



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



3<sup>rd</sup> Fuel Cell Seminar of Iran



## الکتروود پیل سوختی بر پایه نانو الیاف کربن رشد یافته از فاز بخار

حسین رضائی کبری<sup>۱</sup>، قاسم اسکوئیان<sup>۲</sup>، میلاد حیدری قلعه<sup>۳</sup>، احمد علی ربیع نتاج درزی<sup>۴</sup>، علی مختاری<sup>۵</sup>،  
ابراهیم علیزاده<sup>۶</sup>

دانشگاه صنعتی مالک اشتر، پژوهشکده علوم و فناوری دفاعی شمال، مازندران، فریدونکنار، صندوق پستی ۳۷۳-۴۷۵۱۵  
hrkebria@aut.ac.ir

### چکیده

در میان فناوری‌های تولید انرژی، پیل سوختی بهترین گزینه برای تولید انرژی سبز در آینده است. مهمترین و رایج‌ترین پیل سوختی، پیل سوختی پلیمری یا تبادل یونی (PEMFC) است. امروزه یکی از موانع بزرگ در مقابل استفاده تجاری از این پیل‌های سوختی هزینه بالای فلز گرانبه پلاتین بعنوان کاتالیزور است. ۵۰٪ از کل هزینه‌های توده پیل سوختی مربوط به هزینه لایه کاتالیزور است. بنابراین بدون کاهش شدید در میزان مصرف کاتالیزور، تجاری سازی پیل سوختی امکان پذیر نخواهد بود. الکتروود پیل سوختی باید دارای نفوذ پذیری گاز بالا به همراه هدایت الکتریکی بالا باشد. نانوالیاف کربن بخاطر هدایت الکتریکی خوب و سطح تماس بالا برای استفاده در الکتروود پیل سوختی بسیار مناسبند. در حقیقت نانوالیاف کربن بعنوان نگهدارنده کاتالیزور پلاتین می‌تواند برای بهبود راندمان واکنش در الکتروود استفاده شود. این مقاله به معرفی روش‌های تولید نانو الیاف کربن و نشست کاتالیزور بر روی آن جهت تولید الکتروودهای مناسب برای پیل سوختی پلیمری می‌پردازد. نتایج نشان می‌دهد که روش نشست کاتالیزور و خصوصیات ساختاری نانو الیاف بر اندازه ذرات و یکنواختی توزیع آنها موثر است و در نتیجه عملکرد پیل سوختی تغییر می‌نماید.

واژه‌های کلیدی: پیل سوختی تبادل یونی، نانو الیاف کربن، رشد بخار شیمیایی، الکتروود متخلخل.

### ۱- مقدمه

پیل سوختی غشاء تبادل یونی یا غشاء الکتروولیت پلیمری بر پایه یک غشاء پلیمری پرفلوئوروسولفونیک اسید (مانند نفیون) می‌باشند که بین دو الکتروود متخلخل قرار گرفته است. این الکتروودها (آند و کاتد)، شامل کاتالیزور پلاتین هستند. امروزه یکی از موانع بزرگ در مقابل استفاده تجاری از این پیل سوختی هزینه بالای فلز گرانبه پلاتین بعنوان کاتالیزور است. الکتروودهای معمول پیل سوختی پلیمری بر پایه اتصال کاتالیزورها بر روی ذرات کربن (بطور مثال Vulcan XC-72) و نفیون می‌باشند که در آن ذرات کربن موجب تسهیل در انتقال الکترون می‌شوند. با این حال، یکی از مشکلات معمول

۱- کارشناس ارشد مهندسی نساجی از دانشگاه صنعتی امیرکبیر، پژوهشیار پژوهشکده علوم و فناوری دفاعی شمال.

۲- کارشناس ارشد شیمی از دانشگاه تربیت مدرس، پژوهشیار پژوهشکده علوم و فناوری دفاعی شمال.

۳- کارشناس ارشد مهندسی مواد از دانشگاه صنعتی مالک اشتر، پژوهشیار پژوهشکده علوم و فناوری دفاعی شمال.

۴- دانشجوی دکتری مکانیک، دانشگاه صنعتی بابل، پژوهشیار پژوهشکده علوم و فناوری دفاعی شمال

۵- دکتری شیمی از دانشگاه صنعتی اصفهان، پژوهشیار پژوهشکده علوم و فناوری دفاعی شمال

۶- دانشجوی دکتری مکانیک- تبدیل انرژی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل و عضو هیأت علمی دانشگاه صنعتی مالک اشتر.



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



3<sup>rd</sup> Fuel Cell Seminar of Iran



الکترودها این است که اضافه نمودن نفیون موجب ایزوله شدن ذرات کربن از همدیگر می‌شود. در نتیجه موجب انتقال ضعیف الکترون می‌گردد. همچنین نرخ استفاده کاتالیزور در این الکترودها ۲۰ تا ۳۰ درصد است. عامل مهم دیگر هزینه کاتالیزور پلاتین است که مانعی در مقابل تجاری سازی پیل سوختی است [۱]. ۵۰٪ از کل هزینه‌های توده پیل سوختی مربوط به هزینه لایه کاتالیزور است که به ۷۰٪ می‌رسد. بنابراین بدون کاهش شدید در میزان مصرف کاتالیزور، تجاری سازی پیل سوختی امکانپذیر نخواهد بود [۲].

