneration plant based on solid oxide fuel cell and organic Rankine cycle, Int. J. Hydrogen, Energy 35 (10) (2010) 5104–5113.
[2]. F. Zink, Y. Lu, L. Schaefer, A solid oxide fuel cell system for buildings, Energy Convers. Manage. 48 (3) (2007) 809–818

[3]. M. Chahartaghi, B. A. Kharkeshi, performance analysis of a CCHP system with PEM fuel cell as a prime mover, Applied Thermal. 128 (2018) 805-817.

[4]. L. Barelli, G. Bidini, F. Gallorini, A. Ottaviano, An energetic–exergetic comparison between PEMFC and SOFC-based micro-CHP systems, Int. J. Hydrogen Energy 36 (4) (2011) 3206–3214.

[5]. Campanari, S.C.P., Manzolini, G., Giannotti, A., Federici, F., Bedont, P., Parodi, F., 2011. Application of MCFCs for active CO2 capture within natural gas combined cycles. Energy Procedia 4, 1235-1242.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۲۸۸۴۷۱۳–۲۱ ه





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

[6]. Chen, X., Gong, G., Wan, Z., Luo, L., Wan, J., 2015. Performance analysis of 5 kW PEMFC-based residential micro-CCHP with absorption chiller. Int. J. Hydrogen Energy 40, 10647e10657
[7]Mu, L. I., Rao, A. D., Brouwer, J., & Samuelsen, G. S. (2010). Design of highly efficient coal-based integrated gasification fuel cell power plants. *Journal of Power Sources*, *195*(17), 5707-5718.
[8]model for control study on direct reforming molten carbonate fuel cell power plant. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, *14*(4), 1651-1657.

[9]. Freni, S., Maggio, G., & Cavallaro, S. (1996). Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell: a thermodynamic approach. *Journal of Power Sources*, 62(1), 67-73.

[10]. Cavallaro, S., Mondello, N., & Freni, S. (2001). Hydrogen produced from ethanol for internal reforming molten carbonate fuel cell. *Journal of Power Sources*, *102*(1-2), 198-204.

[11.]Yazdanfar, J., Mehrpooya, M., Yousefi, H., & Palizdar, A. (2015). Energy and exergy analysis and optimal design of the hybrid molten carbonate fuel cell power plant and carbon dioxide capturing process. *Energy conversion and management*, *98*, 15-27.

[12]. Lukas, M. D., Lee, K. Y., & Ghezel-Ayagh, H. (1999). Development of a stack simulation

[13]. Mehrpooya, M., Sayyad, S., & Zonouz, M. J. (2017). Energy, exergy and sensitivity analyses of a hybrid combined cooling, heating and power (CCHP) plant with molten carbonate fuel cell (MCFC) and Stirling engine. *Journal of cleaner production*, *148*, 283-294.

[14]. EG&G Technical Services, Inc. Fuel Cell Handbook, 7<sup>th</sup> edition, U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory, Ch: 1,6

[15]. Milewski, J., Discepoli, G., & Desideri, U. (2014). Modeling the performance of MCFC for various fuel and oxidant compositions. *International Journal of Hydrogen Energy*, *39*(22), 11713-11721.

[16]. U.D. Kumar, Tutorials on Life Cycle Costing and Reliability Engineering, Course Material, Indian Institute of Management Bangalore, Ch: 1-5





ادان دهمین سمینارییل سوختہ

1 اسفند 1۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

# بررسی تاثیر دما بر رفتار خوردگی پوشش کامپوزیتی Ni-Co-CeO2 بر روی فولاد Ni-Co-CeO2 و فولاد Crofer

حمید شهبازنژاد<sup>ر</sup>، هادی ابراهیمی فر <sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>دانشجو کارشناسی ارشد، ایران، کرمان، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته؛

shahbaznejad.69@gmail.com

<sup>۲</sup>استادیار، ایران، کرمان، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته؛ H.Ebrahimifar@kgut.ac.ir

#### چکیدہ

یکی از اجزاء پیل های سوختی اکسید جامد صفحات اتصال دهنده هستند که دونقش را ایفا میکنند. ۱- فراهم کردن ارتباط الکتریکی بین سل های مجاور. ۲-توزیع سوخت به آند و هوا به کاتد. این صفحات چون در تماس با هردو محیط اکسید کننده و احیا کننده هستند باید مقاومت در برابر خوردگی بالایی داشته باشند. یکی از روش های مفید برای بهبود خصوصیات صفحات اتصال دهنده ایجاد یک لایه پوشش محافظ برای کاهش رشد پوسته اکسیدی و تبخیرکروم و جلوگیری از خوردگی است. در این تحقیق پوشش کامپوزیتی No-Co-CeO2 به روش رسوب الکترولس بر روی فولاد Crofer 22 APU رسوب داده شد. میزان خوردگی در دما های مختلف با استفاده از تست پلاریزاسیون وطیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در دمای C<sup>o</sup>27

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۳۱–۸۲۸۸۴۷–۳۱ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

واژگان كليدى: خوردگى، پيل سوختى، پوشش كامپوزيتى Ni-Co-CeO<sub>2</sub>، دما، پلاريزاسيون پتانسيوديناميك

#### ۱.مقدمه

تلاش هایی برای بهبود مقاومت به اکسیداسیون فولاد های زنگ نزن فریتی که در پیل های سوختی اکسید جامد به عنوان صفحات اتصال دهنده فلزی استفاده می شوند با توسعه و طراحی آلیاژهای جدید انجام گرفته است [۱-۵] . همچنین اخیراً استفاده از لایه های پوششی محافظ و رسانا در تکنولوژی های جدید مورد توجه قرار گرفته است. تحقیقات اخیر بر روی ایجاد پوشش های محافظ و رسانا متمرکز شده اند و با توجه به تحقیقات صورت گرفته بهترین پوشش ها برای این صفحات اتصال دهنده ترکیبات حاوی کبالت و منگنز محسوب میشوند [۶-۱۰] . به منظور بهبود پوشش پایه کبالت در برابر اکسیداسیون دما بالا، می توان آن را با عناصر راکتیو مانند IC-۹] . به منظور ترکیب کرد زیرا عناصر راکتیو و اکسید های آن ها اثرات مفید زیادی دارند. با وجود این تحقیقات بسیار کمی بر روی آن ها انجام شده است. این عناصر و اکسید آن ها اثرات مفید زیادی دارند. با وجود این تحقیقات بسیار کمی بر افزایش داده و چسبندگی پوسته اکسید کرومی را افزایش می دهند. بنابراین عناصر راکتیو چه به صورت عنصر آلیاژی و چه به صورت ذرات پراکنده اکسیدی به پوشش اضافه شوند، می توانند بسیار موثر واقع شوند [۱۰-۱۹]. در بین فولادهای زنگ نزن فریتی، فولاد UPA Crofer 22 محمد بنابراین عناصر راکتیو چه به صورت عنصر تردیک به ۹۰۰ درجه سانتیگراد بر روی اکسیدی به پوشش اضافه شوند، می توانند بسیار موثر واقع شوند [۱۰-۱۹]. در بین فولادهای زنگ نزن فریتی، فولاد UPA Crofer 22 محما به دلیل تشکیل لایه اکسیدی اسپینلی منگنز/کروم در دمای نزدیک به ۹۰۰ درجه سانتیگراد بر روی اکسید کروم، از ضخیم شدن پوسته اکسیدی اسپینلی منگنز/کروم در دمای شدن به خواص مورد نظر مثل افزایش مقاومت اکسیداسیون و کاهش مقاومت الکتریکی آلیاژ می شود. البته باید خاطر

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱–۸۰۸–۳۱ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





نشان کرد که این لایه اکسید اسپینلی از رشد لایه اکسیدی به طور کامل جلوگیری نخواهد کرد. به همین دلیل لازم است که از یک پوشش مناسب نظیر پوشش اسپینلی منگنز کبالت استفاده کرد [۱۲].

بالاند و همکارانش اسپینل Go,Mn)<sub>3</sub>O4) را با استفاده از رسوب شیمیایی بخار فلز- ترکیب آلی بر روی زیرلایه CroFer 22 APU رسوب دادند. نتایج نشان داد که اسپینل Co,Mn)<sub>3</sub>O4) باعث محدود کردن رشد لایه کرومیا و بهبود مقاومت به اکسیداسیون می شود [۱۵]. وی و همکارانش پوشش اکسیدی Co-Mn را توسط رسوب الکتروشیمیایی آندی بر روی زیرلایه AISI-430 رسوب دادند. پوشش اکسیدی Co-Mn در طی آنیل کردن تبدیل

به Co فلزی و فاز Mn<sub>3</sub>O4 شد. لایه پوشش اکسیدی هدایت الکتریکی بسیار خوبی را از خود نشان داد [۱۶]. در اواخر سال ۲۰۱۵ پژوهشی در دانشگاه فنی دانمارک توسط گروهی از محققین صورت گرفت که در آن از پوشش کامپوزیتی زمینه فلزی Co/CeO2 به عنوان پوشش محافظ بر روی فولادهای زنگ نزن 22 APU Crofer و را POrper 22 H دوم گیری کاهش می دهد و مقدار مقاومت الکتریکی را نیز در مقایسه با آلیاژ بدون پوشش افزایش نمی به طور چشم گیری کاهش می دهد و مقدار مقاومت الکتریکی را نیز در مقایسه با آلیاژ بدون پوشش افزایش نمی دهد ولی در مقایسه با پوشش کبالت خالص این پوشش کامپوزیتی مقدار مقاومت سطحی ویژه کمتری از خود نشان می دهد [۱۷]. در پژوهشی دیگر از پوشش محافظ وCo2 که با یک روش رسوب گذاری دما پائین به نام پیرولیز اسپری بر روی Crofer22APU تشکیل شد، استفاده شد. پوشش تشکیل شده دارای ضخامتی حدود ۴۰۰ نانو متر بوده است. این لایه نازک در دمایی کمتر از ۲۰۰ درجه سانتی گراد تشکیل شده دارای ضخامتی مناسب برای پوشش هایی باشد که نیاز به دمای زینتر بالا دارند و در نتیجه منجر به خوردگی سریع زیر لایه شوند [۱۸].

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۸۸۴۷–۲۱۰







با توجه به این که تا کنون تحقیقی در مورد تاثیر دما بر روی مقاومت به خوردگی رسوب الکترولس Ni-Co-CeO<sub>2</sub> بر روی فولاد Crofer 22 APU انجام نشده است هدف از این پژوهش بررسی تاثیر دمای حمام الکترولس بر روی رفتار خوردگی فولاد Crofer 22 APU در حضور رسوب الکترولس Ni-Co-CeO<sub>2</sub> است.

#### ۲.بخش تجربی

برای ایجاد پوشش کامپوزیتی Co-Ni-CeO<sub>2</sub> بر روی فولاد Crofer 22 APU ابتدا نمونه های فولاد یک در یک سانتیمتر مربع را تحت پیش عملیاتی شامل سمباده زنی تا مش ۱۲۰۰، چربی زدایی با استفاده از الکتروپولیش در محلول اسید فسفریک، شست و شو با استون و اچ کردن در محلول اسید کلریدریک۲۵٪ و اسید نیتریک ۵٪ برای بدست آمدن زبری میکروسکویی و شست و شو با آب مقطر صورت گرفت. تمامی این مراحل طبق استاندارد ASTM G1 و ASTM G4 انجام شد.

در این تحقیق از فولاد ضد زنگ فریتی Crofer 22 APU به عنوان زیر لایه استفاده شد. ترکیب شیمیایی این فولاد در جدول شماره ۱ نشان داده شده است. محلول پوشش دهی با ترکیبات شیمیایی ودرصد غلظت آنها در جدول شماره ۲ نشان داده شده است.

جدول ۱: ترکیب شیمیایی فولاد ضدزنگ Crofer 22 APU بر اساس آنالیز EDX								<del>?</del>	
La	Ti	Al	Ni	Si	Mn	Cr	С	Fe	عنصر
0.06	0.07	0.02	0.02	0.02	0.38	22.7	0.01	Bal	غلظت
									(wt.%)

دبير خانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم يايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي٨٢٧١٣هـ ٢١ ه http://conf.isc.gov.ir/ifc96





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

غلظت (g/l)	ترکیب شیمیایی
۵۰	سولفات كبالت
۲.	سولفات نيكل
۱۵	سديم هيپوفسفيد
۵۰	سديم سيترات
۵۰	آمونيوم كلريد
۱.	اكسيد سريم

جدول ۲- ترکیب شیمیایی و غلظت حمام آبکاری الکترولس

عملیات پوشش دهی در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد و pH=8 انجام گرفت. در این آزمایش از دستگاه های شامل منبع یکسو کننده برای الکتروپولش، هیترمگنت برای مخلوط کردن و به دما رساندن محلول، کوره، و ترازوبا دقت ۴ رقم اعشار استفاده شده است.

#### ۳.نتایج و بحث

.۱,۳ آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

شکل شماره ۱ منحنی های مربدط به پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک نمونه های پوشش داده شده در دماهای مختلف و نمونه بدون پوشش را نشان می دهد. همچنین جدول شماره ۳ داده های حاصل از تحلیل نمودار تست پلاریزاسیون

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۳۲۸۸۴۷ – ۲۱ ه



که شامل جریان خوردگی (icorr) ، پنانسیل خوردگی (Ecorr) و نرخ خوردگی (Corrosion rate) است را نشان می



شکل ۱- منحنی های پلاریزاسیون نمونه های پوشش دار در دماهای مختلف و نمونه بدون پوشش

نمونه ها	I <sub>corr</sub> (A)	E <sub>corr</sub> (V)	Corrosion rate (mm/year)
Bare	1.161×10 <sup>-5</sup>	0.14914	0.1349
Coated in 70 °C	1.230×10 <sup>-5</sup>	-0.47117	0.14289
Coated in 75 °C	0.2372×10 <sup>-5</sup>	-0.36418	0.02756
Coated in 80 °C	0.8458×10 <sup>-5</sup>	-0.41992	0.09828
Coated in 85 °C	0.7512×10 <sup>-5</sup>	-0.39835	0.08729

جدول ۳- داده های بدست آمده از تحلیل منحنی های پلاریزاسیون

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۲۱۸۸۴۷ – ۲۱ ه

http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com دهد.





ادان دهمین سمیناریا ، سو

جدول شماره ۴ آنالیز عنصری برای نمونه های مختلف را نشان می دهد.

نمونه ها	70 °C	75°C	80°C	85°C
Со	28.39	28.53	20.26	12.88
Ni	26.13	24.55	23.69	9.58
Ce	33.88	36.88	44.93	65.43
<b>O</b> <sub>2</sub>	11.60	10.04	11.12	12.11

جدول ۴- آنالیز عنصری پوشش ها در دماهای مختلف

با توجه به داده های جدول ۳ کمترین جریان خوردگی مربوط به نمونه پوشش داده شده در دمای 2°85 می باشد اما نمونه پوشش داده شده در دمای 2°75 با وجود اینکه جریان خوردگی بیشتری نسبت به نمونه پوشش داده شده در دمای 2°85 دارد بدلیل پتانسیل خوردگی کمتر، نرخ خوردگی کمتری نسبت به بقیه نمونه ها دارد. در دماهای بالا به دلیل سرعت بالای واکنش های کاتدی سرعت پوشش دهی افزایش می یابد و مقدار فاز اکسیدی پوشش نیز افزایش می یابد. با زیاد شدن ذرات اکسیدی در پوشش میزان مقاومت به خوردگی کاهش می یابد و این می تواند به سه دلیل زیر باشد:

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳–۲۱۰ ه







۱- با افزایش مقدار فاز اکسیدی ذرات آگلومره در پوشش افزایش می یابد و این ذرات آگلومره به عنوان نقات پر انرژی محسوب شده و مکان هایی برای ایجاد خوردگی در پوشش می شود و خوردگی را افزایش می دهد.[۲۶و۲۶].
 ۲- با افزایش فاز اکسیدی نقاط جدید برای جوانه زنی و رشد پوشش زیاد شده و باعث ریز دانه شدن پوشش می شود و این امر سبب می شود که مقدار مرز دانه ها که نقاط پر انرژی و حساس به خوردگی هستند افزایش یابد در نتیجه مقاومت به خوردگی کاهش می یابد و راین زیاد شده و باعث ریز دانه شدن پوشش می شود و این امر سبب می شود که مقدار مرز دانه ها که نقاط پر انرژی و حساس به خوردگی هستند افزایش یابد در نتیجه مقاومت به خوردگی کاهش می یابد[۲۷].

نباید انتظار بهبود در مقاومت به خوردگی از آن داشت.

۲٫۳. آزمون طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی

نمودار های نایکوئسیت نمونه های پوشش داده شده در چهار دمای ۲۰، ۲۵، ۸۰ و ۸۵ درجه سانتی گراد و نمونه بدون پوشش در شکل شماره ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- نمودارهای نایکوئست نمونه های پوشش داده شده در دماهای مختلف و نمونه بدون پوشش





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

مدار معادل پیشنهاد شده توسط نرم افزار Zview برای نمونه ها در شکل ۴ آورده شده است. با توجه به مدار معادل الکتریکی (شکل ۴) R<sub>s</sub> مقاومت محلول، R<sub>ct</sub> مقاومت انتقال پوشش در برابر نفوذ الکترولیت از طریق نواقص و تخلخل های موجود در پوشش و CPE<sub>dl</sub> عنصر فاز ثابت لایه دوگانه است که به جای خازن ساده استفاده شده است. مقاومت. مقاومت معادی پارامترهای الکتروه ها در جدول ۵ آورده شده است.



شکل ۴- مدار معادل الکتریکی بکار گرفته شده به منظور آنالیز داده های EIS

جدول ۵- داده های الکتروشیمیایی حاصل از منحنیهای امپدانس نمونه ها در محلول ۲/۵ NaCl %

اسم نمونه	<b>Rs</b> (Ω)	<b>Rc</b> (Ω)	CPE1-T	CPE1-P
Bare	5.262	2276	13.812×10 <sup>-5</sup>	0.82044
Coated in 70°C	7.358	1819	69.089×10 <sup>-5</sup>	0.7319
Coated in 75°C	16.72	10361	5.2168×10 <sup>-5</sup>	0.54347
Coated in 80°C	5.879	2777	50.025×10-5	0.70492
Coated in 85°C	5.339	2881	40.4×10 <sup>-5</sup>	0.72064

دبيرخانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم يايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي ٨٢٨٨٤٧ – ٢١٥

http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com







با توجه به اینکه مقاومت انتقال بار (R<sub>ct</sub>) همان مقاومت پوشش (R<sub>po</sub>) است در نتیجه پوشش تشکیل شده در دمای 75°C مقاومت پلاریزاسیون بالاتر و بالطبع مقاومت به خوردگی بالاتری را از خود نشان می دهد. 25°C مقاومت پلاریزاسیون بالاتر و بالطبع مقاومت به خوردگی بالاتری را از خود نشان می دهد. 20°C ماکتور بی نظمی سطح است و بین ۵/۰ تا ۱ می باشد. پارامتر P-P-P مربوط به زبری سطح است و مقادیر 20°C ممتر آن بیانگر زبری بیشتر سطح است [۲۰ و ۲۱]. این پارامتر برای پوشش تشکیل شده در دمای ۲۰۵۲ کمترین 20°C مقدار است در نتیجه این پوشش بیشترین زبری سطح را ایجاد می کند [۲۳و۲۲]. مقادیر بالاتر CPE-T بیانگر وجود 20°C بیشتر در پوشش است. پوشش تشکیل شده در دمای ۲۰<sup>۵</sup>C کمترین نسبت به سایر پوشش ها را 20°C بیشتر دار و در نتیجه این پوشش دارای تخلخل کمتری می باشد و نفوذ الکترولیت به داخل آن سخت تر است. نمونه 20°C دارد و در نتیجه این پوشش دارای تخلخل کمتری می باشد و نفوذ الکترولیت به داخل آن سخت می است.

بنابراین بیشترین مقدار تخلخل را دارد. شکل ۵ منحنی های بد نمونه های با پوشش در دماهای مختلف را در محلول NaCl %3.5 را نشان می دهد. در تمامی فرکانس ها مقاومت نمونه پوشش داده شده در دمای ۷۵ درجه سانتی گراد بیشتر از نمونه های دیگر است.

بالاتر بودن امپدانس نمونه C°75 نسبت به نمونه های دیگر نشان دهنده خواص حفاظتی بهتر پوشش ایجاد شده بر روی نمونه پوشش داده شده در دمای C°75 است. افزایش اندازه در ناحیه خازنی و کاهش در ناحیه مقاومتی بیانگر خواص سدکنندگی بهتر پوشش در برابر ورود الکترولیت و عوامل خورنده به پوشش و رسیدن آنها به سطح فلز است [۲۰ و ۲۱].شکل ۶ منحنی بد- فاز مربوط به نمونه پوشش داده شده در دماهای مختلف را نشان می دهد. شکل شماره ۷ تغییرات درصد اکسید سریم نسبت به دما نشان می دهد.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۰ ه





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢



. % منحنی های بد نمونه ها در محلول NaCl شکل<br/>۵- منحنی مای بد نمونه ها در محلول  $^{7/4}$ 



شکل۶- منحنی های بد-فاز نمونه ها در محلول ۳/۵ NaCl % .

دبيرخانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم يايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي ٢٨٨٣٧هـ ٢١ ه

http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





شکل ۷- تغییرات درصد اکسید سریم نسبت به دما

با توجه به جدول ۳ و شکل ۷ این نتیجه حاصل می شود که در درصد های پایین اکسید سریم و داشتن تخلخل زیاد در پوشش (با توجه به جدول شماره ۵) در نمونه با دمای آبکاری ۷۰ درجه سانتی گراد باعث کاهش در نرخ خوردگی نشده است. ولی در دمای ۷۵ درجه سانتی گراد بدلیل وجود تخلخل کم و یکدست بودن پوشش باعث افزایش مقاومت به خوردگی نمونه شده است.

دمای محلول یکی از مهمترین عوامل کنترل کننده مورفولوژی سطحی است. دمای بالای محلول عموما ناهمواریهای سطحی بیشتری را تولید میکند. افزایش اندازه دانه با بالا رفتن دمای محلول شدیداً به سرعت تأمین بیشتر یون های فلزی، مسافت نفوذ بیشتر کاتیونها و مسافت بیشتر نفوذ سطحی اتمهای جذب شده مربوط است. ضریب نفوذ بیشتر به اتمهای جذب شده اجازه میدهد که یک مسافت طولانی را روی سطح زیر لایه مهاجرت و بنابراین دانههای بزرگ را تولید کنند [۲۴].

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱–۸۰۸–۳۱ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





### ادان دهمین سمیناریا ، سو

10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٧

عنصر فاز ثابت انحراف از رفتار دی الکتریک ایده آل را نشان می دهد و مرتبط با غیر همگنی و خشن بودن سطح است. مقدار پارامتر n (۱>n<۱)درجه این انحراف را نشان می دهد. مقادیر ۱- ۰ ۰ و ۱ به ترتیب بیانگر اندوکتانس، خازن و مقاومت خالص می باشند[۲۰]. وجود قله یهن در نمودارهای زاویه فاز بر حسب فرکانس مربوط به نمونه های پوشش دار بیانگر وجود دو ثابت زمانی است که در اینجا یکی از ثابت های زمانی به وضوح دیده نمی شود. به عبارتی دیگر در این نمونه ها، به دلیل وجود ناپیوستگی در پوشش و بالتبع آن تماس محیط خورنده با سطح زیرلایه دو سل الكتروشيميايي فعال بر روى سطح پوشش تشكيل مي گردد. ثابت زماني اول در فركانس هاي بالا(ظرفيت پوشش) مرتبط با پاسخ پوشش به محیط خورنده است. در حالی که ثابت زمانی دوم در فرکانس های پایین(ظرفیت لایه مضاعف) مرتبط با فرآیند خوردگی در حال اتفاق در فصل مشترک فلز/ محلول در حفره های موجود در پوشش است[۲۰]. در نمونه بدون پوشش یک نقطه ماکزیمم در نمودار زاویه فاز بر حسب فرکانس دیده می شود که دلالت بر وجود یک ثابت زمانی می باشد.

#### ۳.نتيجەگىرى

- a) استفاده از پوشش کامپوزیتی Ni-Co-CeO<sub>2</sub>، مقاومت در برابر خوردگی فولاد فریتی ضد زنگ Crofer 22 APU مورد استفاده به عنوان اتصال دهنده در سلول های سوختی اکسید جامد را افزایش می دهد.
- b) پوشش کامپوزیتی ایجاد شده در دمای ۷۵ درجه سانتی گراد به دلیل توزیع یکدست ذرات و درصد مناسب غلظت فاز اکسیدی بهترین مقاومت به خوردگی را دارد





- ceO2 به دلیل رسانا بودن دارای مقاومت به خوردگی بالایی نیستند، در نتیجه هرچه مقدار ای ی ذرات
   ceO2 به دلیل رسانا بودن دارای مقاومت به خوردگی نمونه بهتر نمی شود.
  - d) در درصدهای بالای اکسید سریم که در دماهای بالا بدست آمده است، مقاومت به خوردگی به دلیل اگلومره شدن ذرات و یا ریز دانه شدن دانه ها ( افزایش تعداد مرز دانه های مستعد خوردگی) کاهش یافته است.
- e) نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول کلرید سدیم ۳/۵% نشان داد که نمونه پوشش داده شده در حمام با دمای C<sup>۵۵</sup>۷ کمترین جریان خوردگی (A<sup>-5</sup>A× 0.2372) را در مقایسه با نمونه های پوشش داده شده در حمام با دمای دیگر دارد.
  - f) نتایج طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محلول آبی ۳/۵ NaCl % نشان داد که نمونه پوشش داده شده در حمام با دمای <sup>۷۵۰</sup>C بیشترین مقاومت پلاریزاسیون ( 10361Ω) را در مقایسه با نمونه های پوشش داده شده در حمام با دمای دیگر دارد. و نتیجه این تست با نتیجه تست تافل کاملا همخوانی دارد.

#### منابع و مراجع

[1] Nigel Sammes, Herman F. Fuel Cell Technology, Reaching Towards Commercialization P.4, 2004.

[2] Z. Wei-zhong, Y. Mi, Perspectives on the metallic interconnects for solid oxide fuel cells, Journal of Zhejiang University Science, 2004, 5, P. 1471.

[3] W.Z. Zhu, S.C. Deevi, Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells, Materials Science and Engineering A, 2003, 384, P. 227.





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

[4] J.W. Fergus, Metallic interconnects for solid oxide fuel cells, Materials Science and Engineering A, 2005, 397, P. 271.

[5] H.Ebrahimifar, M.Zandrahimi, Mn coating on AISI 430 ferritic stainless steel by pack cementation method for SOFC interconnect applications, Solid State Ionics, 2011, 183, P. 71.

[6] H. Kurokawa, C.P. Jacobson, L.C. DeJonghe and S.J. Visco, Chromium vaporization of bare and of coated iron-chromium alloys at 1073 K, Solid State Ionics, 2007, 178, P. 287.

[7] H.Ebrahimifar, M.Zandrahimi, Evaluation of the parabolic rate constant during different types of oxidation tests for spinel coated Fe-17%Cr alloy, Oxidation of metals, 2010, 75, P. 125.
[8] H.Ebrahimifar, M.Zandrahimi, Oxidation and electrical behavior of AISI 430 coated with cobalt spinels for SOFC interconnect applications, Surface and Coatings Technology , 2011, 206, P. 75.

[9] S.Fontana, R.Amendola, S.Chevalier, P.Piccardo, G.cabocho, M.Vivani, R.Molins and M.Sennour, Metallic interconnects for SOFC: Characterisation of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys, Journal of Power Sourses, 2007, 171, P. 652.

[10] Z. Yang, G. Xia, G. Maupin and J. Stevenson., Conductive protection layers on oxidation resistant alloys for SOFC interconnect applications, Surf. Coat. Technol, Vol. 201, No. 7, 4476-4483, 2006.

[11] Metals Handbook, Properties and Selection Iron, Steels and High Performance Alloys , forth printing, Vol. 1, P. 841, 1994.

[12] Miguel-Perez, Veronica, Martı'nez-Amesti, Ana, Luisa No, Marıa, Calvo-Angos, Jose, Isabel Arriortua, Marıa, EB-PVD deposition of spinel coatings on metallic materials and silicon wafers, International journal of hydrogen energy, 3 9, Paper 15735 -15745, 2014.

[13]Wan-chang sun ,Jia-wei Gu, Pei Zhang, Miao-miao Tian, Ying Wang, Hui Cai, Shui-feng Hu.Fabrication and High Temperture Friction Behavior and Oxidation Resistence of Ni-Co-ZrO2, Materials Research. 2016; 19(3) 562-571



1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

[14] Q.X. Fu, D. Sebold, F. Tietz, H.-P. Buchkremer, Electrodeposited cobalt coating on Crofer22APU steels for interconnect applications in solid oxide fuel cells, Solid state ionics, 2010, 192, P. 176.

[15] A. Balland, P. Gannon, M. Deibert, S. Chevalier, G. Caboche, S. Fontana, Investigation of  $La_2O_3$  and/or  $(Co,Mn)_3O_4$  deposits on Crofer22APU for the SOFC interconnect application, Surface and Coatings Technology, 2009, 203, 3291

[16] W. Wei, W. Chen and D.G. Ivey, Anodic electrodeposition of nanocrystalline coatings in the Mn-Co-O system, Chemistry of Materials, 2007, 19, P. 2816.

[17] Moran-Ruiz, Aroa, Vidal, Karmele, Larranaga, Aitor, Manuel Porras-Vazquez, Jose, Raymond Slater, Peter, Isabel Arriortua, Maria, Laser machining of LaNi0.6M0.4O3;d (M: Co, Fe) dip-coated on a Fee22Cr mesh material to obtain a new contact coating for SOFC: Interaction between Crofer22APU interconnect and La0.6Sr0.4FeO3 cathode, International journal of hydrogen energy, 40, Paper 8407 -8418, 2015.

[18]Szymczewska, Dagmara, Molin, Sebastian, Chen, Ming, Vang Hendriksen, Peter, Jasinski, Piotr, Ceria based protective coatings for steel interconnects prepared by spray pyrolysis, Procedia Engineering, 98, Paper 93-100, 2014

[19] Sachitanand, Rakshith, Sattari, Mohammad, Svensson, Jan-Erik, Evaluation of the oxidation and Cr evaporation properties of selected Fe-Cr alloys used as SOFC interconnects, Hydrogen Energy 38, Paper 15328-15334, 2013.

[20] Raistrick, I.D., Franceschetti, D.R., and Macdonald, J.R., "Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Application," John Wiley & Sons, New Jersey, 2005.

[21] Amin, M.A., Khaled, K.F., Mohsen, Q., Arida, H.A., "A study of the inhibition of iron corrosion in HCl solutions by some amino acids," Corrosion Science, Vol. 52, pp. 1684–1695, 2010.





1 اسفند 1۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

[22] Bajat, J., MiškovicStankovic, V.B., Bibic, N., and Drazic, D.M., "The influence of zinc surface pretreatment on the adhesion of epoxy coating electrodeposited on hot-dip galvanized steel,"

Progress in Organic Coatings, Vol. 58, pp. 323-330, 2007.

[23] Bajat, J., MiškovicStankovic, Popic, J.P., and Drazic, D., "Adhesion characteristics and corrosion stability of epoxy coatings electrodeposited on phosphated hot-dip galvanized steel," Progress in Organic Coatings, Vol. 63, pp. 201-208, 2008.

[24] T. Watanabe, Nano Plating-Microstructure Formation Theory of Plated Films and a Database of Plated Films, First Edition, Elsevier, 2004

[25] Fei, Jing-yin, and G. D. Wilcox. "Electrodeposition of zinc–nickel compositionally modulated multilayer coatings and their corrosion behaviours." surface and Coatings Technology 200, no. 11 (2006): 3533-3539.

[26] Thiemig, Denny, and Andreas Bund. "Characterization of electrodeposited Ni–TiO2 nanocomposite coatings." Surface and Coatings Technology 202, no. 13 (2008): 2976-2984.

[27] Surender, M., B. Basu, and R. Balasubramaniam. "Wear characterization of electrodeposited Ni–WC composite coatings." Tribology International 37, no. 9 (2004): 743-749.





ادان دھمین سمینار یہا ، سوختے

### استفاده از کربن فعال در جهت ارتقاء راندمان پیل های سوختی میکروبی

مرضیه رضوی<sup>۱</sup>، داریوش یوسفی کبریا <sup>۲</sup>

دانشجوی دکتری مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، ایرانmarzie.razavi@stu.nit.ac.ir

<sup>۲</sup>دانشیار گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، ایران dy.kebria@nit.ac.ir

#### چکیدہ

امروزه توسعه دست ساختههای بشر موجبات آلودگی شدید محیط زیست را فراهم نموده و محققین و دانشمندان نسبت به افزایش بی رویه این آلاینده ها هشدار میدهند. این آلاینده ها اعم تخلیه پسابهای صنعتی، فاضلابهای شهری و کشاورزی، انواع فلزات سنگین و سموم را به محیط زیست وارد مینماید. آلودگی آب و خاک به صورت مستقیم و غیر مستقیم با سلامت انسان و سایر جانداران رابطه دارد. یکی از روشهای کاهش آلودگی ناشی از فاضلابها استفاده از پیل های سوختی میکروبی است. پیل های سوختی میکروبی روشی جهت تصفیه فاضلابهای ورودی به محیط زیست و همچنین تولید انرژی سبز هستند. در واقع با حذف هزینه های مربوط به ساخت و تجهیز و راه اندازی تصفیه خانه ها، دستیابی به انرژی پاک ممکن میگردد. در این تحقیق به بررسی روشهای تلفیقی با پیل سوختی میکروبی در جهت افزایش راندمان پاکسازی محیط زیست پرداخته شد.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱–۸۰۸–۳۱ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





دهمين سميناري

1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

**واژگان کلیدی**: پیل سوختی میکروبی، الکتروکینتیک، انرژی خورشیدی،

#### مقدمه

اطمینان از وجود آب و انرژی در کل دنیا از همیت بالایی برخوردار است. در این میان افزایش جمعیت و تغییرات آب و هوایی چالشهای جدی برای انرژی، منابع آب، استفاده از اراضی و تصفیه زائدات ایجاد نموده است. در سراسر جهان علاقه بسیار زیادی به ارزیابی و جایگزنی منابع دیگر انرژی وجود دارد[۱]. بنابراین بسیاری از محققین در جستجوی منابع انرژی تجدیدپذیر هستند[۲]. انرژی های برقآبی، توده میکروبی زنده، انرژی بادی و انرژی تابش خورشیدی از مهمترین منابع تولید انرژیهای تجدیدیذیر هستند. در سال های اخیر، پیل سوختی میکروبی ٔ به عنوان یکی از فناوری های نوظهور مبتنی بر تصفیه فاضلاب و تولید آب پاک و انرژی سبز میباشد[۳]. پیلهای سوختی میکروبی دستگاه های بیو الکتروشیمیایی هستند که در آن پسماندهای آلی به مولکول های کوچک تر تجزیه شده و الکترون و پروتون آزاد میکنند و در نتیجه تولید برق مینمایند. آنها به طور مستقیم از طریق واکنش های بیوالکتروشیمیایی و با استفاده از میکروارگانیسم ها یا آنزیمها، انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل میکنند. پیل های سوختی میکروبی در قیاس با پیل های سوختی متداول دارای مزایای بیشتری هستند. همچنین امکان استفاده از طیف وسيعي از مواد آلي يا معدني، مانند ضايعات آلي، خاک و رسوب بعنوان منبع سوخت وجود دارد[۴]. در اين ميان ارتقاء راندمان پیل های سوختی میکروبی طی دهه های اخیر بصورت یکی از مسئله مهم و جالب درآمده است. در

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Microbial Fuel Cell

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۸۸۴۷–۲۱۰ ه http://conf.isc.gov.ir/ifc96 241





ادان دهمین سمینار پیل سو

این تحقیق به بررسی و نقش استفاده از کربن فعال در افزایش راندمان و تولید توان در پیل های سوختی میکروبی در تحقیقات سایر پژوهشگران پرداخته شده است.

اصول پایه در پیل های سوختی میکروبی

پیل سوختی میکروبی یک ابزار بیو الکتروشیمیایی است که از یک محفظه آندی بی هوازی و یک محفظه کاتدی هوازی که از لحاظ فیزیکی به وسیله یک غشاء تبادل آنیونی از یکدیگر جدا شده اند، تشکیل شده است. در یک پیل سوختی میکروبی معمولی، از باکتری ها برای اکسیداسیون سوبسترا در محفظه آندی استفاده میکنند. پس از آن الکترونی که از میکروارگانیسم آزاد میشود، از طریق سیم خارجی به کاتد می رود. محفظه آند شامل میکروارگانیسمها(کاتالیست) و یک الکترود(آند) است و میتواند به وسیله محیط رشد و یا فاضلاب( با نام آنولیت) تغذیه شود. پروتون ها و الکترونهای ضروری که در طول کاتابولیسم سوبسترای باکتریایی استخراج می شوند با اکسیژن ترکیب شده و در کاتد آب تشکیل میدهند.

الکترودها بعنوان یکی از اجزاء مهم در پیل های سوختی میکروبی

مانند پیلهای سوخت شیمیایی، MFC از اجزای اساسی مانند آند، کاتد، جداساز و مدارهای خارجی تشکیل شده است. در این میان الکترودها و خصوصا الکترود آند در پیل سوختی میکروبی از اهمیت و جایگاه مهمی برخوردار است.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۰ ه





#### الكترود آند

آند اجازه میدهد تا <sup>۱</sup>EABها به شکل بیوفیلم فعال الکتریکی دربیایند. بنابراین کیفیت مواد آند باید دارای ویژیگیهای هدایت بالاتر و سازگاری زیست محیطی خوب داشته باشد. دیگر موارد عبارتند از دوام شیمیایی، مقاومت در برابر خوردگی، مقاومت مکانیکی و سختی از پارامترهای مهم برای انتخاب مواد آندی میباشند[۵–۷]. آند باید مساحت ویژه بالا جهت جذب و تشکیل بیوفیلم ایجاد نماید. مواد کربنی غالبا بعنوان آند استفاده می شوند که شامل میله گرافیتی، برس کربنی، نمد کربنی، کربن شیشه ای مشبک، پارچه کربنی و غیره میباشد[۸].

الکترودهای دارای پایه کربنی در ساخت پیل های سوختی میکروبی متداول هستند. جدول ۱ الکترودهای کربنی مورد استفاده، نوع پیل سوختی میکروبی، اندازه الکترود مورد استفاده در سیستم با استفاده از منبع باکتری و توان خروجی برای ترکیب متناظر را نشان میدهد.

#### الكترود كاتد

در حال حاضر عملکرد پیل سوختی میکروبی بوسیله الکترود کاتد محدود شده و بنظر میرسد این مساله همچنان بعنوان مشکلی در عملکرد پیل های سوختی میکروبی باقی مانده باشد[۱۵]. ساختار طراحی کاتد و انتخاب مواد نقش بسیار مهمی در تجاری سازی پیل سوختی میکروبی دارد. در انتخاب جنس کاتد امکان کاهش هزینه در نتیجه ی انعطاف در استفاده از مواد ارزان قیمت وجود دارد. در جدول شماره ۲ انواع کاتدهای مورد استفاده در پیل های سوختی میکروبی ارائه شده است.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Electrochemically active bacteria





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١

	8 8,9	. , .,		0, 1	
مرجع	توان خروجي	نوع پيل	منبع ميكروبي	ابعاد	جنس الكترود
[٩]	$f \cdot \cdot mW/m^2$	کاتد هوایی	باكترى وفق داده	۴cm	برس کربنی
			شده در پیل	قطر ۳cm	
			سوختى ميكروبى		
			از قبل		
[10]	۱۴۰۰mW/m <sup>2</sup>	دو محفظه ای	شوانلا	۱۵۵cm	گرافیت صفحه ای
		با كاتد هوايي			
[11]	$\cdot/\Delta$ \ mW/m <sup>2</sup>	تک محفظه ای	سويه	۱/۵cm <sup>۲</sup>	پارچه کربنی
		با كاتد هوايي	desulfuricans		
[17]	۸۹۳ $mW/m^2$	تک محفظه ای	باكترى وفق داده	۷cm <sup>۲</sup>	كربن تورى
		با كاتد هوايي	شده در پیل		
			سوختى ميكروبى		
			از قبل		
[13]	۳/۶۱ W/m <sup>3</sup>	سه محفظه ای	فاضلاب شهرى	۳×۳cm <sup>۲</sup>	گرافیت صفحه ای
		با كاتد هوادهى			
		شده			
[13]	$\cdot/\lambda W/m^3$	سه محفظه ای	فاضلاب شهرى	$\tau/\Delta \times \tau \ \mathrm{cm}^{\tau}$	گرافیت صفحه ای
		با كاتد هوادهى			شياردار
		شده			
[5]	$1/TW/m^3$	تک محفظه ای	فاضلاب شهرى	۱۵·gr	گرانول کربن فعال
[γ]	$VW/m^3$	دو محفظه ای	فاضلاب شهرى	۱۳۲gr	گرانول کربن فعال
[14]	$V/VW/m^3$	دو محفظه ای	پساب نساجی	۳۴cm <sup>3</sup>	گرانول کربن فعال

جدول ۱: استفاده از انواع الکترودهای کربنی بعنوان آند و مقایسه با کربن فعال





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

مرجع	توان خروجي	نوع پيل	كاتاليست	ابعاد	جنس الكترود
[16]	$\Lambda \cdot mW/m^2$	تک محفظه ای	Pt	Vcm2	الياف پارچه
		با كاتد هوايى			كربنى
[17]	$m \ m W/m^2$	سیلندری دو	شوانلا	۳۶cm	نمد كربني
		محفظه ای-			
		هوادكى كاتد			
		در آب			
[18]	$\nabla \mathbf{F} \cdot \mathbf{m} \mathbf{W} / \mathbf{m}^2$	تک محفظه ای	Pt	۷cm <sup>۲</sup>	پارچه کربنی
		با كاتد هوايى			
[19]	۸۹۳mW/m <sup>2</sup>	تک محفظه ای	CoTMPP	۵۴cm۲	پوشش کربنی
		استوانه ای			

جدول ۲: استفاده از انواع الكترودهاى كربنى بعنوان كاتد و مقايسه با كربن فعال

#### نتايج و بحث

در این مقاله استفاده از الکترود کربن به شکل موثری در انواع مختلفی از پیل های سوختی میکروبی مورد بحث قرار گرفت. کاهش هزینه های الکترود با جایگزینی با مواد کم هزینه بدون از بین رفتن و نوع پیل سوختی میکروبی جهت تولید جریان الکتریستیه و جنبه های طراحی موثر برای دستیابی به حداکثر خروجی توان مورد بحث قرار گرفت. Dewan و همکاران به این نتیجه دس یافتند که چگالی توان با لگاریتم سطح مقیاس میشود[۱۰].Logan و همکاران نشان دادند که افزایش سطح کلی-مساحت- با استفاده برس گرافیتی باعث افزایش چگالی جریان حدود

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۰ ه





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

۲/۵ برابر نسبت به آند با پارچه کربنی است[۲۰]. در عین حال، Dewan و دریافتند که چگالی جریان برای الکترودهای با یک سطح بزرگتر همیشه نمیتواند سبب ایجاد چگالی جریانهای بالاتری گردد[۱۰].

