

ارتقاء پایداری الکتروکاتالیست واکنش احیاء اکسیژن با استفاده از بسترهای تیتانیم کاربید و قلع دی اکسید دوپه شده با آنتیموان جهت استفاده در کاتد پیل‌های سوختی پلیمری

حسین کرمی چمگردانی، محمد محمدی تقی آبادی*

بخش شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیده: با توجه به اهمیت طول عمر الکتروکاتالیست پیل‌های سوختی پلیمری و پایداری مناسب ترکیب‌های پایه فلزی در شرایط کاری این دسته از پیل‌های سوختی، در این پژوهش نانوذرات پلاتین با استفاده از روش پلی ال بر روی بسترهای تجاری تیتانیم کاربید و قلع دی اکسید دوپه شده با آنتیموان نشانده شد و ساختار الکتروکاتالیست‌های سنتز شده با روش‌های طیف بینی پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی گردید. نتایج حاصل از این روش‌ها بیانگر قرارگیری نانوذرات پلاتین روی بسترهای پایه فلزی است. به علاوه نتایج ارزیابی‌های الکتروشیمیایی نشان دهنده فعالیت قابل رقابت الکتروکاتالیست Pt/TiC در مقایسه با Pt/C تجاری است، به نحوی که پتانسیل آغاز احیاء اکسیژن برای Pt/C و Pt/TiC به ترتیب برابر با ۹۷۳ و ۹۶۸ mV به دست آمده است. بررسی‌های مرتبط با پایداری الکتروکاتالیست‌ها طی ۱۰۰۰۰ چرخه تخریبی نشان دهنده پایداری بالای الکتروکاتالیست Pt/TiC است. به طور مثال، مقدار افزایش مقاومت انتقال بار طی ۱۰۰۰۰ چرخه برای Pt/C و Pt/TiC به ترتیب برابر با ۵۰٪ و ۷٪ به دست آمده است، این امر بیانگر فعالیت و پایداری بالای الکتروکاتالیست Pt/TiC و پتانسیل بالقوه آن جهت به کارگیری در پیل‌های سوختی پلیمری است.

واژه‌های کلیدی: آنتیموان، اکسید فلز، پیل سوختی پلیمری، تیتانیم، قلع دی اکسید، نانوکاتالیست، واکنش احیاء اکسیژن.

KEYWORDS: Antimony, Metal oxide, Nanocatalyst, Oxygen reduction reaction, Polymer electrolyte membrane fuel cell, Tin dioxide, Titanium.

مقدمه

خوردگی بستر کربنی الکتروکاتالیست، جدا شدن و شستشوی ذرات الکتروکاتالیست، تجمع ذرات الکتروکاتالیست و... کاهش می‌یابد و همین امر طول عمر پیل سوختی را کاهش می‌دهد [۵]. بهینه سازی این موارد سبب می‌شود که با گذشت زمان کاهش نواحی سه فازی در دسترس به حداقل برسد. با توجه به اینکه قسمت عمده هزینه پیل‌های سوختی پلیمری مربوط به MEA آنهاست، مطالعه فرآیندهای

یکی از عوامل اصلی موثر در تجاری‌سازی پیل‌های سوختی پلیمری، طول عمر آنهاست [۱-۲]. انتخاب نوع مواد به کار رفته در مجموعه الکتروکاتالیست - غشاء^۱ و همچنین ترکیب درصد آنها در هر یک از لایه‌های تشکیل دهنده MEA، از عوامل موثر بر عملکرد پیل سوختی در کوتاه مدت و بلند مدت می‌باشد [۳-۴]. در طول زمان، نواحی سه فازی^۲ مجموعه الکتروکاتالیست - غشاء در اثر پدیده‌هایی نظیر آبگرفتگی،

* عهده‌دار مکاتبات

+E-mail: mohamad.mta@modares.ac.ir

(۱) Membrane electrode assembly (MEA)