الکترو پیل سوختی باید دارای نفوذ پذیری گاز بالا به همراه هدایت الکتریکی بالا باشد. نانوالیاف کربن بخاطر هدایت الکتریکی خوب و سطح تماس بالا برای استفاده در الکترو پیل سوختی بسیار مناسبند. در حقیقت نانوالیاف کربن بعنوان نگهدارنده کاتالیزور پلاتین می‌تواند برای بهبود راندمان واکنش در الکترو پیل سوختی استفاده شود [۱]. بطور کلی سه روش عمده برای تولید نانو الیاف کربن وجود دارد که شامل رشد بخار شیمیایی (VGCF)، الکتروریسی و روش قالبی است [۳]. این مقاله به معرفی روشهای تولید نانو الیاف کربن رشد یافته از فاز بخار و نشست کاتالیزور بر روی آن جهت تولید الکترودهای مناسب برای پیل سوختی پلیمری می‌پردازد. نتایج نشان می‌دهد که روش نشست کاتالیزور و خصوصیات ساختاری نانو الیاف بر اندازه ذرات و یکنواختی توزیع آنها موثر است و در نتیجه عملکرد پیل سوختی تغییر می‌نماید. همچنین مقایسه الکترو پیل سوختی بر پایه نانو الیاف کربن و نمونه های تجاری موجود بیانگر عملکرد کاتالیزوری بهتر و در نتیجه کاهش مصرف فلزات گرانبه در الکترو پیل سوختی است.

## ۲- ضرورت استفاده از نانوالیاف کربن در الکترو پیل سوختی

از دهه ۶۰ میلادی تا حال، پیشرفتهای بزرگی در تحقیق و توسعه پیل‌های سوختی PEM از لحاظ افزایش چگالی توان توده و کاهش هزینه تمام شده صورت گرفته است. برای کاهش هزینه اجزاء توده پیل، میزان مصرف کاتالیزور پلاتین باید بیشتر از ۱۰۰ برابر کاهش یابد. اما مطابق با گزارش دپارتمان انرژی آمریکا (DOE) این بهبود هنوز کافی نیست. هزینه توده پیل سوختی تبادل یونی امروزی از 275 \$/KW در سال ۲۰۰۲ به 175 \$/KW در سال ۲۰۰۴ کاهش یافت. در حالیکه هدف DOE رسیدن به کمتر از 45 \$/KW در سال ۲۰۱۰ و 30 \$/KW در سال ۲۰۱۵ است. برای رسیدن به هزینه تمام شده مورد نظر DOE، میزان کل پلاتین مورد مصرف در مجموعه غشاء-الکترو پیل باید تا حدود 0.03 mg/cm<sup>2</sup> کاهش یابد. تفکیک هزینه-های یک توده پیل سوختی که فلزات بی‌اثر موجود در آنند Pt/Ru (0.4/0.2 mg/cm<sup>2</sup>) و کاتد Pt (0.4 mg/cm<sup>2</sup>) و بطور کلی ۱۸۰ گرم در یک توده است، نشان می‌دهد، ۵۰٪ از کل هزینه‌های توده پیل سوختی مربوط به هزینه لایه کاتالیزور است که در آن هزینه کاتالیزور ۷۰٪ است. بنابراین بدون کاهش شدید در میزان مصرف کاتالیزور، تجاری سازی پیل سوختی امکان‌پذیر نخواهد بود [۲]. جهت کاهش مصرف کاتالیزور پلاتین، دو مسئله مورد توجه است: کشف کاتالیزور ارزاتر و کاهش مصرف پلاتین. در زمینه کشف کاتالیزور ارزان پیشرفتهای قابل توجهی در زمینه مواد و فناوری صورت گرفته است [۲].

نوع ساختار ماکروسکوپیک نگهدارنده کربنی (کاغذ کربنی، پارچه کربنی، نانو الیاف کربن و ...) و خصوصیات آن (تخلخل، ضخامت، رسانایی الکتریکی و ...) بر توزیع یکنواخت کاتالیزور و عملکرد الکترو پیل سوختی موثر است [۴]. به همین دلیل، یکی از روشهای کاهش استفاده از Pt در مجموعه غشاء-الکترو پیل سوختی استفاده و بکارگیری Pt از طریق افزایش سطح تماس جانبی فعال است [۲]. نانو الیاف و نانو لوله‌های کربنی بخاطر خصوصیات هدایت گرمایی و الکتریکی، پایداری الکتروشیمیایی و توزیع یکنواخت ذرات ریز کاتالیزور گزینه مناسبی برای نشست کاتالیزور می‌باشند (شکل ۱) [۵، ۶، ۷].

نگهدارنده کربنی معمول Vulcan XC-72R، دارای خاصیت رسانایی الکتریکی 4 s/cm و مساحت سطحی مخصوص 237 m<sup>2</sup>/g است. در حالیکه نانو الیاف و نانو لوله‌های کربنی دارای خاصیت رسانایی الکتریکی خیلی بیشتر (تا صد هزار برابر) هستند و مساحت سطحی مخصوص 200-900 m<sup>2</sup>/g است. بنابراین Vulcan XC-72R دارای نسبت میکروتخلخل بزرگی