منابع و مراجع

- Schröder, U., From Wastewater to Hydrogen: Biorefineries Based on Microbial Fuel-Cell Technology. ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials, 2008. 1(4): p. 281-282.
- [2] Chandrasekhar, K., K. Amulya, and S.V. Mohan, Solid phase bio-electrofermentation of food waste to harvest value-added products associated with waste remediation. Waste management, 2015. 45: p. 57-65.
- [3] Pant, D., et al., *Bioelectrochemical systems (BES) for sustainable energy production and product recovery from organic wastes and industrial wastewaters*. Rsc Advances, 2012. 2(4): p. 1248-1263.
- [4] Du, Z., H. Li, and T. Gu, A state of the art review on microbial fuel cells: a promising technology for wastewater treatment and bioenergy. Biotechnology advances, 2007. 25(5): p. 464-482.
- [5] Jiang, D. and B. Li, Granular activated carbon single-chamber microbial fuel cells (GAC-SCMFCs): a design suitable for large-scale wastewater treatment processes. Biochemical Engineering Journal, 2009. 47(1-3): p. 31-37.
- [6] Yasri, N.G. and G. Nakhla, *The performance of 3-D graphite doped anodes in microbial electrolysis cells*. Journal of Power Sources, 2017. 342: p. 579-588.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳–۲۱۰ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

- [7] Zhao, L., et al., Computational investigation of the flow field contribution to improve electricity generation in granular activated carbon-assisted microbial fuel cells. Journal of Power Sources, 2016. 333: p. 83-87.
- [8] Qiao, Y., S.-J. Bao, and C.M. Li, *Electrocatalysis in microbial fuel cells—from electrode material to direct electrochemistry*. Energy & Environmental Science, 2010. 3(5): p. 544-553.
- [9] Logan, B., et al., Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells. Environmental science & technology, 2007. 41(9): p. 3341-3346.
- [10] Dewan, A., H. Beyenal, and Z. Lewandowski, *Scaling up microbial fuel cells*. Environmental science & technology, 2008. 42(20): p. 7643-7648.
- [11] Zhou, M., et al., An overview of electrode materials in microbial fuel cells. Journal of Power Sources, 2011. 196(10): p. 4427-4435.
- [12] Wang, Z., U. Wille, and E. Juaristi, *Encyclopedia of Physical Organic Chemistry*, 6 Volume Set. 2017: John Wiley & Sons.
- [13] Ebrahimi, A., D. Yousefi Kebria, and G. Najafpour Darzi, *Enhancing biodegradation and energy generation via roughened surface graphite electrode in microbial desalination cell.* Water Science and Technology, 2017. **76**(5): p. 1206-1214.
- [14] Kalathil, S., J. Lee, and M.H. Cho, *Granular activated carbon based microbial fuel cell for simultaneous decolorization of real dye wastewater and electricity generation*. New biotechnology, 2011. 29(1): p. 32-37.
- [15] Logan, B.E., *Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells*. Nature Reviews Microbiology, 2009. 7(5): p. 375.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳–۲۱۰ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

- [16] Cheng, S., H. Liu, and B.E. Logan, *Increased performance of single-chamber microbial fuel* cells using an improved cathode structure. Electrochemistry communications, 2006. 8(3): p. 489-494.
- [17] Deng, Q., et al., Power generation using an activated carbon fiber felt cathode in an upflow microbial fuel cell. Journal of Power Sources, 2010. 195(4): p. 1130-1135.
- [18] Cheng, S., H. Liu, and B.E. Logan, *Increased power generation in a continuous flow MFC with advective flow through the porous anode and reduced electrode spacing*. Environmental science & technology, 2006. 40(7): p. 2426-2432.
- [19] Zuo, Y., et al., *Tubular membrane cathodes for scalable power generation in microbial fuel cells*. Environmental science & technology, 2007. 41(9): p. 3347-3353.
- [20] Logan, B.E., Microbial fuel cells. 2008: John Wiley & Sons.





دھمین سمینار ہیا ، سوختے ابان

### مروری کوتاه بر الکتروکاتالیستهای کامپوزیت کربن- فلزات غیرگرانبها برای واکنش احیای اکسیژن در پیلهای سوختی

<u>نسترن نوذریان باورصاد'</u>، سوسن روشن ضمیر<sup>\* ۲</sup>، محمدجواد پرنیان<sup>۳</sup> <sup>۱</sup>دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، ایران، تهران، دانشگاه علم وصنعت ایران؛ Nastaran\_nozarian@chemeng.iust.ac.ir <sup>۲</sup>عضو هیئت علمی دانشگاه علم و صنعت ایران، ایران، تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران؛ Rowshanzamir@iust.ac.ir

#### چکیدہ

پیلهای سوختی الکترولیت پلیمری یکی از جایگزینهای اصلی سوختهای فسیلی به شمار میروند. اما یکی از مهم ترین چالشهای پیشرو بحث تجاری شدن این پیلهای سوختی می باشد؛ چرا که بکارگیری کاتالیست پلاتین برای انجام واکنشهای الکتروشیمیایی مربوط هزینههای گزافی را برای ساخت و نگهداری این پیلها تحمیل می کند. از این رو محققین بسیاری تمرکز خود را روی معرفی جایگزینهایی برای کاتالیست پلاتین معطوف کرده اند. در مقاله مروری پیش رو کاتالیستهای کامپوزیتی کربن-فلزات غیر گرانبها و تأثیرات آنها برای واکنش احیای اکسیژن در پیلهای سوختی مورد بررسی قرار گرفته اند و نتایج حاکی از آنند که این کاتالیستها می توانند جایگزین مناسبی

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۳۱–۸۲۸۸۴۷–۲۱ه http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





دهمین سمینار پیل سو

1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

براي پلاتين باشند.

**واژگان كليدى:** پيل سوختى الكتروليت پليمرى، احياى اكسيژن، كاتاليست فلزات واسطه، كربن.

مقدمه

پیل سوختی، که میتواند انرژی شیمیایی را از طریق واکنشهای الکتروشیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل کند، به عنوان یک منبع مطلوب در کاربریهای حمل و نقل، به واسطه تولید انرژی بالا و آلایندگی خیلی کم، بهشمار میآید. فعالیتهای زیادی جهت تجاریسازی پیلهای سوختی الکترولیت پلیمری در راستای بهبود دوام و اصلاح قیمت بالای آن صورت گرفته است. بنابراین اینطور استنباط میشود که دوام و هزینه چالشهای اصلی برای تجاری سازی می-باشند. طبق بررسیهای دپارتمان انرژی آمریکا (DOE) کمترین میزان طول عمر در کاربریهای ثابت ۲۰۰۰۰ ساعت و در کاربریهای متحرک ۵۰۰۰ ساعت میباشد [1]. اگرچه اخیراً تلاشهای زیادی در جهت کاهش هزینه (قیمت) و ارتقای دوام آنها انجام شده، اما هنوز نوآوریهای زیادی در تکنولوژی این پیلهای سوختی ضروری است که میتواند منجر به تجاریسازی پایدار آنها گردد. به عبارت دیگر عملکرد، طول عمر و هزینه (که به آن " nDC Equation" می گویند) باید بهینه شود تا پیل سوختی بتواند جایگاه خوبی در بازارهای تجاری موجود پیدا کند [2]. طول عمر این پیلها ممکن است توسط آلودگی مجموعه الکترود- غشا<sup>۲</sup> یا حرارت کاهش یابد. این عوامل میتواند منجر به تخریب میموعه الکترود- غشا، تجمع پلاتین یا خوردگی کرین شوند. از این رو، تلاش عظیمی در سراسر جهان برای یافتن مکانیسمهای تخریب برای مقابله با عوامل کاهشدهنده طول عمر و مرینه (که به آن " not

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Performance, Durability, Cost (PDC)

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Membrane-Electrode Assembly (MEA)

دبيرخانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم پايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي٨٢٨٣٧ ١٣ م





1 اسفند ۱۳۹۲ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۲

های ساخت یک پیل سوختی مربوط به کاتالیست پلاتین میباشد. وجود مقدار قابل توجهی پلاتین برای انجام واکنش احیای اکسیژن (ORR) در کاتد ضروری است. سینتیک کند ORR روی کاتد باعث تضعیف عملکرد پیل سوختی می-شود [4]. در حال حاضر، از لحاظ فعالیت و پایداری، الکتروکاتالیستهای بر پایه پلاتین بسیار کاربردی هستند اما عمدهترین مشکل این نوع کاتالیستها هزینه بسیار بالا و دسترسی محدود به آنهاست که منجر به افزایش چشمگیر هزینه تولید پیل سوختی PEM می گردد. همین موضوع محققان را در جهت بررسی روی کاتالیستهای مقرون به صرفه در عین حال با فعالیت مناسب سوق داد. در راستای کاهش هزینههای پیل سوختی با عملکردی مناسب، الکتروکاتالیستهای فلزات غیر گرانبها معرفی شدهاند [5] که در مقاله مروری پیش رو روند توسعه این الکتروکاتالیستها با نانوساختارها و ویژگیهای مختلف، مسائل مربوط به عملکرد، فعالیت و دوام آنها مورد بررسی قرار می گیرد.

#### معرفی پیل سوختی

پیلهای سوختی از طریق واکنشهای الکتروشیمیایی و بدون عمل احتراق، انرژی الکتریکی تولید میکنند. پیل سوختی واحد معمولاً از مجموعه الکترود – غشا (MEA) که شامل دو الکترود تحت عنوان آند و کاتد میباشد و غشای تبادل یون، بوجود آمده است. در مجموعه الکترود- غشا واکنشهای الکتروشیمیایی روی سطح کاتالیستها صورت میپذیرد. واکنش احیای اکسیژن<sup>۱</sup> در سطح کاتد صورت میگیرد. شکل ۱ و ۲ به ترتیب اصول کارکرد پیل-های سوختی غشای تبادل آنیون و غشای تبادل پروتون را نشان میدهد [6,7].

 $<sup>^1</sup>$  O<sub>2</sub>

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱ ه





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢



شكل٢: پيل سوختى غشا تبادل پروتون [7]

شکل ۶: پیل سوختی غشای تبادل آنیون [6]

یک فرآیند ORR شامل پیوند بین ۴ پروتون و ۴ الکترون با مولکول اکسیژن روی کاتد است. احیای مولکول اکسیژن در محیط اسیدی از دو مسیر میتواند پیش برود [8]:

۱)مسیر مستقیم احیای چهار الکترونی به آب

 $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$   $E_0 = 1.229 V$ (۲) کامسیر موازی احیای دو الکترونی به هیدروژن پروکساید و سپس احیای هیدروژن پراکساید به آب  $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$   $E_0 = 0.695 V$  $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$   $E_0 = 1.76 V$  $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$   $E_0 = 1.76 V$ فرآیند احیای اکسیژن در محیط قلیایی با مکانیزمهای زیر صورت میپذیرد [9]:

۱)مسیر مستقیم احیای چهار الکترونی

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^ E_0 = 0.4$$

دبير خانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم پايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي٨٣٧١٣هـ ٢١ ه


10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٧

۲)مسیر موازی احیای دو الکترونی

 $0_2 + H_2 0 + 2e^- \rightarrow H 0_2^- + 0H^ H_2 0 + H 0_2^- + 2e^- \rightarrow 30H^-$ 

مسیر چهار الکترونی مسیر مطلوبتری است، چرا که برای پیل سوختی ولتاژ بالایی ایجاد میکند.

تركيبات كربنى

ترکیبات کربنی یکی از اجزای ضروری کاتالیستهای فلزات غیرگرانبها هستند. ذات سطح کربن به طور قابل ملاحظهای روی ساختار و تراکم سایتهای فعال کاتالیست نهایی مؤثر است. در این بین افزودن هترواتمها به ساختار کربن میتواند تغییراتی در ساختار الکترونی و در نتیجه فعالیت کاتالیستی آنها در سیستم پیل سوختی ایجاد کند. اتم نیتروژن در مقایسه با سایر هترو اتمها (N و S و P و B و...)، یک تقویت کننده بسیار خوب بشمار میآید، چرا که در ساختار کربن میتواند در چندین محل اتصال یابد و این امر منجر به ایجاد ساختارها و پیکرههای مختلفی می-شود. عموماً اتمهای نیتروژن دوپ شده در ساختار کربن به سه دستهای که در شکل ۳ مشاهده میشود، طبقهبندی میگردد [10].



1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷





شکل ۴: آنالیز XPS جهت شناسایی گونههای نیتروژنی

[14]

شكل ٣: اتصالات مختلف نيتروژن در ساختار كربن [10]

از آنجایی که الکترونگاتیویته نیترژون بیشتر از کربن است، هنگامی که این دو در یک پیوند قرار می گیرند، نیتروژن الکترونهای کربن را به سمت خود کشیده و باعث ایجاد یک ابر الکترونی نامتقارن و القای بار مثبت به اتم کربن می شود؛ لذا همین امر جذب اتمهای اکسیژن در نانوساختارهای کربن را تسهیل می کند. از طرف دیگر مشابه بودن سایز این دو اتم (C و N) و دارا بودن ۵ الکترون ظرفیتی در دسترس در اتم نیتروژن زمینه ایجاد یک پیوند کووالانسی محکم را فراهم می آورد که این امر روی دوام این ترکیب (C) doped N) بسیار موثر است [1-11]. این انواع نیتروژن توسط تست XPS (شکل ۴) از طریق مشخص نمودن انرژیهای اتصال اتمها شناسایی می شوند [14]. اگرچه این امکان بطور صد درصد وجود ندارد که بتوان ساختار نیتروژن دوپ شده در کربن را کنترل کرد اما با انتخاب دقیق پیش مادههای نیتروژنی طی فرآیند سنتز می توان تا حدودی این ساختارها را در راستای بهبود عملکرد و فعالیت ORR اصلاح نمود. در حال حاضر رایجترین پیش مادههای نیتروژنی عبارتند از:

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱–۸۰۸–۳۱ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com



VB12, Dicyandiamide, Porphyrin, N,N-dimethylformamide, Thiourea, شکل ۵ نمودار پلاریزاسیون کاتالیستهای مختلف Fe-N-C با پیشمادههای مختلف نیتروژن را با هم مقایسه کرده است. فعالیت بهتر مربوط به پیشمادههای ترکیبی نیتروژن میباشد[15].



شکل ۵: نمودار پلاریزاسیون کاتالیست های مختلف Fe-N-C در ۴۹۵۶۹ ۹۰۰ مولار، سرعت چرخش اکترود: ۹۰۰ rpm، اسکن ریت: ۱۰۳۷.S<sup>-1</sup> [15]

محققی بنام Dodelet و همکاران تأثیر پایههای کربنی مختلف روی فعالیت ORR کاتالیستهای Fe-N-C را بررسی کردند و دریافتند که وجود اتم نیتروژن در ساختار کربن مستقیماً عملکرد کاتالیست برای ORR را تحت تأثیر قرار میدهد. اینطور به نظر میرسد افزایش مقدار نیتروژن در پایه به افزایش سایتهای فعال کمک کرده و باعث بهبود عملکرد ORR میشود [16]. مضاف بر این هدایت پایه موضوع کلیدی دیگری است که با تأثیرگذاری بر سرعت انتقال بار حین فرآیند ORR میزان فعالیت کاتالیست را تعیین میکند. به طور خلاصه یک پایه کربنی ایدهآل باید به طور همزمان سطح بالا، ساختاری متخلخل و هدایت خوبی داشته باشد تا بتواند انتقال الکترونها را طی واکنشهای





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

الکتروکاتالیستی تسهیل کند [17]. یکی از انواع کربنهای مورد استفاده به عنوان پایه در سنتز کاتالیستها نانولوله-های کربنی هستند که در مقایسه با پایههای کربن بلک<sup>۱</sup> به عنوان الکتروکاتالیستهای پیل سوختی مزایای بهتری دارند که از جمله آن میتوان انتقال جرم آسان بین واکنش دهندهها و محصولات، هدایت الکترونی خوب، ناخالصی کم و مقاومت بالا در برابر خوردگی را نام برد [18]. اخیراً نانولولههای کربنی چند لایه (MWCNT) در سنتز روی فعالیت کاتالیستهای C-M از پیش ماده پلیآنیلین (PANI) و Fe استفاده شدهاند. علی رغم تأثیر پایههای مختلف کربنی روی فعالیت کاتالیست Philit زیش ماده پلیآنیلین (PANI) و Fe استفاده شدهاند. علی رغم تأثیر پایههای مختلف کربنی موی فعالیت کاتالیست Philit و تعالیت کاتالیستهای PANI-Fe روی ساپورتهای کربنی مختلفی چون Vulcan XC-72 بروی فعالیت کاتالیست Philit و TOM نتیجه مشابهی را ارائه داد که در شکل ۶۹ مشهود است. اما همانطور که از شکل ۶ معلوم است، دوام کاتالیست بر پایه MWCNT نسبت به بقیه پایهها بهتر بوده است؛ چرا که پس از ۰۰۰ ساعت عملیات در ولتاژ ۴٫۰ ولت تقریباً افتی مشاهده نمیشود[19]. شکل ۷ نیز ولتامتری الکترود دیسک چرخان این پایه کربنی را در محیط قلیایی نشان میدهد. همانطور که مشخص است این پایه کربنی فعالیت نسبتاً خوبی را پس از تقویت شدن با نیتروژن در محیط قلیایی (KOH) را ۲۰ مولار) از خود نشان داده است [20].

<sup>1</sup> Carbon black

دبيرخانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم يايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي ٨٢٨٨٣٧ – ٢١٥





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢



شکل ۶: فعالیت ORR کاتالیست PANI-Fe روی ساپورت های کربنی مختلف در محلول KOH ۰٫۱ مولار: (a)نمودار پلاریزاسیون الکترود دیسک چرخان (b)تست پایداری در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد [19]



(20] شکل ۲: ولتامتری الکترود دیسک چرخان. محلول ۲۰۱ KOH مولار و اسکن ریت  $1^{-1}$  [20] شکل ۲: ولتامتری الکترود دیسک جرخان.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۰ ه





1 اسفند 1۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

### تأثير فلزات واسطه روى كاتاليستهاى كامپوزيتى كربنى M-N-C

فرضیهای که در مورد فلزات واسطه وجود دارد این است که آنها قادرند به نیتروژن پیریدینیک متصل شوند و در بسترهای کربنی به عنوان سایت فعال عمل کنند که همین امر فعالیت ذاتی این کاتالیستها را برای فرآیند ORR در مقایسه با کاتالیستهای کربن تقویت شده با نیتروژنی که فاقد فلز هستند، ارتقا میدهد. آهن و کبالت در مقایسه با سایر فلزات واسطه به عنوان مؤثرترین کاتالیست در جهت بهبود فعالیت ORR شناخته شدهاند. هرچند عملکرد این فلزات واسطه به نوع الكتروليت مورد استفاده بستگي دارد. همانگونه كه در شكل ۸ مشهود است، در كاتاليستهايي که از یلی آنیلین (PANI) مشتق شدهاند، کاتالیست Fe-N-C فعالیت بهتری در محیط اسیدی نسبت به Co-N-C از خود نشان داده است. اما در محیط قلیایی کاتالیست Co-N-C نسبت به Fe-N-C ارجحیت دارد. این نتایج حاکی از آنند که ساختار سایتهای فعال برای فرآیند ORR در شرایط مختلف متفاوت است. از این رو درک سایتهای فعال و مکانیزمهای واکنش مرتبط با هر الکترولیت (اسیدی یا بازی) حائز اهمیت میباشد. برای درک بهتر نقش Co و Fe در سنتز کاتالیستها، ساختارهای هر کدام از کاتالیستهای Fe-N-C و Co-N-C در شکل ۹ قابل مشاهده است. همانطور که ملاحظه می شود، ساختارهای لایه ای گرافن به طور فراوانی در کاتالیست Co-N-C وجود دارد؛ در حالی که این موضوع برای Fe-N-C قابل مشاهده نیست. این تفاوت اساسی در نانوساختار کاتالیست حاکی از آن است که فلز Co تمایل بیشتری برای تجزیه PANI در سطح اتمی دارد، سپس این اتمهای کربن و نیتروژن مجدداً با یکدیگر ترکیب و تلفیق می شوند و ساختار لایه ای شکل گرافن تقویت شده با نیتروژن را ایجاد می کنند. شکل ۹ همچنین نشان میدهد افزودن کبالت باعث ایجاد نیتروژن پیریدینیک در ساختار کاتالیست شده و این بدان معنی است که اتصال نیتروژن در لبههای صفحات گرافنی را امکانپذیر میکند. بر خلاف این موضوع، Fe احتمال تشکیل نیتروژن

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱–۸۰۸–۳۱ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com







10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

گرافیتیک را افزایش داده و باعث اتصال نیتروژن در مرکز گرافن میشود. با توجه به مطالب ذکر شده اگرچه گونههای Co تشکیل ساختارهای گرافیتی و لایهای کربن را تسهیل میکنند و از این طریق باعث بهبود هدایت الکترونی و مقاومت کاتالیست در برابر خوردگی میشوند، اما کاتالیستهای از این دست نسبت به کاتالیستهای مشتق شده از مقاومت کاتالیست در برابر خوردگی میشوند، اما کاتالیستهای از این دست نسبت به کاتالیستهای مشتق شده از مقاومت کاتالیست در برابر خوردگی میشوند، اما کاتالیستهای از این دست نسبت به کاتالیستهای مشتق شده از مقاومت کاتالیست در برابر خوردگی میشوند، اما کاتالیستهای از این دست نسبت به کاتالیستهای مشتق شده از مقاومت کاتالیست در برابر خوردگی میشوند، اما کاتالیستهای از این دست نسبت به کاتالیستهای مشتق شده از مقاومت کربن وابستگی قابل توجهی به فلز مورد استفاده حین سنتز Co-N-N دارد. صرف نظر از نوع فلز کل محتوای نیتروژن اتصال یافته در ساختار، با افزایش بارگذاری پیشمادههای فلزی، هرچند به مقدار ناچیز، کاهش مییابد. البته این کاهش محتوای نیتروژن منجر به کاهش فعالیت ORR نمیشود. بنابراین میتوان نتیجه گرفت فعالیت ORR این کاهش محتوای نیتروژن اتصال یافته در ساختار وابستگی کمتری دارد، با که آنیش بارگذاری پیشمادههای فلزی، هرچند به مقدار ناچیز، کاهش مییابد. البته این کاهش محتوای نیتروژن اتصال یافته در ساختار، با افزایش بارگذاری پیشمادههای فلزی، هرچند به مقدار ناچیز، کاهش مییابد. البته این کاهش محتوای نیتروژن منجر به کاهش فعالیت ORR نمیشود. بنابراین میتوان نتیجه گرفت فعالیت ORR این کاهش محتوای نیتروژن منجر به کاهش فعالیت ORR نمیشود. بنابراین میتوان نتیجه گرفت فعالیت ORR نین موجه است این تیجه این ایمها در ساختار کربن است [22].



شکل۸: فعالیت کاتالیست های مشتق شده از PANI در محیط های اسیدی و قلیایی [21]

دبيرخانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم پايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي ٨٢٨٨٤٧ – ٢١٥





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢



شکل ۹: تصاویر HR-TEM و SEM کاتالیست های PANI-Fe-C و PANI-Co-C و نتایج آنالیز XPS کاتالیستهای مشتق شده از PANI [21]

بررسی چند نمونه از کاتالیستهای M-N-C

بررسیهای محققان نشان داده است که پایههای مختلف کربنی تأثیرات مختلفی را روی کاتالیستهای بر پایه Fe و Co می گذارند. همانطور که در شکل ۱۰ مشهود است، میزان فعالیت ORR کاتالیست Co-N-C (که منبع تأمین

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی ۲۱–۸۲۸۸۴۷–۲۱ ه





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

نیتروژن آن پیش ماده پلیآنیلین بوده است) در مقایسه با کاتالیست PANI-Co که فاقد پایه کربنی است، تقریباً مشابه میباشد. اما بررسی ساختاری کاتالیست Fe-N-C (با شرایط سنتز مشابه) نشان داده است که فعالیت این کاتالیست به طور جدی تری به نوع پایه کربنی بستگی دارد. همانطور که مشخص است این کاتالیست هنگامی که از Ketjenblack (با سطح زیاد) به عنوان پایه استفاده شده، ساختار متخلخل تر و یکنواخت تری پیدا کرده است. نتایج The match (شکل ۱۰) نیز دال بر همین موضوع میباشد. این عدم تشابه حاکی از آن است که مکانیزم تشکیل سایتهای فعال طی عملیات حرارتی با دمای بالا برای OC و Fe کاملاً متفاوت از هم عمل میکند. گونههای OC احتمالاً ویژگیهای کاتالیستی قوی تری برای تسریع گرافیتی شدن گونه کربنی دوپ شده با نیتروژن و لذا ایجاد تخلخلهای کافی در این ساختار را دارند. این درحالی است که پیش مادههای کربنی دوپ شده با نیتروژن و لذا ایجاد دمای بالا در حضور گونههای Fe بازدهی کمتری در متخلخل شدن این ساختار دارند. علاوه بر این، نزدیکی گونههای Fe نیتروژن جذب شده در تخلخلهای پایه از لحاظ عملیات حرارتی و ایجاد سایتهای فعال بخش یروزی و تو می وی و Fe می باشد. Fe نیتروژن جذب شده در تخلخلهای پایه از لحاظ عملیات حرارتی و ایجاد سایتهای فعال بخش میروری میباشد. همین آزمایش با پایه کربنی مشابه و پیشمادههای کربن- نیتروژنی دیگری چون اتیلن دی آمین میباشد. همین آزمایش با پایه کربنی مشابه و پیشمادههای کربن- نیتروژنی دیگری چون این دی آمین میباشد. همین آزمایش با پایه کربنی مشابه و پیشمادههای کربن- نیتروژنی دیگری چون اتیلن دی آمین





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢



شکل ۱۰: مقایسه فعالیت و ساختار کاتالیست های Fe-N-C و Co-N-C روی پایه های کربنی مختلف در محلول ۴-۵ H<sub>2</sub>SO شکل ۱۰: مقایسه فعالیت و ساختار کاتالیست های مولار [23]

در بررسی دیگری که Tammeveski و همکارانش انجام دادند کاتالیست M-N-C مورد نظر روی پایه Tammeveski در بررسی دیگری که MWCNT و Tammeveski داده و سنتز گردید. نتایج حاکی از آن است که کاتالیست مشتق شده از Fe فعالیت بهتری نسبت به CO از خود نشان داده و مسیر واکنش را نیز از مسیر چهار الکترونی هدایت کرد؛ در مقابل کاتالیست مشتق شده از CO از دوام بیشتری برخوردار است. شکل ۱۱ که فعالیت کاتالیستهای Fe-NCNT1، Fe-NCNT1 و Co-NCNT1 (۱: در موردار است. شکل ۱۱ که فعالیت کاتالیست هده از مورد نشان می دهد فعالیت به مورد از این ای مسیر از تر مسیر چهار الکترونی هدایت کرد؛ در مقابل کاتالیست مشتق شده از CO از دوام بیشتری برخوردار است. شکل ۱۱ که فعالیت کاتالیستهای Fe-NCNT1، Fe-NCNT2 و Co-NCNT2 (۱: قبل از اسیدشویی، ۲: بعد از شستشو با اسید) را مقایسه کرده، نشان می دهد فعالیت به طرز قابل توجهی پس از شستشو با اسید افزایش یافته است؛ چون در مرحله اسیدشویی با حذف گونههای Fe غیرفعال تعداد سایتهای فعال



افزایش مییابند. علاوه بر این از تصویر TEM (شکل ۱۲) کاتالیستها اینطور برمیآید که لایههای کربن پایه از طریق کپسوله کردن نانوذرات فلزی مانع انحلال و از دست رفتن آنها می شوند [24].



شکل ۱۱: نمودار پلاریزاسیون کاتالیست های Co-NCNT ،Fe-NCNT و Pt/C درمحلول ۰٫۵ H<sub>2</sub>SO4 مولار، سرعت چرخش اکترود: ۱۹۰۰rpm ، اسکن ریت: ۱۰mV.S<sup>-1</sup> [24]



شکل ۱۲: تصویر TEM کاتالیست های Fe-NCNT و TEM [24]





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

Shanmugam و همکارش نیز در همین راستا بررسی دیگری روی کاتالیست C-M-N مشتق شده از پودر کربن اکسید شده (XC-72R در اسید نیتریک ۶۰٪) و فلزات Fe و Co به عمل آوردند. همانطور که در نمودار پلاریزاسیون در شکل ۱۳ ملاحظه میشود، کاتالیست Fe-N-C فعالیت و پایداری بهتری نسبت به کاتالیست تجاری Pt/C داشته و برای فرآیند ORR دارای مسیر مستقیم انتقال چهار الکترونی است. از سوی دیگر تست دوام این کاتالیست در شکل ۱۴ نشان داده که پتانسیل نیمه-موج کاتالیست Fe-N-C در بیش از ۵۰۰۰ سیکل فقط ۴ میلی ولت افت داشته، در حالی که این مقدار برای کاتالیست Fe-N-C حدود ۵۰ میلی ولت بوده نقط ۴ میلی ولت افت داشته، در حالی که این مقدار برای کاتالیست T-Lo حدود ۵۰ میلی ولت بوده نقط ۴ میلی ولت افت داشته، در حالی که این مقدار برای کاتالیست تجاری C/P حدود ۵۰ میلی ولت بوده نقط ۴ میلی ولت افت داشته، در حالی که این مقدار برای کاتالیست تجاری C/P حدود ۵۰ میلی ولت بوده نقط ۴ میلی ولت افت داشته، در حالی که این مقدار برای کاتالیست تجاری C/P حدود ۵۰ میلی ولت بوده است. آنها علل دوام پایین تر کاتالیست CP را انباشت ذرات پلاتین و کلوخه ای شدن آن، انحلال پلاتین و تنزل عملکرد ساپورت کربنی در پتانسیلهای بالا (که منجر به افول عملکرد کاتالیست CP می می شود) بیان کردهاند. همچنین عوامل مؤثر بر روی افت عملکرد کاتالیست C-N-P افول عملکرد مواد کربنی و اکسید شدن سایتهای فعال میباشند. تست عملکرد پیل سوختی در شکل ۱۵ نیز نشان میدهد که کاتالیست G-N-P می-تواند جایگزین مناسبی برای Pt/C تجاری باشد [25].



شکل ۱۳: نمودارهای LSV کاتالیست های Co-N-C ،Fe-N-C و Pt/C درمحلول KOH مولار، سرعت چرخش اکترود: [25] ۱۶۰۰ rpm

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۸۴۷–۲۱۰ ه



10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢



شکل ۱۴: نمودارهای پلاریزاسیون کاتالیست های Fe-N-C و Pt/C در محلول ۸٫۱ KOH مولار با سرعت چرخش الکترود: ۲۳m ۱۶۰۰ و اسکن ریت: ۵۰ mV.S<sup>-1</sup> در فاصله پتانسیل ۶٫۶ تا ۱ ولت (بر حسب RHE) [25]



شکل ۱۵: تست عملکرد در پیل سوختی [25]

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۵ ه





دهمین سمیناریا ، سو

1 اسفند 1۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

### روند کلی سنتز کاتالیستهای M-N-C

به طور کلی روند سنتز کاتالیستهای M-N-C، با یک محلول که حاوی فلز واسطه مورد نظر، پیشماده کربن-نیتروژن و پایه است، آغاز می گردد. پس از حذف حلال، پودر جامد حاصل در دمایی بین ۷۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی-گراد تحت اولین عملیات حرارتی (heat treatment) قرار می گیرد. پس از اتمام اولین عملیات حرارتی پودر جامد جهت حذف گروههای عاملی نامطلوب و همچنین گونههای ناپایدار از درون تخلخلهای کاتالیست با اسید شستشو داده می شود. با این عملیات سایتهای کاتالیست فعال می شوند. شکل ۱۶۵ دال بر این یافته می باشد. البته گاهاً بسته به نوع اسیدی که برای شستشو انتخاب می شود (HNO<sub>4</sub> یا HNO<sub>3</sub>)، گروههای عاملی حاوی اکسیژن باعث غیر فعال شدن این سایتها میشوند. بنابراین عملیات حرارتی مرحله دوم از جهت رفع آسیب وارد شده در مرحله شستشو با اسيد الزاماً انجام مي شود. شكل ١۶a فعاليت ORR كاتاليست PANI-Fe-C را طي مراحل مختلف سنتز به صورت مقایسهای ارائه کرده است [21]. از آنجایی که سایتهای فعال طی مرحله پیرولیز شکل می گیرند، بنابراین فعالیت این سایتها وابستگی جدی به دمای عملیات دارد. همانطور که شکل ۱۶b نشان داده است، فعالیت کاتالیست -PANI-Fe C به عنوان تابعی از دما، هنگامی که دما از ۴۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد متغیر است، بررسی شده است. طبق نتایج در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد فعالیت این کاتالیست ضعیف بوده اما به محض اینکه دما به بیش از ۶۰۰ درجه سانتی گراد افزایش می یابد، پتانسیل شروع فرآیند ORR (0.93 V) به جهت مثبت شیفت پیدا می کند. علاوه بر این از آنجایی که در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد پتانسیل آغاز واکنش و پتانسیل نیمه-موج (0.67 V) به مثبتترین مقدار خود میرسند، این دما به عنوان دمای بهینه جهت تولید فعال ترین کاتالیست PANI-Fe-C برای فرآیند ORR می-ىاشد.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱–۸۰۸–۳۱ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢



شکل ۱۶: محیط ۲<sub>-</sub>۵ H<sub>2</sub>SO ، مولار (a) بررسی تأثیر مراحل مختلف سنتز کاتالیست b) PANI-Fe-C (b) تأثیر دما روی فعالیت کاتالیست PANI-Fe-C [21]

### نتيجهگيرى

در سالهای اخیر پیشرفتهای قابل توجهی در زمینه کاتالیستهای ORR حاصل شده است. صرف نظر از عملکرد، فعالیت و دوام بالای کاتالیستهای بر پایه پلاتین، مطالعات کاتالیستهای فلزی غیرگرانبها پیشرفت چشمگیری داشته است. اخیراً نانوساختارهای کربنی جدید به عنوان جایگزینهایی برای الکتروکاتالیستهای ORR معرفی شدهاند که میتوانند به صورت قابل ملاحظهای هزینههای پیل سوختی غشای الکترولیت پلیمری را کاهش دهند. علاوه بر این، نانولولههای کربنی و گرافن تقویت شده، با ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی بسیار خوب نیز توانستهاند به عنوان پایه برای کاتالیستها به کار روند. در حال حاضر دستیابی به الکتروکاتالیستی با عملکرد بالا در محیط اسیدی نسبت به محیط بازی یک موضوع چالش برانگیز به شمار میآید. بنابراین در تحقیقات در حال انجام موضوعاتی از قبیل پیشرفت عملکرد الکتروکاتالیستها مخصوصاً در محیطهای اسیدی و اصلاح روشهای تهیه و شرایط کاتالیستها جهت

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱–۸۰۸–۳۱ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

منابع و مراجع

[1] Y. Steiner, P. Moc, D. Candusso, D. Hissel, A. Hernandez, A. Aslanides, Power Sources 183 (2008) 260–274.

[2] M. Watanabe, Donald A. Tryk, M. Wakisaka, H. Yano, H. Uchida, Electrochimica Acta 84 (2012) 187–201.

[3] D.D. Penta , K. Bencherif , Q.H. Zhang , M. Sorine, Int. Conf. Control Appl. (2006) 1529–1534.

[4] M. Zhang, L. Dai, Nano Energy 1 (2012), 514–517.

[5] L. Wang, Z. Zeng, C. Ma, Y. Liu, M. Giroux, M. Chi, J. Jin, J. Greeley, C. Wang, Nano Letters (2017).

[6] H. Vaghari, H. Jafarizadeh-Malmiri, A. Berenjian, N. Anarjan, Sustainable Chemical Processes (2013) 1-16.

[7] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. Chan Cho, X. C. Adroher, Applied Energy 88 (2011) 981– 1007.

[8] R. Othman, A. L. Dicks, Z. Zhu, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 357-372

[9] J. Zhang, PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers fundamentals and applications, Springer, Canada, 2008.

[10] D. Wei, Y.Liu, Y.Wang, H.Zhang, L.Huang, G.Yu, Nano Letters 9 (2009)1752–1758.

[11] B. Zheng, J. Wang, F. Wang, X. Xia, Electrochemistry Communications 28 (2013) 24–26.

[12] G. Liu, X. Li, J. Lee, B. N. Popov, Catalysis Science and Technology 1 (2011) 207–217.

[13] C. Huang, C. Li, G. Shi, Energy Environmental Science 5 (2012) 8848.

[14] T. Zhou, R. Ma, T. Zhang, Z. Li, M. Yang, Q. Liu, Y. Zhu, J. Wang, Colloid and Interface Science 536 (2019) 42–52.

[15] X. G. Fu, P. Y. Zamani, J. Y. Choi, F. M. Hassan, G. P. Jiang, D. C. Higgins, Y. N. Zhang, M. A. Hoque, Z. W. Chen, Advanced Materials 29 (2017) 1604456.

دبیر خانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۸۴۷–۲۱ ه





- 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢
  - [16] F. Jaouen, S. Marcotte, J. P. Dodelet, G. Lindbergh, Physical Chemistry B 107 (2003) 1376-1386.

[17] E. Antolini, Applied Catalysis B: Environmental 88 (2009) 1-24.

[18] G. Wu, Y. Chen, B. Xu, Electrochemistry Communications 7 (2005) 1237–1243.

[19] G. Wu, K. L. More, P. Xu, H. Wang, M. Ferrandon, A. J. Kropf, D. J. Myers, S. Ma, C. M. Johnston, P. Zelenay, Chem. Commun. 49 (2013) 3291–3293.

[20] K. Gong, F.Du, Z.Xia, M.Durstock, L.Dai, Science 323 (2009) 760–764.

[21] G.Wu, C. M. Johnston, N. H. Mack, K. Artyushkova, M. Ferrandon, M. Nelson, J. S. Lezama-Pacheco, S.D. Conradson, K. L. More, D. J. Myers, P.Zelenay, Materials Chemistry 21 (2011) 11392–11405.

[22] G. Wu, C. M. Johnston, N. H. Mack, K. Artyushkova, M. Ferrandon, M. Nelson, J. S. Lezama-Pacheco, S. D. Conradson, K. L. More, D. J. Myersd, P. Zelenay, Materials Chemistry 21 (2011) 11392.

[23] G. Wu, A. Santandreu, W. Kellogg, S. Gupta, O. Ogoke, H. Zhang, H. L. Wang, L. Dai, Nano Energy 29 (2016) 83–110.

[24] S. Ratso, I. Kruusenberg, A. Sarapuu, M. Kook, P. Rauwel, R. Saar, J. Aruväli, K. Tammeveski, Electrochimica Acta S0013 4686 (2016) 32037-0.

[25] J. Sanetuntikul, S. Shanmugam, Nanoscale 7 (2015) 7644-7650.





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١

## بررسی اثر پیشپخت در دماهای مختلف بر خواص <sub>6</sub>-Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O3 به عنوان کاتد پیل سوختی اکسید جامد

منصور فربد<sup>۱</sup>، سارا تفرجی<sup>۲</sup>، ایرج کاظمینژاد<sup>۳</sup> و مهدی خیرمند<sup>۴</sup> <sup>۱</sup>استاد، ایران، اهواز، دانشگاه شهید چمران اهواز؛ farbod\_m@scu.ac.ir <sup>۲</sup> دانشجو، ایران، اهواز، دانشگاه شهید چمران اهواز؛ I.Kazeminezhad@scu.ac.ir <sup>۳</sup>استاد، ایران، اهواز، دانشگاه شهید چمران اهواز؛ kheirmand@gmail.com

چکیدہ

در ایـن پـژوهش ترکیـب کاتـد ۵-BSCF، Bao.5Sro.5Coo.8Feo.2O3) بـه روش سـل-ژل احتراقـی تولیـد شـده است. به منظـور اطمینـان از رسـیدن بـه فـاز مـورد نظـر، کلیـه ترکیبـات تهیـه شـده بـا اسـتفاده از آنـالیز پـراش پرتـو اشـعه ایکـس مـورد ارزیـابی قـرار گرفتنـد. در ادامـه، ریـز سـاختار و خـواص الکتریکـی ترکیـب کاتـدی در دماهـای پخـت متفـاوت، مـورد بررسـی قـرار گرفت. بـه منظـور بررسـی رسـانایی الکتریکی قطعـات کاتـدی از روش هدایتسنجی چهار پـروب اسـتفاده شـد. نتـایج حاصـل نشـان داد کـه کلیـه ترکیبات تولیـد شـده در ایـن پژوهش به صورت خـالص بـوده و هـیچ گونـه فـاز ناخالصـی مشـاهده نشـد، در دمـای پـیش.پخـت بـالاتر سـاختار بلوریتر بوده هر چند رسانندگی الکتریکی آن کاهش مییابد.

واژگان كليدى: BSCF، كاتد، پيل سوختى اكسيد جامد، رسانندگى الكتريكى

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۸۴۷–۲۱ ه





دهمین سمیناریا ، سو

1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

#### مقدمه

از آنجایی که انرژی الکتریکی نقش مهمی در زندگی بشر ایفا میکند محققان همواره به دنبال یافتن روشهایی برای توليد الكتريسيته بودهاند. امروزه بخش عظيمي از انرژي الكتريكي به وسيله منابع انرژي فسيلي مانند ذغال سنگ، گاز طبیعی و نفت و همچنین انرژی هستهای و برقآبی تولید میشود. با توجه به محدودیتهای موجود در این روشها و الودگیهای ناشی از سوختهای فسیلی، یافتن روشهای دیگری جهت تولید الکتریسیته مورد علاقهی پژوهشگران میباشد. پیلهای سوختی فناوریهای جدید تبدیل انرژی هستند که مستقیما انرژی شیمیایی موجود در سوخت را بدون هیچگونه آلودگی زیست محیطی به انرژی الکتریکی، گرما و آب تبدیل میکنند[1]. در میان انواع مختلف پیل سوختی، پیل سوختی اکسید جامد به دلیل مزایایی چون قابلیت مصرف سوختهای گوناگون، عدم نیاز به هیدروژن خالص، بالا بودن راندمان سیستم، امکان استفادهی مستقیم از گاز طبیعی به عنوان سوخت، عدم استفاده از الکترولیت مایع، عمر بالای دستگاه و تبدیل مؤثر سوخت(H2) به الکتریسیته بدون انتشار گازهای گلخانهای، توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است[2]. از سوی دیگر دمای عملکرد بالای پیل سوختی اکسید جامد (حدود <sup>C</sup> ۲۰۰۰) سبب کاهش راندمان و پایداری آن می گردد[3]. کاهش دمای عملکرد پیل سوختی به دمای میانی  $^\circ 
m C$ ۰۰۰–۵۰۰ راهکار مناسبی است که علاوه بر حل مشکلات فوق امکان انتخاب مواد بیشتری جهت استفاده در قسمتهای مختلف پیل را فراهم میآورد. البته با کاهش دمای عملکرد پیل با مسائلی چون افزایش مقاومت قطبشی و کاهش رسانندگی بسیاری از مواد و همچنین کاهش فعالیت کاتالیستی کاتد برای کاهش اکسیژن[4] روبه رو می شویم. استفاده از موادی که همزمان دارای رسانندگی الکتریکی و یونی بالا در دمایهای میانی

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۸۸۴۷–۲۱۰





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

هستند راهکاری درخور برای حل این مشکلات است. در این میان اکسید فلزی پروسکایت BSCF<sup>۱</sup> ب خوصیاتی همچون، رسانندگی الکتریکی <sup>1</sup>-Scm ۵ و رسانندگی یون اکسیژن <sup>1</sup>-۸۵۳ Scm در دمای ۲۰۰° [5] و افزایش فعالیت الکتروکاتالیستی در جهت کاهش اکسیژن در دمای پایینتر[6] یکی از گزینههای مناسب برای کاتد پیل سوختی اکسید جامد دمای میانی میباشد. رسانندگی یونی بالای BSCF مربوط به کمبود نسبتا بالای اکسیژن ناشی از ساختار پرووسکات مکعبی آن (ABO<sub>3</sub>-۵) میباشد[7]. در این پژوهش با سنتز BSCF به روش سل-ژل احتراقی به بررسی اثر پیش پخت در دماهای مختلف بر روی ساختار، اندازه ذرات و رسانندگی الکتریکی آن پرداخته شده است.