(۲) Triple phase boundary

مورد ارزیابی قرار دادند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان داد که نانوذرات تیتانیوم دی اکسید، کروی و یکنواخت هستند؛ اما درجات تجمع از نانوذرات تیتانیوم دی اکسید در الکتروکاتالیست‌های سنتز شده مشاهده گردید که می‌تواند روی فعالیت الکتروکاتالیست نانوذرات از طریق کاهش مساحت سطح ویژه تاثیر بگذارد. تجمع نانوذرات تیتانیوم دی اکسید با اندازه کوچکتر شدیدتر می‌باشد (تجمع نانوذرات تیتانیوم دی اکسید با سایز ۵ نانومتر بیشتر از نانوذرات با سایز ۱۸ و ۳۰ نانومتر می‌باشد)، که این می‌تواند به خاطر انرژی سطحی بالاتر نانوذرات با اندازه کوچکتر باشد.

تیتانیوم کاربرد از جمله بسترهای تیتانیومی با هدایت الکتریکی بالا محسوب می‌شود. به علاوه این ترکیب پایداری بالایی در برابر خوردگی در محیط‌های اسیدی دارد و می‌تواند به عنوان بستر الکتروکاتالیست کاتد در پیل‌های سوختی با غشاء مبادله کننده پروتون مورد استفاده قرار بگیرد. *شیروانیان و همکاران* با به کارگیری TiC به عنوان بستر الکتروکاتالیست، فعالیت و پایداری آن را با الکتروکاتالیست‌های مشابه با بسترهای TiN و TiO₂ مقایسه نمودند [۱۵]. منحنی‌های ولتامتری روبش خطی قبل و بعد از آزمون‌های تخریبی شتاب یافته برای سه الکتروکاتالیست سنتز شده نشان دادند که فعالیت ORR برای Pt/TiN و Pt/TiO₂ به ترتیب ۱۰/۵ و ۱۲/۲ درصد کاهش پیدا کرده است؛ در حالی که این موضوع برای Pt/TiC بعد از آزمون تخریبی شتاب یافته بدون تغییر باقی مانده است؛ این امر نشان دهنده این است که کاتالیست سنتز شده با بستر تیتانیوم کاربرد نسبت به دو بستر دیگر یعنی تیتانیوم نیتريد و تیتانیوم دی اکسید پایداری بیشتری دارد.

دسته دیگری از ترکیبات پایه فلزی که کاربردهای متنوعی دارد و می‌تواند در ساختار کاتالیست به کار رود، قلع دی اکسید است [۱۶]. با توجه به ویژگی‌های مطلوب قلع دی اکسید، علی‌الخصوص پایداری بالای آن در pH پایین و پتانسیل بالا، این ترکیب کاندیدای بالقوه‌ای جهت استفاده به عنوان بستر الکتروکاتالیست پیل‌های سوختی می‌باشد. هر چند که هدایت الکتریکی پایین آن عاملی نامطلوب در این کاربری است که می‌بایست این عیب را با ارائه راهکارهایی از جمله دوپه کردن آن با عناصری نظیر آنتیموان بر طرف نمود. در پژوهش انجام شده توسط کروزر و همکاران، جایگزینی بستر پایه قلع به جای بستر مرسوم کربنی در پیل کامل مورد بررسی قرار گرفت [۱۷]. این گروه بعد از سنتز کاتالیست Pt-*IrO₂*، آن را با نسبت وزنی ۳۰ درصد بر روی قلع دی اکسید

تخریب ریزلایه‌های آن و ارائه راهکارهایی جهت حذف یا به حداقل رسیدن تخریب MEA، از جمله موضوعات مورد توجه محققین حوزه پیل سوختی است. از طرف دیگر، سینتیک کند واکنش احیاء اکسیژن عامل محدود کننده سرعت در پیل‌های سوختی پلیمری است. بنابراین بررسی این فرآیند و ارائه کاتالیست‌هایی با ساختار جدید و بازدهی بالا یا بهینه‌سازی ریزساختار کاتد، یکی از حوزه‌های مورد علاقه محققین الکتروشیمی است [۶-۷].