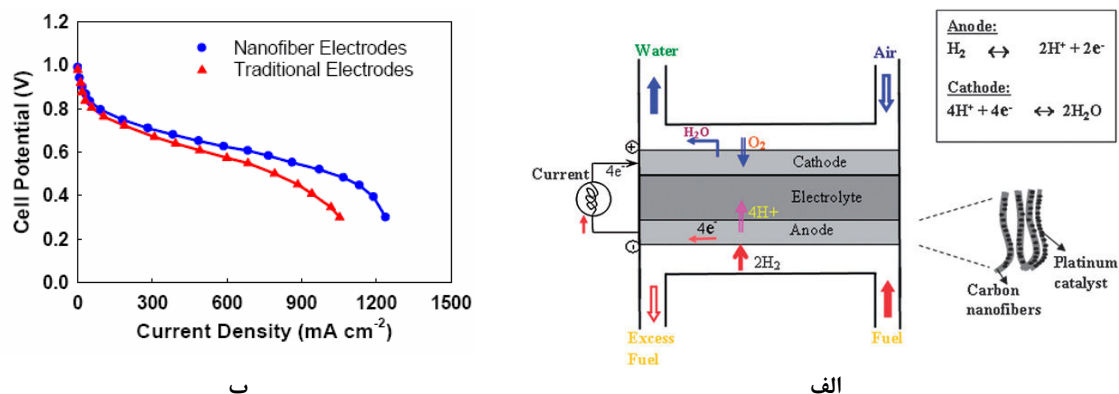
۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار بین سوختی ایران

$H_2 + O_2$   
3<sup>rd</sup> Fuel Cell Seminar of Iran



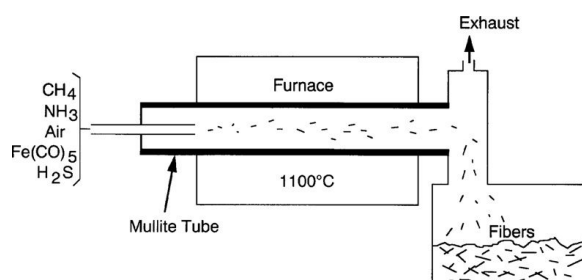
است که کمتر از دو نانومتر نیست. در حالیکه نانو الیاف و نانو لوله‌های کربنی دارای میکروتخلخل کوچکتر از دو نانومتر می-باشند [۲].



شکل ۱. مقایسه عملکرد الکترود بر پایه نانو الیاف کربن و نمونه‌های تجاری [۶، ۷]

### ۳- رشد بخار شیمیایی

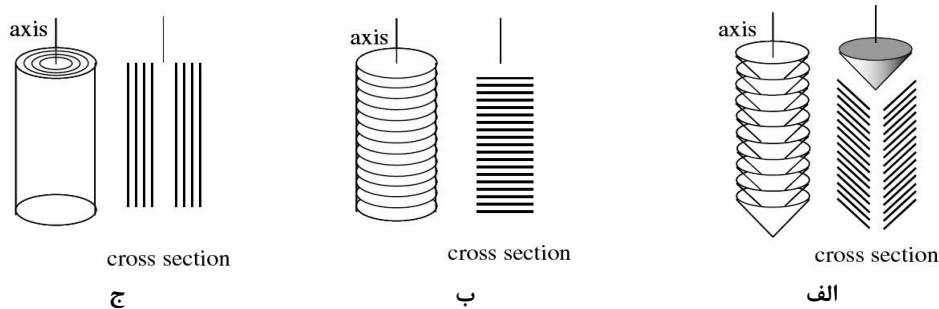
الیاف کربن رشد یافته از بخار (VGCF) از طریق فرآیند تجزیه حرارتی گازهای هیدروکربنی (مانند بنزن، گاز طبیعی، استیلن و ...) در دمای ۹۰ الی ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد و با حضور ذرات بسیار ریز کاتالیزور فلزی (مانند آهن، نیکل، کبالت و آلیاژهای آنها) در جو هیدروژن تولید می‌گردد. الیاف VGCF دارای خصوصیات مکانیکی و هدایت الکتریکی عالی است و قابلیت گرافیتی شدن زیادی دارد [۲، ۸، ۹]. قطر رشته‌ها ۱۰۰ نانومتر تا چند صد میکرون است. فرآیند رشد بخار شیمیایی منجر به شکل‌گیری الیاف در انواع سطح مقطع‌ها مانند دایروی، مارپیچی، تابیده و یا پلیسه دار می‌شود [۹]. شرکت Applied Science فرآیندی برای تولید نانو الیاف رشد یافته از بخار (VGCF) طبق شکل ۲ ارائه نموده است. مهمترین مواد اولیه گاز طبیعی است و ذرات کاتالیزوری آهن بوسیله تجزیه  $Fe(CO)_5$  تولید می‌شود. هنگامیکه ذرات کاتالیزور بطور صحیحی توسط سولفور دیسپرس یا پراکنده و فعال شود، نانو الیاف کربن بطور فراوان در رآکتور و در دمای نزدیک به ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد تولید می‌شوند [۱۰].



شکل ۲. شماتیک دستگاه تولید نانو الیاف کربن رشد یافته از بخار [۱۰]

قطر نانوالیاف کربن دو تا صد نانومتر و طول آنها در محدوده پنج تا صد نانومتر است. همانطوریکه در شکل ۳، نشان داده شده است، سه نوع نانوالیاف کربن: جناغی، صفحه‌ای و موازی موجود است. آرایش صفحات گرافیت در انواع جناغی، صفحه‌ای و موازی به ترتیب، بصورت زاویه ۴۵ درجه، عمود و موازی با محور رشد است [۲].