### بخش تجربى

**الف**) به منظور سنتز پودر BSCF ابتدا مقادیر استوکیومتری از نیتراتهای Co ،Sr ،Ba و Fo (همه مواد از شرکت Sigma Aldrich خریداری شدهاند) را در آب یونزدایی شده حل میکنیم. مقادیر استوکیومتری از محلول آبی اوره به عنوان سوخت و محلول آبی PVA به عنوان عامل توزیع و همچنین سوخت دوم را تهیه کرده و به محلول نیتراتها در حالی که بر روی استیرر قرار دارد، اضافه میکنیم. محلول را به مدت ۱ ساعت در دمای ° ۰۰۰ و ۳ ساعت در دمای ° ۰۰۰ و ۳ ساعت در دمای که بر روی استیرر قرار میدهیم تا به ترتیب سل و ژل حاصل شود. سپس ژل حاصل را به مدت ۵ ساعت در دمای ° ۰۰۰ و ۳ ساعت در دمای در مایت در دمای محلول نیتراتها در مای که بر روی استیرر قرار میدهیم تا به ترتیب سل و ژل حاصل شود. سپس ژل حاصل را به مدت ۵ ساعت در دمای ساعت در مایت در مایت در دمای مختلف ۵ ۴۵۰۰ و ۲ مین به ترتیب سل و ژل حاصل شود. سپس ژل حاصل را به مدت ۵ ساعت در ماهای مختلف ۵ ۴۵۰۰ و ۲ ۵ ۴۵۰ و ۲ میش پخت کرده و هر سه نمونه را در دمای نهایی ۲۰۰۰ به مدت ۵ ساعت در ساعت کسینه میکنیم.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۲۷۸۴۷–۲۱۰ http://conf.isc.gov.ir/ifc96

 $<sup>^1</sup> Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

ب) به منظور بررسی ساختار کریستالی ترکیبات مورد نظر و همچنین اطمینان از تک فاز بودن ترکیبات مورد نظر، از
 تست پراش پرتو ایکس استفاده شد. مورفولوژی نمونههای تهیه شده به کمک آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی
 (SEM) بررسی و اندازه متوسط ذرات به کمک نرم افزار Digimizer تعیین شده است.

برای اندازه گیری رسانندگی الکتریکی نمونهها، ابتدا پودرها در قالب با سطح مقطع مستطیل شکل با فشار ۱۰۰MPa پرس و سپس در دمای C°۱۱۵۰ پخت شدهاند. سپس با استفاده از روش چهار پروب رسانایی نمونهها اندازه گیری شده است .

### نتايج و بحث

نمودار شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به پودر کاتدی BSCF تولید شده در دماهای پیش پخت مختلف را نشان میدهد. با مقایسه پیکهای حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس این ترکیب با پیکهای گزارش شده در مقالات و کارت استاندارد، مشخص گردید که در همه ترکیبهای BSCF با شرایط کلسینه ذکر شده، دارای هیچ گونه فاز ناخالصی نبوده و فاز خالص مورد نظر به دست آمده است. این ترکیب دارای ساختار کریستالی مکعبی و گروه فضایی Pm3m (1 2 2) میباشد. با افزایش دما پیش پخت به C<sup>°</sup> شدت پیکها افزایش می یابد. این موضوع افزایش تدریجی اندازه متوسط ذرات را با افزایش دما و بلوری شدن پودر BSCF نشان می دهد[8].





ادان دهمین سم ناد د.

10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢



شکل۱: الگوی پراش پرتو ایکس پودر BSCF که در دماهای مختلف (a) ۴۵۰°C (b، (c) و (c) C°C و (c) پیش پخت شده

است.



شکل۲: تصاویر SEM پودر BSCF که در دماهای مختلف (a) ۴۵۰°C (b) ۵۵۰°C و (c) ۵۶۰°C پیش پخت شده است.

دبيرخانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم پايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي ۲۱–۸۲۸۸۴۷ م





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

به منظور بررسی مورفولوژی، اندازه تقریبی ذرات ، بررسی شکل پودرهای حاصل بعد از تولید پودر، بررسی تاثیر دمای پیش پخت بر ریزساختار نمونه از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شده است. همانگونه که در شکل ۲ مشاهده می شود با افزایش دمای پیش پخت اندازه ذرات افزیش یافته اما مورفولوژی نمونه نشان می دهد که با بالا رفتن دمای پیش پخت پودر حاصل همچنان متخلخل می باشد. اندازه تقریبی ذرات در نمودار شکل ۳ نمایش داده شده است.



شکل ۳: اندازه تقریبی ذرات پودر BSCF که در دماهای مختلف  $^\circ C$ ،  $^\circ C$ ه و  $^\circ C$  ۶۵۰ پیش پخت شده است.

هدایت الکتریکی قطعات تهیه شده، توسط روش چهار پروب اندازه گیری شده است. در این روش با اندازه گیری افت پتانسیل و اطلاع از جریان عبوری، مقاومت (R) نمونه محاسبه و از رابطه زیر جهت تعیین رسانایی الکتریکی نمونهها، استفاده می گردد.

#### $\sigma = \rho = l/RA$

در این رابطه، ρ مقاومت ویژه، σ رسانایی الکتریکی، A سطح مقطع نمونه، و I فاصله بین دو الکترود میباشد، که افت پتانسیل در حد فاصل آنها اندازه گیری می شود.

دبيرخانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم يايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي ٨٢٨٨٤٧ – ٢١٥





شکل ۴: رسانندگی الکتریکی پودر BSCF که در دماهای مختلف  $^\circ$ ۴۵۰،  $^\circ$ ۵۵۰ و  $^\circ$ ۶۵۰ پیش پخت شده، در بازه دمایی ۴ شکل ۴: رسانندگی الکتریکی پودر  $^\circ$ ۸۵۰ تا  $^\circ$ ۲۵۰ است.

با توجه به نمودار شکل ۴ بیشترین رسانایی الکتریکی ترکیب BSCF مربوط به نمونه پیش پخت شده در دمای  $^{\circ}$  C  $^{\circ}$  ۴۵۰%، در محدوده دمایی الکتریکی این ترکیب در محدوده دمایی  $^{\circ}$  ۴۵۰%، در محدوده دمایی الکتریکی این ترکیب در محدوده دمایی کا ۴۵۰% در محدوده دمایی الکتریکی این ترکیب در محدوده دمایی کا ۴۵۰% در محدوده دمایی الکتریکی این ترکیب در محدوده دمایی بر کارکرد پیل های سوختی اکسید جامد دمای متوسط ( $^{\circ}$  ۶۵۰% تا  $^{\circ}$  ۸۰۰%) در محدوده محدوده می باشد. سانتیمتر می باشد. محدوده دمایی بر محدوده دمایی بر محدوده دمای متوسط ( $^{\circ}$  ۶۵۰% تا  $^{\circ}$  ۲۰۰%) در محدوده می باشد. می باشد. معدوده دمای متوسط ( $^{\circ}$  ۲۰۰% تا  $^{\circ}$  ۸۰۰% تا  $^{\circ}$  ۲۰۰% تا  $^{\circ}$ 

### نتيجهگيرى

با توجه به مباحث مذکور میتوان نتیجه گرفت اگرچه دمای پیش پخت نمونه BSCF در دمای  $^{\circ}C$  به دلیل کوچک بودن اندازه ذرات سبب افزایش رسانندگی الکتریکی نمونه میشود، لیکن نمونه در دمای  $^{\circ}C$  بلوریتر بوده و ساختار پایدارتری دارد. رسانندگی الکتریکی بالای نمونه کاتدی سبب بهبود کارایی پیل سوختی می گردد، اما پایداری نمونه در دمای عملکرد بالای پیل سوختی از اهمیت بالاتری برخوردار است.

دبيرخانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم پايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي ٨٢٨٨٤٧ – ٢١٥





son, ma

1 اسفند 1۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | 191

منابع و مراجع

- B. C. H. Steele and A. Heinzel, WSPC-MATERIALS FOR SUSTAINABLE ENERGY-Reprint Volume Book-Trim Size:-11in x 8.5in. pp (2010) 345–352.
- [2] R. O.-C. S. Reviews and U., Solid oxide fuel cells. *pubs.rsc.org* (2003).
- [3] B. Zhu, Functional ceria-salt-composite. materials for advanced ITSOFC applications, vol. 114 (2003) 1–9,.
- [4] M. T. Colomer, B. C. H. Steele, and J. A. Kilner, Structural and electrochemical properties of the Sr<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite as cathode material for ITSOFCs. *Solid State Ionics* vol. 147 no. 1–2 (2002) 41–48.
- [5] D. W. Jung *et al.*, High-performance perovskite  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.1}Zn_{0.1}O_{3-\delta}$ -L $a_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$  composite cathode. *Scr. Mater* vol. 113 (2016) 59–62.
- [6] W. Zhou *et al.*, Barium- and strontium-enriched (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)<sub>1+x</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> oxides as high-performance cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells, *Acta Mater* vol. 56 no. 12 (2008) 2687–2698.
- [7] J. Il Jung, S. T. Misture, and D. D. Edwards, Seebeck coefficient and electrical conductivity of BSCF (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>1 x</sub>O<sub>3 δ</sub>, 0 ≤ x ≤ 0.8) as a function of temperature and partial oxygen pressure. *Solid State Ionics* vol. 206 (2012) 50–56.
- [8] A. Subramania, T. Saradha, and S. Muzhumathi, Synthesis of nano-crystalline (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> cathode material by a novel sol-gel thermolysis process for IT-SOFCs. J. Power Sources( 2007).





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

الكتروكاتالیستهای كبالت فسفید بهمنظور تولید هیدروژن جهت استفاده در پیلهای سوختی

### فاطمه جلالیکلده'، یاسر بهاری<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشجو، ایران، رشت، دانشگاه گیلان؛ Sepanta10@yahoo.com

۲ استادیار، ایران، رشت، دانشگاه گیلان؛ Bahari@guilan.ac.ir

### چکیدہ

پیل سوختی برای تولید انرژی پاک و تجدید پذیر از ترکیب سوخت و اکسیدکننده، انرژی الکتریکی تولید میکند. یکی از انواع پیل سوختی، پیل سوختی غشای تبادل پروتونی (PEM<sup>۱</sup>) است که سوخت اصلی آن هیدروژن خالص است. سوخت هیدروژن خالص به روشهای متفاوتی به دست میآید که یکی از مهمترین آنها فرآیند آزادسازی هیدروژنRH<sup>۳</sup> و واکنش شکافت آب<sup>۳</sup> است. به دلیل سینتیک پایین، این فرایند نیازمند یک الکتروکاتالیست است تا پتانسیل مازاد<sup>۴</sup> را به حداقل برساند. پلاتین مهمترین الکتروکاتالیست HER به حساب میآید اما به دلیل قیمت بالا و فراوانی کم بهطور گسترده صنعتی نشده است؛ بنابراین استفاده از الکتروکاتالیستهای ارزان، فراوان و البته کارآمد یکی از چالشهای کنونی محققان است. تحقیقات زیادی در این زمینه بر روی مواد مختلف صورت پذیرفته که ازاینبین، ترکیبات فلزات واسطه<sup>م</sup> از اهمیت بالایی برخوردار است. یکی از انواع این ترکیبات که امروزه چشمانداز

<sup>2</sup> Hydrogen Evolution Reaction

<sup>5</sup> Transition metal

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۰ ه

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Proton Exchange Membrane

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Water splitting

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Over potential





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

روشنی را با توجه به هدایت الکتریکی عالی، پایداری بالا و خواص الکتروکاتالیستی مناسب در تولید هیدروژن و نیز اکسیژن رقمزده است، ساختارهای فسفیدی و بهویژه کبالت فسفید است. در این مقاله سعی شده است تا ضمن بررسی تأثیر افزودن ناخالصی فسفر به فلز کبالت، خواص الکتروکاتالیستی کبالت فسفید گزارششده توسط محققان مختلف در شرایط سنتزی و عملکردی مختلف گردآوری و مقایسه شود تا چشماندازی از خواص الکتروکاتالیستی آن جهت تحقیقات آتی ارائه گردد.

واژگان کلیدی: پیل سوختی، تولید هیدروژن، کبالت فسفید، کاتالیست

۱–مقدمه

امروزه سوختهای فسیلی ۸۰٪ تقاضای انرژی جهان را تأمین میکند؛ اما این ذخایر سوخت فسیلی با دو مشکل عمده روبهرو است. اولاً، سوختهای فسیلی تجدید ناپذیر هستند. ثانیاً، سوختهای فسیلی مشکلات جدی زیستمحیطی مانند گرمایش زمین، تغییرات آبوهوایی، بارانهای اسیدی، تولید CO2، سوراخ شدن لایه اوزون و غیره را پدید میآورند. پیلهای سوختی یک جایگزین مناسب برای تولید انرژی پاک و تجدید پذیر میباشند [۱]. پیل سوختی وسیلهای است که یک سوخت مصرفی را طی یک واکنش الکتروشیمیایی به طور مستقیم به الکتریسیته تبدیل میکند [۲]. یکی از انواع پیل سوختی، پیل سوختی غشای تبادل پروتونی (PEM) است که دارای ویژگیهای منحصربهفردی است. ازجمله این ویژگیها میتوان به دمای کار پایین، وزن کم، پایداری در تراکم جریان بالا، سازگاری، عمر طولانی و... اشاره نمود [۳]. سوخت ایده آل برای PEM هیدروژن خالص است [۴]. ویژگیهایی که

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۸۸۴۷–۲۱۰





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

آلاینده است. یک پیل سوختی شامل الکترولیت، الکترود نفوذ گاز (GDE<sup>۱</sup>) و کاتالیست است. نمایی از پیل سوختی PEM در شکل ۱ نشان داده شده است [۵]. در پیل سوختی نوع PEM اتمهای هیدروژن در آند یونیزه شده و الکترونهای آن جدا می شود. یونهای هیدروژن به سطح غشا نفوذ می کند و به سمت کاتد می رود. الکترونهای جدا شده نمی تواند از این غشا عبور کند و در نتیجه در مدار خارجی جریان می یابد و موجب تولید الکتریسیته می شود. در کاتد، پروتونهای هیدروژن و اکسیژن موجود در هوا باهم ترکیب می شوند و آب را تشکیل می دهند. واکنشهایی در کتر بایر این عشا عبور کند و در نتیجه در مدار خارجی جریان می یابد و موجب تولید الکتریسیته می شود. در کاتد، پروتونهای هیدروژن و اکسیژن موجود در هوا باهم ترکیب می شوند و آب را تشکیل می دهند. واکنشهایی که در پیل سوختی اتفاق می افتد از دسته واکنشهای اکسایش-کاهش است و سینتیک واکنش پایینی دارد؛ بنابراین برای بالا بردن بازده پیل سوختی می بایست از کاتالیست استفاده شود [۶].

$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$	$E^{0} = 0V$	آند	
$0_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	$E^{0} = 1.23V$	کاتد	
$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	$\Delta E^{0} = 1.23V$	واكنش كلى	

در فرآیند ساخت و عملکرد پیلهای سوختی، بیشترین هزینه مربوط به کاتالیستهای تولید هیدروژن و اکسیژن است. فلزات نجیب همچون پلاتین، ایریدیم و روتنیم کارامدترین کاتالیستهای شکافت الکتروشیمیایی آب است [۸]. پلاتین بهعنوان مؤثرترین کاتالیست آزادسازی هیدروژن (HER)، یک فلز کمیاب و گرانقیمت است که استفاده گسترده آن را محدود میکند [۹]. علاوه بر این برای تولید و آزادسازی هیدروژن نیاز به حضور کاتالیستهایی مناسب بهمنظور افزایش سرعت فرآیند تا حد انجام واکنش وجود دارد [۱۰].

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Gas Diffusion Electrode

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۸۸۴۷–۲۱۰ http://conf.isc.gov.ir/ifc96





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١

به علت مشکلات یادشده، محققان به دنبال کاتالیستهای غیر نجیب با کارایی بالا میباشند. از مهم ترین دستهبندیهای کاتالیستهای غیر نجیب می توان به آلیاژها<sup>۱</sup> ترکیبات فلزات واسطه<sup>۲</sup> و مواد کربنی<sup>۳</sup> اشاره نمود [۱۱]. در سالهای اخیر ترکیبات فلزات واسطه به صورت MX (که در اینجا M فلز واسطه نظیر Ni، Co،Mo، Ni ما W،Fe و X شامل N، C، P، C، N و غیره است) به علت داشتن فعالیت کاتالیستی خوب، ساختار الکترونی متنوع، پایداری بالا، هزینه پایین و فراوانی توجه زیادی را به خود جلب نموده است [۱۲].



شکل ۱- اصول کار پیل سوختی PEM[۵]

<sup>2</sup> Transition Metal Compounds

<sup>3</sup> Carbonaceous material

دبيرخانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم يايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي ٨٢٨٨٤٧ – ٢١٥

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Alloy





1 اسفند 1۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

در سال ۲۰۰۵، گروه رودریگز<sup>۱</sup> با استفاده از محاسبات DFT پیشبینی کردند که Ni<sub>2</sub>P نشاندهنده رفتار کاتالیستی عالی برای فرآیند HER است [۱۳]. درنهایت توجه به فسفید فلزات واسطه (TMP<sup>۲</sup>) بهعنوان جایگزین مناسب برای کاتالیست HER، به دلیل فعالیت بالا و ثبات عالی صورت پذیرفت. TMP دارای ساختار منشور سه وجهی با پیوندهای شیمیایی فلزی و کووالانسی است که باعث افزایش فعالیت کاتالیستی و پایداری این ساختارها در تولید هیدروژن می شود [۱۴]. در میان این کاتالیستها، کبالت فسفید با توجه به هدایت الکتریکی عالی و پایداری بالا در هر سه شرایط قلیایی، اسیدی و خنثی، یک کاتالیست کارآمد HER محسوب می شود [۱۵].

۲– مکانیسم واکنش آزادسازی هیدروژن

آزادسازی هیدروژن یک فرآیند الکتروشیمیایی چندمرحلهای است که روی سطح الکترود، گاز هیدروژن تولید می شود. مکانیسم واکنش در محیط اسیدی و بازی به صورت زیر است.

۲-۱-۲ جذب الكتروشيميايى هيدروژن (واكنش Volmer)

 $H^+ + M + e^- \rightleftharpoons M - H^*$ محيط اسيدى  $H^+ + M + e^-$ 

 $H_2 O + M + e^- \rightleftharpoons M - H^* + OH^-$ محيط قليايى محيط قليايى

۲-۲- واجذب الكتروشيميايي (واكنش Heyrovsky)

- $M H^* + e^- + H^+ \rightleftharpoons M + H_2$ محيط اسيدى محيط اسيدى
- $M H^* + H_2O + e^- \rightleftharpoons M + OH^- + H_2$  محيط قليايي

<sup>1</sup> Rodriguez Group

<sup>2</sup> Transition Metal Phosphides

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۵ ه





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

T-۳-واجذب شیمیایی (واکنش Tafel)

### $2(M-H^*) \rightleftharpoons 2M+H_2$ محيط اسيدي و قليايي $M-H^* \rightleftharpoons 2M+H_2$

در مرحله جذب الکتروشیمیایی هیدروژن در محلول اسیدی، یک الکترون، یک پروتون جذب شده بر روی مکان فعال را کاهش میدهد و یک اتم هیدروژن جذب شده را ایجاد میکند. در مرحله واکنش واجذب الکتروشیمیایی، هیدروژن جذب شده در مکان فعال با پروتون و الکترون ترکیب شده و آزادسازی هیدروژن رقم میخورد. مرحله واجذب شیمیایی نیز شامل واکنش میان دو هیدروژن جذب شده در مکان فعال است که منتهی به آزادسازی هیدروژن میشود؛ بنابراین برحسب نوع واکنش، هریک از فرایندهای بالا میتواند رخ دهد [۲۰-۱۶].

این مسیرهای واکنش بهشدت به خواص ذاتی شیمیایی و الکترونی سطح الکترود وابسته است. جذب و واجذب بر روی سطح الکترود یک فرآیند رقابتی است و یک کاتالیست خوب HER، باید یک پیوند قوی <sup>\*</sup>H برای تسهیل فرآیند انتقال پروتون و الکترون داشته باشد. همچنین این پیوند باید بهاندازه کافی برای اطمینان از شکستن پیوند و تولید گاز هیدروژن H2 ضعیف باشد [۲۱].

### <sup>۳</sup>-بررسی تاثیر فسفر بر روی فلزات واسطه

اضافه شدن فسفر به ساختار فلزات واسطه، موجب تغییرات چشمگیری در خواص آنها می گردد. از جمله این خواص میتوان به مقاومت نسبتاً بالای مکانیکی، هدایت الکتریکی و پایداری شیمیایی بالا اشاره نمود. این ساختارها همچنین خواص الکتروکاتالیستی خوبی را از خود بروز میدهند که دلیل آن اضافه شدن آنیون فسفر به ساختار فلزات واسطه است که منجر به افزایش انتقال بار و جدایش هیدروژن از سطح کاتالیست میشود. علاوه بر این، انحلال شیمیایی را در محیط الکترولیت کاهش میدهد که باعث پایداری طولانیمدت کاتالیست میشود [۲۲].

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۲۱۸۸۴۷۸–۲۱ ه





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

فسفید فلزات باوجود ساختار منشوری، تمایل بیشتری به ایجاد ساختارهای همسانگرد دارند که این امر موجب قرارگیری تعداد بیشتری از اتمها به حالت غیراشباع در سطح میشود [۲۳]. انرژی آزاد گیبس برای جذب هیدروژن روی یک فلز، توصیف خوبی از فعالیت کاتالیستی فلز برای HER است. میزان واکنش Tafel ،Volmer وHeyrovsky تا حد زیادی توسط انرژی آزاد گیبس جذب هیدروژن تعیین میشود. اگر پیوند هیدروژن با سطح ضعیف باشد مرحله جذب roller و اگر قوی باشد مرحله واجذب Heyrovsky-Tafel رخ میدهد. بدین ترتیب یک شرط لازم برای اینکه مادهای خواص کاتالیستی خوبی داشته باشد آن است که ΔG<sub>H</sub> اشد. انرژی گیبس برابر صفر بدان معنی است که اتمهای هیدروژن قادر به واجذب در طول فرایند تولید هیدروژن هستند [۲۴].

اضافه کردن فسفر به ساختار تعاملات سطح را افزایش میدهد و فعالیت بالا برای آزادسازی H<sub>2</sub> را فراهم میکند [۲۵]. فسفر بهعنوان عنصر ناخالصی<sup>۱</sup> در ساختار بلوری فلزات واسطه استفاده میشود. فسفر ازجمله عناصر دارای الکترونگاتیویته بالا است و میتواند الکترون را از اتم فلزی جذب کند و تجمعی از بار منفی ایجاد کند [۲۶]. این بار منفی تجمعی بهعنوان مکانهای فعال جذب پروتون مثبت عمل میکند. علاوه بر این افزودن ناخالصی به فلز، باعث کاهش رسانش کل ساختار میشود و فلز را از حالت رسانایی خارج میکند و فرایند آزادسازی هیدروژن با مشکل روبهرو خواهد کرد بنابراین همواره باید نسبت مناسب ترکیب فلز و فسفر را در نظر داشت [۸۲ و ۲۷]. با رسم تقریبی تغییرات چگالی جریان به نسبت ΔG<sub>H</sub>، یک نمودار به نام نمودار آتش فشانی ایجاد میشود. فلزات

گروه پلاتین در قله نمودار آتش فشانی جای دارند و درنتیجه دارای بیشترین فعالیت هستند و انرژی آزاد جذب هیدروژن نزدیک به صفر دارند. فلزات سمت چپ Pt دارای پیوندهای قوی هیدروژنی هستند و این امر مکانهای فعال را غیرفعال میکند و پیشرفت فرآیند تولید هیدروژن را مختل مینماید. از سوی دیگر فلزات سمت راست

<sup>1</sup> Doping





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

پلاتین، پیوندهای هیدروژنی ضعیفتری دارند (واجذب بهتر) و انجام واکنش جذب را با مشکل روبهرو میکند. بهطورکلی اگر مرحله ترکیب \*H-M محدود شود شیب تافل در شرایط دمایی اتاق ۲۹ mV/dec میشود و اگر جذب H روی \*H-M محدود شود شیب تافل ۳۹ mV/dec و اگر جذب اولیه محدود شود شیب ۱۱۸ mV/dec خواهد شد؛ بنابراین برای حذف محدودیت مراحل موجود، نیاز به اعمال پتانسیل اضافی است [۲۹]. درنتیجه یک کاتالیست فعال تولید هیدروژن، دارای پیوند هیدروژنی نهچندان قوی و نهچندان ضعیف است. بااینحال نمودار آتشفشانی تنها پیشبینی اولیهای از فعالیت کاتالیست ارایه میدهد و عوامل دیگری در واکنش وجود دارند که میتواند شرایط را تحت تأثیر قرار دهد.

### ۴–کبالت فسفید

از سال ۲۰۱۳ فعالیت الکتروکاتالیستی HER فسفید فلزات واسطه غیر نجیب بیش از پیش موردتوجه واقع شد و در سالهای اخیر سنتز الکتروکاتالیستهای کبالت فسفید با توجه به هدایت الکتریکی عالی، پایداری بالا و خواص الکتروکاتالیستی ویژه در تولید اکسیژن و هیدروژن توجه زیادی را به خود جلب نموده است [۳۰]. تاکنون فسفید ۶ نوع متداول (Mo,Cu,Co,Ni,Fe,W) از فلزات عناصر واسطه برای تولید هیدروژن استفاده شده است. نخستین بار پاپچون و همکاران<sup>۱</sup> در سال ۲۰۱۴ گزارش نمودند که CoP یک کاتالیست بسیار فعال HER در محیط اسیدی است [۳۱] و سپس گروه دیگری نانوبلورهای COP را بر روی نانولوله کربنی سنتز نموده و فعالیت کاتالیستی بالای آن را گزارش نمودند [۳۲]. کبالت فسفید با ۲۰ الی ۵۷ درصد کبالت میتواند CoP، دوOP، و COP را ایجاد کند.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Popczun et.al

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Density of state

دبيرخانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم يايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي ٨٢٨٨٤٧ – ٢١٥



10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

تا رسیدن به ساختار CoP<sub>2</sub> و مجدداً افزایش در CoP<sub>3</sub> میشود. درنتیجه میزان نسبت Co/P عامل بسیار مهمی در

فعالیت کاتالیستی محسوب میشود.



شکل ۲: چگالی حالت الکترونی CoP، Co2P، CoP و CoP[۲۴] و نمودار آتشفشانی در سمت راستبالا [۳۳].

### ۵-روشهای سنتز

در حال حاضر سه روش کلی برای سنتز TMP مبتنی بر منابع ارگانوفسفر<sup>۱</sup> پیش مادههای فسفری<sup>۲</sup> وجود دارد.

<sup>1</sup> Organophosphorus source

<sup>5</sup> Tris(Trimethylsilyl)phosphine

<sup>2</sup> Phosphorus precursor

<sup>6</sup> Triphenylphosphine

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۰ ه





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

**Δ-۱- واکنش های فاز محلول**: یک روش سنتز کبالت فسفید استفاده از فاز محلول و استفاده از منابع ارگانوفسفر است.TOPO<sup>۸</sup>, TOPO<sup>۸</sup> و TTP<sup>7</sup> منابع متداول فسفر در سنتز TMP است. پیوندهای کووالانسی C-P در TOP در درجه حرارت بالا (در حدود ۳۰۰ درجه سانتی گراد) شکسته می شود و می تواند با پیش مادههای مختلف از جمله فلزات، استیل استونات فلزی <sup>۲</sup>، ترکیبات کربونیل فلزی و اکسیدهای فلزی ترکیب شود و فسفیدهای فلزی را ایجاد کند [۳۳]. TOP دارای منبع فسفر با سمیت کم است و از آنجاییکه دارای اثرات ساختاری قوی است، می تواند واکنش را تسهیل بخشد و باعث ایجاد ساختارهای غیرمعمول شود [۴۳] و فازهای مختلف بلوری را با تنظیم دمای واکنش را تسهیل بخشد و باعث ایجاد ساختارهای غیرمعمول شود [۴۳] و فازهای مختلف بلوری را با تنظیم دمای واکنش به دست آورد. بهعنوان مثال شاک و همکاران<sup>۸</sup>، با موفقیت نانو ذرات OOP و Co<sub>2</sub>D را به ترتیب در دمای ۲۹۰ و معند که واکنش، تنها در حضور حلالهای با نقطه جوش بالا صورت پذیرد. سنتز با این روش به شدت اشتعال زا و می کند که واکنش، تنها در حضور حلالهای با نقطه جوش بالا صورت پذیرد. سنتز با این روش به شدت اشتعال زا و خورنده است و محیط سنتز باید بی هوازی باشد. علاوه بر این، TOPT، و TMSP و ژانگ<sup>۴</sup> اشاره نمود [۳۳]. همچون TOP می توانند استفاده شوند. بهعنوان مثال می توان به تحقیقات پاپچان<sup>۳</sup> و ژانگ<sup>۴</sup> اشاره نمود [۳۳].

- <sup>1</sup> Tri-n-octylphosphine
- <sup>2</sup> Trioctylphosphine oxide
- <sup>3</sup> Eric J. Popczun
- <sup>4</sup> Haitao Zhang

<sup>8</sup> Schaak et.al
<sup>4</sup> Ammonium dihydrogen phosphate

<sup>7</sup> Metal acetylacetonates

- <sup>5</sup> Hydrated sodium hypophosphite
- <sup>6</sup> Dihydrogen phosphate

<sup>3</sup>Phosphine

دبيرخانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم يايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي ٨٢٨٨٣٧ – ٢١ ه





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷





عكس TEM نانوساختار شاخهدار CoP

شکل ۲- نانو ساختارهای شاخهدار سنتز شده CoP با استفاده از TOPO و TOP

۵-۲- واکنشهای جامد-گاز: یک روش تولید کبالت فسفید استفاده از پیش مادههای گازی فسفر برای واکنش با نمک فلزاتی نظیر کبالت است در این حالت ۳PH<sup>3</sup> مستقیماً وارد واکنش با نمک فلزی می شود. PH3 برای فسفاته شدن بسیار مناسب است اما به دلیل سمیت بالای آن، امروزه از هیپوفسفیتهای ۴NH4H2PO4 و یا ۳NaH2PO<sup>4</sup> و یا ۳NaH2PO<sup>4</sup> و یا ۱۰۵۲ شدن بسیار مناسب است اما به دلیل سمیت بالای آن، امروزه از هیپوفسفیتهای ۴۲۹۰ برای می شود. و می توانند استفاده می شود (۳۸]. هیپوفسفیتهای ۴NH4H2PO4 ای با در این حالت ۳۵۰ می شود و می توانند مدون بسیار مناسب است اما به دلیل سمیت بالای آن، امروزه از هیپوفسفیتهای ۴۲۹۰ برای می شود. و می می شدن بسیار مناسب است اما به دلیل سمیت بالای آن، امروزه از هیپوفسفیتهای ۴۸۹۰ برای می شوند و می توانند استفاده می شود (۳۸]. هیپوفسفیتها در دمای بالاتر از ۲۵۰ درجه سانتی گراد به ۳H3 تبدیل می شوند و می توانند همزمان با انواع اکسیدهای فلزی، هیدروکسیدها و ترکیبات آلی واکنش دهند (۳۹]. این واکنش برای حفظ اندازه و مونولوژی بسیار مناسب است. به دلیل پیوند قوی بین O-۹، تشکیل پیوند فلزی-فسفر تنها در دمای بالا رخ مورفولوژی بسیار مناسب است. به دلیل پیوند قوی بین O-۹، تشکیل پیوند فلزی-فسفر تنها در دمای بالا رخ می در دمای بالا رین ۲۰۵۰ در مان با نواع اکسیدهای قاری می درمان با انواع اکسیدهای فلزی، هیدروکسیدها و ترکیبات آلی واکنش دهند (۳۹]. این واکنش برای حفظ اندازه و مورفولوژی بسیار مناسب است. به دلیل پیوند قوی بین O-۹، تشکیل پیوند فلزی-فسفر تنها در دمای بالا رخ می دهد.

۵-۳- نشست الکتروشیمیایی: در این روش میتوان بهطور مستقیم با استفاده از جریان یا ولتاژ اعمالی، یونهای فلزی کبالت و پیش مادههای فسفری همچون <sup>6</sup>H<sub>2</sub>PO<sup>4</sup>، NaH<sub>2</sub>PO را بر روی سطح رسانا رشد داد. این روش




10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١

می تواند در دمای پایین به وقوع بپیوندد و باعث کاهش مصرف انرژی و مسایل زیست محیطی استفاده از منابع فسفری گردد. ترکیبات فسفیدهای فلزی ایجاد شده با این روش درصدهای مختلفی از فسفات را دارا می باشند و بیشتر معطوف به سطح است.

مرجع	م (در جریان 10mA.Cm <sup>-2</sup> mV	شیب تافل (mV.dec <sup>-1</sup> )	الكتروليت	روش سنتز	بستر	اندازه (nm)	مورفولوژی	نام ساختار
۴.	٩٠	۴۳	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5M H <sub>2</sub> SO4 0.5M H <sub>2</sub> SO4 1M PBS الکتروشیمیایی <sup>۲</sup> 1M KOH	Ti		نانو ورق ۱	
	149	۵۸	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				نانو ورق	
41	٨۵	۵۰	1M PBS		مس		فيلم	
47	۵۴	۵١	1М КОН		فوم Ni <sup>۵</sup>	۵۰-۱۲۰	نانوميلەمزوحفره <sup>۴</sup>	
	114	۶۵			FTO	-۵۰۰ Low=۳۰۰	نانو کره <sup>۶</sup>	COP
۴۳	170	۵۴				Mid=A··		
	۱۴۸	۶١				-۱۲۰۰ High=۸۰۰		
۳۶	۱۰۰	۴۸		واکنش فاز محلول <sup>۱۴</sup>	Ti	۳۹۰	نانوساختارهایشاخهدار <sup>۷</sup>	CoP
44	٩۵	۴۵	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		<b>'GCE</b>	۰,۱۷	نانوسیم فوق ناز ک^	Co <sub>2</sub> P
	٨٩	۴۱				۴	نانوسيم	СоР

جدول شماره ۱

<sup>1</sup> Nanosheet	<sup>6</sup> Nanosphere	<sup>11</sup> Nanorod	16	Porous
<sup>2</sup> Electrochemical deposition	<sup>7</sup> Branched Nanostructures	<sup>12</sup> Hollow Nanoparticle	17	Gas-solid
<sup>3</sup> Film	<sup>8</sup> Ultrathin Nanowire	<sup>13</sup> Nanoparticle		
<sup>4</sup> Mesoporous Nano rod <sup>5</sup> Ni Foam	<sup>9</sup> Glass Carbon Electrode <sup>10</sup> Nano wire	<ul> <li><sup>14</sup> Solution-Phase Reaction</li> <li><sup>15</sup> Carbon Cloth</li> </ul>		

دبيرخانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم پايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي ٨٢٨٨٤٧ – ٢١ ه





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٧

۴۵	146	٧١			فويل Ti	.D=۹,۸ L=۱۱۰	نانو میله <sup>۱۱</sup>	Co <sub>2</sub> P			
*^	٩۵	۴۵	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			11	التحديم تبطنا	Co <sub>2</sub> P			
10	۷۵	۵۰			Ti	١٢	المودرة لوحالي	CaD			
۳۱	* ۸۵	۵۰				١٣	نانوذره"۱	COP			
	۶۷	۵١	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>								
48	۲۰۹	١٢٩	1M KOH		پارچە كربنى <sup>10</sup>	12	نانوسيم				
	۴۵	٩٣	1M PBS	واکنش جامد-گاز <sup>۱۷</sup>				CoP			
¥5.V	١٣٣	۵١	0.514.11.60		COF	\	چندوجهیمقعرمتخلخل <sup>۱۶</sup>				
, ,	١٨٧	۶۳	0.5M H2SO4		GCE	11	نانوذره	1			
مرجع	م (در جریان (10mA.Cm <sup>-2</sup> mV	شيب تافل (mV.dec <sup>-1</sup> )	الكتروليت	روش سنتز	بستر	اندازه (nm)	مورفولوژی	نام ساختار			
۴۸	٧٠	۵١	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		اکسید گرافن		نانوذ. ه	CoPa			
	٨٨	۵۰	1M KOH		كاهشيافته		,-,-	COF2			
	۷۲	۶۵	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	واكنش جامد-گاز	Ti	۶.	نانوسيم <sup>۲</sup>	CoP			
۴٩	١٧٨	120	1M PBS								
	*10.	Y١	1M KOH								
۵۰	١٢٩	۶۰	0.5M U.SO		آلومینای آنادایزشده <sup>۴</sup>		نانولوله <sup>۳</sup>	CoP			
۵۱	۱۵۹	۵٩	0.5M H2SO4	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5M H25O4	0.5M H2504		GCE	٧	چندوجهی توخالی <sup>۵</sup>	Cor
۵۲	١٢٢	۵۴	1		نانولوله کربنی^	۵-۳	نانو هيبريد ً				

<sup>1</sup> Reduced graphene oxide

Nano sheet

<sup>2</sup> Porous Nanowire

<sup>3</sup> Nano tube

<sup>4</sup> Anodic aluminum oxide(AAO)

<sup>5</sup> Hollow polyhedron

<sup>6</sup> Nano hybrid

<sup>7</sup> Microsphere

<sup>8</sup> Carbon Nanotube

<sup>9</sup> Nano needle

<sup>13</sup> Ultrathin

<sup>10</sup>Carbon fiber

<sup>11</sup> Urchin-like microsphere film

<sup>12</sup> Porous Nano rod array

دبيرخانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم پايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي ٢٨٨٣٧ ٨–٢١٥

http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





	779	٧۶			GCE		ميكرو كره	
	۶۵	۴۷						
۵۳	180	١٠٩	1M PBS		فيبر كربني	1٣	نانو سوزن <sup>۹</sup>	CoP <sub>3</sub>
	١١٩	٩١	1М КОН					
۵۴	49	۳۰,۱	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		یارچه کرینے		نانم ورق	
	۴۸	47,9	1M KOH		پر په تربيي			
۵۵	۴۵	49,7	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				فیلممیک وک وتوتیا-مانند''	
	۶.	49,1	1M KOH		Ti			
۵۶	۲۰۳	۴.	0.5M H2SO4			٩٠	آرايەدستەبندىشدە نانوميلە	CoP
			0.5101 112004				متخلخل <sup>۱۲</sup>	
۵۷	)))	٧٠,٩			GCE	۳,۳	نانو ورق فوقالعاده نازک <sup>۱۳</sup>	
۵۸	٩۵	۶٩	1M KOH		یارچه کریتے	D=r··-r··	نانه سمنن	
				پار چہ بریسی	$L=1-\Delta\mu m$			
	η							
مرجع	(در جریان -	شيب تافل	الكتروليت	روش سنتز	بستر	اندازه (nm)	مورفولوژى	نام
	(10mA.Cm <sup>-2</sup>	(mV.dec <sup>-1</sup> )						ساختار
	mV							
	۲۹	49			NCNT	۱۵	نانوذره	
	180	۶۸		واکنش جامد-گاز	CNT	L=1A .D=9	نانو ميله	CoP
	۱۳۵	٩٠					نانوذره	
۵٩	۱۹۵	٧۴	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		CNT	L=۵۵ .D=۵	نانو میله	
	<b></b> *૧૧	87			NCNT		نانوذ. م	Co <sub>2</sub> P
	104	۱۰۱					<del></del>	





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

	۱۵۶٫۸۹	۲۰,۲۲			اکسید گرافن کاهشیافته	۷,۵۸	صفحهای	
۶.	141,77	89,87				۶,۲	ماکرو حفره <sup>۱</sup> مزوحفره <sup>۲</sup> پیازی شکل <sup>۳</sup>	СоР
	117,18	56,84	-		كربن	۵,۲۱		
	184,84	۶۳,۱	-			۵,۹۹		
	717,79	۸۸,۲۷	-				نانوذره	
	)).	۵۴					نانوسيم	
۶۱	184	۶۱			CCE		نانو ورق	
	771	٨٧			OCE		نانوذره	
87	١٠۵	45				۵ µm	نانوبلور توتيا-مانند <sup>۴</sup>	
٣٠	Y۸	۵۳	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			۲.,	چندوجهی مقعر <sup>۵</sup>	
	١٢٢	۶۲			ورق فيبر كربنى		نانوذره	CoP <sub>3</sub>
	١٧٩	۱۱۳	1M PBS			۲	چندوجهي مقعر	-
	174	٨٨	1M KOH			۲.,	چندوجهی مقعر	

Mid : غلظت متوسط

High : غلظت زياد

\* π(در جریان <sup>2</sup> 20mA.Cm): D : قطر

۶- بحث

فعالیت کاتالیستی تابع موارد بسیاری است که از جمله آن میتوان به الکترولیت، بستر، زبری و صافی سطح، نوع ناخالصی و اندازه ذرات اشاره نمود. آنچه در فعالیت الکتروکاتالیستی از اهمیت بسیاری برخوردار است دو ویژگی

L: طول

Low : غلظت كم

- <sup>1</sup> Macro porous
- <sup>2</sup> Mesoporous
- <sup>3</sup> Onion
- <sup>4</sup> Urchin-like Nano crystal
- <sup>5</sup> Concave polyhedron

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۲۱۸۸۴۷ – ۲۱ ه

http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





دهمین سمینار پیل س

10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٧

هدایت الکتریکی و مکانهای فعال برای انجام واکنش HER است. مکانهای فعال عمدتاً از سه جنبه کلی مورد بررسی قرار می گیرد: ۱-افزایش تعداد مکانهای فعال ۲-افزایش واکنش پذیری مکانهای فعال ۳-بهبود شرایط واکنش در مکانهای فعال.

هدایت الکتریکی نیز با دو روش افزودن ناخالصی و اتصال با هدایت کنندههای مناسب همچون گرافن، نانولوله کربنی و… ارتقا مییابد. لازم به ذکر است که به جهت مقایسه آسان، کلیه پتانسیلهای مازاد گزارش شده در بحث ذیل در چگالی جریان احیایی ۱۰ mA/cm<sup>2</sup> میباشد مگر آنکه خلاف آن ذکر گردد.

### 8-1-بررسي محيط الكتروليت

با بررسی دامنه شیب تافل در محیطهای قلیایی، اسیدی و خنثی، میتوان نتیجه گرفت که شیب تافل فرآیند HER در محیطهای قلیایی با ساختارهای مختلف ۴۱-۱۲۹mV/dec است و در محیطهای اسیدی از ۳۰٫۱-۸۷ mV/dec تغییر میکند. دو مکانیسم Volmer-Tafel و Volmer-Hyrovsky دو مکانیسم غالب در واکنشهای HER است و

در واکنشهای اسیدی واکنش Volmer به دلیل نقش مثبت پروتونها، سریعتر از واکنش قلیایی است [۶۴]. ها<sup>۱</sup> و همکاران [۲۹] نشان دادند که با افزایش pH در حالت اسیدی، <sup>+</sup>H<sub>3</sub>O در چگالی جریان بالای HER مصرف میشود و درنتیجه شیب تافل افزایش مییابد درحالیکه در شرایط قلیایی عکس این موضوع به وقوع می پیوندد. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می شود، در محیط اسیدی با افزایش pH از ۴٫۰ به ۱٫۸، شیب تافل از ۱۱۸ MV/dec به به ۲۰۰ mV/dec افزایش مییابد و در محلول قلیایی با افزایش pH از ۱۳٫۱ به ۱۴، شیب تافل از ۱۱۸ NM

 $^{1}$  Ha

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۰ ه





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

PW/dec بیشتر خواهد بود و دلیل آن تغییر در شیب غلظت و درنتیجه نفوذ الکترون و جرم خواهد بود. وابستگی به pH بیشتر خواهد بود و دلیل آن تغییر در شیب غلظت و درنتیجه نفوذ الکترون و جرم خواهد بود. تیان<sup>۱</sup> و همکاران [۴۶] با بررسی CoP بر روی دو محلول قلیایی و اسیدی، به این نتیجه رسیدن که کارایی CoP در محیط اسیدی با شیب تافل ۵۸ mV/dec و پتانسیل مازاد W ۲۷ بیشتر از محیط قلیایی با شیب تافل mV/dec است. محیط اسیدی با شیب تافل ۲۰۹ mV/dec و پتانسیل مازاد ۷ mV بیشتر از محیط قلیایی با شیب تافل ۱۹۶ است. ا۲۹ و پتانسیل مازاد ۲۰۹ mV و محیط خنثی با شیب تافل ۹۳ mV/dec و پتانسیل مازاد ۱۰۶ است. باوجوداینکه CoP در هر سه شرایط اسیدی و قلیایی و خنثی بسیار کارآمد است؛ اما CoP در محیط اسیدی کاتالیست بهتری است.