از جمله چالش‌هایی که پیل‌های سوختی پلیمری با آند انتها بسته^۱ و پیل‌های سوختی دومنظوره^۲ با آنها مواجه هستند، تخریب کاتالیست تحت پتانسیل‌های بالاتر از ۸۰۰ میلی‌ولت است (علی‌الخصوص الکتروکاتالیست واکنش احیاء اکسیژن در کاتد) [۸-۹]. طی استفاده از سیستم‌های دومنظوره نیز در مد الکترولیز، عملاً آند در معرض پتانسیل‌های بالاتر از ۱/۵ V قرار می‌گیرد و تحت این پتانسیل بالا، تخریب کاتالیست انجام می‌پذیرد [۱۰]. روند مشابهی در چرخه‌های متوالی خاموش/روشن پیل سوختی پلیمری در محل استفاده نیز مشاهده گردیده است [۱۱-۱۲]. با توجه به اینکه کاتالیست مرسوم مورد استفاده در پیل‌های سوختی، نانوذرات پلاتین نشانده شده بر روی بستر کربنی است، این تخریب عمدتاً با خوردگی بستر کربنی الکتروکاتالیست شروع می‌شود. با خورده شدن بستر کربنی الکتروکاتالیست، ادامه تخریب در اثر فرآیندهایی نظیر مهاجرت، شستشو یا تجمع نانوذرات صورت می‌گیرد و این امر نهایتاً کاهش طول عمر پیل سوختی با آند انتها بسته را در پی دارد. یکی از روش‌هایی که با استفاده از آن امکان ارتقاء طول عمر الکتروکاتالیست پیل سوختی وجود دارد، حذف بستر کربنی و جایگزینی آن با مواد پایدارتر است. بررسی‌های صورت گرفته در سیستم‌های الکترولیز با غشاء مبادله کننده پروتون نشان داده است که بسترهای پایه فلزی در شرایط پتانسیل بالا و pH پایین دوام مناسبی دارند و از این بسترها در ساخت الکتروکاتالیست این دسته از سیستم‌های الکترولیز استفاده شده است [۱۳]. بنابراین در صورت بهبود هدایت الکتریکی و تخلخل این بسترها، امکان استفاده از آنها در مقیاس وسیع در پیل‌های سوختی وجود دارد.

از جمله مواد پایه فلزی که قابلیت استفاده به عنوان بستر الکتروکاتالیست پیل سوختی را دارند، بسترهای تیتانیومی هستند. در این راستا، *میرشکاری و همکاران* از نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید (TiO₂-NPs) به عنوان الکتروکاتالیست واکنش احیاء اکسیژن استفاده کردند [۱۴]. این گروه پژوهشی، ابتدا نانوذرات تیتانیوم دی اکسید را در سه سایز مختلف ۵، ۱۸ و ۳۰ نانومتر سنتز کردند و رفتار الکتروشیمیایی این سه نوع نانوذرات را برای فعالیت ORR در محیط اسیدی