خصوصیات و مرفولوژی VGCF به شرایط تولید وابسته است. برای مثال لی و همکاران [۱۰] نانو الیاف VGCF با انواع مختلف کاتالیزور (نیکل-مس، نیکل)، مواد اولیه (پروپان، اتیلن، استیلن) تولید نمود. نتایج نشان می‌دهد، VGCF تولید شده با پروپان، اتیلن و استیلن به ترتیب خطی، تابیده و تابیده و مارپیچی است. همچنین، مساحت جانبی و هدایت الکتریکی آنها نیز به کاتالیزور و مواد اولیه وابسته است.



شکل ۳. انواع نانو الیاف کربن رشد یافته از بخار، جنافی (الف)، صفحهای (ب) و موازی (ج) [۱۲].

### ۳-۱- تولید الکتروود از نانو الیاف رشد فاز بخار

الکتروودهای پیل سوختی پلیمری بوسیله نشست ذرات ریز کاتالیزور پلاتین در موادی چون کربن فعال، کربن سیاه و ... تولید می‌شود. نانو الیاف کربن تولید شده به روش VGCF توانایی نگهداری از کاتالیزور پلاتین بطور موفقیت آمیزی را دارا است. این الیاف گرافیتی با قطر ۷۰ تا ۱۰۰ نانومتر بخاطر خصوصیات ذخیره و هدایت الکتریکی عالی و هزینه نسبتاً کم برای استفاده در الکتروود پیل سوختی مناسب هستند [۱۱].

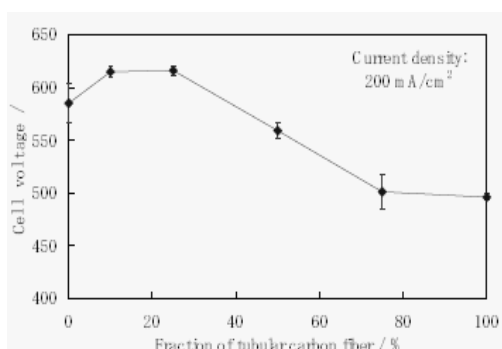
گوها و همکاران [۱۱]، امکان استفاده از روش کلوییدی برای نشست پلاتین و فعال کردن نانو الیاف بعنوان نگهدارنده کربنی و در نتیجه تهیه یک الکتروکاتالیست در پیل سوختی پلیمری را بررسی نمودند. آنها پیش از نشست پلاتین بر روی نانو الیاف کربن، به اکسیداسیون نانو الیاف در دو روش متفاوت پرداختند. فرآیند اکسیداسیون توسط اسید سولفوریک و مخلوط اسید سولفوریک و اسید نیتریک صورت گرفت. سپس ترکیب جامدی از پلاتین، یعنی اسید هگزوکلوپلاتینیک:  $(H_2PtCl_6)$ ، به ذرات ریز کلوییدی پلاتین تبدیل و جذب سطحی نانوالیاف اکسید شده در کوره‌ای حاوی گاز نیتروژن شد. بطور مشابه و برای مقایسه، نشست پلاتین بر روی لایه نگهدارنده تجاری Vulcan Carbon XC-72 انجام شد. مقایسه اندازه ذرات پلاتین نشست یافته بر روی VGCF و Vulcan نشان از مناسب بودن استفاده از نانوالیاف کربن دارد (جدول ۱).

جدول ۱. میانگین اندازه ذرات پلاتین بر روی نگهدارنده های کربنی مختلف [۱۱]

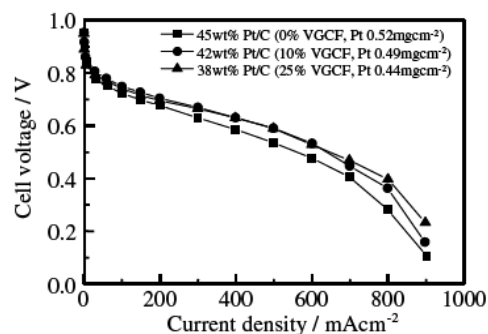
نوع نگهدارنده کربنی	میانگین اندازه ذرات (nm)
Pt-HNO <sub>3</sub> oxd. nanofibers	۱۲
Pt-HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> oxd. nanofibers	۲۲
کربن سیاه (Vulcan)	۲۶

ساساکی و همکاران [۱۲] از نانو الیاف بعنوان پرکننده الکتروود، عبارتی از مخلوط نانو الیاف کربن تولید شده توسط شرکت VGCF Showa Denko و کربن سیاه تجاری (Vulcan Carbon XC-72R) در پیل سوختی پلیمری استفاده نمودند. نمودار ولتاژ جریان تک سل با کاتد در شکل ۴-الف نشان داده شده است. کاتالیزور Pt/(VGCF+Vulcan) بوسیله

روش اشباع کلوییدی در محل و با واکنشگرهای  $H_2PtCl_6$ ،  $NaH_2O_3$  و  $H_2O_2$  تولید شد. قابل ذکر است بعد از نشست پلاتین، الکتروود در جو گاز هیدروژن و دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد برای مدت ۲ ساعت قرار گرفت [۱۳]. بهترین عملکرد سلول برای درصد وزنی نانوالیاف کربن ۲۵-۱۰٪ بوده است (شکل ۴-ب). نتایج نشان می‌دهد با افزایش میزان الیاف کربن (صفر تا ۲۵ درصد)، بارگذاری پلاتین کاهش می‌یابد. با این حال بهبود عملکرد الکتروشیمیایی در اثر اضافه نمودن نانو الیاف کربن مشاهده می‌گردد. در این روش مصرف پلاتین تا ۱۵٪ کاهش پیدا می‌کند و عملکرد سلول، بخصوص در محدوده چگالی جریان بالا، بهبود می‌یابد. این بهبود می‌تواند موجب بهبود هدایت الکتریکی و استفاده از پلاتین شود. بهبود در محدوده چگالی جریان بالا، بطور واضح نشان می‌دهد که فرآیند انتقال جرم در لایه کاتالیزوری با اضافه کردن VGCF در کاتالیزور بهبود یافته است.