وانگ<sup>۲</sup> و همکاران [۴۸] در بررسی CoP<sub>2</sub> بر بستر اکسید گرافن کاهشیافته در محیط قلیایی به این نتیجه رسیدند که تافل CoP<sub>2</sub> با میزان ۵۰mV/dec کوچکتر از تافل Pt/C با مقدار ۶۴mV/dec است که این نشاندهنده پایداری و فعالیت کاتالیستی بالا در محیط قلیایی است. با بررسی همین ساختار در محیط اسیدی مشاهده شد که CoP<sub>2</sub> با تافل ۵۱mV/dec و پتانسیل مازاد ۷۰ mV در شرایط اسیدی همچون محیط قلیایی با شیب تافل ۵۰mV/dec و پتانسیل مازاد ۸۲ نیز دارای پایداری و ثبات است.

با بررسی نانوسیمهای متخلخل در سه شرایط اسید، خنثی و باز [۴۹]، چندضلعی مقعر CoP3 [۳۰]، نانو ورق CoP [۴۰]، نانو میله Co2P[۴۵]، نانو سوزن CoP3 [۵۳] و آرایههای دستهبندیشده نانو میله CoP [۵۶] میتوان به این نتیجه رسید که ساختارهای کبالت فسفید در هر سه شرایط اسیدی، قلیایی و خنثی دارای پایداری و فعالیت الکتروکاتالیستی بالایی هستند. البته تحت شرایط مختلف، میتواند یکی از محیطها و یا هر سه محیط مطلوب باشد.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Tian

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Wang

دبیر خانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی ۲۸۸۴۷۸–۲۱ ه





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢



شکل۳-نمودار تافل برای فرآیند HER نانودَره CoP در PHهای مختلف. الف)محیط اسیدی(H2SO4). ب)محیط قلیایی(KOH). پ) اسکن از PH زیاد به کم. ت) اسکن از PH کم به زیاد

۶–۲–نقش بستر

مواد کربنی به خاطر تحرک الکتریکی بالا، ساختارهای مولکولی متنوع، فراوانی و پایداری در محیط اسیدی و قلیایی، منحصربهفرد است و در تولید HER نقش مهمی را ایفا میکند. مواد کربنی میتواند انتقال الکترون به کاتالیست را تسهیل بخشد. در ترکیب این ساختارهای کربنی با P، ترکیب اوربیتال اتمی کربن در ساختارهای کربنی با سطوح پیوندی و غیر پیوندی جذب \*H مربوط P اتفاق میافتد. P به دلیل الکترونگاتیویته منفی، چگالی بار در مکانهای

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۲۱۸۸۴۷۸–۲۱ ه





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

فعال را کاهش میدهد و ΔGH کم میشود و HER بهبود مییابد. علاوه بر این، لایه بیرونی کربن هدایت الکتریکی خوب بهمنظور انتقال بار به سطح کاتالیست را فراهم میکند که موجب انتقال سریع الکترون شده و از انباشت مواد بر سطح کاتالیست جلوگیری میکند. با در نظر گرفتن نانوبلور CoP بر روی اکسید گرافن کاهشیافته با شیب تافل V۰,۲۲ mv/dec و پتانسیل مازاد ۱۵۶,۸۹ mV در آزمایش لی<sup>۱</sup> و همکاران [۶۰] و مقایسه آن با CoP با شیب تافل Top ۸۸,۲۷ mv/dec و پتانسیل مازاد ۷ m ۲۲,۲۹ و همچنین مقایسه نانوبلورهای CoP بر روی نانولوله کربنی با شیب میکر mv/dec و پتانسیل مازاد ۷ m ۲۲,۲۹ و همچنین مقایسه نانوبلورهای CoP بر روی نانولوله کربنی با شیب تافل A۸,۲۷ mv/dec و پتانسیل مازاد ۷ m ۲۲,۲۹ و همچنین مقایسه نانوبلورهای POP بر روی نانولوله کربنی با شیب میکر ۲۲۶ mV و پتانسیل مازاد ۷ m ۲۲,۲۹ و همچنین مقایسه نانوبلورهای POP بر روی نانولوله کربنی با شیب میک mv/dec و پتانسیل مازاد ۷ m ۲۲ در قیاس با میکرو کره POP با شیب تافل DP mv/dec و پتانسیل مازاد OP را افزایش میدهد درنتیجه مطوح کربنی در کبالت فسفید با اثر همافزایی<sup>۲</sup> با P و مواد کاتالیستی، باعث کاهش AG<sub>H</sub> و درنتیجه افزایش HER میشود. ساختارهای کربنی همچون گرافن، نانولوله کربنی، مواد کربنی مزوحفره، کامپوزیتهای کربنی و... بهعنوان کاتالیست مشترک ایفای نقش میکند و بهطور مستقیم به عملکرد HER کمک میکند. این سطوح ثبات شیمیایی و الکتروشیمیایی را افزایش میده. همچنین الکترونهای موجود در ساختار مواد کربنی، در فرآیند کاهش مؤثر بوده و HER را بهتر میکند.

شیب تافل در محیط اسیدی برای مواد کربنی از ۸۷ mV/dec و در محیط قلیایی از CoP2 mV/dec تغییر می کند. وانگ و همکاران، CoP2 را بر روی اکسید گرافن کاهشیافته سنتز نمودند [۴۸]. گرافن با توجه به سطح منحصربهفرد، ثبات شیمیایی و هدایت الکتریکی قابل توجه؛ برای بهبود خواص کاتالیستی بسیار مناسب است. شیب تافل mV/dec و پتانسیل مازاد MM در محیط قلیایی گزارش شد که این میزان از شیب CoP2 با میزان

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Li

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Synergic effect

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۰ ه





1 اسفند 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند 1

۷۵ mV/dec و پتانسیل مازاد ۳۷ ۱۵۵ کوچکتر است و نشاندهنده بهبود عملکرد کاتالیستی است. همچنین چانگ<sup>۱</sup> و همکاران [۵۷] با سنتز نانو ورقهای CoP بر روی الکترود کربن شیشهای با کربن و بدون کربن و مقایسه با Pt/C ملاحظه نمودند که کربن برای ساختار CoP با شیب تافل ۷۰٫۹ mV/dec و پتانسیل مازاد ۱۱۱ نسبت به ساختار CoP بدون کربن با شیب تافل ۲۲۹٫۵ mV/dec و پتانسیل مازاد ۲۰۷٫۵ در مقایسه با Pt/C با شیب تافل ۲۰۷٫۵ coP دو پتانسیل مازاد ۳۷ km بهبود عملکرد کاتالیستی را به همراه دارد که صحهای بر نتایجی که تاکنون بهدستآمده است.

سطوحی همچون Ni، Ni، Cu، Ni، Cu و... دارای هدایت عالی و سطحی وسیع هستند. درنتیجه این گونه سطوح مناسب برای کار در زمینه HER میباشد. استفاده از این الکترودها میتواند چگالی جریان را تا چند برابر افزایش دهد و به دنبال آن شیب تافل و پتانسیل مازاد کاهش یابد. با توجه به مقاله ژو<sup>۲</sup> و همکاران [۲۴] درزمینه آرایه نانو میله مزوحفره بر روی Ti با شیب تافل Co MV/dec و پتانسیل مازاد MV و مقایسه با نتایج حاصل از تحقیق تیان و همکاران [۶۴] روی نانوسیم CoP بر روی پارچه کربنی با شیب تافل ۱۲۹ mV/dec و پتانسیل مازاد W NV، میتوان نتیجه گرفت که فوم نیکل به دلیل رسانایی بالای الکتریکی، حرکت الکترون در سراسر ساختار را راحت تر کرده و لذا پیش مادههای اولیه نظیر کبالت و <sup>-2</sup>OL کاهش مییابد و سطح کاتالیست زبرتر خواهد شد؛ بنابراین سطح ویژه افزایش مییابد و رهایش حبابهای تولیدشده سریعتر اتفاق میافتد و همین موضوع باعث افزایش فعالیت الکتروکاتالیستی HER میشود. شیب تافل MV/dec در این تحقیق نسبت به شیب تافل پلاتین به میزان S۳ mV/dec

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Chang

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Zhu

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۵ ه





# دهمین سمینار پیل سو

10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٧

#### ۶–۳–زبری سطح

تولید و انباشت حبابهای هیدروژن بر روی سطوح صاف یکی از مسائلی است که خواص کاتالیستی را تحتالشعاع قرار میدهد. تنها راهکار مورداستفاده برای بهبود خاصیت کاتالیستی آن است که سطح، ناصاف و زبر گردد. زبر شدن سطح به مواردی نظیر مورفولوژی، الکترولیت، غلظت و تخلخل بستگی دارد.

جیانگ و همکاران ( [۶۱]، سه نوع مورفولوژی مختلف نانوسیم، نانوورق و نانوذره بر روی سطح الکترود کربن شیشهای سنتز نمودند. در این سه نوع مورفولوژی، بهترین عملکرد کاتالیستی مربوط به نانوسیم با شیب تافل ۵۴ mV/dec و یتانسیل مازاد mV و سیس نانوورق با شیب تافل ۶۱ mV/dec و پتانسیل مازاد ۱۶۴ mV گزارش شده است. در مورد مورفولوژی نانوذره با شیب تافل ۸۷ mV/dec و پتانسیل مازاد ۲۲۱ mV، حبابهای ایجاد شده بر روی سطح در زاویه کمی از سطح قرار گرفته و بین سطح و حباب نیروی چسبندگی ایجاد می شود. در اینجا سطح همچون یک سطح آبدوست عمل میکند و حبابهای ایجادشده بر سطح گسترش مییابد و سطح را برای فرایند كاتاليستي غيرفعال ميكند؛ اما در مورد سطح نانوسيم موضوعي عكس اتفاق ميافتد. در اين حالت زاويه حباب با سطح افزایش می یابد و حبابهای ایجادشده کوچک تر خواهد شد. به دلیل نیروی چسبندگی کم، انتشار حبابهای هیدروژن بهسرعت اتفاق میافتد و سطح فعالیت کاتالیستی خود را ادامه میدهد که موجب افزایش HER می شود. هاو و همکاران<sup>۲</sup> فیلم میکروکره توتیامانند CoP را گزارش نمودند [۵۵]. پتانسیل مازاد در الکترولیت قلیایی برای ساختار فیلم میکرو کره توتیا مانند ۶۰mV و شیب تافل ۴۹٫۱ mV/dec و در CoP یتانسیل مازاد ۷۲ mV و شیب تافل ۵۰٫۹ mV/dec بوده است. با توجه بهعکس SEM دو ساختار(شکل ۴)، می توان متوجه شد که ساختار

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Jiang <sup>2</sup>Zhou

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۸۸۴۷–۲۱ ه http://conf.isc.gov.ir/ifc96 298



10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

توتیامانند دارای سطح زبرتری نسبت به CoP است. ماکروکرههای بین فیلم میکروکره توتیامانند در سطح و فضای بین نانوسیم وظیفه تسهیل حرکت الکترون را خواهد داشت و با افزایش سرعت نفوذ، حرکت هیدروژن را تسهیل میکند [۵۵].



شكل۴ -تصوير SEM الف) u-CoP/Ti ب)

نوع محیط الکترولیت در زبری سطح بی تأثیر نیست. بزرگ تر بودن یونهای <sup>-2</sup> SO<sub>4</sub> در محیط اسیدی به نسبت <sup>+</sup>K محیط قلیایی باعث می شود سطح صاف تر گردد. تیان و همکاران بعد از سنتز نانو تخلخل CoP، آن را به مدت ۲ ساعت تحت ولتامتری چرخه در شرایط اسیدی، بازی و خنثی قراردادند. همان طور که در شکل ۵ مشخص است با افزایش PH زبری سطح کاهش می یابد.



شكل٥-تصوير SEM مربوط به CoP/CC الف) PH 14 ب) 7 H1 ج [47].

دبيرخانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم پايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي ٨٢٨٨٤٧ – ٢١٥

http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

غلظت پیشمادههای اولیه در الکترولیت یکی از موارد مهم در تعیین مورفولوژی و زبری سطح است. هان<sup>۱</sup> و همکاران [۴۳] سنتز نانوکره CoP را در غلظتهای مختلف انجام دادند و در نهایت مشخص شد که غلظت بر روی مورفولوژی و زبری سطح بسیار مؤثر است. در غلظت کم نانوکرهها زبر هستند اما در غلظتهای بالا سطح صاف میشود که این صاف بودن، در خواص الکتروکاتالیستی مشکل ایجاد میکند. در غلظت متوسط نانوکرههای همگن با سطح زبرتر از غلظت کم نانوکرهها ایجاد میشود. فعالیت الکتروکاتالیستی بر مبنای پتانسیل مازاد به ترتیب غلظت کم نانوکرهها ایجاد میشود. فعالیت الکتروکاتالیستی بر مبنای پتانسیل مازاد به ترتیب میاشد. با بررسی شیب تافل در غلظت متوسط به میزان Meyrovsk و مقایسه با Pt/C به میزان SoP/FTO این نتیجه گرفته میشود که فرآیند Volmer سریعتر از Heyrovsky پیش میرود.

برخی از ساختارها همچون نانوساختارهای متخلخل با ایجاد سطوح متخلخل، سطح کاتالیست را افزایش میدهد که این موجب افزایش فعالیت الکتروکاتالیستی درنتیجه افزایش HER میشود. در سنتز CoP بر روی پارچه کربنی توسط تیان و همکاران [۴۶] با شیب تافل ۶۷ mV/dec و پتانسیل مازاد ۵۱ mV ساختار حفرهدار و سطح زبرتر است. در این سنتز اتصال با پارچه کربنی، باعث چسبندگی مکانیکی و اتصال الکتریکی خوب شده و تخلخل نانوسیم، مکانهای فعال موجود را افزایش داده و انتقال الکترولیت و جرم به این مکانهای فعال را بیشتر مینماید و سبب افزایش HER میشود.

<sup>1</sup> Han

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۲۸۸۴۷۱۳–۲۱۵





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

دونگ<sup>۱</sup> و همکاران [۴۷] با استفاده از چهارچوبهای آلی-فلزی، سنتز CoP چندضلعی مقعر با شیب تافل mV/dec ۵۱ و پتانسیل مازاد mV mV در شرایط اسیدی را انجام دادند. مقایسه این ساختار با نانوذره CoP، نشاندهنده پایداری و برتری در الکتروکاتالیست چندوجهی مقعر به دلیل سطح زبر و تخلخل ساختاری است.

۶-۴- مقدار ناخالصی

همان طور که بیان شد فسفر در ساختار عناصر واسطه نقش مهمی را ایفا میکند. درصد اتمی فسفر عامل مهمی در آزادسازی هیدروژن و پایداری شیمیایی الکتروکاتالیست است. با توجه به اثر الکترونگاتیویته فسفر، نسبت کبالت به فسفر در ساختارهای کبالت فسفید، میتواند خواص متفاوتی را از خود بروز دهد. افزودن ناخالصی یک روش برای تغییر ساختار بلوری است که بهنوبه خود باعث تغییر در فعالیت الکتروکاتالیستی میشود. محاسبات DFT یک روش مناسب برای بررسی اثر افزودن ناخالصی بر چگالی الکترونی ساختار و همچنین تغییرات رسانایی ماده است. شاک و همکاران<sup>۲</sup> [۳۵] با بررسی دو نوع ساختار POP و OP نشان دادند که OP با داشتن شیب تافل mV/dec شاک و همکاران<sup>۲</sup> مازاد W ما از POP با شیب تافل OP نشان دادند که OP با داشتن شیب تافل om بهتری دارد. با کاهش نسبت POP، پایداری شیمیایی کبالت فسفید افزایش مییابد و انحلال لایه سطحی کبالت فسفید با افزایش ولتاژ در محیطهای اسیدی کاهش مییابد.

<sup>1</sup> Dong <sup>2</sup> Schaak

دبيرخانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم پايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي٨٣٧١٣هـ ٢١ ه





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

جین<sup>۱</sup> و همکاران [۴۴] با سنتز نانوسیم بسیار نازک Co<sub>2</sub>P و مقایسه آن با نانوسیم CoP به این نتیجه رسیدند که CoP با داشتن شیب تافل ۴۱ mV/dec و پتانسیل مازاد ۱۱۳ mV به نسبت Co<sub>2</sub>P با شیب تافل ۴۵ mV/dec و پتانسیل مازاد ۱۲۰ mV دارای پایداری و خواص الکتروکاتالیستی بهتری هستند.

همچنین با بررسی سه ساختار CoP<sub>3</sub> [۳۰]، CoP و Co<sub>2</sub>Co<sub>2</sub> [۵۹] میتوان با بررسی دادههای مربوط به شیب تافل و پتانسیل مازاد به این نتیجه رسید که ازنظر الکتروکاتالیستی CoP<sub>3</sub>>CoP>Co<sub>2</sub>O برای فرآیند HER بهتر است. در اینگونه ساختارهای فسفر پروتون گیرنده و کبالت هیدروکسید گیرنده است و انتقال چگالی الکترون از Co به سمت P صورت میگیرد. با افزایش فسفر، تعداد مکانهای فعال برای تجمع پروتون افزایش مییابد و رسانش الکتریکی خوبی به آلیاژ میدهد و انتقال سریع الکترون را رقم میزند.

علاوه بر فسفر میتوان عناصر و یا ساختارهای دیگری را جهت افزایش فعالیت کاتالیستی به سیستم افزود. از این موارد میتوان به نیتروژن، گوگرد، نانولوله کربنی، گرافن و... اشاره نمود. با توجه با تحقیق پن<sup>۲</sup> و همکاران [۵۹] بر روی ساختار CoP تحقیق نموده و با اضافه کردن نانولوله کربنی به ساختار متوجه شدند که نانولوله کربنی میتواند سایز نانوذرات را کاهش دهد و در نهایت باعث بهبود خواص کاتالیستی شود. سپس با اضافه نمودن نیتروژن به ساختار تانوذرات را کاهش دهد و در نهایت باعث بهبود خواص کاتالیستی شود. سپس با اضافه نمودن نیتروژن به ساختار متوجه شدند که نانولوله کربنی میتواند این زانوذرات را کاهش دهد و در نهایت باعث بهبود خواص کاتالیستی شود. سپس با اضافه نمودن نیتروژن به ساختار مایز نانوذرات را کاهش دهد و در نهایت مورد در ساختار مربوطه کنترل اندازه را بر عهده دارد و در این مورد نیز افزایش فعالیت الکتروکاتالیستی دوکاری میشود، در ساختار میشوده میشود؛ درنتیجه فعالیت کاتالیستی به ترتیب

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Jin et.al

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Pan et.al

دبيرخانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم يايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي٨٢٧١٣هـ ٢١ ه





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

کربنی و ناخالصی با افزایش رسانایی و تعداد مکانهای فعال، خواص کاتالیستی را افزایش میدهند. دو<sup>۱</sup> و همکاران [۵۰] با سنتز نانولوله CoP و مقایسه با CoP به این نتیجه رسیدند که تعداد مکانهای فعال نانولوله کربنی CoP با mol/cm<sup>2</sup> <sup>۹</sup> -۱۰× ۳٫۷ بیشتر از CoP دارای mol/cm<sup>2 ۱۰-</sup>۱۰× ۱۶۶ است؛ که همین امر باعث افزایش فعالیت کاتالیستی نانولوله CoP در قیاس با CoP شده است. البته بیان این نکته ضروری است که تنها ناخالصیهایی برای سیستم مطلوب هستند که به همراه ساختار اولیه، بهبود خاصیت الکتروکاتالیستی را به همراه داشته باشند.

#### ۶-۵ -ساختارهای نانو

با ظهور فناوری نانو، چشمانداز استفاده از نانومواد در الکتروکاتالیست به سرعت گسترش یافت. در مقیاس نانو، فعالیت الکتروکاتالیستی افزایش مییابد زیرا تعداد مکانهای فعال افزایش مییابد. همچنین ساخت مواد در ابعاد نانو، نقایص بلوری یا ساختاری را پدید میآورد که میتواند به عنوان مکانهای فعال کاتالیستی جدید عمل کند. همچنین ساختار الکترونیکی ماده دچار تغییرات به سبب اندازه می گردد.

با بررسی CoP و Co2P بر روی الکترود کربن شیشهای در محیط اسیدی [۴۴] در مقایسه با مواد توده مشاهده میشود که نانومواد سنتز شده دارای پتانسیل مازاد و شیب تافل کمتری هستند (شکل ۶)؛ زیرا نواقص بلوری ایجادشده در مواد نانو بهعنوان مکانهای فعال عمل میکند و باعث افزایش فعالیت کاتالیستی میشود. همچنین با بررسی تحقیق وانگ و همکاران [۴۸] بر روی CoP2، مشاهده میشود که شیب تافل در نانوذره و ماده توده به ترتیب مقدار MV/dec و ۵۰ mV/dec است که نشاندهنده آن است که سینتیک واکنش نانوذره سریعتر از ماده توده است. بهطور مشابه پتانسیل مازاد نانوذره با ۸۸۳۷ بیشتر از پتانسیل مازاد ماده توده با MN است که

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Du et.al

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱–۸۰۸–۳۱ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com



10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

نشاندهنده پایداری و فعالیت بالای نانوذره است. این فعالیت ناشی از افزایش سطح ویژه در مواد نانو و همچنین افزایش مکانهای فعال بهواسطه شکل گیری نواقص ساختاری است.



۶-۶ ساختار بلوری و مورفولوژی







10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

ساختارهای بلوری شناخته شده کبالت فسفید به شکلCoP، Co2P، Co2P و CoP3 است. هریک از این ساختارهای بلوری دارای سیستم بلوری، عدد همسایگی، فاصله پیوندی و... مختلفی هستند. در جدول شماره ۲ سیستمهای بلوری مختلف این ساختارها داده شده است.

در مقاله شاک و همکاران [۳۵] ساختار Co2P و CoP سنتز شد. ساختار Co2P دارای سیستم هگزاگونال با عدد کوردینانسیون ۹ و ساختار CoP دارای سیستم اورتورمبیک با عدد کوردینانسیون ۸ است. با توجه به سیستم بلوری شکل ۷، روشن است که ساختار CoP دارای فضاهای بیشتری برای جابهجایی الکترولیت در ساختار است و علاوه بر این، در این ساختار، کبالت در مرکز قرار دارد و فسفر روی سطح بیرونی جای گرفته است و دسترسی الکترولیت و جرم به این مکانهای فعال بیشتر است.

سيستم بلورى	چگالی	عدد	انرژی	گروه	فرمول
	(g/cm³)	كوردينانسيون	تشكيل	فضايي	
			(eV)		
Orthorhombic	۶,۴۸۳	٨	۳۸۵, ۰۰	Pnma	CoP
Orthorhombic	४,४६६	١٢	۵۲۳, ۰-	Pnma	Co <sub>2</sub> P
Monoclinic	0,114	١٢	۵۳۲, ۰-	P2 <sub>1</sub> /c	CoP <sub>2</sub>
Cubic	۴,۳۸۳	18	<b>۲۹۷, ۰</b> −	Im3	CoP <sub>3</sub>
Hexagonal	V,887	٩	<u>-</u> ∙,۴۹۹	P62m	Co <sub>2</sub> P

جدول شماره ۲[۶۶]

http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com







1 اسفند 1۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

ساختار بلوری همچنین چگالی حالت الکترونی را نیز تغییر میدهد. همانطور که در قسمت ۴ به آن اشاره شد، هر یک از ساختارها دارای چگالی الکترونی متفاوت و درنتیجه رسانش مختلفی هستند. تغییر رسانش یکی از عوامل دخیل در فرآیند HER است. با افزودن فسفر به ساختار، مکانهای فعال افزایش مییابد و همین باعث بهبود شرایط کاتالیستی می شود.



مورفولوژی نیز از موارد مهم در بهبود شرایط الکتروکاتالیستی است زیرا سطح موردنیاز فرآیند HER بهواسطه تغییرات مورفولوژی ایجاد میشود. لی و همکاران [۶۰]، مورفولوژیهای مختلفی نظیر نانوبلور، ماکرومتخلخل، پیازی شکل و مزومتخلخل CoP را سنتز نمودند. بررسی آنها نشان داد که ساختارهای مزومتخلخل و پیازی شکل با داشتن شیب تافل به ترتیب ۵۶٫۶۷ mV/dec و ۶۳٫۱۰ mV/dec و پتانسیل مازاد به ترتیب MV ۱۱۲٫۱۸ و MV داشتن شیب تافل به ترتیب ۱۳۴٫۳۴ و ۵۶٫۶۷ mV/dec و پتانسیل مازاد به ترتیب INT,۱۸ mV و مورفولوژی نازوسیم ۱۳۴٫۳۴ دارای بیشترین میزان فعالیت کاتالیستی است. همچنین سنتز CoP توسط جیانگ و همکاران [۶۱] با مورفولوژی نانوسیم، نانوصفحه و نانوذره نشان میدهد که نانوسیم با داشتن شیب تافل ۵۴ mV/dec و پتانسیل مازاد INT mV

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۰ ه







10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

سطح باعث ایجاد یک سطح ویژه بالا میشود و امکان آزادسازی حبابها از روی سطح افزایش مییابد. چنین حالتی مانع انباشت حبابها و آسیب به کاتالیست میشود و بهبود و ثبات شیمیایی بالا را فراهم میآورد.

### ۷-نتیجهگیری

آزادسازی هیدروژن یک سیستم پیشنهادی برای فرآیندهای ذخیرهسازی و انتقال انرژی است. یکی از اهداف این حوزه، جایگزین کردن فلزات الکتروکاتالیست ارزان و فراوان بهجای الکترکاتالیستهای نجیب گرانقیمت و نادر است. کاتالیستهای عناصر واسطه از کاتالیستهای ارزانقیمت و کارامد برای دسترسی به تولید و آزادسازی هیدروژن و اکسیژن محسوب میشود. در حقیقت این کاتالیست با کاهش انرژی فعالسازی آزادسازی هیدروژن، روند کار را تسریع میبخشد. فسفیدهای عناصر واسطه یکی از الکتروکاتالیستهای بسیار فعال و پایدار در محدوده وسیع PH برای تولید هیدروژن است. نسبت میزان فسفر به فلز عنصر واسطه، روش سنتز و مورفولوژی بر روی عملکرد تولید هیدروژن بسیار مؤثر است. نسبت میزان فسفر به فلز عنصر واسطه، روش سنتز و مورفولوژی بر روی عملکرد تولید کبالت فسفید ازجمله فسفیدهای عناصر واسطه با فسفر بالاتر همیشه منجر به فعالیت بالاتر و ثبات بیشتر میشود. پایداری بالا توجه ذیادی را به خود معطوف نموده است که در سالهای اخیر با توجه به خواص ویژه کاتالیستی و پایداری بالا توجه زیادی را به خود معطوف نموده است. در این مقاله ضمن بررسی اثرات افزودن فسفر در ساختار کبالت بهمنظور تولید هیدروژن خالص موردنیاز در پیلهای سوختی PEM، روشهای سنتز این کاتالیست یز بررسیشده است.

عوامل بسیاری نظیر بستر، نوع الکترولیت، pH، روش سنتز، سطح در دسترس، خلوص نمونه، بلورینگی و... در خواص الکتروکاتالیستی مهم میباشد. در کل کاتالیستها، نیازمند رسانایی بالا و همچنین مکانهای فعال کاتالیستی در سیستم هستند. پلیفسفیدها دارای مولکولهای فسفر زیاد، مکانهای فعال بالاتری دارد درنتیجه برای کارهای





## همین سمینار بیل س

10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٧

کاتالیستی بسیار مناسب است. ساختارهای متخلخل و سطوح زبر با داشتن سطح ویژه بالاتر امکان جابهجایی الکترولیت و همچنین بار الکتریکی و جرم را تسریع می بخشد و باعث بهبود عملکرد تولید هیدروژن می شود. ساختارهای نانو به دلیل داشتن سطح ویژه بالا و مکانهای فعال ایجادشده بهواسطه نواقص بلوری، یک گزینه مناسب برای کارهای کاتالیستی محسوب می شود. استفاده از ساختارهای کربنی باعث افزایش رسانش در سیستم می شود و انتقال بار سريعتر اتفاق مي افتد.

با توجه به موارد یادشده و استفاده از آنها در ساختارهای کبالت فسفید، می توان انتظار داشت با استفاده از مواد رسانای کربنی، ساختارهای متخلخل نانویی با سطح ویژه بالا و نسبت مناسب ناخالصی بتوان الکتروکاتالیستهایی ارزان با کارایی بالا، مناسب هر سه محیط اسیدی، قلیایی و خنثی برای جایگزینی کاتالیستهای نجیب طراحی کرد.

#### منابع

- [1] Cheng, X., Shi, Z., Glass, N., Zhang, L., Zhang, J., Song, D., ... & Shen, J. (2007). A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation. Journal of Power Sources, 165(2), 739-756.
- [2] Litster, S., & McLean, G. (2004). PEM fuel cell electrodes. Journal of power sources, 130(1-2), 61-76.
- [3] Ghenciu, A. F. (2002). Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems. Current opinion in solid state and materials science, 6(5), 389-399.
- [4] Grigoriev, S. A., Porembsky, V. I., & Fateev, V. N. (2006). Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy. International Journal of Hydrogen Energy, 31(2), 171-175.

دبير خانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم يايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي٨٢٧١٣هـ ٢١ ه http://conf.isc.gov.ir/ifc96





- [5] Borah, Munu & Dhakate, Sanjay, Expanded Graphite Composite Based Bipolar Plate for PEM Fuel Cell: Development of Low Density and Low Cost Composite Bipolar Plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cell, LAP Lambert Academic Publishing (2016).
- [6] Huang, Z., Chen, Z., Chen, Z., Lv, C., Humphrey, M. G., & Zhang, C. (2014). Cobalt phosphide nanorods as an efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. Nano Energy, 9, 373-382.
- [7] Maillard, F., Job, N., & Chatenet, M. (2013). Approaches to synthesize carbon-supported platinum-based electrocatalysts for proton-exchange membrane fuel cells. New and future developments in catalysis. Batteries, hydrogen storage and fuel cells, 407-428.
- [8] Xiao-ZiYuan, Haijiang Wang, Jiujun Zhang. PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications. Springer Science & Business Media, 2008.
- [9] Walter, M. G., Warren, E. L., McKone, J. R., Boettcher, S. W., Mi, Q., Santori, E. A., & Lewis, N. S. (2010). Solar water splitting cells. Chemical reviews, 110(11), 6446-6473.
- [10] Zhang, T., Wang, C., Liu, S., Wang, J. L., & Lin, W. (2013). A biomimetic copper water oxidation catalyst with low overpotential. Journal of the American Chemical Society, 136(1), 273-281.
- [11] Eftekhari, A. (2017). Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. International Journal of Hydrogen Energy, 42(16), 11053-11077.
- [12] Zhang, P., Chen, H., Wang, M., Yang, Y., Jiang, J., Zhang, B., ... & Sun, L. (2017). Gastemplating of hierarchically structured Ni–Co–P for efficient electrocatalytic hydrogen evolution. Journal of Materials Chemistry A, 5(16), 7564-7570.





- [13] Liu, P., & Rodriguez, J. A. (2005). Catalysts for hydrogen evolution from the [NiFe] hydrogenase to the Ni2P (001) surface: the importance of ensemble effect. Journal of the American Chemical Society, 127(42), 14871-14878.
- [14] Zou, X., & Zhang, Y. (2015). Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting. Chemical Society Reviews, 44(15), 5148-5180.
- [15] Chang, J., Xiao, Y., Xiao, M., Ge, J., Liu, C., & Xing, W. (2015). Surface oxidized cobaltphosphide nanorods as an advanced oxygen evolution catalyst in alkaline solution. ACS Catalysis, 5(11), 6874-6878.
- [16] Kucernak, A. R., & Zalitis, C. (2016). General models for the electrochemical hydrogen oxidation and hydrogen evolution reactions: theoretical derivation and experimental results under near mass-transport free conditions. The Journal of Physical Chemistry C, 120(20), 10721-10745.
- [17] Su, J., Zhou, J., Wang, L., Liu, C., & Chen, Y. (2017). Synthesis and application of transition metal phosphides as electrocatalyst for water splitting. Science bulletin, 62(9), 633-644.
- [18] Skúlason, E., Karlberg, G. S., Rossmeisl, J., Bligaard, T., Greeley, J., Jónsson, H., & Nørskov, J. K. (2007). Density functional theory calculations for the hydrogen evolution reaction in an electrochemical double layer on the Pt (111) electrode. Physical Chemistry Chemical Physics, 9(25), 3241-3250.
- [19] Carbó, Antonio Doménech. Electrochemistry of porous materials. CRC press, 2009.
- [20] Tang, Q., & Jiang, D. E. (2016). Mechanism of hydrogen evolution reaction on 1T-MoS2 from first principles. Acs Catalysis, 6(8), 4953-4961.





- [21] Zheng, Y., Jiao, Y., Jaroniec, M., & Qiao, S. Z. (2015). Advancing the Electrochemistry of the Hydrogen-Evolution Reaction through Combining Experiment and Theory. Angewandte Chemie International Edition, 54(1), 52-65.
- [22] Sumboja, A., An, T., Goh, H. Y., Lübke, M., Howard, D. P., Xu, Y., ... & Liu, Z. (2018). One-Step Facile Synthesis of Cobalt Phosphides for Hydrogen Evolution Reaction Catalysts in Acidic and Alkaline Medium. ACS applied materials & interfaces, 10(18), 15673-15680.
- [23] Zou, X., & Zhang, Y. (2015). Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting. Chemical Society Reviews, 44(15), 5148-5180.
- [24] Owens-Baird, B., Kolen'ko, Y. V., & Kovnir, K. (2018). Structure–Activity Relationships for Pt-Free Metal Phosphide Hydrogen Evolution Electrocatalysts. Chemistry–A European Journal, 24(29), 7298-7311.
- [25] Patel, P. P., Velikokhatnyi, O. I., Ghadge, S. D., Hanumantha, P. J., Datta, M. K., Kuruba, R., ... & Kumta, P. N. (2018). Electrochemically active and robust cobalt doped copper phosphosulfide electro-catalysts for hydrogen evolution reaction in electrolytic and photoelectrochemical water splitting. International Journal of Hydrogen Energy, 43(16), 7855-7871.
- [26] Liu, P., & Rodriguez, J. A. (2005). Catalysts for hydrogen evolution from the [NiFe] hydrogenase to the Ni2P (001) surface: the importance of ensemble effect. Journal of the American Chemical Society, 127(42), 14871-14878.
- [27] Song, J., Zhu, C., Xu, B. Z., Fu, S., Engelhard, M. H., Ye, R., ... & Lin, Y. (2017). Bimetallic Cobalt-Based Phosphide Zeolitic Imidazolate Framework: CoPx Phase-Dependent Electrical Conductivity and Hydrogen Atom Adsorption Energy for Efficient Overall Water Splitting. Advanced Energy Materials, 7(2), 1601555.





- [28] Zhang, J., Tian, B., Wang, L., Xing, M., & Lei, J. (2018). Transition Metal Phosphide As Cocatalysts for Semiconductor-Based Photocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. In Photocatalysis (pp. 375-402).
- [29] Ha, D. H., Han, B., Risch, M., Giordano, L., Yao, K. P., Karayaylali, P., & Shao-Horn, Y. (2016). Activity and stability of cobalt phosphides for hydrogen evolution upon water splitting. Nano Energy, 29, 37-45.
- [30] Wu, T., Pi, M., Wang, X., Zhang, D., & Chen, S. (2017). Three-dimensional metal–organic framework derived porous CoP 3 concave polyhedrons as superior bifunctional electrocatalysts for the evolution of hydrogen and oxygen. Physical Chemistry Chemical Physics, 19(3), 2104-2110.
- [31] Popczun, E. J., Read, C. G., Roske, C. W., Lewis, N. S., & Schaak, R. E. (2014). Highly active electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction by cobalt phosphide nanoparticles. Angewandte Chemie International Edition, 53(21), 5427-5430.
- [32] Liu, Q., Tian, J., Cui, W., Jiang, P., Cheng, N., Asiri, A. M., & Sun, X. (2014). Carbon Nanotubes Decorated with CoP Nanocrystals: A Highly Active Non-Noble-Metal Nanohybrid Electrocatalyst for Hydrogen Evolution. Angewandte Chemie International Edition, 53(26), 6710-6714.
- [33] Shi, Y., & Zhang, B. (2016). Recent advances in transition metal phosphide nanomaterials: synthesis and applications in hydrogen evolution reaction. Chemical Society Reviews, 45(6), 1529-1541.
- [34] Zhang, J., Tian, B., Wang, L., Xing, M., & Lei, J. (2018). Transition Metal Phosphide As Cocatalysts for Semiconductor-Based Photocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. In Photocatalysis (pp. 375-402). Springer, Singapore.



- [35] Callejas, J. F., Read, C. G., Popczun, E. J., McEnaney, J. M., & Schaak, R. E. (2015). Nanostructured Co2P electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction and direct comparison with morphologically equivalent CoP. Chemistry of Materials, 27(10), 3769-3774.
- [36] Popczun, E. J., Roske, C. W., Read, C. G., Crompton, J. C., McEnaney, J. M., Callejas, J. F.,
  ... & Schaak, R. E. (2015). Highly branched cobalt phosphide nanostructures for hydrogenevolution electrocatalysis. Journal of Materials Chemistry A, 3(10), 5420-5425.
- [37] Zhang, H., Ha, D. H., Hovden, R., Kourkoutis, L. F., & Robinson, R. D. (2010). Controlled synthesis of uniform cobalt phosphide hyperbranched nanocrystals using tri-n-octylphosphine oxide as a phosphorus source. Nano letters, 11(1), 188-197.
- [38] N.N. Greenwood, A. Earnshaw. 12 Phosphorus. Chemistry of the Elements (Second Edition).Butterworth-Heinemann,(1997).
- [39] Shamim, N., & Sharma, V. K. (Eds.). Sustainable nanotechnology and the environment: advances and achievements. American Chemical Society. (2013).
- [40] Pu, Z., Liu, Q., Jiang, P., Asiri, A. M., Obaid, A. Y., & Sun, X. (2014). CoP nanosheet arrays supported on a Ti plate: an efficient cathode for electrochemical hydrogen evolution. Chemistry of Materials, 26(15), 4326-4329.
- [41] Saadi, F. H., Carim, A. I., Verlage, E., Hemminger, J. C., Lewis, N. S., & Soriaga, M. P. (2014). CoP as an acid-stable active electrocatalyst for the hydrogen-evolution reaction: Electrochemical synthesis, interfacial characterization and performance evaluation. The Journal of Physical Chemistry C, 118(50), 29294-29300.
- [42] Zhu, Y. P., Liu, Y. P., Ren, T. Z., & Yuan, Z. Y. (2015). Self-Supported Cobalt Phosphide Mesoporous Nanorod Arrays: A Flexible and Bifunctional Electrode for Highly Active





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

Electrocatalytic Water Reduction and Oxidation. Advanced Functional Materials, 25(47), 7337-7347.

- [43] Han, G. Q., Li, X., Liu, Y. R., Dong, B., Hu, W. H., Shang, X., ... & Liu, C. G. (2016). Controllable synthesis of three dimensional electrodeposited Co–P nanosphere arrays as efficient electrocatalysts for overall water splitting. RSC Advances, 6(58), 52761-52771.
- [44] Jin, Z., Li, P., & Xiao, D. (2016). Metallic Co 2 P ultrathin nanowires distinguished from CoP as robust electrocatalysts for overall water-splitting. Green Chemistry, 18(6), 1459-1464
- [45] Huang, Z., Chen, Z., Chen, Z., Lv, C., Humphrey, M. G., & Zhang, C. (2014). Cobalt phosphide nanorods as an efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. Nano Energy, 9, 373-382.
- [46] Tian, J., Liu, Q., Asiri, A. M., & Sun, X. (2014). Self-supported nanoporous cobalt phosphide nanowire arrays: an efficient 3D hydrogen-evolving cathode over the wide range of pH 0–14. Journal of the American Chemical Society, 136(21), 7587-7590.
- [47] Xu, M., Han, L., Han, Y., Yu, Y., Zhai, J., & Dong, S. (2015). Porous CoP concave polyhedron electrocatalysts synthesized from metal–organic frameworks with enhanced electrochemical properties for hydrogen evolution. Journal of Materials Chemistry A, 3(43), 21471-21477.
- [48] Wang, J., Yang, W., & Liu, J. (2016). CoP 2 nanoparticles on reduced graphene oxide sheets as a super-efficient bifunctional electrocatalyst for full water splitting. Journal of Materials Chemistry A, 4(13), 4686-4690.
- [49] Gu, S., Du, H., Asiri, A. M., Sun, X., & Li, C. M. (2014). Three-dimensional interconnected network of nanoporous CoP nanowires as an efficient hydrogen evolution cathode. Physical Chemistry Chemical Physics, 16(32), 16909-16913.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳–۲۱۰ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





- [50] Du, H., Liu, Q., Cheng, N., Asiri, A. M., Sun, X., & Li, C. M. (2014). Template-assisted synthesis of CoP nanotubes to efficiently catalyze hydrogen-evolving reaction. Journal of Materials Chemistry A, 2(36), 14812-14816.
- [51] Liu, M., & Li, J. (2016). Cobalt phosphide hollow polyhedron as efficient bifunctional electrocatalysts for the evolution reaction of hydrogen and oxygen. ACS applied materials & interfaces, 8(3), 2158-2165.
- [52] Liu, Q., Tian, J., Cui, W., Jiang, P., Cheng, N., Asiri, A. M., & Sun, X. (2014). Carbon Nanotubes Decorated with CoP Nanocrystals: A Highly Active Non-Noble-Metal Nanohybrid Electrocatalyst for Hydrogen Evolution. Angewandte Chemie International Edition, 53(26), 6710-6714.
- [53] Wu, T., Pi, M., Zhang, D., & Chen, S. (2016). 3D structured porous CoP 3 nanoneedle arrays as an efficient bifunctional electrocatalyst for the evolution reaction of hydrogen and oxygen. Journal of Materials Chemistry A, 4(38), 14539-14544.
- [54] Yang, X., Lu, A. Y., Zhu, Y., Hedhili, M. N., Min, S., Huang, K. W., ... & Li, L. J. (2015).CoP nanosheet assembly grown on carbon cloth: A highly efficient electrocatalyst for hydrogen generation. Nano Energy, 15, 634-641.
- [55] Zhou, D., He, L., Zhu, W., Hou, X., Wang, K., Du, G., ... & Asiri, A. M. (2016). Interconnected urchin-like cobalt phosphide microspheres film for highly efficient electrochemical hydrogen evolution in both acidic and basic media. Journal of Materials Chemistry A, 4(26), 10114-10117.
- [56] Niu, Z., Jiang, J., & Ai, L. (2015). Porous cobalt phosphide nanorod bundle arrays as hydrogen-evolving cathodes for electrochemical water splitting. Electrochemistry Communications, 56, 56-60.





- [57] Chang, J., Liang, L., Li, C., Wang, M., Ge, J., Liu, C., & Xing, W. (2016). Ultrathin cobalt phosphide nanosheets as efficient bifunctional catalysts for a water electrolysis cell and the origin for cell performance degradation. Green Chemistry, 18(8), 2287-2295.
- [58] Wang, P., Song, F., Amal, R., Ng, Y. H., & Hu, X. (2016). Efficient Water Splitting Catalyzed by Cobalt Phosphide-Based Nanoneedle Arrays Supported on Carbon Cloth. ChemSusChem, 9(5), 472-477.
- [59] Pan, Y., Lin, Y., Chen, Y., Liu, Y., & Liu, C. (2016). Cobalt phosphide-based electrocatalysts: synthesis and phase catalytic activity comparison for hydrogen evolution. Journal of Materials Chemistry A, 4(13), 4745-4754.
- [60] Li, M., Liu, X., Xiong, Y., Bo, X., Zhang, Y., Han, C., & Guo, L. (2015). Facile synthesis of various highly dispersive CoP nanocrystal embedded carbon matrices as efficient electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. Journal of Materials Chemistry A, 3(8), 4255-4265.
- [61] Jiang, P., Liu, Q., Ge, C., Cui, W., Pu, Z., Asiri, A. M., & Sun, X. (2014). CoP nanostructures with different morphologies: synthesis, characterization and a study of their electrocatalytic performance toward the hydrogen evolution reaction. Journal of Materials Chemistry A, 2(35), 14634-14640.
- [62] Yang, H., Zhang, Y., Hu, F., & Wang, Q. (2015). Urchin-like CoP nanocrystals as hydrogen evolution reaction and oxygen reduction reaction dual-electrocatalyst with superior stability. Nano letters, 15(11), 7616-7620.
- [63] Xiao, X., Tao, L., Li, M., Lv, X., Huang, D., Jiang, X., ... & Shen, Y. (2018). Electronic modulation of transition metal phosphide via doping as efficient and pH-universal electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. Chemical science, 9(7), 1970-1975.





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١

- [64] hang, R., Wang, X., Yu, S., Wen, T., Zhu, X., Yang, F., ... & Hu, W. (2017). Ternary NiCo2Px Nanowires as pH-Universal Electrocatalysts for Highly Efficient Hydrogen Evolution Reaction. Advanced materials, 29(9), 1605502.
- [65] Zeng, M., & Li, Y. (2015). Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. Journal of Materials Chemistry A, 3(29), 14942-1496.

[66] materialsproject.org





ادان دهمین سمینار پیل سوخت

10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

### فرآیندهای تلفیقی با پیل سوختی میکروبی در جهت ارتقاء کیفیت محیط زیست

مرضیه رضوی<sup>۱</sup>، داریوش یوسفی کبریا <sup>۲</sup>

دانشجوی دکتری مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، ایرانmarzie.razavi@stu.nit.ac.ir

<sup>۲</sup>دانشیار گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، ایران dy.kebria@nit.ac.ir

چکیدہ

امروزه توسعه دست ساختههای بشر موجبات آلودگی شدید محیط زیست را فراهم نموده و محققین و دانشمندان نسبت به افزایش بی رویه این آلاینده ها هشدار میدهند. این آلاینده ها اعم تخلیه پسابهای صنعتی، فاضلابهای شهری و کشاورزی، انواع فلزات سنگین و سموم را به محیط زیست وارد مینماید. آلودگی آب و خاک به صورت مستقیم و غیر مستقیم با سلامت انسان و سایر جانداران رابطه دارد. یکی از روشهای کاهش آلودگی ناشی از فاضلابها استفاده از پیل های سوختی میکروبی است. پیل های سوختی میکروبی روشی جهت تصفیه فاضلابهای ورودی به محیط زیست و همچنین تولید انرژی سبز هستند. در واقع با حذف هزینه های مربوط به ساخت و تجهیز و راه اندازی تصفیه خانه ها، دستیابی به انرژی پاک ممکن میگردد. در این تحقیق به بررسی روش تلفیقی با پیل سوختی میکروبی در جهت افزایش راندمان پاکسازی محیط زیست پرداخته شد. در واقع ترکیب فرایند پیل سوختی میکروبی

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۲۱۸۸۴۷۸۹–۲۱ ه







1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

و روشهای الکتروشیمیایی جهت حذف فلز سنگین و سمی کروم از محیط رسوب انجام گرفت. مطابق این مطالعه، بیشترین میزان دانسیته توان ۱/۱۲ وات بر متر مکعب و ۴۰/۲۲ آمپر بر مترمکعب به دست آمد. همچنین نتایج آزمایشگاهی نشان داد که مهاجرت فلز کروم به محیط کاتولیت انجام گردیده است.

واژگان کلیدی: پیل سوختی میکروبی، الکتروشیمی، الکتروکینتیک، تصفیه فاضلاب

#### مقدمه

امروزه بشر بواسطه فعالیت های تخریب کننده، موجبات آلودگی محیط زیست را فراهم آورده و با وجود وخامت اوضاع و هشدار مکرر دانشمندان و کارشناسان مربوطه متاسفانه به دامنه آلودگی خود می افزاید. یکی از این منابع دستخوش تغییرات، آلودگی سواحل میباشد. فعالیتهای انسانی سبب ایحاد تغییر در کیفیت و کمیت رسوبات گردیده است. مدیریت رسوبات آلوده از اهمیت خاصی در سواحل و بنادر برخوردار است. این مواد میتوانند توسط انواع آلاینده های خطرناک مانند فلزات سنگین و هیدروکربنها آلوده شوند. یکی از روشهای مورد استفاده در پاکسازی رسوب، روش الکتروکینتیک میباشد که در آن با ایجاد یک میدان الکتریکی در محیط رسوب توسط دو درآمده و عبور جریان با شدت کم، شرایطی فراهم میشود تا آلایندهها طی مکانیسم های مختلف به حالت باردار درآمده و به سمت الکترودهای مخالف حرکت نمایند. یکی از این روشها استفاده از پیل سوختی میکروبی میباشد. پیلهای سوختی میکروبی فناوری جدید است که از باکتری به عنوان کاتالیست جهت اکسید کردن مواد آلی و تولید جریان الکتریکی استفاده می کند. الکترونهای تولیدشده توسط باکتری، از سوبسترا، به آند منتقل میشود. بنابراین

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۳۱–۸۲۸۸۴۷–۳۱ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

سوختی میکروبی و الکتروکینتیک میباشد که در آن به جای استفاده از جریان مستقیم الکتریکی، از باکتری جهت برقراری جریان ، بهره گرفته می شود. همچنین میزان راندمان حذف فلز سنگین کروم از رسوبات در این سیستم بررسی شده و از نتایج حاصل از این تحقیق میتوان بعنوان یک روش جدید در پاکسازی رسوبات آلوده بهره برداری نمود. امروزه فناوری های مختلفی برای پاکسازی و کاهش آلودگی خاکها و رسوبات آلوده به فلزات سنگین در دنیا ارائه شده است که بیانگر اهمیت و ضرورت مساله میباشد.فلزات سنگین یکی از عمده مشکلات موجود در محیط زیست آبی و خاکی میباشد که اثرات منفی فراوانی بر پیکر محیط زیست و سلامت جانداران وارد میآورد. غلظت فلزات سنگین در خاک و رسوب از طرق مختلف در حال افزایش است که از این میان میتوان به وجود انواع کودها، سموم و روانابهای کشاورزی، استفاده از فاضلاب های شهری تصفیه نشده و فاضلاب های صنعتی جهت آبیاری محصولات کشاورزی و فرآیندهای طبیعی از جمله نشست اتمسفری و فرسایش سنگ و خاک و تجمع در محیط خاک و رسوب اشاره کرد[۲و۱].آلودگی رسوبات به فلزات سنگین میتواند سلامت و حیات آبزیان و به تبع آن سلامت انسانها را تحت الشعاع قرار داده و ریسک ابتلا به انواع بیماری در جانداران افزایش دهد. بنابراین پاکسازی رسوبات نقش کلیدی در پاکسازی محیط زیست آبی دارد. خاک و یا رسوب ترکیبات پیچیده ای هستند که اغلب فلزات را در خود ذخیره و نگهداری می کنند[۲]. اصطلاح رسوب مطابق تعریف شبکه رسوب اروپا<sup>۱</sup>، به ماتریکس جامد معلق یا تهنشسته معدنی و آلی که مستعد انتقال به وسیله آب هستند، اشاره دارد[۳]. یکی از روشهای مورد استفاده در پاکسازی خاک و رسوب، روش الکتروکینتیک می باشد که در آن با ایجاد یک میدان الکتریکی در محیط خاک یا رسوب توسط دو الکترود و عبور جریان الکتریکی با شدت کم، شرایطی فراهم می شود تا آلایندهها طی مكانيسم هاي مختلف به حالت باردار درآمده و به سمت الكترودهاي مخالف حركت نمايند[۴]. هرچند ميزان بالاي

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> The European Sediment Network(SedNet)





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

انرژی مورد نیاز برای انجام این فرآیند، بعنوان یکی از محدودیتهای این روش به حساب میآید[۵]. در چنین شرایطی استفاده از سایر روشهای تولید انرژی در کنار فرآیند الکتروکینتیک ضرورت مییابد. یکی از این روشها استفاده از پیل سوختی میکروبی میباشد. پیلهای سوختی میکروبی فناوری جدید است که از باکتری به عنوان کاتالیست جهت اکسید کردن مواد آلی و تولید جریان الکتریکی استفاده میکند. الکترونهای تولیدشده توسط باکتری، از سوبسترا، به آند منتقل میشود. الکترونهای تولید شده توسط مدار خارجی و پروتون ها به صورت داخلی از طریق غشاء، به کاتد انتقال داده می شوند. سپس از اکسیژنبرای تشکیل آب، یا از دیگر اکسندههای شیمیایی برای تشكيل محصول كاهش يافته، استفاده مي كنند [١٠-8]. مطالعات مختلفي نشان داده است كه وجود يك ميدان الکتریکی ضعیف می تواند سبب به حرکت در آمدن مواد مغذی و میکروار گانیسم ها در محیط خاکهای آلوده گردد[۱۱]. هُوا و همکاران در ۲۰۱۸ با استفاده از روش الکتروکنیتک به حذف کروم از رسوبات پرداختند و به درصد ۶۰٫۹ دست یافتند. این فرآیند با قرار دادن الکترودها در رسوب و ایجاد میدان الکتریکی صورت گرفت[۱۲]. میدان الكتريكي ايجاد شده توسط پيل سوختي ميكروبي ميتواند سبب انتقال و حذف فلزات سنگين گردد، هرچند بايد اعلام نمود که این میزان ولتاژ تولیدی در مقایسه با روشهای متداول اصلاح الکتروکینتیک که معمولا دارای گرادیان ولتاژ بالاتری هستند، نسبتا کم میباشد[۱۳]. بنابراین هدف از مطالعه حاضر بررسی امکان حذف فلز سنگین کروم از محيط رسوب آلوده به آن با استفاده از فرآيند تلفيقي پيل سوختي ميكروبي و الكتروكينتيك ميباشد. در اين سیستم، به جای استفاده از جریان مستقیم الکتریکی، از باکتری جهت برقراری جریان در آن، بهره گرفته می شود. همچنین میزان راندمان حذف فلز سنگین کروم از رسوبات در این سیستم بررسی می گردد. نتایج حاصل از این تحقیق می تواند بعنوان یک روش جدید در پاکسازی رسوبات آلوده مورد استفاده و بهره برداری قرار گیرد.





دهمین سمیناریا ، سو

1 اسفند ۱۳۹۲ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۲

بخش تجربى

الف) مواد شيميايي

در این مطالعه حذف فلز سنگین کروم از رسوب انجام گرفت که جهت انجام فرآیند از یک راکتور مکعب مستطیل شکل استفاده شد. راکتور مورد نظر دارای سه محفظه از جنس پلکسی گلس که با استفاده از غشاء تبادل یونی آنیونی و کاتیونی از یکدیگر جدا شده و به صورت کاملاً آب بند با واشر با یکدیگر چفت و بست شده بودند. غشای انیونی به منظور جداسازی آند و محفظه وسط و غشای کاتیونی به منظور جداسازی کاتد از محفظه وسطی به کار رفت. محفظه وسط محل قرارگیری نمونه رسوب آلوده بوده که بوسیله غشاهای آنیونی و کاتیونی از بخشهای آندیک و کاتدیک جدا گردید. ابعاد مفید هر دو محفظه آندیک، کاتدیک و محفظه میانی (رسوب آلوده) ۶×۶×۳ سانتیمتر بوده است. در محفظه آند و کاتد، از الکترودهای گرافیتی به ابعاد ۱×۴×۴ سانیتمتر استفاده شد. همچنین از یک سیم تیتانیومی جهت اتصال الکترود گرافیتی در مدار استفاده شد. ماده تلقیحی به محفظه آندیک پیل از برگشت لجن حوض هوادهی تصفیه خانه بابل تامین، و همراه با فاضلاب مصنوعی طی دورههای زمانی ۵ روزه به پیل اضافه گردید. مشخصات فاضلاب مصنوعی مورد استفاده می مالعات قبلی نشان میدهد که این محیط، عملکرد نسبتا

ب) آماده سازی نمونه رسوب

نمونه رسوب مورد بررسی در این تحقیق از ساحل فریدونکنار واقع در بخش جنوبی دریای خزر با موقعیت جغرافیایی ۳۶ درجه و ۴۱ دقیقه شمالی و ۵۲ درجه و ۳۲ دقیقه شرقی برداشت و پس از شستشوی کامل و قرار گرفتن به





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد، طی سه مرحله در محفظه وسط پیل ریخته شد. نمونه در هر مرحله بصورت کامل با استفاده از چکش مخصوص فشرده و متراکم گردید. پس از مونتاژ بخشهای مختلف پیل، از سوراخ تعبیه شده در قسمت بالایی راکتور، آب دیونیزه به محفظه وسطی تزریق شده و این فرآیند در طی مدت انجام آزمایش هر هفته تکرار گردید. مطالعات قبلی در حوضه دریای خزر نشان داده است که میزان فلز سنگین کروم در رسوبات سواحل مختلف بین حداقل ۵۹/۶ و حداکثر ۱۲۶ میکروگرم بر گرم متغیر میباشد[۱۵۹۹]. ب) در رسوبات سواحل مختلف بین حداقل ۵۹/۶ و حداکثر ۱۲۶ میکروگرم بر گرم متغیر میباشد[۱۵۹۹].

جهت اندازه گیری ولتاژ سیستم از دیتالاگر یونیورسال مدلAEP-DG30.1 با زمان ثبت دیتای ده دقیقه، استفاده شد. همچنین برای اندازه گیری مقدار کروم موجود در رسوب از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل .... استفاده گردید.

#### نتايج و بحث

#### الف) تغییرات pH در طول نمونه رسوب

pH اولیه نمونه رسوب ۷/۶۸ اندازه گیری شد. در طی مدت آزمایش و به صورت روزانه مقادیر pH ثبت گردید. نتایج نشان داده است که در طی مدت زمان پاکسازی رسوب و عملکرد پیل، میزان pH در محلول آنولیت کاهش و در محلول کاتولیت افزایش داشته است به گونه ای که Hqهای اسیدی در حدود ۶ و Hqهای بازی در حدود بیش از ۸ محلول کاتولیت افزایش داشته است به گونه ای که Hqهای اسیدی در حدود ۶ و Hqهای بازی در حدود ایش از ۸ گزارش شده است. در واقع میزان درجه اسیدی از محلول آنولیت به سمت محلول کاتولیت در حال افزایش بوده است گزارش شده است. در واقع میزان درجه اسیدی از محلول آنولیت به سمت محلول کاتولیت در حال افزایش بوده است که این مساله توسط سایر محققین نیز گزارش گردیده است[۱۳]. در یک پیل سوختی میکروبی، میکروارگانیسمها ماده آلی را اکسید و الکترونهایی تولید میکنند که به کمک مجموعهای از آنزیمهای تنفسی در سلول انتقال یافته و

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۳۱–۸۲۸۴۷–۲۱ ه http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

برای سلول انرژی به شکل 'ATP تولید می کنند[۷]. سپس الکترونهای آزاد شده به یک الکترون گیرندهی نهایی تحویل داده می شوند و در آنجا کاهش می یابند [۱۸]. در نتیجهی محدودیت انتقال پروتون در خاک، pH خاک به تدریج از ناحیه سمت آند به ناحیه سمت کاتد افزایش یافته است[۱۷]. در تمامی پژوهشهای اصلاح خاک به روش الکتروکینتیک و استفاده از جریان مستقیم، تغییرات میزان pH از سمت آند به کاتد از حالت اسیدی به بازی تغییر كرده است[٢٠]. اصلاح خاك به روش الكتروكينتيك از دو مكانيسم مهم انتقال الكترواسمز و همچنين مهاجرت الكتريكي جهت حذف و يا حركت آلاينده بهره ميبرد. انتقال الكترويوني يا مهاجرت الكتريكي عبارت است از فرايند انتقال انواع يونها در مايع موجود در خلل و فرج در طول جرم خاک، تحت اثر يک ميدان الکتريکي. اين يونها شامل انواع آنیونها و کاتیونها میباشد. این فرایند شامل مهاجرت <sup>+</sup>H و <sup>−</sup>OH به طرف الکترودهای با بار مخالف نیز می-باشد [۲۱]. در طی فرآیند اصلاح رسوب به روش الکتروکینتیک، به سبب مهاجرت پروتون از آند به کاتد در محیط رسوب، pH خاک کاهش یافته و در نتیجهی یونیزاسیون مواد معدنی و فلزات، هدایت الکتریکی خاک افزایش می-یابد[۲۲].+H و <sup>−</sup>H<sup>+</sup> و OH به وسیله مهاجرت الکتریکی به ترتیب به سمت کاتد و آند حرکت میکنند. یونهای هیدروژن که به حالت اسید در محیط میباشند نسبت به یونهای هیدروکسیل تولید شده سبکتر هستند و لذا با استفاده از فرایند الكترواسمز مسافت طولاني تري نسبت به يون هيدروكسيل طي مينمايد[٢٣]. رسوبدهي و جذب سطحي فلزات سنگین می تواند سبب جلوگیری از جابجایی و یا محدود کردن خروج آنها از خاک یا رسوب گردد.[۲۴]. بنابراین کنترل pH در محفظه های آند و کاتد و جلوگیری از تغییرات زیاد آن یکی از عوامل موثر بر بازده فرآیند الکتروکینتیک میباشد[۲۵]. همچنین اشکال محلول کاتیونها و آنیونهای فلزات سنگین، در نتیجه ی کاهش pH خاک یا رسوب، می توانند سبب افزایش هدایت الکتریکی و کاهش مقاومت آن گردند[۱۳]. از آنجائیکه در پیل

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Adenosine triphosphate

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱–۸۰۸–۳۱ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com






سوختی میکروبی کنترل pH بصورت مداوم انجام شد لذا کلیه تغییرات کنترل شده و در صورت لزوم با استفاده از بافرفسفات محدوده مناسب pH حاصل گردید.

## ب) مهاجرت فلزات

در این تحقیق به بررسی پاکسازی رسوب آلوده به فلز سنگین(کروم) با استفاده از روش تلفیقی الکتروکینتیک و پیل سوختی میکروبی پرداخته شد. نتایج حاصل از تحقیق نشان داده است که در نمونه رسوب آلوده به کروم مهاجرت فلز سنگین کروم تحت میدان الکتریکی حاصل از پیل سوختی میکروبی از سمت آند به کاتد اتفاق افتاده است. غلظت اولیه کروم در نمونه رسوب ۳۰۰µg/g در نظر گرفته شد. پس از پاکسازی رسوب میزان کروم در نزدیکی آند و کاتد به ترتیب۱۰۴ و ۷۱ میلی گرم در لیتر، اندازه گیری گردید که بیانگر درصد حذف۶۸٪ از رسوب طی مدت ۶۰ روز بوده است. در سال ۲۰۱۶ نزهت حبیبول و همکاران به بررسی حذف قلز سنگین کادمیوم و سرب از خاک باغچه سبزیجات محلی پرداختند و به درصدهای حذف ۳۱٪ و ۴۴٫۱٪ دست یافتند[۱۳].

## ج) عملکرد پیل سوختی میکروبی

در پیل سوختی میکروبی حاضر، بیشترین میزان ولتاژ در حالت مدار باز ۵۱۰ میلی ولت اندازه گیری گردید. زمانیکه تغییرات در حالت مدار باز نشانگر سه سیکل تقریبا مشابه گردید، نسبت به ترسیم منحنی پلاریزایسون اقدام شد. منحنی پلاریزاسیون میزان مقاومت داخلی پیل و همچنین بیشترین چگالی توان تولیدی راکتور را نشان میدهد. برای ترسیم این منحنی، مقاومتهای خارجی از ۵۰۰۰۰ اهم تا ۱۰ اهم بر روی مدار بسته شد، شکل(۳)[۱۹]. در پیل

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳–۲۱۰ ه





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

سوختی میکروبی حاضر بیشترین دانسیته توان۱/۱۲ وات بر مترمکعب بوده است. همچنین مقاومت داخلی پیل سوختی میکروبی ۱۰۰۰ اهم اندازه گیری گردید. کلیه آزمایشات در دمای محیط اندازه گیری شد و لذا کنترل خاصی بر روی دما وجود نداشت. مطابق مطالعات پیشین افزایش دما میتواند بر سوخت و ساز باکتری ها تاثیر گذاشته و سبب افزایش آن گردد[۲۶]. به این ترتیب تولید جریان الکتریسیته در پیل سوختی میکروبی افزایش می-یابد[۱۳]. در واقع تولید انرژی الکتریکی در مراحل ابتدایی راه اندازی پیل سوختی میکروبی بالا میباشد. عبور جریان از میان نمونه خاک یا رسوب به هدایت یونی آنها بستگی دارد. تغییرات HP در نمونه رسوب سبب ترسیب و به دام افتادن یونهای فلزی در نزدیکی کاتد شده و میتواند موجبات افزایش مقاومت رسوب را فراهم نماید و میتواند موجب کاهش تولید جریان الکتریکی گردد[۱۳، ۲۴].

## نتيجهگيرى

پیلهای سوختی میکروبی، یکی از تکنولوژیهای تولید انرژی هستند که میتوانند برای حذف آلودگی رسوبات به کار میروند. این پیل ها فناوری های دوستادار محیط زیست هستند که از باکتری بعنوان کاتالیست برای اکسیداسیون و تجزیه مواد آلی و تولید جریان الکتریکی استفاده میشود. نتایج حاصل از آزمایشات امکان استفاده از این روش برای پاکسازی رسوبات آلوده را نشان میدهد. جریان الکتریکی تولید شده ناشی از اکسیداسیون مواد آلی توسط توده میکروبی در مقایسه با جریان مورد استفاده در فرآیندهای متداول اصلاح خاک یا رسوب به روش الکتروکینتیک بسیار ناچیز است ولی در عین حال توانایی پاکسازی نمونه خاک یا رسوب را داراست. مطابق نتایج بدست آمده، حداکثر چگالی توان و جریان الکتریکی تولید شده توسط پیل به ترتیب ۱/۱۲ وات بر متر مکعب و ۴۰/۲۲ آمپر بر

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۳۱–۸۲۸۸۴۷–۳۱ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





1 اسفند 1۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

متر مکعب گزارش شده است. پس از گذشت بیش از ۶۰ روز راهبری پیل سوختی میکروبی، مهاجرت فلز سنگین از ناحیه آند به سمت کاتد اندازه گیری گردید. همچنین میزان کروم موجود در رسوب در ناحیه آند ۱۰۴ و کاتد ۷۱ میلی گرم بر لیتر اندازه گیری گردید که نشان از راندمان بسیار خوب این روش در حذف آلاینده دارد. منابع و مراجع

[1]. Z. Chen et al., Can electrokinetic removal of metals from contaminated paddy soils be powered by microbial fuel cells? Environmental Technology & Innovation (2015) **3** 63-67.

[2]. T. Hosono et al., Decline in heavy metal contamination in marine sediments in Jakarta Bay, Indonesia due to increasing environmental regulations. Estuarine, Coastal and Shelf Science (2011) 92(2) 297-306.

[3]. J. Brils and E. de Deckere, SedNet—an evolving network aimed at sustainable sediment management. Journal of Soils and Sediments (2003) **3**(3) 127-128.

[4]. Z. Yao et al., Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals. Procedia Environmental Sciences (2012) **16** 722-729.

[5]. S. Yuan et al., Use of solar cell in electrokinetic remediation of cadmium-contaminated soil. Journal of hazardous materials (2009) **162**(2-3) 1583-1587.

[6]. M. Behera, M. and M.M. Ghangrekar. Performance and Economics of Low Cost Clay Cylinder Microbial Fuel Cell for Wastewater Treatment. in World Renewable Energy Congress-Sweden; 8-13 May; 2011; Linköping; Sweden (2011) Linköping University Electronic Press.

[7]. W.-W. Li, H.-Q. Yu, and Z. He, Towards sustainable wastewater treatment by using microbial fuel cells-centered technologies. Energy & Environmental Science (2014) **7**(3) 911-924.





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

[8]. B. E. Logan et al., Microbial fuel cells: methodology and technology. Environmental science & technology (2006) **40**(17) 5181-5192.

[9]. B. E. Logan and J.M. Regan, Microbial fuel cells—challenges and applications (2006) ACS Publications.

[10]. J. Xu et al., Fouling of proton exchange membrane (PEM) deteriorates the performance of microbial fuel cell. water research (2012) **46**(6) 1817-1824.

[11]. R. Bi et al., Influence of electrical fields (AC and DC) on phytoremediation of metal polluted soils with rapeseed (Brassica napus) and tobacco (Nicotiana tabacum). Chemosphere (2011) **83**(3) 318-326.

[12]. H. Jiang et al., Effects of Complexes and pH Buffer Solution in Electrokinetic Oxidation Treatment on Sediments Chromium Removal. Wuhan University Journal of Natural Sciences (2018) 23(3) 265-269.

[13]. N. Habibul, Y. Hu, and G.-P. Sheng, Microbial fuel cell driving electrokinetic remediation of toxic metal contaminated soils. Journal of hazardous materials (2016) **318** 9-14.

[14]. A. Ebrahimi, D. Yousefi Kebria, and G. Najafpour Darzi, Enhancing biodegradation and energy generation via roughened surface graphite electrode in microbial desalination cell. Water Science and Technology (2017) **76**(5) 1206-1214.

[15]. A. P. H. Association and A.W.W. Association, Standard methods for the examination of water and wastewater (1989) American public health association.

[16]. E. Mena et al., Influence of electric field on the remediation of polluted soil using a biobarrier assisted electro-bioremediation process. Electrochimica Acta (2016) **190** 294-304.





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

[17]. J.T. Hamed and A. Bhadra, Influence of current density and pH on electrokinetics. Journal of Hazardous materials (1997) **55**(1-3) 279-294.

[18]. D.R. Bond et al., Electrode-reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments. Science, (2002) **295**(5554) 483-485.

[19]. A. Z. Al-Hamdan and K.R. Reddy, Transient behavior of heavy metals in soils during electrokinetic remediation. Chemosphere (2008) **71**(5) 860-871.

[20]. M. Gholami, D.Y. Kebria, and M. Mahmudi, Electrokinetic remediation of perchloroethylene-contaminated soil. International Journal of Environmental Science and Technology (2014) **11**(5) 1433-1438.

[21]. K. R. Reddy and C. Cameselle, Electrochemical remediation technologies for polluted soils, sediments and groundwater (2009) John Wiley & Sons.

[22]. S. O. Kim and K.-W. Kim, Monitoring of electrokinetic removal of heavy metals in tailingsoils using sequential extraction analysis. Journal of Hazardous Materials (2001) **85**(3) 195-211.

[23]. M. Pazos, Sanroman, M. and C. Cameselle, Improvement in electrokinetic remediation of heavy metal spiked kaolin with the polarity exchange technique. Chemosphere (2006) **62**(5) 817-822.

[24]. A. N. Alshawabkeh and R.M. Bricka, Basics and applications of electrokinetic remediation. Environmental Science and Pollution Control Series, (2000) 95-112.





دهمین سمینار پیل سو

1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

# اکسیداسیون الکتروکاتالیتیکی گلوکز در سطح الکترود مس اصلاح شده با تیواوره در

محيط قليايى

فرزانه راثی<sup>۱</sup>، قاسم کریم نژاد <sup>۲</sup>

rassy.farzaneh@gmail.com <sup>۱</sup>دانش آموخته ارشد شیمی تجزیه، ایران، خوی، دانشگاه پیام نور؛ g.knezhad@gmail.com

## چکیدہ

در این کار الکترود مس اصلاح شده توسط تیواوره برای اکسیداسیون الکتروکاتالیتیکی گلوکز در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار مورد استفاده قرار گرفت. خصوصیات فیزیکی سطح الکترود اصلاح شده توسط روش میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان دهنده ی پوشش خوب سطح الکترود مس با ذرات تیواوره است. در مقایسه با الکترود اصلاح نشده، الکترود مـس اصلاح شده با تیواوره ویژگی های الکتروکاتالیتیکی خوبی برای اکسیداسیون گلوکز با کاهش در اضافه ولتاژ و افزایش در شدت جریان آندی نشان می دهد. پارامترهای سنتیکی از قبیل ضریب انتقال الکترون (α) و تعداد الکترونهای در گیر در مرحله تعیین کننده سرعت (n) برای اکسایش این ترکیب با استفاده از ولتامتری چرخهای محاسبه شد. الکترود اصلاح شده با تیواوره، حساسیت بالا، انتخاب پذیری و پایداری خوبی دارد، بنابراین می تواند در پیل سوختی گلوکز مورد استفاده قرار گیرد.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱–۲۱۰ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





دهمین سمینار پیل سو

1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

واژگان کلیدی: اکسیداسیون الکتروکاتالیتیکی، گلوکز، تیواوره، ولتامتری چرخه ای

۱\_مقدمه

سیستم های الکتروشیمیایی برای بررسی مولکول های کوچک آلی از سال ۱۹۶۰ تا به حاال پیشرفت های قابل توجهی داشته اند. اکسیداسیون الکتروکاتالیکی قندها اهمیت بسیاری در پزشکی ، صنعت تصفیه فاضلاب، ساخت سلول های سوختی بیولوژیکی و صنایع غذایی دارد. اکسیداسیون گلوکز به عنوان یک مدل ساده برای اکسیداسیون مولکولهای آلی بزرگ توسط محققین مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. گلوکز یک سوخت تجدید پذیر ایده آل است که توسط فتوسنتز گیاهانی همچون نیشکر و ذرت تولید می شود [۱و ۲و۳]. دانسیته انرژی تئوری گلوکز است که توسط فتوسنتز گیاهانی همچون نیشکر و ذرت تولید می شود [۱و ۲و۳]. دانسیته انرژی تئوری گلوکز ۱۴]. گلوکز ارزان قیمت و غیرسمی است و به فراوانی در طبیعت یافت می شود، سازگار با محیط زیست است و به آسانی تولید شده و قابل استفاده می باشد[۵و۶]. یک رویکرد بالقوه برای به دست آوردن انرژی از گلوکز، تغذیه ی آن به یک پیل سوختی است که به طور مستقیم سوخت را به منظور تولید انرژی الکتریکی اکسید می کند. طی دهسه مای گذشته گلوکز بطور گسترده بعنوان سوخت در سلول های میکروبی و آنزیمی استفاده شده است [۹۸]. به طر معمول، سلول های سوختی میکروبی دستگاه هایی هستند که انرژی شیمیایی را از طریق واکنش کاتالیزوری معمول، سلول های سوختی ایکتریکی تبدیل می کنند و مزیتی همچون طول عمر طولانی دارند و عمده ترین مشکل آنها سختی انتقال الکترون ها از میکروب به الکترود و کاهش عملکرد آن است [۹۰]. از سوی دیگر سلول های

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱ ه





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

زیستی سوخت آنزیمی، آنزیم ها را برای کاتالیز اکسیداسیون سوخت و کاهش اکسیژن به کار می برند. با ایـن حـال اکثر آن ها سوخت را بصورت جزئی اکسید می کنند و طول عمر محدودی دارند، زیرا آنزیم یـک پـروتئین اسـت کـه عموما در محلول بافر طول عمر کوتاه ۲ تا ۸ روز دارد [۹و۹]. با توجه بـه معایـب ذکـر شـده، سـلول هـای سـوختی مستقیم گلوکز که از محلول های قلیایی و کاتالیزورهای فلزی پایدار و سازگار با محیط زیست استفاده می کنند، مورد توجه قرار گرفته اند. اگر چه اکسیداسیون گلوکز از لحاظ ترمودینامیکی مطلوب به نظر می رسد ، اما روند آهسـته ی واکنش آن در الکترودهای معمولی مانع استفاده از آن برای مقاصد تجزیه ای می شود. علاوه بر ایـن ، در واکـنش بـا پتانسیل های بسیار بالا یک پتانسیل مازاد اضافی باید به کار گرفته شود ، و در نتیجه انتخابگری کاهش یافته و علاوه بر این ، محصولات واکنش اکسیداسیون باعث آلودگی سطح الکترود می شوند. بنـابراین، نیـاز بـه توسـعه روش هـای کاربردی به طور فزاینده برای غلبه بر این مشکل بیش از هر زمانی احساس می شود [۱۰و۲]. از این رو در بخشی از این کار رفتار الکتروشیمیایی این ترکیب را در سطح الکترود اصلاح شده بررسی می کنیم.

در حالی که مطاعات الکتروشیمیایی وسیعی در سطح الکترودها ی طلا و نقره صورت گرفته است، سطح الکترود مس بدلیل حساسیت بالای آن و واکنش پذیری آن با اکسیژن کمتر مورد توجه قرار گرفته است. اگرچه فلزاتی از قبیل پلاتین، طلا و نقره برای واکنش های آندی و کاتدی خیلی فعال هستند،اما برای کاربردهای ویژه خیلی گران هستند.از اینرو توجه زیادی برای اصلاح سطح الکترود مس به منظور دستیابی به دو هدف زیر صورت گرفته است: تشکیل یک لایه پایدار در سطح الکترود به منظور حفاظت از آن در برابر خوردگی و تشکیل یک لایه الکتروکات الیتیکی در سطح الکترود به منظور افزایش ویزگیهای الکتروشیمیایی الکترود [۳۲و۴۴و۱۵].

۲-بخش تجربی

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۰ ه





دهمین سمینار پیل سو

#### ۲-۱- مواد شیمیایی

تیواوره، سدیم هیدروکسید، گلوکز، که همه ی آن ها دارای خلوص تجزیه ای بوده، از شرکت مرک تهیه شده و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. در تهیه کلیه محلول های آزمایشی از آب دو بار تقطیر شده استفاده شد.

## ۲-۲- وسایل و تجهیزات

اندازه گیری الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه AUTOLAB مدل PGSTAT-12 ساخت کارخانه Ecochemie هلند، متصل به کامپیوتر از طریق حد واسط USB برای داده پردازی اطلاعات، انجام گرفته است. تمام آزمایشات در دمای آزمایشگاه انجام گرفته است از ترازوی Shimadzo AEL-200 با دقت ۲/۱± میلی گرم برای توزین جامدات استفاده شد. برای مطالعه سطح الکترودها و تهیه تصاویر SEM از یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی استفاده شد. در این کار از میکروسکوپ الکترونی وبشی یا SEM و مدل Microscope scaning electron ساخت کار کا و مدل EM3200 با ولتاژ XYKY و مدل EM3200 با ولتاژ XYKY و مدل Microscope scaning electron با ولتاژ XYKY و مدل EM3200 با ولتاژ XYKY و مدل

از تکنیک سه الکترودی جهت حذف مداخله افت اهمی، در اجرای ولتامتری چرخه ای و بقیه روش های الکتروشیمیایی استفاده شد. از الکترود مسی با قطر ۴mm ساخت شرکت آذر الکترود ارومیه در نقش الکترود کار و از

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>- Working electrode

دبير خانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم يايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي٨٢٧١٣هـ ٢١ ه







سیم پلاتین در نقش الکترود کمکی<sup>۱</sup> استفاده شد. در تمام آزمایش های انجام یافته الکترود Ag/Agcl به عنوان الکترود شاهد<sup>۲</sup> به کار گرفته شد.

۲-۳- تهیه الکترود اصلاح شده مس(تیواوره) به روش الکتروشیمیایی برای بررسی رفتار الکترو کاتالیزی

#### گلوکز

برای این منظور ابتدا سطح الکترود مس با پودر آلومینا پولیش داده شد و پس از آن ابتدا با استون و سپس با آب مقطر شسته شد. الکترود مس در داخل محلول ۲۰/۴ مولار تیواوره (۲۳۰۴ گرم تیواوره در ۱۰ میلی لیتر محلول هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار) گذاشته شد و با اعمال ۱۶ چرخه در محدوده پتانسیل ۲۵/۰- تا ۱۷، سطح الکترود مس با لایه ای از تیو اوره اصلاح گردید. تشکیل لایه تیواوره در سطح الکترود مس بصورت زیر پیش بینی می شود [۱۶].



<sup>1</sup> -Auxiliary electrode

<sup>2</sup> - Reference electrode

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۰ ه





دهمین سمیناریا ، سو

1 اسفند 1۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

شکل (۲-۱): نمودار شماتیکی نحوه تشکیل لایه ای از تیواوره بر سطح الکترود مس

۳-نتايج و بحث

۳-۱- مطالعه رفتار الكتروشيميايي گلوكز بر روى الكترود مس اصلاح شده با تيواوره

برای این منظور ابتدا ولتاموگرام چرخه ای الکترود مس عاری از اصلاحگر (برهنه)را در درون ۱۰ میلی لیتر از محلول سدیم هیدروکسید ۱/۰ مولار به عنوان الکترولیت زمینه در غیاب (شکل۳–۵۱) و در حضور (شکل۳–۵۱) )، ۴/۵۴ میلی مولار از گلوکز ثبت نمودیم. همان طور که شکل نشان می دهد در محدوده پتانسیل اعمال شده در حضور محلول حاوی گلوکز پیکی در پتانسیل ۵۱/۰ ولت مشاهده می شود که مؤید الکترواکتیو بودن گلوکز بر روی الکترود مس می باشد. ولتامتری چرخه ای الکترود اصلاح شده با تیواوره در حضور محلول سدیم هیدروکسید در غیاب گلوکز هیچ پیکی حاکی از الکترواکتیو بودن محلول سدیم هیدروکسید بر روی الکترود اصلاح شده نشان نمی دهد (شکل۳–۵۱) ولی با افزودن گلوکز (شکل۳–۵۱) شدت دماغه ولتاموگرام حاصل از اکسیداسیون گلوکز بر روی الکترود مس اصلاح شده نسبت به شدت دماغه الکترود بدون اصلاحگر بزرگتر و تیزتر است. همچنین عدم حضور پیک در محدوده روبش کاتدی پتانسیل نشان دهنده آن است که رفتار الکتروشیمیایی گلوکز بر روی الکترود مورد نظر به صورت برگشت ناپذیر می باشد. فعالیت الکتروکاتالیتیکی تیواوره بر سطح الکترود مس با جابه جایی پیک



1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷



شکل(۳–۱). ولتامتری محلول الکترولیت حامل، شامل سدیم هیدروکسید ۰/۱M با سرعت روبش <sup>n</sup>-۳ MV s بر روی الکترودهای: a) مس اصلاح نشده در درون مس اصلاح شده در درون محلول سدیم هیدروکسید b ) مس اصلاح شده در حضور ۴/۵۴ mM گلوکز و C) مس اصلاح نشده در درون محلول سدیم هیدروکسید d) مس اصلاح نشده در حضور ۴/۵۴ mM گلوکز

## ۲-۲- اصلاح الکترود مس توسط تیواوره به روش الکتروشیمیایی

تیواوره به روش الکتروشیمیایی روی الکترود مس نشانده شد. برای این منظور الکترود مس داخل غلظت مشخصی از تیواوره در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار قرار داده شد و ۱۶ چرخه در محدوده پتانسیل ۰/۲۵ – تـا ۱ ولـت بـا سرعت <sup>1</sup>-50 mv s ودر داخل محلول سـدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار قرار گرفت. محدوده مناسب روبش پتانسیل بـرای تیمـار الکتـرود فاصـله ۰/۲۵ – تـا ۸/۱ ولـت انتخاب گردید. نتایج حاصل نشان داد که شکل ظاهری ولتاموگرام در خلال روبش پتانسیل بـرای یـک الکتـرود تـازه تهیه شده تغییر نموده و این تغییر تا ۱۶ چرخه به تدریج کاهش می یابد، به طوری که بعـد از ایـن مقـدار چرخه(بـه

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳–۲۱۰ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com



عنوان تعداد بهینه چرخه های پتانسیل)، چرخه زنی مکرر پتانسیل اثر قابل ملاحظه ای روی شکل ظاهری ولتاموگرام

ها ندارد (شکل۳-۲).



mv شکل (۲-۳): ولتاگرام های چرخه ای الکترود مس پوشیده شده با لایه ای از تیواوره (۱۶) چرخه با سرعت روبش پتانسیل ۵۰۶<sup>-1</sup> در محلول سدیم هیدروکسید M ۱/۱ در محدوده پتانسیل ۱/۲۵- الی ۰/۸ ولت (a

http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com







1 اسفند 1۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

پیک بارزی در پتانسیل۰۰۰۲۸ ولت در طول چرخه اول وجود دارد، ولی طی چرخه های بعدی ولتاموگرام های بی شکلی مشاهده می شود. این امر مبین یک تغییر شکل الکتروشیمیایی برگشت ناپذیر در فیلم تیواوره پوشاننده سطح، در طی مرحله ولتامتری چرخه ای است.

پوشش سطحی الکترود توسط لایه ای از تیواوره از رابطه زیر محاسبه می شود.

 $\Gamma = Q/nFA$  در حقیقت تغییر مساحت زیر پیک آندی چرخه ی ولتاگرام می باشـد کـه در شـکل مشـاهده مـی شـود پوشـش Q سطحی لایه ی تیواوره روی الکترود اصلاح شده در حدود  $^{-2}$  mol cm v-1 × 10.0 محاسبه شد.

## ٣-٣- مطالعه مورفولوژی سطح الکترود مس اصلاح شده با تیواوره

اطلاع از ساختار و اندازه ذرات الکتروکاتالیست ترسیب داده شده بر روی سطوح مختلف از اهمیت زیادی در کاربرد و کارایی این گونه الکتروکاتالیستها در زمینههای مختلف از جمله به عنوان آند در پیلهای سوختی دارد. زیـرا معلـوم گشته است که خواص الکتروکاتالیتیکی این ذرات بستگی به اندازه و ساختار آنها دارد [۱۷]. همزمان با توسعهی ایـن گونه الکتروکاتالیستها، مطالعات زیادی در رابطه با ارتباط خواص الکتروکاتالیتیکی آنها بـه سـاختار و انـدازه ذرات صورت گرفته است. یکی از روشهای معمول برای مطالعه ساختار و اندازه ایـن گونـه الکتروکاتالیستها، اسـتفاده از روش میکروسکوپ الکترونی روبشی است. لذا در این کار پژوهشی نیز برای مطالعه مورفولوژی ذرات سطح الکترود از میکروسکوپ الکترونی روبشی است. لذا در این کار پژوهشی نیز برای مطالعه مورفولوژی ذرات سطح الکترود از میکروسکوپ الکترونی روبشی است. لذا در این کار پژوهشی نیز برای مطالعه مورفولوژی ذرات سطح الکترود از میکروسکوپ الکترونی روبشی است. لذا در این کار پژوهشی نیز برای مطالعه مورفولوژی ذرات سطح الکترود از میکروسکوپ الکترونی روبشی است. لذا در این کار پژوهشی نیز برای مطالعه مورفولوژی ذرات سطح الکترود از یکنواخت بوده و هیچ منفذی در آن دیده نمیشود. (شکل ۳–۳،۲) سطح همان الکترود را بعد از نشان دادن لایـه ای یکنواخت بوده و هیچ منفذی در آن دیده نمیشود. (شکل ۳–۳،۲) سطح همان الکترود را بعد از نشان دادن لایـه ای







از تیواوره در سطح الکترود مس نشان می دهد و (شکل ۳–۵،۲) سطح این الکترود را بعد از اعمال ۱۶ چرخه در محدوده ۲۰/۲۵ - تا ۰/۸ ولت با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود در اثر اصلاح لایه ای از تیواوره در سطح الکترود تشکیل شده که با اعمال ۱۶ چرخه به این الکترود ذرات ریزتر و یکنواخت تر گردیده است.