ب



الف

شکل ۴. نمودار ولتاژ-جریان تک سل شامل کاتد در درصدهای مختلف نانوالیاف کربن (الف) ولتاژ سل در 200 mA cm<sup>-2</sup> برای درصدهای مختلف نانو الیاف در الکتروود (ب) [۱۲]

همچنین، ساساکی و همکاران [۱۳] به بررسی اثر ساختار نانو الیاف کربن پرداختند. بنابراین از سه نوع نانو الیاف کربن: لوله‌ای (نانو لوله کربنی)، جناقی و صفحه‌ای که دارای درجه کریستالی متفاوتی هستند، بعنوان نگهدارنده کاتالیزور پلاتین استفاده نمودند و از یک نگهدارنده تجاری برای مقایسه عملکرد استفاده شد. روش نشست پلاتین در تمامی نگهدارنده‌های یاد شده مانند آنچه در بالا توضیح داده شد، می‌باشد. اندازه کریستال نانوذرات پلاتین در انواع نگهدارنده‌های کربنی که بوسیله فرآیند اشباع کلوییدی در محل، تولید شده‌اند، در جدول ۲ ارایه شد.

جدول ۲. اندازه کریستال نانوذرات پلاتین در انواع نگهدارنده‌های کربنی [۱۳]

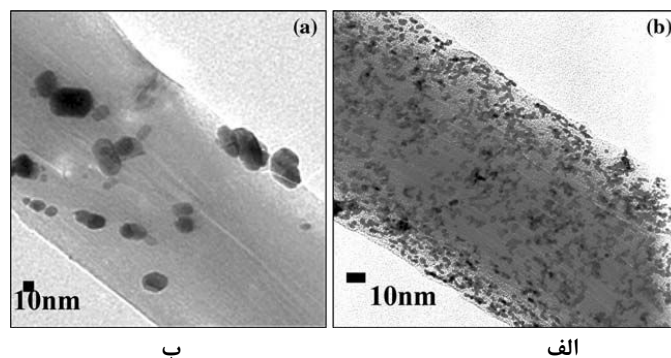
اندازه ذرات (nm)	نوع نگهدارنده کربنی
۳/۴	کربن سیاه (Vulcan)
۳/۳	نانوالیاف کربن - صفحه‌ای
۳/۹	نانوالیاف کربن - جناقی
۳/۶	نانوالیاف کربن - لوله‌ای
۵/۶	نانوالیاف کربن - رشد فاز بخار

آنالیز تفرق اشعه ایکس نشان می‌دهد که مرفولوژی نانو ذرات پلاتین نشست یافته در نانو الیاف کربن مختلف بطور شدیدی به نوع نانو الیاف وابسته است. در مورد ساختار لوله‌ای، ذرات پلاتین، بطور منطقه‌ای نشست یافتند عبارتی توزیع آن نسبتاً نایکخواخت است. این محققین معتقدند که استفاده از روش کلوییدی در محل برای نشست پلاتین بر روی نانو لوله کربنی

در این پژوهش مشکل مشاهده شده است. در ساختار جناغی، اگر چه پراکندگی ذرات پلاتین بهتر از نانوالیاف لوله‌ای است اما انباشتگی محلی ذرات پلاتین نیز مشاهده می‌شود. نانوالیاف صفحه‌ای بهترین نتایج را از لحاظ اندازه، یکنواختی پراکندگی و انباشتگی محلی کمتر ذرات کوچک پلاتین از خود نشان می‌دهند. ساساکی و همکاران نتیجه گرفتند که استفاده از روش کلوییدی در محل برای نشست کاتالیزور پلاتین بر روی نانوالیاف کربن و کربن سیاه موفقیت آمیز است [۱۳].

### ۲-۳- روشهای آماده سازی فیزیکی سطح

گروه اوتا [۱۴] روش فیزیکی جدیدی برای آماده سازی فیزیکی سطح نانو الیاف جهت افزایش سایت‌های لنگری سطح VGCF ارائه نمودند. VGCF ها بطور فیزیکی و بوسیله یک سمباده زن سرعت بالا برای مدت صفر، ۵، ۱۰ و ۲۰ دقیقه پیش از نشست فلز پلاتین، تحت فرآیند قرار گرفتند. این تکمیل می‌تواند بطور فیزیکی موجب کاهش عیوب سطحی نانو الیاف VGCF شود. شکل ۵ تصاویر TEM از کاتالیزور Pt/VGCF، با و بدون عملیات سطحی فیزیکی را نشان می‌دهد. مقایسه VGCF هایی که بطور فیزیکی تکمیل شده‌اند با نمونه‌های تکمیل نشده، نشان می‌دهد نانو ذرات کوچکتر و یکنواخت‌تر پلاتین بعد از فرآیند آماده سازی ارائه می‌گردد. چراکه عملیات سمباده زنی موجب کاهش عیوب سطحی می‌گردد.