شکل (۳-۳): تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای الکترود مس صیقل داده شده (A) و الکترود مس پس از اصلاح توسط تیواوره (B) و همان الکترود پس از اعمال ۱۶ چرخه (C).

# ۳-۴- تأثير غلظت گلوكز

یکی از ویژگیهای الکترود مناسب و ایدهال برای کاربرد در اکسیداسیون ماده مورد نظر، پاسخ خطی آن در ازای افزایش مقادیر مشخصی از آنالیت است. هر چه این محدوده خطی افزایش یابد، کارایی الکترود افزایش مییابد. جهت بررسی تأثیر غلظت گلوکز روی جریان آندی حاصل از اکسیداسیون آن در شرایط بهینه شده از غلظت تیواوره و رسم منحنی معیارگیری از روش ولتامتری چرخهای استفاده گردیده است. شکل (۳-۹،۴) ولتاموگرام چرخهای الکترود



مس اصلاح شده را در سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار و حاوی مقادیر فزاینده گلوکز نشان میدهد. ملاحظه می گردد که با افزایش مقدار گلوکز بر ارتفاع دماغه آندی افزوده می شود. شکل (۳-B،۴)نمودار حاصل از رسم جریان دماغه آنـدی ولتاموگرام چرخهای را برحسب غلظت گوکز نشان میدهد.



mVs<sup>-1</sup> شکل(A+-۳). ولتاموگرام چرخه ای الکترود مس(تیواوره) در محلول های گلوکز ۰/۰۹ تا ۱۴/۲۸ mM با سرعت روبش A+-۳ ۵۰

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۲۸۸۴۷۱۳–۲۱ ه

http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





شکل (۳-B،۴). منحنی کالیبراسیون جریان گلوکز

با توجه به منحنی معیار گیری رسم شده از اعمال روش ولتامتری چرخهای، پاسخ این الکترود در محدوده غلظتی بکار گرفته شده بصورت یک محدوده خطی واحد بین ۰/۰۹ تا ۱۴/۲۸ میلی مولار میباشد.

# ۳-۵- بررسی اثر سرعت روبش و مطالعات سینتیکی

برای بررسی وتعیین ماهیت جریان آندی وابسته به اکسایش الکتروکاتالیتیکی گلوکز بر روی الکترود مس اصلاح شده، ولتاموگرامهای چرخهای آن در حضور ۳۸ ۲/۸۳ از گلوکز در سرعت روبشهای مختلف رسم شد (شکل ۳-۵، (A).

در سیستمهای برگشت پذیر با تغییر سرعت روبش، پتانسیل پیک جابجا نمی شود در حالی که در سیستمهای کاملاً برگشت ناپذیر با افزایش سرعت روبش، پتانسیل پیک جابجا می شود. در مورد سیستم گلوکز که برگشت ناپذیر است، با افزایش سرعت روبش مقدار پتانسیل به سمت مقادیر مثبت جابجا می شود که به علت حضور محدودیت سینتیکی

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۳۱–۸۲۸۸۴۷–۲۱۰ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com



در فرایند انتقال الکترون و مرحله محدود کننده سرعت می باشد. با توجه به نمودار تغییرات جریان دماغه نسبت به جذر سرعت روبش (شکل ۳–۵، B) می توان نتیجه گرفت که فرایند الکترودی با انتشار کنترل می گردد.



http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





شکل(۳–۵). (A) ولتاموگرام های چرخه ای الکترود مس اصلاح شده با تیواوره در سرعت های رویش ۳ ، ۵، ۷، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۴۰، ۴۰، ۴۰، ۳۰ مکر ۶۰ و <sup>1-</sup> ۷۰ mVs (A) مرودار تغییرات جریان دماغه ها نسبت به جذر سرعت روبش (B) نمودار تغییرات جریان دماغه ها نسبت به جذر سرعت روبش یکی از راههای متداول برای پیش بینی مکانیسم فرایند الکترودی با استفاده از دادههای ولتا متری چرخهای، بررسی نحوه وابستگی تابع جریان (جریان نرمالیزه شده نسبت به ریشه دوم سرعت روبش پتانسیل ( Ip/ v<sup>0.5</sup> )) به سرعت روبش پتانسیل میباشد ( شکل ۳–۶). کاهش سریع تابع جریان متناسب با افزایش سرعت روبش و رسیدن آن به مقادیر ثابت، نشانگر وجود مکانیسم 'EC می باشد.





شکل (۳–۶). نمودار تغییرات  $I \ / \ v^{1/2}$  بر حسب سرعت روبش پتانسیل.

۳–۶– برآورد تعداد الکترون های شرکت کننده در مرحله تعیین کننده سرعت تعداد الکترون های شرکت کننده در مرحله تعیین کننده سرعت را میتوان با استفاده از رسم منحنیهای تافل بدست آورد. نمودار تافل که در آن وابستگی جریان حاصل از فرایند الکترودی به فوق پتانسیل اعمالی بررسی می-شود، از آنالیز ولتاموگرامهای رسم شده با سرعت روبشهای پایین قابل دستیابی است. از رسم نمودار پتانسیل بر حسب Iogl (در قسمت صعودی ولتاموگرام با سرعت روبش پایین) و با استفاده از شیب این نمودار، طبق معادله زیر میتوان تعداد الکترونهای درگیر در مرحله تعیین کننده سرعت را بدست آورد.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱–۸۰۸–۳۱ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com



 $\eta = \frac{2.3\text{RT}}{(1-\alpha)n_{\alpha}F}\log I_0 - \frac{2.3\text{RT}}{(1-\alpha)n_{\alpha}F}\log I$ 

شکل (۳-۷) منحنی تافل رسم شده برای غلظت ۲/۸۳ mM گلوکز را در سرعت روبش mV.s<sup>-1</sup> نشان میدهد.



شکل ( ۳–۷). منحنی تافل رسم شده برای غلظت ۲/۸۳mM گلوکز

براساس این نمودار یک منطقه با شیب (V/decade) ۰/۱۲ مشاهده می گردد. با استفاده از مقادیر شیب این خط و با فرض اینکه α را برابر با ۰/۵ بگیریم، می توان مقادیر n<sub>α</sub> را برای الکترواکسایش گلوکز در سطح الکترود مس اصلاح شده بصورت زیر محاسبه نمود:

 $n_{\alpha}(1-\alpha) = \cdot/$  for  $n_{\alpha} = \cdot/$  for  $\alpha_{a} = \cdot/$  for

دبيرخانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم يايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي ٢٨٨٣٧ ٨–٢١٥ ه





1 اسفند 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند 1

همچنین می توان مقدار تغییرات چگالی جریان (J<sub>0</sub>) را با استفاده از شیب نمودار تافل به دست آورد که برای الکترواکسایش گلیسین در سطح الکترود خمیر کربن اصلاح شده مقدار J<sub>0</sub> برابر <sup>2- A</sup>cm<sup>2 - 1</sup>/۸۲ محاسبه شد. از سویی دیگر برای یک واکنش کاملاً برگشت ناپذیر و در غیاب هر گونه افت اهمی ارتباط بین لگاریتم سرعت روبش و پتانسیل دماغه به کمک معادله زیر توصیف می گردد [۱۸].

 $E_p = (\frac{b}{2})\log v + const.$ 

که در آن E<sub>p</sub> پتانسیل دماغه، b شیب تافل و v سرعت روبش پتانسیل میباشد. شکل (۳–۸) تغییرات خطی پتانسیل دماغه آندی اکسیداسیون الکتروکاتالیتیکی گلوکز را برحسب لگاریتم سرعت روبش پتانسیل نشان میدهد. مقدار شیب بدست آمده برای خط مذکور برابر ۶۷/۱۰۳ میلی ولت است. بنابراین با محاسبه شیب تافل و جایگذاری شیب تافل در عبارت 2.3RT/n<sub>a</sub>(1-α)F و با جایگذاری n<sub>a</sub> که برابر با یک بدست آمده است، ضریب انتقال آندی a<sub>a</sub> برابر ۶۵/۰ محاسبه می گردد.



دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۰ ه

http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com







شکل( ۳-۸).نمودار Ep بر حسب (v) log (v در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱۸ برای الکترود اصلاح شده در غلظت ۲/۸۳ mM گلوکز

۳–۷– بررسی آمپرومتری هیدرودینامیک گلوکز بر الکترود مس اصلاح شده با تیواوره به منظور افزایش حساسیت الکترود مس اصلاح شده با تیواوره در اندازه گیری گلوکز و کاهش حد تشخیص روش، امکان کاربرد آن به عنوان یک حسگر آمپرومتری در محلول مورد بررسی قرار گرفته است. با افزایش مقادیر معینی از محلول گلوکز با غلظت معلوم، بر مقدار جریان ایستا نیز افزوده می شود. آمپروگرام بدست آمده در شکل (۳–۹، ۸) نشان داده شده است. همچنین شکل (۳–۹، 8) نمودار معیار گیری آمپروگرام بدست آمده در شدار (۳) در معینی از محلول گلوکز با غلظت معلوم، بر مقدار جریان ایستا نیز افزوده می شود. آمپروگرام بدست آمده در شکل (۳) داده می نشان داده شده است. با افزایش مقادیر معینی از محلول گلوکز با غلظت معلوم، بر مقدار جریان ایستا نیز افزوده می شود. آمپروگرام بدست آمده در شکل (۳) داده در نشان داده شده است. معلوکز را نشان می دهد.

طبق نمودار (B،۹-۳)، پاسخ الکترود بصورت محدوده خطی ۰/۰۴ تا ۰/۳۹ mM می باشد و حد- تشخیص محاسبه شده ۰/۰۱۶ mM می ۱۰/۰۱۶ است.



http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





(۳-۹). A) نمودار آمپرومتری گلوکز در محدوده ی غلظتی ۲۰/۴ تا mM می**رومتری هیدرودینامیک ۳–۸– اندازه گیری گلوکز در نمونه حقیقی به روش آمپرومتری هیدرودینامیک** به منظور افزایش حساسیت الکترود اصلاح شده با تیواوره در اندازه گیری گلوکز و کاهش حد تشخیص روش، امکان کاربرد آن به عنوان یک حسگر آمپرومتری در گلوکز و کاهش حد تشخیص روش، امکان کاربرد آن بـه عنـوان یک حسگر آمپرومتری درمحلول متحرک مورد بررسی قرار گرفته است. نظر به اینکه روش آمپرومتری از جمله روشهای تجزیه ای مبتنی بر شاهدگیری است ، در کار پژوهشی حاضر از روش افزایش استاندارد استفاده گردیده است. برای این منظور، الکترود اصلاح شده را در محلولی از سدیم هیدروکسید /۱۰ مولار که با سرعت ثابتی به هم زده میشود، این منظور، الکترود اصلاح شده را در محلولی از سدیم هیدروکسید /۱۰ مولار که با سرعت ثابتی به هم زده میشود، شناور ساخته و پتانسیل آن نسبت به الکترود مرجع در چنان مقداری تثبیت میگردد که روی سکوی انتشار اکسایش شناور ساخته و پتانسیل آن نسبت به الکترود مرجع در چنان مقداری تثبیت میگردد که روی سکوی انتشار اکسایش این منظور اگیرد. سپس اقدام به اندازه گیری جریان می نماییم. با افزایش است ۵ از محلول سرم قندی و چهار مرحله افزایش محلول استاندارد M ۵۰/۰ گلوکز بـه حجـم ما ۱۰ بر روی سل حـاوی سرم قندی و چهار مرحله

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۸۴۷–۲۱۰ ه http://conf.isc.gov.ir/ifc96





ايران دهمین سمینارییل سو

آمپروگرام بدست آمده در شکل (۳–۱۰) حاصل می گردد. از برون یابی تغییرات شدت جریان دماغه برحسب غلظت محلول های استاندارد افزوده شده و از روی طول از مبداء این نمودار غلظت گلوکز سرم قندی را محاسبه میکنیم [۱۹].

٣	٢	١	شماره آنالیز
17/80	۱۲/۵۸	۱۲/۵۶	غلظت گلوکز سرم قندی
			(µM)
۱۲/۶۱×۱۰ <sup>-۳</sup>	۱۲/۵۹×۱۰ <sup>-۳</sup>	$17/\Delta Y \times 1 \cdot - $	غلظت در ۱۰ میکرو لیتر
			محلول نمونه( mol/Lit)
۲۵/۱	۲۵	८६/७	مقدار به دست آمده ( mg)

جدول (۳-۱): نتایج حاصل از سه بار آنالیز سرم قندی به روش افزایش استاندارد با تکنیک آمپرومتری

% RSD =  $1 \cdot / \land \lor$ 

$$\bar{X} = \mathcal{W} / \mathcal{O}$$



10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢



شکل (۳–۱۰) آمپروگرام اندازه گیری سرم قندی به روش افزایش استاندارد و سه مرحله افزایش محلول استاندارد ۰/۰۵ مولار گلوکز به حجم ۱۰µl در محلول ۱۸۵OH و به فاصله های زمانی ۵۰ ثانیه



شکل (۳–۱۱) منحنی معیار گیری مربوط به افزایش استاندارد حاصل از سه مرحله افزایش متوالی ۱۰ µL محلول استاندارد گلوکز ۱۰/۱۰ مولار در محلول ۱۸۵OH ۱۰ مولار

دبيرخانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم پايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي ٨٢٨٨٤٧ – ٢١ ه

http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





همين سمينارييل سو

1 اسفند 1۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | 191

#### ۴–نتیجهگیری

الکترود مس به عنوان الکترود کار ، بستری مناسب و ارزان قیمت است که به سادگی سطح آن توسط روش ها و مواد مختلف اصلاح می شود. الکترود مس اصلاح شده توسط تیواوره خاصیت کاتالیتیکی خوبی نسبت به اکسایش گلـوکز با کاهش در اضافه ولتاژ و افزایش شدت جریان پیک آندی نشان می دهد و همچنین حساسیت بالا، انتخاب پذیری و پایداری خوبی دارد، بنابراین می تواند در پیل سوختی گلوکز مورد استفاده قرار گیرد. **۵-منابع و مراجع** 

[1] Ishimoto T., Hamatake Y., Kazuno H., Kishida T. and Koyama M., "Theoretical study of support effect of Au catalyst for glucose oxidation of alkaline fuel cell Anode", Appl. Surf. Sci., (2015) 324:
76.

[2] S.K. Chaudhuri, D.R. Lovley, Nat. Biotechnol. 21 (2003) 1229.

[3] Van Wyk, P.H. Jacobus, Trends Biotechnol. 19 (2001) 172.

[4] N. Fujiwara, S. Yamazaki, Z. Siroma, T. Ioroi, H. Senoh, K. Yasuda, Electrochem.

Commun. 11 (2009) 390.

[5] Kwon B.W., Hu S., He Q., Marin-Flores O.G., Oh C.H., Yoon S.P., Kim J., Breit J., Scudiero L., Norton M.G. and Ha S., "Nickel-based anode with microstructured molybdenum dioxide internal reformer for liquid hydrocarbon-fueled solid oxide fuel cells", Appl. Catal. B: Environ (2015) 179: 439.

[6] Li L., Scott K. and Yu E.H., "A direct glucose alkaline fuel cell using MnO2-carbon nanocomposite supported gold catalyst for anode glucose oxidation", J. Power Sources, (2013) 221:1.

[7] S.C. Barton, J. Gallaway, P. Atanassov, Chem. Rev. 104 (2004) 4867.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۲۱۳۸۸۴۷–۲۱ ه





#### 1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

[8] F. Gao, Y. Yan, L. Su, L. Wang, L. Mao, Electrochem. Commun. 9 (2007) 989.

[9] H.H. Kim, Y.C. Zhang, A. Heller, Anal. Chem. 76 (2004) 2411.

[10] K. Rabaey, N. Boon, S.D. Siciliano, M. Verhaege, W. Verstraete, Appl. Environ. Microbiol. 70 (2004) 5373.

[11]X.Wang, Y.Zhang, C.Banks, Q. Chen, X. Ji, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 78(2010)363–366.

[12] L.Toghill.K, Xiao, M.Phillips, R. Compton, Sensors and Actuators B 147 (2010) 642.

[13] H. Zhu, L. Li, W. Zhou, Z. Shao, X. Chen, Advances in non-enzymatic glucosesensors based on metal oxides, J. Mater. Chem. B 4 (2016) 7333–7349.

[14] H. Cao, A. Yang, H. Li, L. Wang, S. Li, J. Kong, X. Bao, R. Yang, A non-enzymaticglucose sensing based on hollow cuprous oxide nanospheres in a Nafionmatrix, Sens. Actuators B Chem. 214 (2015) 169–173.

[15] K. Li, G. Fan, L. Yang, F. Li, Novel ultrasensitive non-enzymatic glucose sensorsbased on controlled flower-like CuO hierarchical films, Sens. Actuators BChem. 199 (2014) 175–182.

[16] W.Limbut, P.Thavarungkul, cost effective disposable thiourea film modified copper electrode for capacitive immunosensor, Electrochemica Acta 55 (2010)3268-3274.

[17] Mukerjee S.; Appl J. Electrochem. 20(1990) 537.

[18] Majidi. M.R.; Jouyban. A.; Asadpour-Zeynali. K. Electrocatalytic oxidation of hydrazine at overoxidized polypyrrole film modified glassy carbon electrode, J. electrochim. Acta. 52 (2007) 6248.

[19] G.karim-Nezhad, N. Alipour, Electrocatalytic oxidation of hydrazine by copper iodide modified sol-gel derived carbon-ceramic composite Electrod, current Chemistry letters,3 (2014)1-8.





دهمین سمینار بیل سو

# ساخت و کاربردالکترود مس اصلاح شده با تیواوره برای الکترواکسیداسیون اتیلن گلیکول

فرزانه راثی<sup>۱</sup>، قاسم کریم نژاد <sup>۲</sup>

دانش آموخته ارشد شیمی تجزیه، ایران، خوی، دانشگاه پیام نور؛ rassy.farzaneh@gmail.com ۲دانشیار، ایران، خوی، دانشگاه پیام نور،g.knezhad@gmail.com

#### چکیدہ

در این پژوهش اکسیداسیون الکتروکاتالیتیکی اتیلن گلیکول در سطح الکترود مس اصلاح شده با فیلم تیواوره در محيط قليايي بررسي شده است. فيلم تيواوره عملكرد الكتروكاتاليتيكي الكترود مس را در مقايسه با الكتـرود اصـلاح نشده افزايش مي دهد. خصوصيات فيزيكي سطح الكترود اصلاح شده توسط روش ميكروسكوپ الكتروني روبشي (SEM) مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان دهنده ی پوشش خوب سطح الکترود مس با ذرات تیواوره است. الكترود اصلاح شده فعالیت كاتالیتیكی خوبی را برای اكسایش اتیلن گلیكول نشان می دهد، به طوریكه جریان پیک اکسیداسیون به صورت خطی با غلظت اتیلن گلیکول متناسب است. پارامترهای سنتیکی از قبیل ضریب انتقال الکترون (α) و تعداد الکترونهای در گیر در مرحله تعیین کننده سرعت (nα) و تغییرات چگالی جریان(J\_0) برای اکسایش این ترکیب با استفاده از ولتامتری چرخهای محاسبه شد. الکترود اصلاح شده با تیواوره، حساسیت بالا، انتخاب پذیری و پایداری خوبی دارد، بنابراین می تواند در پیل سوختی مورد استفاده قرار گیرد.

دبير خانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم يايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي٨٢٧١٣هـ ٢١ ه http://conf.isc.gov.ir/ifc96





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

واژگان كليدى: اكسيداسيون الكتروكاتاليتيكى، اتيلن گليكول، تيواوره، ولتامترى چرخه اى

۱–مقدمه

سلول های سوختی که به طور مستقیم از الکل ها بعنوان سوخت استفاده می کنند منابع انرژی مناسبی برای موبایل و ابزارهای قابل حمل می باشند. الکل بدون نیاز به اصلاح شیمیایی، بطور مستقیم به سلول سوختی تزریق می شود و سپس در آند اکسید شده و اکسیژن در کاتد کاهش می یابد. سوخت های مایع مانند الکل ها با وزن مولکولی پایین که دانسیته انـرژی بـالایی دارنـد، فرآینـد ذخیـره سـازی و انتقـال آسـان تـری در مقایسـه بـا سـوخت هـای گـازی دارند[۱و۲۳]. اتیلن گلیکول یک جایگزین بالقوه برای سوخت متانول است و به علـت رانـدمان بـالای تبـدیل انـرژی الکتریکی در هر دو شرایط اسـیدی و بـازی بـرای مطالعـات کـاربردی سـلول هـای سـوختی مسـتقیم اسـتفاده می شود[۴و۵]. این روزها الکل ها یی که وزن مولکولی بیشتری از اتانول دارند بعلت دلایلی چون سمیت کم، نقطه جوش الارژی ویژه بالا و تجدیدپذیری بعنوان سوخت در سلول های سوختی مستقیم مـورد اسـتفاده مـی اند[۶و۲].اگر چه اکسیداسیون اتیلن گلیکول از لحاظ ترمودینامیکی مطلوب به نظر مـی رسـد ، امـا رونـد آهسـته ی اند[۶و۲].اگر دو اکسیداسیون اتیلن گلیکول از لحاظ ترمودینامیکی مطلوب به نظر می رسـد ، اما رونـد آهسـته ی های کاربردی به طور فزاینده برای غلبه بر این مشکل بیش از هر زمانی احساس می شود[۸و۹]. از این رو در بخشـی های کاربردی به طور فزاینده برای غلبه بر این مشکل بیش از هر زمانی احساس می شود[۸و۹]. از این رو در بخشـی از این کار رفترا الکتروشیمیایی این ترکیب را در سطح الکترود اصلاح شده بررسی می کنیم.

تلاش های زیادی برای اکسایش اتیلن گلیکول در سطح الکترودهای مختلف مانند طلا و نقره صورت گرفته است، از طرفی سطح الکترود مس بدلیل حساسیت بالای آن و واکنش پذیری آن با اکسیژن کمتر مورد توجه قرار





ادان دهمین سمیناریا ، سو

گرفته است. اگرچه فلزاتی از قبیل پلاتین، طلا و نقره برای واکنش های آندی و کاتدی خیلی فعال هستند،اما برای کاربردهای ویژه خیلی گران هستند.از اینرو توجه زیادی برای اصلاح سطح الکترود مس به منظور دستیابی به دو هدف زیر صورت گرفته است: تشکیل یک لایه پایدار در سطح الکترود به منظور حفاظت از آن در برابر خوردگی و تشکیل یک لایه الکتروکاتالیتیکی در سطح الکترود به منظور افزایش ویزگیهای الکتروشیمیایی الکترود[۱۰و۱۱و۱۲].

۲-بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی

تیواوره، سدیم هیدروکسید، اتیلن گلیکول، که همه ی آن ها دارای خلوص تجزیه ای بوده، از شرکت مرک تهیه شده و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. در تهیه کلیه محلول های آزمایشی از آب دو بار تقطیر شده استفاده شد.

۲-۲- وسایل و تجهیزات

اندازه گیری الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه AUTOLAB مدل PGSTAT-12 ساخت کارخانه Ecochemie در هلند، متصل به کامپیوتر از طریق حد واسط USB برای داده پردازی اطلاعات، انجام گرفته است. تمام آزمایشات در دمای آزمایشگاه انجام گرفته است از ترازوی Shimadzo AEL-200 با دقت ۰/۱± میلی گرم برای توزین جامدات استفاده شد. برای مطالعه سطح الکترودها و تهیه تصاویر SEM از یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی استفاده شد. در

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۰ ه





ایـن کـار از میکروسـکوپ الکترونـی روبشـی یـا Microscope scaning electron سـاخت شـرکت KYKY و مـدل EM3200 با ولتاژ KV 26 استفاده شد.

از تکنیـک سـه الکتـرودی جهـت حـذف مداخلـه افـت اهمـی، در اجـرای ولتـامتری چرخـه ای و بقیـه روش هـای الکتروشیمیایی استفاده شد. از الکترود مسی با قطر ۴mm ساخت شرکت آذر الکترود ارومیه در نقش الکترود کار و از سیم پلاتین در نقش الکترود کمکی<sup>۲</sup> استفاده شد. در تمام آزمایش های انجـام یافتـه الکتـرود Ag/Agcl بـه عنـوان الکترود شاهد<sup>۳</sup> به کار گرفته شد.

۲-۳- تهیه الکترود اصلاح شده مس(تیواوره) به روش الکتروشیمیایی برای بررسی رفتار الکترو کاتالیزی گلوکز

برای این منظور ابتدا سطح الکترود مس با پودر آلومینا پولیش داده شد و پس از آن ابتدا با استون و سپس با آب مقطر شسته شد. الکترود مس در داخل محلول ۲۰/۴ مولار تیواوره (۲۳۰۴ گرم تیواوره در ۱۰ میلی لیتر محلول هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار) گذاشته شد و با اعمال ۱۶ چرخه در محدوده پتانسیل ۰/۲۵– تا ۱۷، سطح الکترود مس با لایه ای از تیو اوره اصلاح گردید. تشکیل لایه تیواوره در سطح الکترود مس بصورت زیر پیش بینی می شود [۱۳].

- <sup>1</sup>- Working electrode
- <sup>2</sup> -Auxiliary electrode
- <sup>3</sup> Reference electrode

دبيرخانه: دانشگاه تربيت مدرس، دانشكده علوم يايه، طبقه سوم، دفتر انجمن الكتروشيمي ٢٨٨٣٧ ٨–٢١٥





دهمین سم



شکل (۲-۱): نمودار شماتیکی نحوه تشکیل لایه ای از تیواوره بر سطح الکترود مس

۳-نتايج و بحث

# **-۱-۳ اصلاح الکترود مس توسط تیواوره به روش الکتروشیمیایی**

تیواوره به روش الکتروشیمیایی روی الکترود مس نشانده شد. برای این منظور الکترود مس داخل غلظت مشخصی از تیواوره در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار قرار داده شد و ۱۶ چرخه در محدوده پتانسیل ۰/۱۵– تـا ۱ ولـت بـا سـرعت <sup>1</sup>- 50 mv s بـه الکتـرود اعمـال شـد. سـپس الکتـرود توسـط آب شسـته شـد ودر داخـل محلـول سـدیم هیدروکسید۰/۱ مولار قرار گرفت. محدوده مناسب روبش پتانسیل بـرای تیمـار الکتـرود فاصـله ۰/۱۵– تـا ۸/۱ ولـت انتخاب گردید. نتایج حاصل نشان داد که شکل ظاهری ولتاموگرام در خلال روبش پتانسیل بـرای یـک الکتـرود تـازه تهیه شده تغییر نموده و این تغییر تا ۱۶ چرخه به تدریج کاهش می یابد، به طوری که بعـد از ایـن مقـدار چرخه(بـه عنوان تعداد بهینه چرخه های پتانسیل)، چرخه زنی مکرر پتانسیل اثر قابل ملاحظه ای روی شکل ظاهری ولتاموگرام ها ندارد (شکل۳–۱).

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۰ ه





شکل (۳-۱): ولتاگرام های چرخه ای الکترود مس پوشیده شده با لایه ای از تیواوره (۱۶) چرخه با سرعت روبش پتانسیل ۵۰ mv s<sup>-1</sup> در محلول سدیم هیدروکسید M ۰/۱ در محدوده پتانسیل ۰/۲۵– الی ۰/۸ ولت (a

پیک بارزی در پتانسیل۰/۰۲۸ ولت در طول چرخه اول وجود دارد، ولی طی چرخه های بعدی ولتاموگرام های بی شکلی مشاهده می شود. این امر مبین یک تغییر شکل الکتروشیمیایی برگشت ناپذیر در فیلم تیواوره پوشاننده سطح، در طی مرحله ولتامتری چرخه ای است.

پوشش سطحی الکترود توسط لایه ای از تیواوره از رابطه زیر محاسبه می شود.

 $\Gamma = Q/nFA$ 

Q در حقیقت تغییر مساحت زیر پیک آندی چرخه ی ولتاگرام می باشـد کـه در شـکل مشـاهده مـی شـود پوشـش سطحی لایه ی تیواوره روی الکترود اصلاح شده در حدود mol cm<sup>-2 × 1 × 1</sup>۶/۶۵ محاسبه شد.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۳۱–۸۲۸۴۷–۲۱ ه http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





#### ۲-۲- مطالعه مورفولوژی سطح الکترود مس اصلاح شده با تیواوره

اطلاع از ساختار و اندازه ذرات الکتروکاتالیست ترسیب داده شده بر روی سطوح مختلف از اهمیت زیادی در کاربرد و کارایی این گونه الکتروکاتالیستها در زمینههای مختلف از جمله به عنوان آند در پیلهای سوختی دارد. زیـرا معلـوم گشته است که خواص الکتروکاتالیتیکی این ذرات بستگی به اندازه و ساختار آنها دارد [۱۴]. همزمان با توسعهی ایـن گونه الکتروکاتالیستها، مطالعات زیادی در رابطه با ارتباط خواص الکتروکات الیتیکی آنها به ساختار و انـدازه ذرات صورت گرفته است. یکی از روشهای معمول برای مطالعه ساختار و اندازه ایـن گونـه الکتروکاتالیستها، اسـتفاده از روش میکروسکوپ الکترونی روبشی است. لذا در این کار پژوهشی نیز برای مطالعه مورفولوژی ذرات سطح الکترود از میکروسکوپ الکترونی روبشی است. لذا در این کار پژوهشی نیز برای مطالعه مورفولوژی ذرات سطح الکترود از یکنواخت بوده و هیچ منفذی در آن دیده نمیشود. (شکل ۳–۸،۲) تصویر الکترونی روبشـی الکتـرود مس برهنـه را از تیواوره در سطح الکترونی روبشی است. لذا در این کار پژوهشی نیز برای مطالعه مورفولوژی ذرات سطح الکتـرود از میکروسکوپ الکترونی روبشی است. لذا در این کار پژوهشی نیز برای مطالعه مورفولوژی ذرات سطح الکتـرود از میکروسکوپ الکترونی روبشی است. لذا در این کار پژوهشی نیز برای مطالعه مورفولوژی ذرات سطح الکتـرود از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شده است. (شکل ۳–۸،۲) تصویر الکترونی روبشـی الکتـرود را بعد از نشان دادن لایـه ای بالافاصله بعد از صیقل نشان میده در آن دیده نمیشود. (شکل ۳–۸،۲) سطح همان الکترود را بعد از نشان دادن لایـه ای از تیواوره در سطح الکترود مس نشان می دهد و (شکل ۳–۲،۲) سطح همان الکتـرود را بعد از اعمال ۱۶ چرخـه در محدوده ۲/۰- تا ۸/۰ ولت با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه نشان میدهد. همان طور که مشاهده می شـود در اثر اصلاح لایه ای از تیواوره در سطح الکترود تشکیل شده کـه بـا اعمـال ۱۶ چرخـه بدی الکتـرود زات ریزت رو







دهمین سمینار بیل سو

شکل (۳-۳): تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای الکترود مس صیقل داده شده (A) و الکترود مس پس از اصلاح توسط تیواوره (B) و همان الکترود پس از اعمال ۱۶ چرخه (C).

۳–۳– مطالعه رفتار الکتروشیمیایی اتیلن گلیکول بر روی الکترود مس اصلاح شده با تیواوره برای این منظور ابتدا ولتاموگرام چرخه ای الکترود مس عاری از اصلاحگر(برهنه)را در درون ۱۰ میلی لیتر از محلول سدیم هیدروکسید ۱/۰ مولار به عنوان الکترولیت زمینه در غیاب (شکل۳–۵۰) و در حضور (شکل۳–۳، )، ۹ میلی مولار از اتیلن گلیکول ثبت نمودیم. همان طور که شکل نشان می دهد در محدوده پتانسیل اعمال شده در حضور محلول حاوی اتیلن گلیکول ثبت نمودیم. همان طور که شکل نشان می دهد در محدوده پتانسیل اعمال شده در حضور بر روی الکترود مس می باشد. ولتامتری چرخه ای الکترود اصلاح شده با تیواوره در حضور محلول سدیم هیدروکسید در غیاب اتیلن گلیکول هیچ پیکی در پتانسیل۳۷/۰ ولت مشاهده می شود که مؤید الکترواکتیو بودن اتیلن گلیکول بر روی الکترود مس می باشد. ولتامتری چرخه ای الکترود اصلاح شده با تیواوره در حضور محلول سدیم هیدروکسید در غیاب اتیلن گلیکول هیچ پیکی حاکی از الکترواکتیو بودن محلول سدیم هیدروکسید بر روی الکترود اصلاح شده نشان نمی دهد (شکل۳–۵۳) ولی با افزودن اتـیلن گلیکول (شکل۳–۳) شدت دماغه ولتاموگرام حاصل از اکسیداسیون اتیلن گلیکول بر روی الکترود مس اصلاح شده نسبت به شدت دماغه الکترود بدون اصلاحگر بزرگتر و تیزتر است . همچنین عدم حضور پیک در محدوده روب ش کاتـدی پتانسـیل نشان دهنـده آن اسـت کـه رفتـار الکتروشیمیایی اتیلن گلیکول بر روی الکترود مورد نظر به صورت برگشت ناپذیر می باشد. فعالیت الکتروکاتـالیتیکی

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم یایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۸۸۴۷–۲۱۰


تیواوره بر سطح الکترود مس با جابه جایی پیک اتیلن گلیکول به سمت پتانسیل های کمتر مثبت تر و تیزی پیک

قابل مشاهده است.



شکل(۳-۳). ولتامتری محلـول الکترولیـت حامـل، شـامل سـدیم هیدروکسـید ۰/۱۸ بـا سـرعت روبـش<sup>1-</sup>a۰ mV. s بـر روی الکترودهای: a) مس اصلاح شده در درون محلول سدیم هیدروکسید b ) مس اصلاح شده در حضور mM ۹ اتیلن گلیکول C) مس اصلاح نشده در درون محلول سدیم هیدروکسید d) مس اصلاح نشده در حضور mM ۹ اتیلن گلیکول

#### ۳-۴- تأثير غلظت اتيلن گليكول

یکی از ویژگیهای الکترود مناسب و ایدهال برای کاربرد در اکسیداسیون ماده مورد نظر، پاسخ خطی آن در ازای افزایش مقادیر مشخصی از آنالیت است. هر چه این محدوده خطی افزایش یابد، کارایی الکترود افزایش مییابد. جهت بررسی تأثیر غلظت اتیلن گلیکول روی جریان آندی حاصل از اکسیداسیون آن در شرایط بهینه شده از غلظت تیواوره و رسم منحنی معیارگیری از روش ولتامتری چرخهای استفاده گردیده است. شکل (۳-۴) ولتاموگرام چرخهای الکترود مس اصلاح شده را در سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار و حاوی مقادیر فزاینده اتیلن گلیکول نشان میدهد. ملاحظه می-

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۲۱۸۸۴۷ – ۲۱ ه



گردد که با افزایش مقدار اتیلن گلیکول بر ارتفاع دماغه آندی افزوده می شود. شکل (۳–۴) نمودار حاصل از رسم جریان دماغه آندی ولتاموگرام چرخهای را برحسب غلظت اتیلن گلیکول نشان می دهد.



شکل(۳-۴). ولتاموگرام چرخه ای الکترود مس(تیواوره) در محلول های اتیلن گلیکول ۰/۵۹ تا۲۸/۵۷ mM با سرعت روبش ۵۰ mVs<sup>-1</sup>



دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۳۲۸۸۴۷۱–۲۱۰ http://conf.isc.gov.ir/ifc96

Email: iranecs@gmail.com





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

با توجه به منحنی معیار گیری رسم شده از اعمال روش ولتامتری چرخهای، پاسخ این الکترود در محدوده غلظتی بکار گرفته شده بصورت یک محدوده خطی واحد بین۰/۵۹ تا ۲۸/۵۷ میلی مولار میباشد.

۳-۵- بررسی اثر سرعت روبش و مطالعات سینتیکی

برای بررسی وتعیین ماهیت جریان آندی وابسته به اکسایش الکتروکاتالیتیکی اتیلن گلیکول بر روی الکترود مس اصلاح شده، ولتاموگرامهای چرخهای آن در حضور ۷/۴ mm از اتیلن گلیکول در سرعت روبشهای مختلف رسم شد (شکل ۳-۵، A).

در سیستمهای برگشت پذیر با تغییر سرعت روبش، پتانسیل پیک جابجا نمی شود در حالی که در سیستمهای کاملاً برگشت ناپذیر با افزایش سرعت روبش، پتانسیل پیک جابجا می شود. در مورد سیستم اتیلن گلیکول که برگشت ناپذیر است، با افزایش سرعت روبش مقدار پتانسیل به سمت مقادیر مثبت جابجا می شود که به علت حضور محدودیت سینتیکی در فرایند انتقال الکترون و مرحله محدود کننده سرعت می باشد. با توجه به نمودار تغییرات جریان دماغه نسبت به جذر سرعت روبش (شکل ۳–۵، d) می توان نتیجه گرفت که فرایند الکترودی با انتشار کنترل می گردد.





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١



E/V



http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





دهمین سم ان

10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢



http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

**۳–۵–۱– بر آورد تعداد الکترونهای شرکت کننده در مرحله تعیین کننده سرعت** تعداد الکترونهای شرکت کننده در مرحله تعیین کننده سرعت را میتوان با استفاده از رسم منحنیهای تافل بدست آورد. نمودار تافل که در آن وابستگی جریان حاصل از فرایند الکترودی به فوق پتانسیل اعمالی بررسی میشود، از آنالیز ولتاموگرامهای رسم شده با سرعت روبشهای پایین قابل دستیابی است. از رسم نمودار پتانسیل بر حسب Iogl (در قسمت صعودی ولتاموگرام با سرعت روبش پایین) و با استفاده از شیب این نمودار، طبق معادله زیر میتوان تعداد الکترونهای درگیر در مرحله تعیین کننده سرعت را بدست آورد.

$$\eta = \frac{2.3\text{RT}}{(1-\alpha)n_{\alpha}F}\log I_0 - \frac{2.3\text{RT}}{(1-\alpha)n_{\alpha}F}\log I$$

شکل (۳-۷) منحنی تافل رسم شده برای غلظت ۷/۴ mM اتیلن گلیکول را در سرعت روبش ۳V.s<sup>-1</sup> ۵ نشان می-دهد



شکل( ۳-۷). منحنی تافل رسم شده برای غلظت ۷/۴mM اتیلن گلیکول

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۰ ه





ادان دهمین سمینار پیل سو

1 اسفند 1۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

براساس این نمودار یک منطقه با شیب (V/decade) ۰/۱۴۵۶ مشاهده می گردد. با استفاده از مقادیر شیب این خط و با فرض اینکه α را برابر با ۰/۵ بگیریم، می توان مقادیر n<sub>α</sub> را برای الکترواکسایش اتیلن گلیکول در سطح الکترود مس اصلاح شده بصورت زیر محاسبه نمود:

 $n_{\alpha}(1-\alpha) = \cdot/\epsilon \cdot \circ$ 

 $n_{\alpha} = \cdot / \wedge 1 \cong 1$ 

 $\alpha_a = \cdot / \mathfrak{o} \mathfrak{a} \mathfrak{o}$ 

همچنین می توان مقدار تغییرات چگالی جریان (J<sub>0</sub>) را با استفاده از شیب نمودار تافل به دست آورد که برای الکترواکسایش اتیلن گلیکول در سطح الکترود مس اصلاح شده مقدار J<sub>0</sub> برابر <sup>2-۷</sup> Acm<sup>-۷</sup> محاسبه شد. از سویی دیگر برای یک واکنش کاملاً برگشت ناپذیر و در غیاب هر گونه افت اهمی ارتباط بین لگاریتم سرعت روبش و پتانسیل دماغه به کمک معادله زیر توصیف می گردد.

E<sub>p</sub> =  $(\frac{b}{2})\log v + const$ . که در آن E<sub>p</sub> پتانسیل دماغه، d شیب تافل و V سرعت روبش پتانسیل میباشد. شکل (۳–۲۸) تغییرات خطی پتانسیل دماغه آندی اکسیداسیون الکتروکاتالیتیکی اتیلن گلیکول را برحسب لگاریتم سرعت روبش پتانسیل نشان میدهد. مقدار شیب بدست آمده برای خط مذکور برابر ۸۲/۶۴۹ میلی ولت است. بنابراین با محاسبه شیب تافل و جایگذاری شیب تافل در عبارت F(n<sub>α</sub>(1-α)F و با جایگذاری n<sub>α</sub> که برابر با یک بدست آمده است، ضریب انتقال آندی a<sub>α</sub> برابر ۶۹ محاسبه میگردد.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱–۸۰۸–۳۱ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





۷/۴ mM شکل ( $E_p$ ).نمودار  $E_p$  بر حسب (v)  $\log$  در محلول سدیم هیدروکسید M۱۰ برای الکترود اصلاح شده در غلظت  $E_p$ 

۳-۶- مطالعه اکسایش الکتروکاتالیتیکی اتیلن گلیکول در سطح الکترود مس اصلاح شده با تیواوره به روش کرونوآمپرومتری با پله پتانسیل دوگانه کرنوآمپروگرام های بدست آمده برای یک سری از محلول های اتیلن گلیکول با غلظت های مختلف در شکل(۳-۹، A) نشان داده شده است . افزایش در غلظت اتیلن گلیکول باعث افزایش در جریان پیک آندی می شود . در شکل

(۳-۳)، نمودار جریان بر حسب غلظت اتیلن گلیکول نشان داده شده است.

شکل(۳–۱۰) نمودارهای جریان بر حسب t<sup>-1/2</sup> برای غلظت های مختلف اتیلن گلیکول را نشان می دهد. تمام نمودار ها به صورت خطی بدست آمدند که نشان می دهد اکسیداسیون الکتروکاتالیتیکی اتیلن گلیکول در سطح الکترود اصلاح شده با فرایند انتشار کنترل می گردد.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۲۷۱۳–۲۱۰ ه





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١



http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com



10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٧

شکل (۳–۹). (a) کرنوآمپروگرامهای بدست آمده برای الکترود اصلاح شده در محلول سدیم هیدروکسید M /۱ در حضور اتیلن گلیکول با غلظتهای: b ۷/۴ mM (k و ۶/۵۴ ( j ، ۵/۶۶ (i ، ۴/۷۶ (h ،۳/۸۴ (g ،۲/۹۱ (f ،۱/۹۶ (e ،۱/۵۷ (d ،۰/۹۹ (c ،۰/۵۹ (b ،۰/۰ نمودار جریان بر حسب غلظت در t = ۱۰ S



دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱ ه

http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com







10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

شکل(۳-۱۰). (a) : نمودارهای i بر حسب t<sup>-1/2</sup> بدست آمده برای کرونوآمپروگرام های شکل (۳-۹) و شکل(B) رابطه ی خطی بین شیب خطوط بدست آمده از نمودار(A) و غلظت های مختلف اتیلن گلیکول

۳-۶-۲- محاسبه ثابت سرعت کاتالیتیکی اتیلن گلیکول بر روی الکترود مس اصلاح شده با تیواوره از کرونوآمپرومتری می توان برای ارزیابی ثابت سرعت کاتالیتیکی (k<sub>cat</sub>) برای واکنش شیمیایی مابین اتیلن گلیکول و سایت های ردوکس جذب سطحی شده استفاده کرد. با استفاده از شیب منحنی I<sub>cat</sub>/I<sub>L</sub> در مقابل t<sup>1/2</sup> می توانیم به راحتی مقدار K<sub>cat</sub> راحتی مقدار ۲۰۰۰ راحت کانالیتیکی (k<sub>cat</sub> معادله زیر محاسبه کنیم (شکل ۳-۱).