شکل ۵. تصاویر TEM از نانو ذرات پلاتین بر روی VGCF بدون تکمیل سطح (الف) و با تکمیل سطح در ۱۰ دقیقه (ب) [۱۴]

زمان بیشتر سمباده زنی، اندازه ذرات پلاتین کوچکتر و نشست بهتر را نتیجه می‌دهد. اندازه‌گیریهای الکتروشیمیایی نشان می‌دهد که فعالیت کاتالیزوری بطور شدیدی به طول زمان عملیات آماده‌سازی فیزیکی وابسته است [۲]. در مورد فعالیت جرمی، بیشترین فعالیت در زمان سمباده زنی ۵ تا ۱۰ دقیقه مشاهده می‌شود. تکنیک آماده‌سازی سطحی فیزیکی برای نشست پلاتین در مقایسه با تکمیل شیمیایی بوسیله اسید نیتریک، روش مفیدتری برای تولید سایت‌های لنگری پلاتین در سطح بی-حرکت VGCF ها می‌باشد.

### ۳-۳- تولید الکتروود از رشد نانو الیاف کربن روی دیگر مواد کربنی

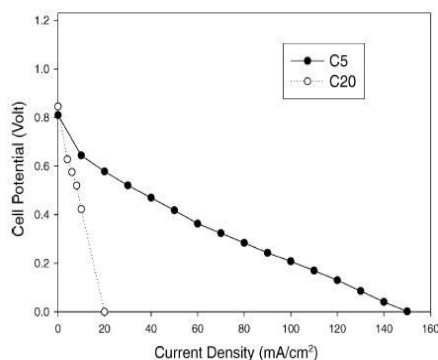
گانگری و همکاران [۴] به ارزیابی عملکرد الکتروود کاتالیزوری چندین نانو ساختار کربن-پلاتین و یک نمونه تجاری (E-TEK) از الکتروود مورد استفاده در پیل سوختی پرداختند. در این پژوهش نانو الیاف کربن به روش رشد فاز بخار بر روی دو نوع مختلف میکرو ساختار کربنی شامل نمد (Felt) و پارچه (Cloth) کربنی از شرکت Carbone Lorraine رشد یافتند و ساختارهای جدیدی به نام کامپوزیت میکرو-نانو الیاف کربن تولید شد. برای رشد نانو الیاف کربن، مخلوط اتیلن و هیدروژن با نسبت حجمی ۱ به ۵ و به مدت دو ساعت بر روی نمد و پارچه کربنی یادشده عبور داده شد. گفتنی است، قبلا نیکل با نسبت وزنی ۱٪ و به روش غوطه‌وری در محلول اشباع (Incipient Wetness Impregnation) بر روی نمد و پارچه کربنی نشست

داده شد. در انتها تا ۹۳۷ درجه کلون حرارت دهی صورت گرفت. نشست پلاتین نیز، بر روی نمونه‌ها با نسبت وزنی ۵، ۲۰ و ۴۰ به روش غوطه وری در محلول اشباع و به کمک  $H_2PtCl_6$  انجام شد. جدول ۳ فهرست الکترودهای تولیدی بر پایه نانو الیاف کربن را نشان می‌دهد.

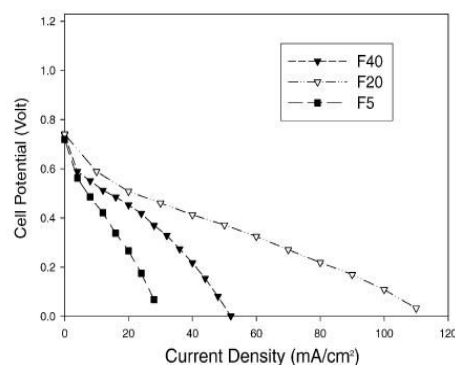
جدول ۳. فهرست الکترودهای بر پایه نانوالیاف کربن استفاده شده در پیل سوختی پلیمری [۴]

شناسه الکتروده	نوع نگهدارنده کربنی (میکرو ساختار کربنی)	بارگذاری پلاتین (درصد وزنی)
F5	نمد	۵
F20	نمد	۲۰
F40	نمد	۴۰
C5	پارچه	۵
C20	پارچه	۲۰

رشد موفقیت آمیز نانو الیاف کربن به روش رشد فاز بخار بر روی نمد کربنی موجب شده تا شبکه ضخیمی از نانو الیاف به ضخامت سه میکرومتر در اطراف میکرو الیاف کربن شکل گیرد. بنابراین افزایش قطر ۲۰٪ مشاهده شد. تصاویر میکروسکوپی نشان می‌دهد که نانو الیاف توخالی نبوده و از نوع جناقی است و لایه های گرافیتی با زاویه ۷۵ درجه نسبت به محور رشد و با فاصله ۰/۳۴ نانو متر از هم قرار گرفته‌اند. توزیع پلاتین بر روی کامپوزیت نانو الیاف کربن یکنواخت است. نتایج نشان می‌دهد، مساحت جانبی نمد کربنی بخاطر سطح تماس جانبی بزرگ در نانو الیاف از ۲ به ۸۰ مترمربع در گرم افزایش یافت [۴]. عملکرد الکتروده آند در تک سل پیل سوختی پلیمری اندازه‌گیری شد. عملکرد الکتروکاتالیزوری در MEA با آند پلاتین/نمد-نانوالیاف (Pt/F-CNF) در میزان پلاتین ۲۰٪ بیشترین مقدار است. در پتانسیل سل ۰/۳۲۵ ولت، چگالی جریان نمونه های (F5، F20، F40) با افزایش پلاتین (۵، ۲۰ و ۴۰ درصد وزنی) به ترتیب  $1.6$ ،  $6.0$  و  $3.2$   $mA/cm^2$  است. که بیشینه چگالی جریان آنها به ترتیب  $5.41$ ،  $19.50$  و  $10.53$   $mW/cm^2$  است (شکل ۶-الف). همچنین، عملکرد الکتروکاتالیزوری در مجموعه غشاء-الکتروده با آند پلاتین/پارچه-نانوالیاف (Pt/C-CNF) با افزایش بارگذاری پلاتین از ۵ به ۲۰ درصد وزنی کاهش می‌یابد (شکل ۶-ب).



ب

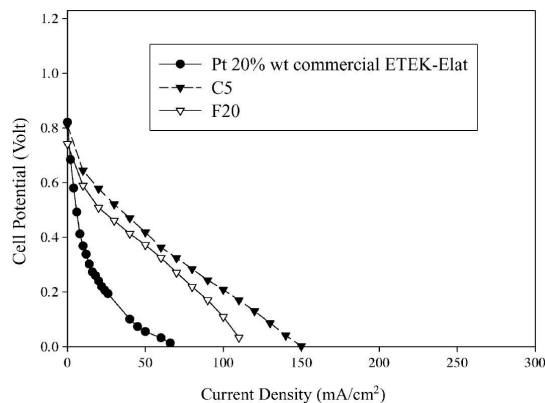


الف

شکل ۶. منحنی‌های ولتاژ-جریان الکترودهای کامپوزیت نمد/نانوالیاف (الف) و پارچه/نانوالیاف (ب) در بارگذاری پلاتین

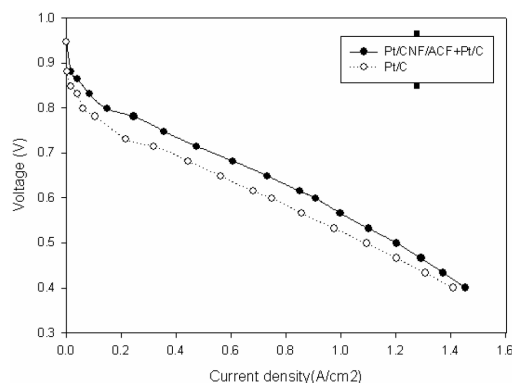
متفاوت [۴]

منحنی‌های ولتاژ-جریان انواع مختلف الکتروود (کامپوزیت نمد/نانوالیاف، کامپوزیت پارچه/نانوالیاف و الکتروود تجاری E-TEK) در شکل ۷ مقایسه شده است. بهبود این منحنی در کامپوزیت نمد/نانوالیاف کربن با بارگذاری پلاتین ۵٪ در مقابل نمونه تجاری با بارگذاری پلاتین ۲۰٪ قابل توجه است و کاهش مصرف پلاتین به میزان ۱۵٪ را نشان می‌دهد. همچنین نانو ساختار Pt-C بهتر از الکتروود کاتالیزورهای تجاری در دمای اتاق عمل می‌کند [۴].



شکل ۷. منحنی‌های ولتاژ-جریان انواع مختلف الکتروود [۴]

پارک و همکاران [۱۵] بوسیله رشد کاتالیزوری نانو الیاف کربن بر روی الیاف کربن فعال (ACF)، کامپوزیت CNF/ACF را تولید نمودند. نانو الیاف کربن بوسیله تجزیه حرارتی گاز متان به کمک کاتالیزور (نیترات نیکل) دیسپرس شده در استون بر روی الیاف کربن فعال سنتز شد. آنها از کامپوزیت CNF/ACF بعنوان نگهدارنده کاتالیزور پلاتین در پیل سوختی پلیمری استفاده کردند. مقایسه عملکرد پیل سوختی پلیمری با نگهدارنده کامپوزیتی و نمونه تجاری نشان می‌دهد که عملکرد Pt/CNF/ACF بهتر از نمونه‌های معمول است (شکل ۸).



شکل ۸. عملکرد تک سل پیل سوختی پلیمری  $H_2/O_2$  [۱۴]

#### ۴- نتیجه‌گیری

الکتروود پیل سوختی پلیمری بطور معمول بوسیله نشست ذرات کاتالیزور (معمولا پلاتین) بصورت ذرات ریز بر روی مواد نگهدارنده‌ای چون کربن فعال، کربن سیاه و ... تولید می‌شود. اما خصوصیات هدایت گرمایی و الکتریکی، پایداری





۷ و ۸ آبان ۱۳۸۸  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران

$H_2 + O_2$   
3<sup>rd</sup> Fuel Cell Seminar of Iran



الکتروشیمیایی و ساختار یکنواخت نگهدارنده‌های کاتالیزور تولید شده از نانو الیاف و نانو لوله‌های کربنی از مزایای آنها در مقابل نگهدارنده های معمول است.