شکل(۳–۱۱). نمودار  $I_{cat}/I_L$  بر حسب  $t^{1/2}$  مربوط به کرنوآمپروگرام الکترود مس اصلاح شده در حضور M ۱/۵۷ از اتیلن گلیکول در درون محلول سدیم هیدروکسید M ۰/۱

از روی شیب نمودار اخیر عددی برابر با <sup>1</sup> s<sup>-1</sup> mM از روی شیب نمودار اخیر عددی برابر با ۱/۶۳×۱۰۳ cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> برای ثابت سرعت کاتالیتیکی غلظت 1/۵۷ از روی شیب نمودار اخیر عددی برابر با ۱/۵۷

۳-۷- بررسی آمپرومتری هیدرودینامیک اتیلن گلیکول بر الکترود مس اصلاح شده با تیواوره

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۰ ه





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

به منظور افزایش حساسیت الکترود مس اصلاح شده با تیواوره در اندازه گیری اتیلن گلیکول و کاهش حد تشخیص روش، امکان کاربرد آن به عنوان یک حسگر آمپرومتری در محلول مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور، الکترود اصلاح شده را در محلولی از NaOH که با سرعت ثابتی به هم زده می شود، شناور ساخته و پتانسیل الکترود مرجع در چنان مقداری تثبیت می کنیم که روی سکوی انتشار اکسایش اتیلن گلیکول قرار گیرد و جریان ناشی از افزایش افزایش اتیلن گلیکول قرار گیرد و جریان ناشی از افزایش مرجع در چنان مقداری تثبیت می کنیم که روی سکوی انتشار اکسایش اتیلن گلیکول قرار گیرد و جریان ناشی از افزایش ایلن گلیکول با غلظت های مشخص از محلول استاندارد آن، در فواصل زمانی ثابتی ثبت می گردد. با افزایش مقادیر معینی از محلول ایلن گلیکول با غلظت مای مشخص از محلول استاندارد آن، در فواصل زمانی ثابتی ثبت می گردد. با افزایش مقادیر معینی از محلول اتیلن گلیکول با غلظت های مشخص از محلول استاندارد آن، در فواصل زمانی ثابتی ثبت می گردد. با افزایش مقادیر معینی از محلول اتیلن گلیکول با غلظت های مشخص از محلول استاندارد آن، در فواصل زمانی ثابتی ثبت می گردد. با افزایش مقادیر معینی از محلول اتی در مقدار جریان ایستا نیز افزوده می شود. آمپروگرام بدست آمده در شکل (۳–۸۰۲) نمان داده شده است. همچنین شکل (۳–۱۹۰۲) نم ودار معیار گیری آمپروگرام اتیلن گلیکول را نشان می دهد.

طبق نمودار (B،۱۲-۳)، پاسخ الکترود بصورت محدوده خطی ۰/۰۵ تا ۰/۵۶ mM می باشد و حد- تشخیص محاسبه شده۰۰۸۳ mM ۰/۰۳۸ است.

#### ۴-نتیجهگیری

الکترود مس به عنوان الکترود کار ، بستری مناسب و ارزان قیمت است که به سادگی سطح آن توسط روش ها و مواد مختلف اصلاح می شود. الکترود مس اصلاح شده توسط تیواوره خاصیت کاتالیتیکی خوبی نسبت به اکسایش اتیلن گلیکول با کاهش در اضافه ولتاژ و افزایش شدت جریان پیک آندی نشان می دهد و همچنین حساسیت بالا، انتخاب پذیری و پایداری خوبی دارد، بنابراین می تواند در پیل سوختی مورد استفاده قرار گیرد.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۵





(۲-۳). A) نمودار آمپرومتری اتیلن گلیکول در محدوده ی غلظتی ۰/۰۵ تا ۰/۵۶ mM ۰/۵۶ و B) نمودار معیار گیری آمپروگرام اتیلن گلیکول

۵-منابع و مراجع

[1] Gisele A. B. Mello, Pedro H. B. Fernandes, Martha Janete de Giz and Giuseppe A. Camara Sociedade Brasileira de Química ۲۸ (2017) 1123-1131
[2] Sun S G, Chen A C, Huang T S, Li J B and Tian Z W. Electroanal. Chem. 340(1997)213.

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۳۱–۸۲۸۸۴۷–۳۱ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





- 1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷
  - [3] A. Zalineeva, S. Baranton, C. Coutanceau, Electrochem. Commun. 34 (2013) 335.
  - [4] Y. Kim, H.J. Kim, Y.S. Kim, S.M. Choi, M.H. Seo, W.B. Kim, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 18093.
  - [5] M. Sim\_es, S. Baranton, C. Coutanceau, Appl. Catal. B 2010, 93, 354 362.
  - [6] M. Y. Zheng, A. Q. Wang, N. Ji, J. F. Pang, X. D. Wang, T. Zhang, Chem-SusChem 2010, 3, 63–66.
  - [7] H.J. Kim, S.M. Choi, M.H. Seo, S. Green, G.W. Huber, W.B. Kim, Electrochem.

Commun. 13 (2011) 890.

- [8] Griffin, M. B.; Rodrigues, A. A.; Montemore, M. M.; Monnier, J. R.; Williams, C. T.; Medlin, J.
   W.; J. Catal. 2013, 307, 111.
- [9] L.Toghill.K, Xiao, M.Phillips, R. Compton, Sensors and Actuators B 147 (2010) 642.
- [10] H. Zhu, L. Li, W. Zhou, Z. Shao, X. Chen, Advances in non-enzymatic glucosesensors based on metal oxides, J. Mater. Chem. B 4 (2016) 7333–7349.
- [11] H. Cao, A. Yang, H. Li, L. Wang, S. Li, J. Kong, X. Bao, R. Yang, A non-enzymaticglucose sensing based on hollow cuprous oxide nanospheres in a Nafionmatrix, Sens. Actuators B Chem. 214 (2015) 169–173.
- [12] K. Li, G. Fan, L. Yang, F. Li, Novel ultrasensitive non-enzymatic glucose sensorsbased on controlled flower-like CuO hierarchical films, Sens. Actuators BChem. 199 (2014) 175–182.
- [13] W.Limbut, P.Thavarungkul, cost effective disposable thiourea film modified copper electrode for capacitive immunosensor, Electrochemica Acta 55 (2010)3268-3274.
- [14] Mukerjee S.; Appl J. Electrochem. 20(1990) 537





دھمین سمینارییل سوختے ایان

10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

**بررسی کاتالیست های جدید در واکنش کاهش اکسیژن** وحید جان احمدی\*<sup>۱</sup>، مریم صباغان <sup>۲</sup> و معصومه قلخانی<sup>۳</sup> اکارشناسی ارشد شیمی، ایران، تهران، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی: janahmadi@yahoo.com <sup>۲</sup>دانشیار، ایران، تهران، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی: sabbaghan@srttu.edu

shalkhani@sru.ac.ir دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی: shalkhani@sru.ac.ir

چکیده: هدف از نوشتن این مقاله ارائه یک دیدگاه نسبت به وضعیت فعلی الکتروکاتالیستهای رایج برای واکنش کاهش اکسیژن و انواع امیدوارکننده آن برای آینده بوده است. در ابتدا وضعیت ذخیره سازهای انرژی، به خصوص باتری های فلز-هوا و سلول سوختی بیان شده سپس نیاز مبرم این ذخیره سازها به الکتروکاتالیست های واکنش کاهش اکسیژن توضیح داده شده است. نحوه عملکرد سلول سوختی و مکانیسم واکنش کاهش اکسیژن نیز به اختصار بیان شده است. در ادامه دو دسته از کاتالیست های واکنش کاهش اکسیژن که از نظر قیمت، طول عمر و کارایی قابلیت رقابت و جایگزینی با پلاتین را دارند مورد بررسی قرار گرفتهاند. یک دسته الکتروکاتالیست هایی هستند که عملکرد آنها بر اساس پلاتین است اما سعی شده است با آلیاژ کردن فلزات دیگر با پلاتین و استفاده از ساختار هسته-پوسته مقدار پلاتین مورد استفاده در ساخت آنها را کاهش دهند

تا قیمت و کارایی آنها هم زمان بهبود یابد. دسته دیگر الکتروکاتالیستهایی بر پایه کربن هستند که در آنها از پلاتین یا دیگر فلزات گران قیمت استفاده نشده است اما با دوپ کردن هترواتم ها در ساختارشان به خواص الکتروکاتالیستی مناسبی دست یافته اند.

واژگان كليدى: واكنش كاهش اكسيژن، سلول سوختى، الكتروكاتاليست، آلياژ پلاتين، دوپ كردن هترواتم





دهمین سمیناریا ، سو

10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١

#### ۱– مقدمه

با افزایش مصرف انرژی و مسائل زیست محیطی، تقاضای روزافزونی برای توسعه فن آوری های ذخیره سازی و تبدیل انرژی تجدید پذیر و پایدار وجود دارد[۱-۳]. در میان فن آوری های مختلف، باتری های قابل شارژ، خازن های الکتروشیمیایی و سلول های سوختی به عنوان گزینه های کارآمد و قابل قبول به ویژه برای کاربردهای الکترونیکی و حمل و نقل شناخته شده اند[۴–۴]. چگالی انرژی نظری سلول های سوختی و باتری های فلز هوا نسبت به باتری های دیگر مانند نیکل هیدرید فلز، سرب اسید و لیتیوم یون، بسیار بالاتر است و به علت تبدیل مستقیم انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی از طریق واکنش شیمیایی دارای انتشار آلاینده های کمتر هستند[۷-۹]. به عنوان مثال، سلول های سوختی معمولی با گاز H<sub>2</sub> به عنوان سوخت، O<sub>2</sub> به عنوان عامل اکسید کننده و آب به عنوان محصول نهایی با انتشار صفر و راندمان بالا، بسیار مورد توجه هستند[۱۱،۱۰]. با این حال، کاربرد عملی این سلول های سوختی تا حد زیادی توسط انرژی فعال سازی بالای واکنش کاهش اکسیژن (ORR) محدود شده است[۱۳،۱۲] . واکنش کاهش اکسیژن ORR کاتدی بسیار کندتر از واکنش اکسیداسیون آندی است بنابراین عملکرد این فن آوری های امیدبخش را بسیار محدود می کند [۱۴]. خوشبختانه الکترو کاتالیست ها می توانند در کاهش انرژی فعال سازی ORR نقش مهمی ایفا کنند. امروزه مواد بر پایهی پلاتین به عنوان کارآمدترین کاتالیزورهای ORR برای عملکرد کاتالیزوری عالی با چگالی جریان نسبتا بالا در نظر گرفته می شوند[۱۵-۱۸]. با این حال، هزینه بالا، عدم پایداری مناسب ناشی از غیر فعال شدن سایت های فعال توسط CO و انحلال Pt از جمله نقایص مهم این مواد است. بنابراین، جایگزینی کاتالیست های پیشرفته ارزان قیمت با فعالیت کاتالیزوری بالا، دوام بیشتر و هزینه های کمتر در دراز مدت، به جای کاتالیزورهای مبتنی بر پلاتین اهمیت بسیار دارد. ازاین رو، تلاش های گسترده ای در زمینه تحقیق و توسعه الکتروکاتالیستهای واکنش کاهش اکسیژن ORR طی سه دهه گذشته صورت گرفته است. با وجود این که پیشرفت های قابل توجهی به دست آمده است اما همچنان چالش هایی وجود دارند که مانع استفاده عملی و تجاری آنها می شوند. در حال حاضر، تلاش های زیادی برای تولید کاتالیزورهایی با کاهش درصد Pt و در عین حال بهبود عملکرد

کاتالیزوری انجام می شود. در تلاش برای کاهش درصد Pt، با دو رویکرد عمده یکی شامل جایگزینی مقداری از Pt با

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۸۸۴۷–۲۱ ه





10<sup>th</sup> Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٧

سایر فلزات و دیگری حذف کامل Pt یعنی کاتالیز گرهای بر پایه ی کربن روبهرو هستیم. در رویکرد اول کاتالیزورهای هسته-پوسته روی یک بستر کربنی قرار دارند که در آنها Pt یا آلیاژ Pt پوسته نازک را تشکیل میدهد، سایر فلزات هسته را تشکیل میدهند. در رویکرد دوم Pt به طور کامل حذف شده و با دوپ کردن هترواتم ها در ساختار مواد کربنی مانند گرافن، نانو لوله های کربنی و ذرات کربن متخلخل سه بعدی در آنها خواص کاتالیزوری ایجاد می شود. این رویکردها می توانند در کاهش هزینه های کاتالیست و بهبود عملکرد موثر باشند.

#### ۲- نحوه عملکرد سلول سوختی

همانطور که در شکل ۱ مشخص است در یک سلول سوختی نوعی با غشای تبادل پروتون (PEMFC) هیدروژن و اکسیژن به طور پیوسته وارد آند و کاتد می شوند. مولکولهای سوخت (H2) در آند اکسید می شوند و مولکول های اکسیژن کاهش می یابند [۱۹] در این فرایند برای تامین نیروی الکتریکی، الکترون ها از آند جریان می یابند، در حالی که پروتون ها از میان غشای الکترولیتی به سمت کاتد نفوذ کرده و با اکسیژن جذب شده واکنش می دهند تا آب تولید شود (ORR).

در شرایط اسیدی ORR به طور ذاتی چندین مرتبه از HOR آهسته تر است و کاتالیست هایی لازم هستند تا انرژی فعالسازی ORR آهسته را کاهش و سرعت آن را افزایش دهند[۲۰،۲۱].

۳- بررسی مسیرهای ممکن برای واکنش کاهش اکسیژن واکنش کاهش اکسیژن (ORR) یک عامل اساسی و عامل مهم محدود کننده ی کارایی باتری های فلز-هوا و سلول های سوختی است[۷-۱۱]. به طور کلی (ORR) شامل واکنش های الکتروشیمیایی متعددی است و میتواند از مسیرهای مختلفی پیش برود.





دهمین سم

10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢



شکل ۷. شماتیک سلول سوختی و نحوه عملکرد آن

ممکن است در مسیر تک مرحله ای چهار الکترونی در محیط اسیدی پیش برود ( $2H_2O \rightarrow 2H_2O = 4H^+ + O_2 + 4e^- \rightarrow 4H_2$ ) که در این صورت محصول نهایی H<sub>2</sub>O خواهد بود، یا در محیط بازی ( $-4OH \rightarrow 4OH^- + O_2 + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ ) که محصول نهایی OH<sup>-</sup> خواهد بود. یا در مسیر دو مرحله ای که هر مرحله شامل انتقال دو الکترون است که این مسیر نسبت به مسیر TAP خواهد بای کمتری دارد. با حدواسط H<sub>2</sub>O در محیط اسیدی پیش برود.

)O<sub>2</sub> + 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>  $\rightarrow$  2H<sub>2</sub>O(

یا با حدواسط <sup>-</sup>HO2 در محیط بازی پیش برود[۲۲،۲۳].

 $O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-, HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-($ 

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۵ ه





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

به طوركلى مكانيسم كاهش اكسيژن با مكانيسم تك مرحله اى مطلوب تر است زيرا توليد حدواسط هاى  $H_2O_2$  و  $^{-}$ HO مى تواند به غشا آسيب رسانده و طول عمر سلول را كاهش دهد[24]. همچنين به اين دليل كه سينتينك واكنش از مسير تك مرحله اى بهتر است و باعث سرعت بيشتر واكنش كاهش اكسيژن مىشود. اما با اين حال در عمل واكنش كاهش اكسيژن مىشود. اما با اين حال در عمل واكنش كاهش اكسيژن مىشود. اما با اين حال در عمل واكنش كاهش اكسيژن مىشود. اما با ين حال در عمل واكنش كاهش اكسيژن مىشود. اما با اين حال در ممل واكنش كاهش اكسيژن مىشود. اما با اين حال در عمل واكنش كاهش اكسيژن مىشود. اما با اين حال در اعمل واكنش كاهش اكسيژن مىشود. اما با ين حال در عمل واكنش كاهش اكسيژن مىشود. اما با اين حال در عمل واكنش كاهش اكسيژن مىشود. اما با اين حال در عمل واكنش كاهش اكسيژن مىشود. اما با اين حال در عمل واكنش كاهش اكسيژن مىشود. اما با اين حال در ممل واكنش كاهش اكسيژن مىشود. اما ما با ين حال در عمل واكنش كاهش اكسيژن مىشود. اما بهتر است در مسير كاهش كامل، پيوند O-O مولكول 20 ى جذب شده مىشكند و به دو اتم اكسيژن جذب شده ( $^{0}$ ) تبديل مىشود كه ميتوانند به  $^{-10}$  يا H2O به ترتيب در محيط قليايى يا اسيدى كاهش يابند. درصورتى كه براى كاهش جزيى همانطور كه در شكل مشخص است ابتدا 20 روى سطح كاتاليست جذب مىشود، جذب دو پروتون توسط مولكول اكسيژن جذب شده ( $^{0}$ ) قبل از شكستن پيوند O-O باعث توليد جذب مىشود، جذب دو پروتون توسط مولكول اكسيژن جذب شده ( $^{20}$ ) قبل از شكستن پيوند O-O باعث توليد جذب مىشود، جذب دو پروتون توسط مولكول اكسيژن جذب شده ( $^{20}$ ) قبل از شكستن پيوند O-O باعث توليد جذب مىشود، جذب دو پروتون توسط مولكول اكسيژن جذب شده ( $^{20}$ ) قبل از شكستن پيوند O-O باعث توليد جذب مىشود، جذب دو پروتون توسط مولكول اكسيژن جذب شده ( $^{20}$ ) قبل از شكستن پيوند O-O باعث توليد جذب مىشود، جذب دو پروتون توسط مولكول اكسيژن جذب شده ( $^{20}$ ) قبل از شكستن پيوند O-O باعث توليد حدواسط \*HOOH شده و باعث ميشود مسير دو مرحله اى دو الكترونى طى شود ، كه بايد از آن اجتناب كرد[20:7].



شکل ۸.مکانیسم کاهش اکسیژن در مسیر تک مرحله ای (a) و دو مرحله ای (b)

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۵





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

#### ۴- کاتالیست های مناسب برای جایگزینی با پلاتین

ترکیب درصد، مورفولوژی و ساختار اثرات قوی بر فعالیت و پایداری الکتروکاتالیست ها دارند. بنابراین، بهینه سازی این عوامل به عنوان مهم ترین راهکار در توسعه سلول های سوختی در نظر گرفته میشود. به طور کلی، کاتالیزور سلول سوختی با عملکرد بالا باید دارای خواص زیر باشد: (۱) سایت های فعال با چگالی بالا با سطوح انرژی منطبق برای فعالیت کاتالیزوری بالا داشته باشد. فعالیت کاتالیزوری کاتالیزورها به خاطر وجود سایت های فعال است که سطوح انرژی منطبق را برای واکنش دهنده ها و واسطه ها برای تبدیل شدن به محصولات فراهم می کنند. به طور کلی، چگالی سایت فعال کاتالیست بالاتربه معنی فعالیت کاتالیزوری بالاتر است. ترکیب درصدهای مختلف کاتالیزور، مورفولوژی و ساختارهای متفاوت می توانند کاتالیزورهایی با تراکم سایت و سطوح انرژی مختلف فراهم کنند که منجر به فعالیت های مختلف می شود. به عنوان مثال، کاتالیزورهای نانوساختار هسته پوسته معمولا دارای چگالی بالای سایت های فعال هستند، و در نتیجه فعالیت کاتالیزوری بالایی دارند. (۲) پایداری بالا. محیط های عملکرد سلول های سوختی PEM معمولا در دمای بالا در حضور اسید، اکسیژن، آب و آلاینده ها است که باعث انحلال و خوردگی کاتالیست ها می شود. به طور خاص، در حضور O<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O، و با توجه به اینکه پتانسیل کاتد بالا است کاتالیزورها اکسید شده و پایداری کاهش می یابد. بنابراین، کاتالیزورها نیاز به مقاومت در برابر خوردگی و مقاومت شيميايي بالا دارند. (٣) هدايت الكتريكي بالا. از آنجاييكه واكنشهاي سلول سوختي، شامل فرآيند انتقال الكترون هستند، مواد كاتاليستي خود بايد داراي هدايت الكتريكي بالا باشند تا مقاومت الكتريكي را به حداقل برسانند. اگر اجزای کاتالیزوری فعال دارای ضریب هدایت پایین باشند، موادی که به عنوان بستر استفاده می شوند باید هدایت الکتریکی بالا داشته باشد. بنابراین، ترکیب درصد کاتالیزور، مورفولوژی و ساختار به شدت بر هدایت الکتریکی تاثیر مي گذارد. (۴) جذب سطحي متوسط. جذب سطحي واکنش دهنده ها در سايت هاي فعال کاتاليست، يک ويژگي مهم برای الکتروکاتالیزورها برای دستیابی به فعالیت کاتالیزوری بالا است. اگر نیروهای جذب بیش از حد ضعیف باشند، تنها مقادیر کمی از واکنش دهنده جذب می شوند و باعث کاهش سرعت واکنش می شوند. در عوض، اگر جذب بیش از حد قوی باشد، محصولات حدواسط که به محصولات نهایی تبدیل می شوند، به سختی از سطح جدا می شوند، که منجر به کاهش سرعت واکنش می شود. ترکیب کاتالیزور، مورفولوژی و ساختار به طور مستقیم بر توانایی جذب واکنش دهنده ها توسط کاتالیست تاثیر می گذارد، که منجر به مکانیسم و سرعت متفاوت می شود[۲۷].

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۲۸۸۴۷۱۳–۲۱۵





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢

#### ۱-۴-کاتالیست های هسته-پوسته با کاهش درصد پلاتین

همانطور که در بالا ذکر شد، کاتالیزورهای سلول سوختی برای عملکرد بهتر و افزایش بهره وری باید دارای ترکیب درصد، مورفولوژی و ساختار بهینه باشند. از میان کاتالیزورهای کشف شده، کاتالیست های نانوساختار هسته پوسته که بر سطح یک ذره کربن به عنوان بستر قرار گرفته است، با داشتن هم زمان دو ویژگی کاهش درصد Pt و عملکرد کاتالیزوری بالا بسیار پیشرفته به شمار میروند. شکل۳ یک ذره کاتالیست نانوساختار هسته-پوسته را نشان می دهد که بر روی یک ذره کربنی به عنوان بستر قرار گرفته است.



شکل ۹. شماتیک یک ذره ی کاتالیست و ترکیبات مختلفی که میتوانند به عنوان بستر، هسته یا پوسته استفاده شوند

همان طور که در شکل مشخص است، بخش عمده ای از ذرات کاتالیزور از مواد ارزان قیمت مانند Co یا Pd تشکیل شده است و تنها بخش کوچکی از آن از Pt است که باعث کاهش قیمت تمام شده کاتالیست میشود. علاوه بر این،

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۳۲۸۸۴۷ –۲۱ ه







10<sup>th</sup> Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٧

حضور Co یا Pd در کنار Pt می تواند فعالیت کاتالیزوری را افزایش دهد[۲۸،۲۹]. به طور مثال سنتز آلیاژ یا ساختار هسته-پوسته پلاتین و روتنیم، به طور قابل ملاحظه ای از مسموم شدن کاتالیست توسط منوکسید کربن در پیل های سوختی PEM جلوگیری میکند[۳۰].

۵- کاتالیست های کربنی سه بعدی با دوپ هترواتم

الکتروکاتالیزورهای بر پایهی مواد کربنی نانوساختار با دوپ هترواتم با فعالیت بالا، دوام بیشتر و هزینه قابل قبول، اخیرا به عنوان جایگزینی برای کاتالیزورهای فلزات گرانبها (به عنوان مثال Pt و مواد بر پایه Pt) مورد توجه قرار گرفته اند. ساختار متخلخل سه بعدی این مواد با ارائه سطح ویژهی بالا که باعث میشود واکنشدهندهها بهتر در معرض سایتهای فعال الکتروکاتالیزورها قرار بگیرند، برای دستیابی به فعالیت کاتالیزوری ORR بالا بسیار موثر است.

علاوه بر دوپینگ هترواتم (به عنوان مثال، N، S، P، B و غیره)، با توجه به اینکه سطح ویژه بالا و ساختار مناسب منافذ یک الکترود بر در دسترس قرار گرفتن سایت های فعال و انتقال الکترون ها و یون ها موثر است، طراحی ساختار نانو کربن نیز یک استراتژی مهم برای بهبود عملکرد کاتالیزوری الکتروکاتالیستهای ORR است[۳]. به منافذ یک الکترون بیشتر به الختار متخلخل سه بعدی، یک روش عملی برای بهبود عملکرد MR است که با ارائه نفوذ پذیری بیشتر به الکترولیت، مسیر انتقال الکترون و انتقال / انتشار جرم را کوتاه تر می کند. به عنوان مثال، مواد نانوساختار با ساختار متخلخل سه بعدی، یک روش عملی برای بهبود عملکرد ORR است که با ارائه نفوذ پذیری بیشتر به الکترولیت، مسیر انتقال الکترون و انتقال / انتشار جرم را کوتاه تر می کند. به عنوان مثال، در سالهای اخیر، توسعه سریع مواد نانوساختار (به عنوان مثال گرافن) باعث شد آنها نقش مهمی در بهبود عملکرد کاتالیزورهای ORR بدون فلز داشته باشند[۳۳]، اما ورق های گرافن ) باعث شد آنها نقش مهمی در بهبود مملکرد کاتالیزورهای ORR بدون فلز داشته باشند[۳۳]، اما ورق های گرافن ) باعث شد آنها نقش مهمی در بهبود مملکرد کاتالیزورهای ORR بدون دانتها بیز رافن کرافن ) باعث شد آنها نقش مهمی در بهبود ملکرد کاتالیزورهای ORR بدون فلز داشته باشند[۳۳]، اما ورق های گرافن دو بعدی ممکن است به راحتی از بین بروند که با مسدود کردن سایت های فعال کاتالیزوری و افزایش مقاومت در برابر انتقال جرم، منجر به خواص کاتالیزوری ضعیف می شود. از این رو، مواد نانوکربن با ساختار سه بعدی (نانو لولههای کربنی کراسلینک شده، گرافن سه بعدی، کربن متخلخل و غیره) با استفاده از دوپ مواد شیمیایی مطمئنا چشم انداز خوبی را به عنوان کاتالیزور ORR بعدی، برای میخلیزینی کاتالیزورهای کاتالیزور کربنی مطمئنا چشم انداز خوبی را به میان کرانی سه بعدی، کربنی کراس لینک شده، گرافن سه بعدی، کربنی کراس لینک شده، گرافن سه بعدی، کربن متخلخل و غیره) با استفاده از دوپ مواد شیمیایی مطمئنا چشم انداز خوبی را به عنوان کاتالیزور کربنی، بود برای می جایگزینی کاتالیزور مرای کربنی مواد مرای میایت کربنی، بر میزه برای میانده هدایت خوب برای انها مینده میان پر می می می میان کربنی، مساحت رای کربنی کربنی کربنی، به دلیل مزایای کلی آنها مانند هدایت خوب برای انتقال الکترون سریع، مساحت سطح

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۵ ه





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

فعال فوق العاده زیاد و پایداری شیمیایی بالا برای مقاومت در برابر خوردگی در محیط اسیدی و قلیایی، به طور گسترده ای به عنوان مواد الکترودی برای دستگاه های ذخیره سازی و تبدیل انرژی مورد استفاده قرار گرفته اند. علاوه بر این، تنوع ساختاری فراوان و هزینه پایین، نانوکربن ها را به عنوان کاتالیزورهای فعال برای ORR در باتری های فلز-هوا و سلولهای سوختی، معرفی میکند. با این وجود، بهینه سازی ساختار کاتالیزورهای نانوکربنی یکی از راهکارهای اصلی برای به حداکثر رساندن یا فعال کردن سایت های کاتالیزوری می باشد. لازم به ذکر است که در نانو کربنهای کم حجم شامل صفر بعدی (فولرین)، یک بعدی (نانولولههای کربنی) و دو بعدی (گرافیت) به دلیل جای گرفتن سایتهای فعال در سطح محدود که بهطور همزمان برای انتقال جرم و انتقال الکترون در فرآیند ORR نامطلوب است، معمولا بازده عملکرد پایین تر است. اما نانوساختار سه بعدی می تواند سطح بالا با سایت های فعال فراوان وفراهم کند، که به خاطر انتقال جرم و الکترون بالا به عملکرد الکتروکاتالیستی خوب کمک می کند. مهمتر از همه، نانوساختارهای سه بعدی نقش مهمی در جابجایی محصولات واکنش و فراهم کردن کانال هایی برای انتقال یون ها و انتشار اکسیژن دارند، و این باعث می شود که سینتیک واکنش سریع تر شود[۳۱].

در طی دهه گذشته، الکتروکاتالیزورهای کربنی بدون فلز دوپ شده با هترواتم هایی مانند N، S، B، A و مخلوط آنها، پیشرفت زیادی کرده اند تا جایگزین Pt و دیگر فلزات نجیب برای ORR شوند[۲۱]. هم آزمایش و هم محاسبات تئوری نشان می دهد که دوپ کردن هترو اتم ها در شبکه sp2 کربن گرافیتی می تواند آرایش الکترونی مواد مبتنی بر کربن را تغییر دهد و خصلت الکترون دهندگی اش را بهبود دهد، به عنوان یک نتیجه، به هم خوردن تعادل بار الکتریکی کربن <sup>2</sup>g2 برای ایجاد سایت های باردار شده برای جذب <sub>2</sub>O مطلوب است و باعث افزایش استفاده موثر از الکترون های π کربن برای کاهش 20 شده، در نتیجه منجر به بهبود فعالیت الکتروکاتالیستی ORR می شود. با وجود اینکه پیشرفت های بزرگی به دست آمده، اکثر کاتالیزورهای کربنی بدون فلز با پایداری بهتر و هزینه های پایین تر، هنوز فعالیت ORR پایین تری در مقایسه با Pt دارند[۳۴]. کاتالیزورهای نانو کربن کارآمد باید از تعداد زیادی سایتهای فعال در دسترس برای واکنش دهندهها، هدایت خوب برای انتقال بار و ساختار متخلخل مناسب برای انتقال جرم بهرهمند باشند. وجود سایت های واکنش فراوان و طراحی ساختارهای جدید، کاتالیزورهای بدون فلز را بسیار جذاب می کند. برای دستری به موارد فوق، انواع مختلف مواد نانو کربنی سا بدوپ هترو انم اسب رای استقال جرم بهرمدند باشند. وجود سایت های واکنش فراوان و طراحی ساختارهای جدید، کاتالیزورهای بدون فلز را بسیار جذاب می کند. برای دستری به موارد فوق، انواع مختلف مواد نانو کربنی سه بعدی با دوپ هترو اتم مثلا کامپوزیت های گرافن و CNT دوپ شده به عنوان کاتلیزورهای GRC با کارایی بالا توسعه داده شده اند[۳۵].

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۵ ه





دهمین سمینارییل سو ختی ایران

1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

۱-۵-نانو لوله های کربنی سه بعدی با دوپ هترواتم برای کاتالیز واکنش کاهش اکسیژن

نانو لوله های کربنی (CNT ها) به عنوان نانومواد کربنی یک بعدی با هیبریداسیون sp2 ، را می توان به صورت صفحات گرافن دو بعدی نانومقیاس در نظر گرفت که تاب خورده و به لوله تبدیل شده اند. در دههی اخیر CNT ها به علت ویژگی های ساختاری منحصر به فرد و خواص فیزیکی و شیمیایی برجسته مانند سطح بزرگ، ویژگی های مکانیکی بالا، هدایت الکتریکی خوب و پایداری شیمیایی عالی، در زمینه فناوری نانو، به خصوص در زمینه محیط زیست و انرژی، بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. هنگامی که هترواتم ها به طور مناسب به ماتریس کربن CNT ها وارد شوند، میتوانند منجر به افزایش عملکرد RNP شوند[۸]. نانو لوله های کربنی با دوپ هترواتم، با افزایش هدایت الکتریکی، بهبود انتقال جرم اکسیژن، افزایش مقاومت در برابر خوردگی و حذف آب کاتالیزورها، منجر به بهبود فعالیت و دوام کاتالیست می شود. مهمتر از همه، اتصال نانولوله های استوانه ای کوچک با هم و تبدیل آنها به یک چارچوب یکپارچه بزرگ متخلخل سه بعدی که اتصال لوله ها و توزیع حفرات آن قابل کنترل است می تواند سایت های فعال را افزایش داده و با بهبود انتقال جرم و الکترون منجر به بهبود فعالیت کاتالیستی ORP شود. های فعال را افزایش داده و با بهبود انتقال جرم و الکترون منجر به بهبود فعالیت کاتالیستی ORP

۲-۵-گرافن سه بعدی دوپ شده با هترواتم برای کاتالیز واکنش کاهش اکسیژن

گرافن، که از یک لایه ی اتم کربن با ساختار لانه زنبوری تشکیل شده است، به خاطر خواص فیزیکی و شیمیایی جذاب در زمینه های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. گرافن از اتصال اتم های کربنی تشکیل شده است که با پیوند sp2 با هیبریداسیون اوربیتال های اتمی s، px و py به هم متصل شدهاند ، که این موجب ایجاد یک نیمه هادی با نوارهای هدایت و والانس با باندگپ صفر می شود[۳۶]. فقدان باند گپ طبیعی، کاربردهای گرافن را در زمینه های ذخیره انرژی، الکتروکاتالیستی و نانو الکترونیک محدود می کند. خوشبختانه، دوپ کردن اتم های دیگر به عنی دیگر و شیمیایی زمینه های ذخیره انرژی، الکتروکاتالیستی و نانو الکترونیک محدود می کند. خوشبختانه، دوپ کردن اتم های دیگر به عنوان یک روش موثر برای بهبود خواص الکترونیک و الکتروشیمیایی گرافن است که با تغییر چگالی الکترونی در ورق گرافن منجر به باز شدن باند گپ گرافن میشود و به این ترتیب موجب تسریع در گسترش کاربرد های گرافن و ورق گرافن منجر به باز شدن باند گپ گرافن می شود و به این ترتیب موجب تسریع در گسترش کاربرد های گرافن و ورق گرافن منجر به باز شدن باند گپ گرافن می شود و به این ترتیب موجب تسریع در گسترش کاربرد های گرافن

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۳۲۸۸۴۷۱–۲۱ ه







10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١

شده است[۳۷]. برای مثال، افزایش سایت های فعال و افزایش فعالیت کاتالیزوری گرافن به عنوان کاتالیست ORR با استفاده از دوپ کردن اتم های غیر فلزی (به عنوان مثال، N، B، N، یا S) محقق شده است[۳۸].

به غیر از دوپینگ هترواتم، کنترل مورفولوژی و طراحی ساختاری که به مساحت سطح، ساختار منافذ و قابلیت دهندگی یا گیرندگی الکترون مربوط می شود، شاید بیشترین تاثیر را برای افزایش فعالیت ORR مواد گرافنی داشته باشد[۳۱]. به ویژه، دوپینگ هترواتم همراه با طراحی ساختار سه بعدی، یک استراتژی محبوب است که به طور گسترده برای تولید الکتروکاتالیست ORR مبتنی بر گرافن استفاده شده است[۳۹].

۳-۵-کربن سه بعدی متخلخل با دوپ هترواتم برای کاتالیز واکنش کاهش اکسیژن

۶-نتیجهگیری

کاتالیزور سلول سوختی باید دارای خواص زیر باشد: (۱) سایت های فعال با چگالی بالا (۲) پایداری بالا، (محیط عملکرد سلول های سوختی معمولا دارای دمای بالا و در حضور اسید، اکسیژن، آب و آلاینده ها است که باعث انحلال و خوردگی کاتالیست ها می شود.) (۳) هدایت الکتریکی بالا (۴) جذب سطحی متوسط





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

از میان کاتالیستهای کشف شده، کاتالیست های نانوساختار هسته-پوسته که بر سطح یک ذره کربن به عنوان بستر قرار گرفته اند، با داشتن هم زمان دو ویژگی کاهش درصد Pt و عملکرد کاتالیستی بالا بسیار پیشرفته به شمار میروند. در این نوع از کاتالیستها بخش عمده ای از ذرات کاتالیزور از مواد ارزان قیمت مانند CO یا Pd تشکیل شده است و تنها بخش کوچکی از آن از Pt است که باعث کاهش قیمت تمام شده کاتالیست میشود. علاوه بر این، حضور CO یا Pd در کنار Pt می تواند فعالیت کاتالیزوری را افزایش دهد به طور مثال سنتز آلیاژ یا ساختار هسته-پوسته پلاتین و روتنیم، به طور قابل ملاحظه ای از مسموم شدن کاتالیست توسط منوکسید کربن در پیل های سوختی

الکتروکاتالیزورهای بر پایهی مواد کربنی نانوساختار با دوپ هترواتم با فعالیت بالا، دوام بیشتر و هزینه قابل قبول، اخیرا به عنوان جایگزینی برای کاتالیزورهای بر پایه پلاتین مورد توجه قرار گرفته اند. ساختار متخلخل سه بعدی این مواد با ارائه سطح ویژهی بالا برای دستیابی به فعالیت کاتالیزوری ORR بالا بسیار موثر است.

علاوه بر دوپینگ هترواتم طراحی ساختار نانو کربن نیز یک استراتژی مهم برای بهبود عملکرد کاتالیزوری الکتروکاتالیستهای ORR است. مواد نانوکربن با ساختار سه بعدی با استفاده از دوپ مواد شیمیایی مطمئنا چشم انداز خوبی را به عنوان کاتالیزور ORR کارآمد برای جایگزینی کاتالیزورهای مبتنی بر نانوذرات فلزی گران قیمت پیش رو قرار میدهند. بهینه سازی ساختار کاتالیزورهای نانوکربنی یکی از راهکارهای اصلی برای به حداکثر رساندن یا فعال کردن سایت های کاتالیزوری می باشد. اکثر کاتالیزورهای کربنی بدون فلز، هنوز فعالیت ORR پایین تری اما پایداری بهتر و هزینه های کمتری در مقایسه با Pt دارند.

منابع و مراجع

- [1]D. Larcher, J.M. Tarascon, Nature chemistry, 7, 2015, 19.
- [2] P. Qin, S. Tanaka, S. Ito, N. Tetreault, K. Manabe, H. Nishino, M.K. Nazeeruddin, M. Gratzel, Nat. Commun. 2014, 5, 3834
- [3] D. Xiong, X. Li, Z. Bai, S. Lu, Small 14, 2018, 1703

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱–۲۱۰ ۰ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





- 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢
  - [4] J. Lu, Z. Chen, F. Pan, Y. Cui, K. Amine, Electrochem. Energy Rev. 1, 2018, 35-53
  - [5] S.L. Chou, S.X. Dou, Adv. Mater. 29, 2017, 1705
  - [6] J.B. Goodenough, Energy Environ. Sci. 7, 2014, 14-18
  - [7] F. Cheng, J. Chen, Chem. Soc. Rev. 41, 2012, 2172-2192
  - [8] J.C. Li, P.X. Hou, C. Liu, Small, 13, 2017, 1702002
  - [9] T. Myles, L. Bonville, R. Maric. Catalysts 7, 2017, 16
  - [10] S. Suthirakun, S.C. Ammal, A.B. Munoz-Garcia, G. Xiao, F. Chen, H.C. zur Loye, E.A. Carter, A. Heyden, J. Am. Chem. Soc. 136, 2014, 8374–8386
  - [11] J. Suntivich, H.A. Gasteiger, N. Yabuuchi, H. Nakanishi, J.B. Goodenough, Y. Shao-Horn, Nat. Chem. 3, 2011, 546–550.
  - [12] S. Fu, C. Zhu, J. Song, D. Du, Y. Lin, Adv. Energy Mater. 7, 2017, 1700363
  - [13] R. Marcel, Catalysts, 7, 2017, 154.
  - [14] Q. Li, R. Cao, J. Cho, G. Wu, Adv. Energy Mater. 4, 2014, 1301415.
  - [15] J. Greeley, I.E. Stephens, A.S. Bondarenko, T.P. Johansson, H.A. Hansen, T.F. Jaramillo, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, J.K. Norskov, Nat. Chem. 1, 2009, 552–556
  - [16] N. Cheng, M.N. Banis, A. Liu, X. Riese, R. Li, S. Li, S. Ye, X. Knights, Sun, Adv. Mater. 27, 2015, 277–281
  - [17] S. Guo, D. Li, H. Zhu, S. Zhang, N.M. Markovic, V.R. Stamenkovic, S. Sun, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 125, 2013, 3449–3552.
  - [18] Y. Tan, C. Xu, G. Chen, N. Zheng, Q. Xie, Energy Environ. Sci. 5, 2012, 6923–6927
  - [19] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, Fuel Cells 1, 2001, 5-39
  - [20] Y.C. Wang, Y.J. Lai, L. Song, Z.Y. Zhou, J.G. Liu, Q. Wang, X.D. Yang, C. Chen, W. Shi, Y.P. Zheng, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 54, 2015, 9907–9910
  - [21] M. Zhou, H.L. Wang, S. Guo, Chem. Soc. Rev. 45, 2016, 1273–1307
  - [22] J. Liu, P. Song, Z. Ning, W. Xu, Electrocatalysis 6, 2015, 132-147
  - [23] L. Zhang, Z. Xia, J. Phys. Chem. C, 115, 2011, 11170–11176

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۲۸۸۴۷۱۳–۲۱ ه







- 1 اسفند 1۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷
  - [24] K.B. Liew, W.R.W. Daud, M. Ghasemi, J.X. Leong, S.S. Lim, M. Ismail,
  - Int. J. Hydrog. Energy, 39, 2014, 4870-4883
  - [25] W. Gu, L. Hu, J. Li, E. Wang, Electroanalysis 2018
  - [26] J. Stacy, Y.N. Regmi, B. Leonard, M. Fan, Renew. Sustain. Energy Rev. 69, 2017, 401–414
  - [27] R. Jiang, S. Tung, Z. Tang, L. Li, L. Ding, X. Xi, Y. Liu, L. Zhang, J. Zhang, Energy Storage Materials, 12, 2018, 260-276
  - [28] K. Sasaki, H. Naohara, Y. Cai, Y.M. Choi, P. Liu, M.B. Vukmirovic, J.X. Wang, R.R. Adzic, Angew Chem Int Edit, 49 (2010) 8602-8607
  - [29] K. Sasaki, J.X. Wang, H. Naohara, N. Marinkovic, K. More, H. Inada, R.R. Adzic, Electrochim Acta, 55 (2010) 2645-2652
  - [30] J.L. Zhang, Z. Xie, J.J. Zhang, Y.H. Tanga, C.J. Song, T. Navessin, Z.Q. Shi, D.T. Song, H.J. Wang, D.P. Wilkinson, Z.S. Liu, S. Holdcroft, J. Power Sources, 160 (2006) 872-891
  - [31] W. He, Y. Wang, C. Jiang, L. Lu, Chem. Soc. Rev, 45, 2016, 2396–2409
  - [32] D. Higgins, P. Zamani, A. Yu, Z. Chen, Energy Environ. Sci. 9, 2016, 357–390
  - [33] R. Du, N. Zhang, J. Zhu, Y. Wang, C. Xu, Y. Hu, N. Mao, H. Xu, W. Duan, L. Zhuang, Small ,11, 2015, 3903–3908
  - [34] Y. Zheng, Y. Jiao, M. Jaroniec, Y. Jin, S.Z. Qiao, Small, 8, 2012, 3550-3566
  - [35] Y. Wang, L. Tao, Z. Xiao, R. Chen, Z. Jiang, S. Wang, Adv. Funct. Mater, 28, 2018, 1705356.
  - [36] C. Hu, D. Liu, Y. Xiao, L. Dai, Prog. Nat. Sci. Mater. 2018
  - [37] D. Xiong, X. Li, Z. Bai, H. Shan, L. Fan, C. Wu, D. Li, S. Lu, ACS Appl. Mater. Interfaces, 9, 2017, 10643–10651
  - [38] Z.H. Sheng, L. Shao, J.J. Chen, W.J. Bao, F.B. Wang, X.H. Xia, ACS Nano , 5, 2011, 4350-4358
  - [39] Y. Su, Y. Zhang, X. Zhuang, S. Li, D. Wu, F. Zhang, X. Feng, Carbon, 62, 2013, 296–301
  - [40] R. Liu, D. Wu, X. Feng, K. Mullen, Angew. Chem. Int. Ed. Engl, 49, 2010, 2565–2569

دبیر خانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۸۴۷۸–۲۱ ه







- 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢
  - [41] Z. Liu, H. Nie, Z. Yang, J. Zhang, Z. Jin, Y. Lu, Z. Xiao, S. Huang, Nanoscale, 5, 2013, 3283– 3288
  - [42] H.W. Liang, X. Zhuang, S. Bruller, X. Feng, K. Mullen, Nat. Commun, 5, 2014, 4973
  - [43] Y. Chen, R. Ma, Z. Zhou, G. Liu, Y. Zhou, Q. Liu, S. Kaskel, J. Wang, Adv. Mater. Interfaces, 2, 2015, 1500199
  - [44] C. Zhu, H. Li, S. Fu, D. Du, Y. Lin, Chem. Soc. Rev. , 45, 2016, 517-531





ادان دهمین سمینارییل سو

1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

#### بررسی اثر واشرهای آب بندی بر عملکرد پیلهای سوختی متانولی غیرفعال

سيدجلال نصيرخانى

nasirkany@gmail.com - ۱ عضو هیئت علمی دانشگاه فنی و حرفه ای امام محمدباقر ساری

#### چکیدہ:

در این مقاله اثر محل قرارگیری و تعداد واشدهای آب بندی بر عملکرد پیل متانولی غیرفعال بررسی شد. نتایج بدست آمده حاکی از این واقعیت بودند که محل و تعداد واشرهای آب بندی تاثیر بسزایی بر عملکرد پیل های سوختی متانولی غیرفعال دارند بگونه ای که با تغییر تعداد واشرهای درون پیل، توان خروجی پیل تا حدود ۴برابر افزایش پیدا کرد. این تغییر عملکرد بخاطر تغییر در مقاومت تماسی (اهمی) و در نتیجه تغییر در مقاومت داخلی پیل بود. لذا باتوجه به شرایط نشتی و کاهش مقاومت داخلی پیل، بهترین ترکیب برای دستیابی به بهترین عملکرد، وقتی بود. در مقاومت تماسی (اهمی) و در نتیجه تغییر در مقاومت داخلی پیل بود. لذا باتوجه به شرایط نشتی و کاهش مقاومت داخلی پیل، بهترین ترکیب برای دستیابی به بهترین عملکرد، وقتی حاصل می شود که فقط دو واشر درون پیل قرار گیرد، یعنی یک واشر بین مخزن و جمع کننده جریان آندی و دیگری بین جمع کننده جریان آندی و MEA و در سمت کاتد دیگر واشری وجود نداشته باشد.