مقایسه CNT و VGCF نشان می‌دهد که CNT دارای خصوصیات مکانیکی بهتر، قطر کوچکتر و چگالی کمتر است اما VGCF ارزانتر می‌باشد. CNT چند دیواره، ۲ تا ۳ برابر گرانتز از VGCF است و تک دیواره بسیار بیشتر از این مقدار است. پیش بینی می‌شود که در صورت افزایش حجم تولید، قیمت VGCF بیشتر از این مقدار کاهش یابد. VGCF بوسیله نشست بخار شیمیایی کاتالیزوری هیدروکربونها (گاز طبیعی، پروپان، استیلن، بنزن، اتیلن و ...) یا مونواکسید کربن بر روی سطح فلزی (آهن، نیکل، کبالت، طلا) یا آلیاژهای فلزی مانند (Ni-Cu, Fe-Ni) تولید می‌گردد [۸]. لذا بخاطر قیمت ارزان تر نانوالیاف کربن در مقابل نانو لوله های کربنی، استفاده از آنها در الکتروود پیل سوختی مناسب تر است [۱۶].

هرچند هزینه تمام شده الیاف کربن رشد یافته از بخار (VGCF) چندین برابر بیشتر از الیاف کربن تولید شده از پلی-آکریلو نیتریل (20 \$/Kg) می‌باشد اما اگر در حجم زیاد تولید شود، قیمت آن کاهش خواهد یافت. هزینه کم مواد اولیه در تولید VGCF و سادگی ذاتی فرآیند رشد الیاف، امیدهایی برای بهبود و کاهش قیمت آن ارایه می نماید [۱۷]. پژوهشها نشان می‌دهد پیل سوختی که دارای الکتروود بر پایه نانو الیاف کربن است، دارای عملکرد بهتری نسبت به پیل‌های معمول است [۶].

## مراجع

- 1- X. Zhang and J. Du, (2006). "Carbon Nanofiber-Based Fuel Cell Electrodes", 210th ECS Meeting, The Electrochemical Society, Oct. 29-Nov. 3, Cancun, Mexico
- 2- K. Lee, J. Zhang, H. Wang and D. P. Wilkinson, (2006). "Progress in the synthesis of carbon nanotube- and nanofiber-supported Pt electrocatalysts for PEM fuel cell catalysis", Journal of Applied Electrochemistry, 36, 507-522
- 3- L.Wang, Y. Yu, P.C. Chen, D.W. Zhang, C.H. Chen, (2008). "Electrospinning synthesis of C/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite nanofibers and their application for high performance lithium-ion batteries", Journal of Power Sources, 183, 717-723
- 4- M. Gangeri, G. Centi, A. La Malfa, S. Perathoner, R. Vieira, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux, (2005). "Electrocatalytic performances of nanostructured platinum-carbon materials", Catalysis Today, 102, 50-57
- 5- Z. Lin, L. Ji, X. Zhang, "Electrocatalytic Properties of Pt/Carbon Composite Nanofibers", Electrochimica Acta, in press
- 6- X. Zhang, "Nano-Applications for Energy", NC State University, USA
- 7- V. Thavasi, G. Singh and S. Ramakrishna, (2008). "Electrospun nanofibers in energy and environmental applications", Energy Environmental Science, 1, 205-221
- 8- J. G. LAVIN, (2001). "Carbon fibres", Ch. 5 in J.W.S. Hearle (ed.), High-Performance Fibres, Woodhead Publishing, Cambridge, UK
- 9- J.B. Donnet, T.K. Wang, S. Rebouilat, J.C.M. Peng, (1998). "Carbon Fibers", CRC Press, USA
- 10- M. H. Al-Saleh, U. Sundararaj, (2009). "A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites", Carbon, 47, 2-22
- 11- A. Guha, W. Lu, T. A. Zawodzinski and D. A. Schiraldi, (2004). "Synthesis of novel Platinum/Carbon nanofiber electrodes for Polymer Electrolyte Membrane (PEM) fuel cells", 206th ECS meeting, The Electrochemical Society, Oct. 3-8, Honolulu, Hawaii
- 12- K. Sasaki, K. Shinya, S. Tanaka, A. Furukawa, K. Ando, T. Kuroki, H. Kusaba, Y. Teraoka, (2004). "Nanostructuring of PEFC Electrode Catalysts using Carbon Nanofibers", 206th ECS meeting, The Electrochemical Society, Oct. 3-8, Honolulu, Hawaii
- 13- K. Shinya, K. Sasaki, H. Kusaba, Y. Teraoka, (2004). "PEFC Electrode Catalysts Supported on Carbon Nanofibers: Nanostructure and catalytic properties", , 206th ECS meeting, The Electrochemical Society, Oct. 3-8, Honolulu, Hawaii
- 14- A. Asami, S. Iinou, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K.I. Ota, (2004). "Application of Pt/VGCF as cathode for PEFC", Proceeding of the 24th Annual Meeting of Hydrogen Energy Systems Society of Japan, Saitama, Japan, 10-11 Dec.
- 15- S. Park, J. Lee, J. Ahn, S. Lim, H. Han, J. D.H., Y. Shul, (2006). "Preparation and characterization of Pt catalysts supported on activated carbon fiber by growth of carbon nanofiber", 210th ECS Meeting, The Electrochemical Society, Oct. 29-Nov. 3, Cancun, Mexico
- 16- E. Antolini, (2009). "Carbon supports for low temperature fuel cell catalysts", Applied Catalysis B: Environmental, 88(1-2), 1-24



۱۳۸۸ آبان ۷ و ۶  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار بین سوختی ایران



3<sup>rd</sup> Fuel Cell Seminar of Iran



- 17- G. G. Tibbetts, M. L. Lake, K. L. Strong, B. P. Rice, (2007). "Review of the fabrication and properties of vapor-grown carbon nanofiber/polymer composites", Composites Science and Technology, 67, 1709–1718