كليدواژه: پيل سوختى متانولى غيرفعال ، توان خروجى، مقاومت داخلى، واشرآب بندى





دهمین سمیناریا ، سو

1 اسفند 1۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

۱– مقدمه

باتوجه اینکه انرژی از دیرباز به عنوان موتور محرک جوامع بشری شناخته شده و با پیشرفت بشر بر اهمیت و تأثیرگذاری آن در زندگی بشر افزوده شده است، بشر امروزه نسبت به گذشته علاقه بیشتری به یافتن راههای موثر و جدید برای تولید انرژی های پایدار و تجدیدپذیر دارد. از جمله این راهها، پیل های سوختی برای تولید برق ميباشند[٨-١]. پيلهاي سوختي بعنوان وسايل مبدل انرژي شيميايي به انرژي الكتريكي ميتوانند يك روش مطمئن برای تامین انرژی باشند. پیل سوختی وسیلهای است که انرژی شیمیایی سوخت را مستقیماً به انرژی الکتریکی تبدیل میکند. عملکرد پیل سوختی مانند باتری نیست که انرژی را ذخیره کند بلکه پیل سوختی حالتی از انرژی را به حالت دیگر تبدیل می کند. پیل سوحتی انرژی شیمیایی را توسط یک واکنش الکتروشیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل میکند. انواع پیلهای سوختی موجود را می توان بر اساس نوع الکترولیت، دمای کاری و یا سوخت مورد استفاده به شش گروه اصلی پیل سوختی پلیمری ، پیل سوختی قلیایی ، پیل سوختی فسفریکی ، پیل سوختی کربنات مذاب، پیل سوختی اکسید جامد، پیل سوختی متانولی تقسیم بندی نمود که در جدول ۱ هرکدام به اختصار توضيح داده شده اند[۲]. پيل متانولي<sup>۱</sup> (DMFC) يک فن آوری نوظهور است که در آينده بسيار نزديک در تلفنهای همراه و لب تاب ها به تولید انبوه خواهد رسید. در اوایل دهه ۹۰ پیلسوختی متانولی بدلیل بازدهی کم، مشکلات کاتالیستی و سایر مشکلاتش هنوز مناسب نبود اما پیشرفتهای ایجاد شده در زمینه پیل های سوختی متانولی طی سال های اخیر چگالی قدرت و کارایی را بسیار افزایش داده است. مشکل اصلی در مورد این پیل سوختی عبور متانول از غشاء پلیمری است. به همین دلیل تحقیقات گسترده ای برروی الکترولیتهایی که میزان عبوردهی متانول کمتری داشته باشند متمرکز شده است.

<sup>1-</sup> Direct Methanol Fuel Cell

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱–۸۰۸–۳۱ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com







10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

در پیلهای سوختی متانولی، در آند محلول متانول با آب دیونیزه اکسید میشود و دی اکسید کربن، الکترون و یون هیدروژن تولید می کند. یونهای هیدروژن (پروتون) از طریق الکترولیت و الکترونها از طریق یک مدار خارجی که عامل ایجاد الکتریسته در سیستم است، به سمت کاتد حرکت می کنند(شکل۱). در کاتد یونهای هیدروژن و الکترونها با اکسیژن هوا واکنش داده و آب و گرما تولید میکنند. واکنشهای انجام شده در پیل های سوختی متانولی بطور خلاصه به صورت زیرمیباشند:

 $CH_3OH + 3/2 O_2 => CO_2 + 2 H_2O$  واكنش كلى در پيل هاى سوختى متانولى:

كاربرد	توان توليدى	بازده	دمای کاری (سانتیگراد)	ااكتروليت	نام پیل
زیر دریایی و فضایی	تا ۲۰ کیلووات	% <b>*</b> •- <b>%</b> •	۶۰ <u>-</u> ۹۰	هيدروكسيد پتاسيم	قليايى
کاربردهای قابل حمل	کمتر از ۱۰ کیلووات	<u>٪</u> ۴۰	۶۰-۱۳۰	غشاء پليمر	متانولى
نیروگاهی	بیش از یک	%¢∆−۶∙	۶۵۰	مايع كربنات	كربنات مذاب

جدول ۱- برخی از ویژگی های شش نوع پیل سوختی مهم





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

	مگاوات			مذاب ثابت	
نیروگاهی	بیش از ۵۰ کیلووات	<u>٪۳۵-</u> ۴۰	۲۰۰	مایع اسید فسفریک ثابت	اسيد فسفريک
وسائل نقلیه نیروگاههای کوچک	تا ۲۵۰ کیلووات	'. <b>f •</b> - <b>f •</b>	٨٠	غشاء تعویض یونی	پليمرى
نیروگاهی	بیش از ۲۰۰ کیلووات	'.Q+-90	۱۰۰۰	سرامیک	اکسید جامد

دمای کاری پایین و عدم نیاز به مبدل سوخت، باعث شده که امروزه این پیلها برای کاربردهای کوچک و متوسط مانند تلفن همراه و لب تاب و نیز بعنوان مولد برق در اتومبیل بسیار مورد توجه قرار گیرند[۳]. معمولا دو چالش اساسی در پیل های سوختی متانولی وجود دارد.:

۱- در پیلهای سوختی متانولی نسبت به نوع هیدروژنی واکنش آندی بسیار کندتر صورت میگیرد. لذا پیلهای سوختی متانولی، در مقایسه با نوع مشابه هیدروژنی توان خروجی کمتری دارند.

۲- گذر (نفوذ) متانول از میان MEA و رسیدن آن به کاتد. این پدیده گذر متانول ٔ نامیده میشود. این پدیده خود را بصورت کاهش ولتاژ مدار باز نشان میدهد و بر عملکرد کلی پیل سوختی متانولی در هر مقدار از چگالی جریان اثر می گذارد. این دومشکل باعث افت عملکرد این نوع پیل نسبت به نوع هیدروژنی میشوند. شکل ۲ منحنی عملکرد پیل

<sup>2-</sup> Methanol crossover

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۲۷۸۸۴۷ – ۲۱ ه







10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

سوختی متانولی و پیل سوختی هیدروژنی را نشان میدهد. شکل منحنیها که نشان دهنده عملکرد کلی پیل سوختی است تقریبا مشابه میباشد اما ولتاژ و دانسیته توان در پیل سوختی متانولی به شدت پایین ر از پیل هیدروژنی نشان داده شده میباشد [۴]. باتوجه به نکات ذکر شده، کاربردهای اولیه پیل های سوختی متانولی مربوط به شرایطی میشود که توان کم ولی دانسیته جریان بالا مورد نیاز باشد همانند موبایلهای نسل سوم (36) یا دوربینهای فیلمبرداری دیجیتالی.



شکل۱- واکنشگرها و مسیر واکنش در پیل های سوختی متانولی



شکل۲- مقایسه منحنی پولاریزاسیون پیل سوختی متانولی و هیدروژنی

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۰ ه

http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

پیل های سوختی متانولی (DMFC )، بدو دسته پیل سوختی متانولی فعال<sup>۱</sup> و پیل سوختی متانولی غیر فعال<sup>۲</sup> تقسیم بندی میشوند. در پیل های سوختی متانولی غیرفعال، متانول از طریق یک مخزن توکار در تماس مداوم با آند قرار دارد. بین محلول متانول و آند یک جمع کننده جریان<sup>۳</sup> قرار دارد و محلول متانول( سوخت) از طریق منافذ (سوراخها) و یا از طریق کانالهای ماشینکاری شده درون جمع کننده جریان با لایه نفوذ آندی و سپس سطح لایه کاتالیستی آندی<sup>۴</sup> در تماس دائم میباشد. رسیدن سوخت (متانول اآب) از مخزن ذخیره توکار به آند توسط فرآیندهای همرفت طبیعی<sup>۵</sup> و نفوذ (دیفیوژن) صورت میگیرد. محلول متانول درون مخزن در اثر گرادیان غلظتی و نیز همرفت طبیعی بین مخزن و آند، به لایه نفوذ آندی میرسد و سپس از آنجا به لایه کاتالیستی در آند نفوذ میکند. از طرفی در سمت کاتد برای روی دادن واکنش کاتدی(اکسیداسیون) هوا یا اکسیژن در اتمسفر اطراف پیل از طریق منافذ یا کانالهای جمع کننده جریان کاتدی در اثر پدیده همرفت طبیعی با لایه نفوذ گازی<sup>2</sup> کاتدی و سپس سطح کاتالیست کاتدی در تماس مداوم میباشد(شکل۳). چنین حالتی را پیل سوختی متانولی غیرفعال با تفی از طریق منافذ یا کانالهای جمع کننده جریان کاتدی در اثر پدیده همرفت طبیعی با لایه نفوذ گازی<sup>2</sup> کاتدی و سپس سطح کاتالیست کاتدی در تماس مداوم میباشد(شکل۳). چنین حالتی را پیل سوختی متانولی غیرفعال با تنفس از هوا<sup>۷</sup> مینامند. محلول سوخت (متانول بهمراه آب) سپس برروی لایه کاتالیستی واکنش می دهند و الکترون تولید می مینامند. الکترونهای تولید شده توسط واکنش از طریق لایه نفوذ آندی که رسانا نیز میباشد، به عقب جریان می یابند و به جمع کننده جریان آندی میرسند و از آنجا توسط یک مدار خارجی بسمت کاتد هدایت میشوند. عبور الکترونها از بین مدار خارجی همان جریان الکتریسیته مورد نیاز میباشد. پروتونهای تولید شده در سمت آند نیز از طریق غشاء

- 1 -Active DMFC
- 2 -Passive DMFC
- 3 Current collector
- 4 Anode catalyst layer
- 5 Natural convection
- 6 Gas diffusion layer
- 7 Air breathing passive DMFCs

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۵

http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

(PEM) به سمت لایه کاتالیستی کاتدی تراوش یا نفوذ می کنند. از طرفی چون CO<sub>2</sub> تولید شده درون محلول سوخت نامحلول می باشد، به تدریج در اثر نیروی جاذبه وزنی خارج می شود. در کاتد اکسیژن موجود در هوای اطراف در اثر پدیده همرفت طبیعی، بدرون کانالهای(منافذ) جمع کننده جریان کاتدی جریان می یابد و از طریق لایه نفوذ کاتدی به سمت لایه کاتالیست کاتدی تراوش ( نفوذ) می کند و در آنجا با الکترونها و پروتونهای تولید شده در آند، واکنش می دهد و آب و گرما تولید می کند. آب تولید شده سپس باید از طریق لایه نفوذ کاتدی به سمت كانال (منافذ) جمع كننده جریان كاتدی نفوذ ( تراوش) عكس كند و از محل واكنش در كاتدخارج گردد. البته ذكر این نکته نیز حائز اهمیت است که در پیلهای سوختی متانولی غیرفعال به مجموعه لایه های نفوذی گازی،لایه های کاتالیستی و غشاء پلیمری، MEA' گویند. باتوجه به موارد ذکر شده میتوان گفت که یکی از قسمتهای مهم درون یک پیل متانولی غیرفعال، MEA میباشد. یک MEA شامل دو لایه نفوذ گازی بهمراه دو لایه کاتالیستی میباشد که در دو سمت یک غشاء پلیمری(الکترولیت) قرار میگیرند. در پیلهای متانولی غیرفعال معمولا از دو نوع MEA استفاده میشود. این دو نوع MEA بصورت ۵ لایه و ۲ لایه میباشند. درحالت ۵ لایه طبق موارد فوق الذکر ۲لایه نفوذی (آندی و کاتدی) و ۲ لایه کاتالیستی(آندی و کاتدی) در دو طرف یک غشاء پلیمری قرار میگیرند(مجموعا ۵=۲+۲+۲ لایه). در نوع ۷ لایه علاوه بر لایه های ذکر شده ۲ لایه اضافی میکرو متخلخل نیز در دو سمت آند و کاتد اضافه میشوند(مجموعا۲+۲+۲+۲۷یه). تفاوت میان دو نوع MEA توضیح داده شده تنها در ۲ لایه میکرو متخلخل در سمت آند و سمت کاتد می باشد. البته در اینجا لازم بذکر است که MEA نوع ۵ لایه متداولتر و ارزانتر از نوع ۷ لايه ميباشد[٩-٥].

<sup>&</sup>lt;sup>1-</sup> Membrane Electrolyte Assembly






10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢



شکل ۳- محل قرار گیری لایه های نفوذی گازی، کاتالیستها و غشا پلیمری [۵]

پیل های سوختی متانولی غیرفعال بطور قابل توجهی باعث سادگی و انعطاف پذیری کاری سیستم میشوند زیرا این سیستم برخلاف سیستم پیل متانولی فعال، به دستگاهها و تجهیزات جانبی و کمکی مانند خنک کننده، مرطوب کننده، پمپ های سوخت رسان، کمپرسور یا فن و مانند اینها که در سیستم های پیل متانولی فعال، برای ارسال و هدایت واکنشگرها (محلول سوخت و هوا) بدرون پیل استفاده میشوند نیازی ندارد. در نتیجه افت پارازیتی انرژی در اثر مصرف تجهیزات جانبی در پیل های سوختی متانولی غیرفعال محدود میشود و این باعث بهبود بازده کلی سیستم میشود. درضمن هزینه ساخت پیل نیز کاهش قابل توجهی میکند و ابعاد و اندازه های آن نیز کاهش می یابد و یک سیستم فشرده تر و سبک تردر مقایسه با نوع فعال پیل های سوختی متانولی (اکتیو) حاصل میگردد[۲–۶].

۲-اجزای پیل متانولی غیرفعال







1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

اجزای اصلی یک پیل متانولی غیرفعال شامل جمع کننده های جریان، لایه های نفوذی آندی و کاتدی و لایه های کاتالیستی آندی و کاتدی و غشاء پلیمری(مجموعهMEA)، مخزن نگهداری محلول سوخت، واشرهای آب بندی و صفحات انتهایی(فیکسچر) میباشند که در شکل۴ نشان داده شده اند.

صفحات انتهایی یا فیکسچرها برای اعمال فشار و ساندویچ کردن قطعات داخلی پیل استفاده میشوند.همانطور که دز شکل ۴ نیز مشخص است این دو صفحه انتهایی همان مخزن متانول و صفحه انتهایی کاتدی میباشند که در بیشتر مواقع جنس آنها پلکسی گلس<sup>۱</sup> میباشد.

جمع کننده های جریان از یک ماده رسانای صلب مانند فولاد ضد زنگ ساخته می شوند. صلب بودن آن باعث می شود که جمع کننده های جریان توزیع بار یکنواختی روی MEA ایجاد نمایند تا افت ولتاژ در اثر تماس سطحی بین صفحات و لایه های نفوذی حداقل شود. سطح جمع کننده های جریان اغلب با طلا یا نیکل پوشش دهی می شوند ( آبکاری) تا هم رسانای الکتریکی شان افزایش یابد و هم از خوردگی یا آلودگی MEA جلوگیری شود.

واشر های آب بندی<sup>۲</sup> برای جلوگیری از نشت نمودن محلول درون پیل های متانولی استفاده میشوند. در پیل های متانولی فعال وجود واشر تاثیر بسزایی دارد چون محلول متانول با فشار وارد پیل میشود و در آن جریان دارد، برای جلوگیری از نشت نمودن محلول وجود این واشر ها ضروری است. اما در پیل های متانولی غیرفعال محلول فشار چندانی درون پیل ندارد و نهایت فشار ممکن در اثر نیروی وزن محلول ایجاد میشود که این مقدار در مقایسه با فشار موجود درون پیل های متانولی فعال بسیار ناچیز میباشد

<sup>1 -</sup> PMMA

<sup>2 -</sup> Gasket

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۵ ه





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

لایه های نفوذی ساخته شده از جنس پارچه کربن یا کاغذ کربنی هم اجازه تراوش ( نفوذ) گاز و هم نفوذ مایع را می دهند و هم رسانای الکتریکی می باشند. اغلب افزودن تفلون یا کربن سیاه به لایه نفوذی قابلیت آن را بهبود می بخشد. لایه های کاتالیستی در DMFC حاوی ذرات پلاتین(pt) و روتنیوم (Ru) روی کربن سیاه می باشند لایه های کاتالیستی بوسیله اعمال یک جوهر کاتالیستی که یک سوسپانسیون ( معلق بودن ذرات جامد در مایع) از ذرات کاتالیست هادی یون (نفیون) و یک پخش کننده می باشد بر روی یک غشاء الکترولیت پلیمری (PEM) تهیه می شود. لایه های کاتالیستی گرانترین قسمت MEA می باشند (بدلیل مقدار ذرات بسیار زیاد پلاتین(pt) درون شود. لایه های کاتالیستی گرانترین قسمت MEA می باشند (بدلیل مقدار ذرات بسیار زیاد پلاتین(pt) درون شود. لایه های کاتالیستی گرانترین قسمت MEA می باشند (بدلیل مقدار ذرات بسیار زیاد پلاتین(pt) درون مود. لایه های کاتالیستی گرانترین قسمت MEA می باشند (بدلیل مقدار فرآیند حمل یون در نافیون لازم و لایه[لم]). مشهورترین ماده MEA امروزه نافیون ( محصول شیمیایی شرکت دوپونت<sup>۱</sup>) می باشد. قابلیت نفیون در مدوری است. بهمین دلیل مدیریت آب درون یک پیل سوختی متانولی بسیار مهم می باشد. یک عامل تعیین کننده مروری است. بهمین دلیل مدیریت آب درون یک پیل سوختی متانولی بسیار مهم می باشد. یک عامل تعیین کننده مروری است. بهمین دلیل مدیریت آب درون یک پیل سوختی متانولی بسیار مهم می باشد. یک عامل تعیین کننده مدور کارآمدی MEA ضخامت غشاء پلیمری آن (MEA) میباشد. هرچقدر این ضخامت بیشتر باشد قیمت تمام شده در کارآمدی میشود و نیز مقاومت داخلی پیل افزایش می یابد. از طرف دیگر اگر ضخامت غشاء خیلی کم باشد پدیده گذر متانول از آند به کاتد افزایش پیدا میکند. لذا باتوجه به کاربرد و دانسیته توان مورد نیاز یک مقدار بهینه

۳- مراحل آزمایشگاهی

MEA بکار رفته درون پیل متانولی غیرفعال مورد نظر دارای الکترودهای ELAT در دو طرف و یک غشاء نفیون (۱۱۵) در وسط میباشد. روش آماده سازی MEA به صورت جوشاندن غشاء بمدت ۱ ساعت در محلول ۵ درصد

1 - Dupont

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۳۱۸۸۴۷۱–۲۱۰ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





1 اسفند 1۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

۶۰ حجمی H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و یک ساعت نگهداری در محلول اسید سولفوریک (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ۵/۰ درصد حجمی و جوشاندن بمدت ۴۰ دقیقه قبل از استفاده در آب دیونیزه میباشد. هر دو الکترودهای آندی و کاتدی از پارچه کربن (A) نوع (A) بهرهمند میباشند که این پوشش بعنوان لایه ساپورت پشتی با ۳ درصد حجمی تفلون عمل میکند. مقدار بار کاتالیست در طرف آند( (mg.c-m<sup>2</sup>) ۴ ترکیب پلاتین و روتنیوم(Pt/Ru) با نسبت وزنی یک به یک میباشد. ام همچنین مقدار بار کاتالیست در طرف آند( (mg.c-m<sup>2</sup>) ۴ ترکیب پلاتین و روتنیوم(Ch/Ru) با نسبت وزنی یک به یک میباشد. میجنین مقدار بار کاتالیست در طرف آند( (mg.c-m<sup>2</sup>) ۴ ترکیب پلاتین و روتنیوم(Ch/Ru) با نسبت وزنی یک به یک میباشد. ام همچنین مقدار بار کاتالیست در طرف آند( (mg.c-m<sup>2</sup>) ۴ ترکیب پلاتین و روتنیوم(Ch/Ru) با نسبت وزنی یک به یک میباشد. ام همچنین مقدار بار کاتالیست در سمت کاتد (۲۰-۲۵ میباشد. در نهایت NEA به یک میباشد. در نهایت MEA بوسیله پرس داغ در دمای <sup>30</sup> ۱۳۰ و فشار ۵ مگاپاسکال بمدت ۳۰ دقیقه به شکل نهایی درآمد. اطلاعات بیشتر درباره دستورالعمل های ساخت در مراجع و مقالههای دیگر بطور مفصل قابل میماهده است[10-11].

محلول متانول و آب در این آزمایش درون یک مخزن ( بصورت توکار) پلکسی گلس با ابعاد<sup>3</sup> m ۲ × ۸ × ۸ با حجم ۱۲۸ سی سی قرار دارد که توسط دستگاه فرز عمودی برروی پلکسی گلس ماشینکاری شد . در شکل ۴ شماتیک کلی از یک پیل سوختی متانولی غیرفعال نشان داده شده است. این حفره نقش نگهداری محلول متانول را ایفا می کند. بعد از فرز کاری و پولیش نمودن سطح حفره فوق الذکر، سوراخکاری های لازم جهت بستن و آب بندی پیل در اطراف حفره انجام شد. تعداد ۸ سوراخ با قطر داخلی ۶ میلیمتر توسط دستگاه دریل رادیال ایجاد گردید.





شکل۴- اجزای پیل سوختی متانولی غیرفعال و محل قرار گیری آنها[۱۲]

در آزمایشات انجام شده از واشرهای سیلیکونی<sup>۱</sup> با ضخامت mm /۰ برای آب بندی درون پیل متانولی غیرفعال استفاده شد. خاصیت فشردگی پذیری و قابلیت بالای الاستیک واشرهای سیلیکونی باعث تماس مطلوب بین MEA و جمع کننده های جریان میشود و همزمان جلوی نشتی را هم میگیرد[۱۶و۱۲]. جنس جمع کنندههای جریان از ورق استیل ۲۰۴L با ضخامت ۱٫۵ میلیمتر ( Stainless steel ) انتخاب گردید. تعداد ۲۵۰ سوراخ با قطر ۲ میلیمتر توسط دستگاه رادیال با مته از جنس تنگستن کارباید در سطح فعال در وسط جمع کنندههای جریان (برای عبور محلول در آند و خروج آب تولید شده و عبور هوا در کاتد) ایجاد گردید. در انتهای پیل سوختی موردنظر، برای فیکس نمودن کل مجموعه از یک صفحه پلکسی گلس با ابعاد ۲۲Cm × ۱۲Cm استفاده شد. در وسط این صفحه، یک حفره با ابعاد Stan ۶ دست ۶ ایجاد گردید. همانطور که مشخص است هوا ( اکسیژن) از طریق این حفره با جمع کننده جریان کاتدی و از آنجا با سطح فعال در تماس می باشد. در انتهای کار، اطراف این صفحه نیز

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۳۱–۸۲۸۸۴۷–۲۱ ه http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com

<sup>1 -</sup> Silicon rubber gasket





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

۸ عدد سوراخ با قطر ۷ میلیمتر برای عبور پیچ های مونتاژی ایجاد گردید. بعد از مشخص شدن نسبت محلول سوخت، پیل سوختی مورد سوخت گیری میشد. دمای محیط هنگام انجام تستها حدود <sup>2°</sup>۲۵ رطوبت حدود ۶۰ ٪ بوده است. دمای پیل در مراحل مختلف کاری توسط دماسنج دیجیتال اندازه گیری می شد(دقت این دستگاه یکدهم سانتیگراد میباشد). بعد از سوخت گیری و یک وقفه زمانی مشخص برای رسیدن به شرایط پایدار، مقدار جریان، ولتاز و توان ( I و V و P ) اندازه گیری شد. بعد از یک وقفه زمانی مشخص برای رسیدن به شرایط پایدار، مقدار جریان، ولتاز بعدی، شامل ثبت تغییرات ولتاژ پیل برحسب زمان بود. در این نوع از آزمایشات با اعمال یک بار ثابت ((A) ۶۰۰) ، و تغییرات ولتاژ ((A) ۶۰۰) ، معدی به شرایط پایدار، مقدار جریان، ولتاز بعدی، شامل ثبت تغییرات ولتاژ پیل برحسب زمان بود. در این نوع از آزمایشات با اعمال یک بار ثابت ((A) ۶۰۰) ، محلول سوخت، قبل از انجام سوختگیری جدید، مخزن سوخت پیل با آب مقطر شستشو داده میشد تا اثرات آزمایش و تخلیه محلول سوخت، قبل از انجام سوختگیری جدید، مخزن سوخت پیل با آب مقطر شستشو داده میشد تا اثرات آزمایش و تمای محلول سوخت، قبل از انجام سوختگیری جدید، مخزن سوخت پیل با آب مقطر شستشو داده میشد تا اثرات آزمایش و تخلیه محلول سوخت، قبل از انجام سوختگیری جدید، مخزن سوخت پیل با آب مقطر شستشو داده میشد تا اثرات آزمایش و تخلیه محلول موخت هبل از انجام سوختگیری جدید، مخزن سوخت پیل با آب مقطر شستشو داده میشد تا اثرات آزمایش و تجلیه محلول رکامل از بین رود.

۴- بررسی و تحلیل اثر واشر های آب بندی بر توان خروجی پیل متانولی غیرفعال همانطور که قبلا توضیح داده شد، واشر های آب بندی برای جلوگیری از نشت نمودن محلول درون پیل های متانولی استفاده میشوند. در پیل های متانولی فعال وجود واشر تاثیر بسزایی دارد چون محلول متانول با فشار پمپ وارد پیل میشود و در آن جریان دارد لذا برای جلوگیری از نشت نمودن محلول وجود این واشر ها ضروری است. اما در پیل های متانولی غیرفعال محلول فشار چندانی درون پیل ندارد و نهایت فشار ممکن در اثر نیروی وزن محلول ایجاد میشود که این مقدار در مقایسه با فشار موجود درون پیل های متانولی فعال بسیار ناچیز میباشد. در پیل های متانولی، آب بندی و مقاومت تماسی<sup>۱</sup> بین سطوح به نوع و ضخامت واشرها بستگی دارد[۲۲-۱۷]. استفاده از واشر

1 - Contact resistance

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۳۱–۸۲۸۸۴۷–۳۱ http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

های خیلی نازک باعث ایجاد فاصله مابین سطح جمع کننده جریان و سطح واشر میگردد و این باعث عدم آب بندی و نشت نمودن محلول درون پیل میشود. از طرفی استفاده از واشر های خیلی ضخیم باعث تماس (اتصال) ضعیف بین MEA و جمع کننده جریان میشوند و این باعث افزایش مقاومت تماسی و نهایتا افزایش مقاومت داخلی پیل میگردد. لذا یک مقدار بهینه برای ضخامت واشر ها وجود دارد که به ازای آن هم مقاومت تماسی کم میباشد و هم از نشتی جلوگیری میشود[۱۶و۱۳]. برای بررسی اثر واشرها بر عملکرد پیل چندین آزمایش انجام شد. ابتدا یک پیل متانولی غیرفعال با سطح فعال مشخص طراحی و سپس ساخته شد. در مرحله بعد با تغییر مکان و تعداد واشرها، عملکرد پیل بررسی شد.

در ایـن آزمایشـات ابتـدا عملکـرد پیـل بـا یـک محلـول سـوخت بـا غلظـت مشـخص(۴ مـولار) بـا وجـود ۴ واشـر بررسی شد. این ۴ واشر (طراحـی اولیـه) بترتیـب بـین مخـزن و جمـع کننـده جریـان آندی(واشـر آنـدی۱)، بـین جمـع کننــده جریـان آنــدی و MEA (واشـر آنــدی۲) ، مــابین جمـع کننــده جریـان کاتــدی و MEA (واشـرکاتدی۳) و بـین جمـع کننـده جریـان کاتـدی و صفحه انتهـایی کاتـدی (واشـرکاتدی۴) قـرار داده شـدند (شکل ۴).

اینحالت در نمودارها با عنوان "واشرآندی ۱+واشرآندی ۲+واشرکاتدی ۳+واشرکاتدی ۴ نشان داده شده است. پس از بررسی عملکرد پیل با وجود ۴ واشر، در مرحله بعدی واشر کاتدی ۴ (یعنی واشر بین جمع کننده جریان کاتدی و صفحه انتهایی کاتدی) برداشته شد و در این حالت نیز عملکرد پیل بررسی گردید. اینحالت در نمودارها با عنوان "واشرآندی ۱+واشرآندی ۲+واشرکاتدی ۳" نشان داده شده است. در مرحله بعدی واشر بین جمع کننده جریان کاتدی و MEA (واشرکاتدی ۳) نیز برداشته شد یعنی در این حالت





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019

فقط۲ واشر درون پیل قرار داشت، یکی بین مخزن و جمع کننده جریان آندی و دیگری بین جمع کننده جریان آندی و MEA. اینحالت در نمودارها با عنوان " واشرآندی ۱+واشرآندی ۲" نشان داده شده است. سپس عملکرد پیل در اینحالت نیز بررسی گردید. نتایج حاصله از این آزمایشات در شکلهای ۵ و ۶ و۷ نشان داده شده است. در شکلهای ۵ و۶ بترتیب تغییرات توان و ولتاژ پیل برحسب جریان نشان داده شده است و در شکل ۷ با اعمال یک جریان ثابت ۱۰/آمپری تغییرات ولتاژ پیل طی یک بازه زمانی بدست آمده است. همانطور که در شکلهای ۵ و۶و۷ مشخص است، نتیجه آزمایشات حکایت از این دارد که وقتی واشرهای کاتدی (واشر کاتدی ۳و۴) بترتیب برداشته میشوند و تنها دو واشر درون پیل باقی میماند توان خروجی و ولتاژ پیل نسبت به دو حالت قبلی( که در آنها بترتیب کلا ۳و۴ واشر درون پیل باقی میماند توان خروجی و ولتاژ پیل نسبت به دو حالت قبلی( که در آنها بترتیب کلا ۳و۴ واشر قرار داشت)،



شکل ۵- مقایسه عملکرد پیل در سه حالت قرارگیری واشر- غلظت محلول ۴ مولار-دمای محیط ۲۶ درجه و رطوبت ۶۰٪

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۰ ه



10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٢ اسفند ١٣٩٢



شکل ۶- مقایسه عملکرد پیل در سه حالت قرار گیری واشر - غلظت محلول ۴ مولار -دمای محیط ۲۶ درجه و رطوبت ۶۰٪



شکل ۷- مقایسه تغییرات ولتاژ پیل در سه حالت قرار گیری واشر- غلظت محلول ۴ مولار-دمای محیط ۲۶ درجه و رطوبت ۶۰٪

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۲۱۸۸۴۷ – ۲۱ ه

http://conf.isc.gov.ir/ifc96 Email: iranecs@gmail.com





1 اسفند ۱۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

با توجه به نمودارهای شکل ۵ تا ۷ میتوان گفت هرچه تعداد واشرهای درون پیل کمتر میشوند عملکرد پیل ارتقاء می یابد. این تغییر در عملکرد پیل بدلیل تغییر در مقاومت داخلی پیل میباشد[۶]. این پدیده تغییر در مقاومت داخلی پیل نیز با بررسی و اندازه گیری مقاومت داخلی پیل تایید شد. نتایج حاصله در جدول ۲ نشان داده شده است. همانطور که در جدول نیز مشخص شده است با افزایش واشرها، مقاومت داخلی پیل افزایش یافته است. وقتی در سمت کاتد، واشرهای کاتدی۴و۳ به تربیت حذف میشوند سطح فعال MEA بطور کامل در همه جا با سطح رسانای جمع کننده جریان کاتدی تماس پیدا میکند (یعنی سطح تماس MEA و جمع کننده جریان کاتدی بیشتر میشود چون دیگر بین ایندو واشری قرار ندارد و از طرفی فشار بیشتری برای ساندویج کردن صفحات رویهم اعمال میشود لذا مقاومت تماسی و مقاومت اهمی درون پیل کاهش می یابد و این باعث کاهش مقاومت داخلی پیل میشود و در نتیجه توان خروجی و ولتاژ پیل نسبت به قبل افزایش می یابد. در جدول ۳ بیشترین توان خروجی پیل در هر سه حالت قرارگیری واشر نشان داده شده است. البته لازم بذکر است که در سمت آند بدلیل وجود مايع(محلول سوخت) برای نشت بندی حتما بايد واشر وجود داشته باشد و نميتوان آنها را حذف نمود. لذا با توجه به موارد ذکر شده میتوان اینطور بیان نمود که وقتی تعداد واشر ها و محل قرارگیری آنها تغییر میکند عملکرد پیل دستخوش تغییر میشود. این تغییر در عملکرد بخاطر تغییر مقاومت تماسی (اهمی) و در نتیجه آن تغییر مقاومت داخلی پیل میباشد[۱۲–۳]. در آزمایشات انجام شده بدترین عملکرد وقتی حاصل شد که چهار واشر درون پیل قرار داشت. در مرحله بعد وقتی واشر بین جمع کننده جریان کاتدی و پنجره کاتدی حذف شد توان پیل در حدود ۳۰۰٪ بهتر شد و ولتاژ پیل نیز افزایش یافت (جدول۳).

جدول ۲- تغییر در مقاومت داخلی پیل با تغییر تعداد و محل واشرهای آب بندی

دبیرخانه: دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، طبقه سوم، دفتر انجمن الکتروشیمی۸۳۷۱۳۸–۲۱۰ ه





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

مکان و تعداد واشرهای آب بندی	مقاومت داخلی(mΩ)
واشرآندی ۱+واشرآندی ۲+واشر کاتدی ۳+واشر کاتدی ۴	٨٠
واشرآندی ۱ +واشر آندی ۲ +واشر کاتدی ۳	۵٨
واشرآندی ۱ +واشرآندی ۲	۵۰

در نهایت بیشترین توان خروجی وقتی حاصل شد که در سمت کاتد دیگر واشری قرار نداشت یعنی تنها دو واشر درون پیل وجود داشت: یکی بین جمع کننده جریان آندی و MEA و دیگری بین جمع کننده جریان آندی و مخزن. در این حالت نسبت به حالت اولیه(چهار واشری)، توان در حدود ۳۵۰٪ افزایش یافت(جدول۳). با توجه به نتایج بدست آمده میتوان گفت، چون در سمت کاتد محلولی وجود ندارد پس گذاشتن واشر در سمت کاتد، (یعنی بین صفحات جمع کننده جریان کاتدی – MEA – پنجره کاتدی) چندان ضروری نمیباشد ولی بدلیل وجود محلول متانول بین تمامی صفحات در سمت آند، در حذف نمودن واشر در سمت آند محدودیت وجود دارد. لذا باتوجه به شرایط نشتی و کاهش مقاومت داخلی پیل، بهترین ترکیب وقتی حاصل میشود که فقط دو واشر درون پیل قرار گیرد، یکی بین مخزن و جمع کننده جریان آندی و دیگری بین جمع کننده جریان آندی و MEA (در سمت کاتد دیگر واشری قرار نداشته باشد). در این حالت توان خروجی پیل (mW) بوده است که بیشترین توان خروجی در مقایسه با دو حالت دیگر میباشد.

جدول ۳- بیشترین توان خروجی پیل در هر سه حالت قرار گیری واشر





10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١٣٩٢

مکان و تعداد واشرهای آب بندی	بیشترین توان خروجی (mW)
واشرآندی۱+واشرآندی۲+واشرکاتدی۳+واشرکاتدی۴	۵۰
واشرآندی ۱ +واشر آندی ۲ +واشر کاتدی ۳	۲۰۰
واشرآندی ۱ +واشرآندی ۲	۲۵۰

#### ۵- نتیجه گیری

در این مقاله نشان داده شد که محل و تعداد واشرهای آب بندی تاثیر بسزایی بر عملکرد پیل های سوختی متانولی غیرفعال دارند بگونه ای که با تغییر تعداد واشرهای درون پیل، توان خروجی پیل تا حدود ۴ برابر افزایش پیدا میکند. این تغییر عملکرد بخاطر تغییر در مقاومت تماسی (اهمی) و در نتیجه تغییر در مقاومت داخلی پیل میباشد. لذا باتوجه به شرایط نشتی و کاهش مقاومت داخلی پیل، بهترین ترکیب برای دستیابی به بهترین عملکرد وقتی حاصل میشود که فقط دو واشر درون پیل قرار گیرد، یعنی یک واشر بین مخزن و جمع کننده جریان آندی و دیگری بین جمع کننده جریان آندی و MEA و در سمت کاتد دیگر واشری وجود نداشته باشد. در نتیجه در پایان میتوان بطور خلاصه گفت:

عملکرد پیل متانولی غیرفعال با دو واشر، یکی بین مخزن و جمع کننده جریان آندی و دیگری بین جمع کننده جریان آندی ، جریان آندی و MEA > عملکرد پیل متانولی غیرفعال با سه واشر، یکی بین مخزن و جمع کننده جریان آندی ، دیگری بین جمع کننده جریان آندی و MEA و دیگری بین جمع کننده جریان کاتدی و MEA > عملکرد پیل متانولی غیرفعال با چهار واشر، یکی بین مخزن و جمع کننده جریان آندی ، دیگری بین جمع کننده جریان آندی و







1 اسفند 1۳۹۷ | 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ۱۳۹۷

MEA ، دیگری بین جمع کننده جریان کاتدی و MEA و آخری بین جمع کننده جریان کاتدی و پنجره انتهایی کاتدی میباشد. در ادامه کارهای تحقیقاتی در آینده میتوان یک ضخامت بهینه برای واشرهای آب بندی انتخاب کرد تا مقاومت اهمی داخل پیل به ازای آن به حداقل برسد و عملکرد پیل ارتقاء یابد.

مراجع:

[1] F. Barbir, PEM Fuel Cells: Theory and Practice, Elsevier, Academic Press, 2005.

[2] E. Birgerson, *Mathematical modeling of transport phenomena in Polymer Electrolyte and Direct Methanol Fuel Cells*- KTH Chemincal Engineering and Technology,Royal Institute of Technology,Department of MechanicsS-100 44 Stockholm, Sweden- PHD Thesis, 2004.

[3] Ismail Saee, *Investigation and feasibility of methanol fuel cell power plants*, Tarbiat Modarres University, 2009. (In Persion)

[4] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2th Edition, Oxford Brookes University, 2003.

[5] Xie,Pavio-et al, *Development of a 2w DMFC power source*, Microelectronic and physical science Labs, Motorola I nc,USA- Journal of Power Sources –elsevier, 2004.

[6] David woolard, perfomance characterization of a passive DMFC over a range of operating temperatures and relative humidity, Virginia polytechnic Ins-M.S. thesis, 2010.

[7]Nils Paust ,vorgelet von, *Passive and self regulating fuel supply in DMFC*, Germany IMTEK Freiburg university- Journal of Power Sources –elsevier, 2010.

[8] A.S. Arico, V.Baglio, *Electrochemical analysis of high temperature methanol electro-oxidation at Pt-decorated Ru catalysts*, Journal of Electroanalytical Chemistry-elsevier, 2004.

[9] K. Scott, P. Argyropoulos, K. Sundmacher, *A model for the liquid feed direct methanol fuel cell*, Journal of Electro analytical Chemistry No.477, pp. 97-110, 1999.





#### 10th Iranian Fuel Cell Seminar | 20 February 2019 | ١٣٩٧ اسفند ١

[10] Sasan Yousefi & Mehdi Zohoor-Investigating the effect of operating parameters on the open Circuit voltage of a passive DMFC-Ionics, No19, pp.1195-1201, 2013.

[11] Yousefi S, Shakeri M, Sedighi K, *The effect of cell orientations and environmental conditions*, Ionics No.19, pp.1637-1647, 2013.

[12]Yang Tang, Wei Yuan, *Effects of structural aspects on the performance of a passive air-breathing DMFC*, south china university of technology-journal of power sources-elsevier2010.

[13] F.Achmad , S.K.Kamarudin , W.R.W.Duad, *Passive DMFC for portable device*, Fuel Cell Institute, University Kebangsaan Malaysia, 43600 UKM Bangi, Selangor, Malaysia, Journal of applied energy-elsevier, 2013.

[14] Huijuan Wu, Haifeng Zhang, Peng Chen, Jing Guo, Ting Yuan, Junwei Zheng, Hui Yang -Integrated anode structure for passive direct methanol fuel cells with neat methanol operation, Journal of Power Sources 2013.

[15] Chao Xu, Amir Faghri, *Methanol and water cross over in a passive liquid-feed DMFC*, international journal of hydrogen energy No.35, pp. 1769-1777, 2010.

[16] J.G.Lio, T.S.Zhao, R.Chen, *the effect of methanol concentration on performance of a passive DMFC*, Electrochemistry Communications No.7, pp.288-294, 2005.

[17]J.G.Liu, T.S.Zhao, Z.X.Liang and R.Chen, *Effect of membrane thickness on the performance and efficiency of passive DMFCs*, Journal of Power Sources, No. 153, pp.61-67. 2006

[18] R.Chen, T.S.Zhao, T.S.Chen, *Effect of cell orientation on the performance of a passive DMFC*, Journal of Power Sources No.157, pp. 351-357, 2006.

[19] R. Chen, T.S. Zhao, *Performance characterization of passive direct methanol fuel cells*, Journal of Power Sources No.167, pp. 455-460, 2007.

[20] Y.H. Chan, T.S. Zhao, R. Chen, C. Xu, A small mono-polar direct methanol fuel cell stack with passive operation, Journal of Power Sources No.178, pp. 118-124, 2008.

[21] W.M. Yang, C Shu, Effect of current-collector structure on performance of passive

Micro direct methanol fuel cell, Journal of Power Sources No.164, pp.549-554, 2007.



[22] S.K. Kamarudin, F. Achmad, W.R.W. Daud, *Overview on the application of direct methanol fuel cell(DMFC) for portable electronic devices*, international journal of hydrogen energy No.34, pp.6902-6916, 2009.