(۱) Dead-ended anode fuel cells

(۲) Regenerative fuel cells

اضافه می‌شود و به هم زده می‌شود تا کاملاً حل شود. سپس ۰/۷۷ میلی‌لیتر محلول ۰/۱ مولار از نمک هگزاکلروپلاتینیک اسید (مرک، ۹۹/۹٪) به محلول فوق اضافه می‌شود. در ادامه محلول حاصل شده در محیط قرار داده می‌شود و به آن فرصت داده می‌شود تا یک محلول مایل به رنگ قهوه‌ای تشکیل بشود (محلول B). محلول B و محلول A در حمام روغن قرار داده می‌شود تا تحت دمای ۱۳۰ درجه سلسیوس به آرامی حرارت داده شوند و سپس در حالی که دو محلول تحت حرارت ۱۳۰ درجه سلسیوس قرار دارند، محلول B به آرامی به محلول A اضافه می‌شود و مخلوط هم زده می‌شود، سپس محلول به مدت ۱۰ ساعت در مجاورت هوا قرار داده می‌شود. بعد از خنک شدن، محلول با سرعت ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ می‌شود و در ادامه رسوبات چند مرتبه با آب دیونیزه شست و شو داده می‌شود. نهایتاً رسوبات الکتروکاتالیست در دمای ۸۰ درجه سلسیوس و به مدت ۸ ساعت در آون خشک می‌شود. لازم به ذکر است که در این پژوهش، نسبت وزنی فلز بستر روی ۲۰:۸۰ تنظیم و مقدار آن با بهره‌گیری از روش ICP کنترل گردید.

روش ساخت الکتروکاتالیست

جهت ساخت جوهر کاتالیست، ۴ میلی‌گرم از الکتروکاتالیست ۰/۵ میلی‌لیتر از حلال ایزوپروپیل الکل (مرک، ۹۹٪) آب (۲۰:۸۰) پخش شد و به این محلول، ۰/۵ میلی‌لیتر محلول نفیون (آلریج، ۵ wt.%) اضافه گردید و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام فراصوت همگن شد. در ادامه، ۳ میکرولیتر از جوهر کاتالیست آماده شده با استفاده از سرنگ هاملتونی بر روی الکتروکاتالیست کربن شیشه‌ای با قطر ۲ mm گذاشته شد و در آون در دمای ۶۰ درجه سلسیوس برای خشک شدن قرار گرفت. بعد از پایان ساخت الکتروکاتالیست، این الکتروکاتالیست در سله الکتروکاتالیست به همراه الکتروکاتالیست کمی صفحه پلاتین و الکتروکاتالیست مرجع Ag/AgCl مورد استفاده قرار گرفت. همگی آزمون‌های سله الکتروکاتالیست با استفاده از سله الکتروکاتالیست، کمی و مرجع در الکتروکاتالیست سولفوریک اسید ۰/۵ مولار در دمای اتاق انجام شدند.

روش انجام ارزیابی‌های الکتروشیمیایی

ارزیابی فعالیت الکتروکاتالیست‌ها به روش ولتامتری چرخه‌ای در بازه پتانسیل ۰ تا ۱ ولت نسبت به الکتروکاتالیست پذیر هیدروژن و با سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه انجام شد. در این روش، ابتدا به منظور فعال‌سازی سطح الکتروکاتالیست، ۱۰۰ چرخه CV در سولفوریک اسید ۰/۵ مولار اشباع شده از گاز آرگون و در محدوده پتانسیلی مذکور زده شد؛ سپس در طول ۲۰ چرخه‌ی ولتامتری چرخه‌ای

دوپه شده با آنتیموان^۱ نشاندهند. استفاده از دوپانت آنتیموان به منظور افزایش هدایت الکتریکی بستر الکتروکاتالیست صورت گرفت. نتایج حاصل از ارزیابی الکتروکاتالیست سنتز شده در پیل الکتروکاتالیست نشان داد که الکتروکاتالیست سنتز شده روی بستر ATO به مدت ۴۰۰ دقیقه در ۱/۵۵ ولت عملکردی مناسب دارد. به علاوه در این تحقیق، حداکثر فعالیت جرمی 1118 A g^{-1} در مد الکتروکاتالیست مشاهده شد. بررسی تحقیقات گذشته نشان می‌دهد که عمده تلاش‌های صورت گرفته جهت جایگزینی بستر کاتالیست بر روی تیتانیم دی‌اکسید به فرم نانو ذرات یا نانولوله‌های تیتانیم دی‌اکسید بوده است [۱۸-۱۹]، در حالی که در بین ترکیبات تیتانیمی، تیتانیم کاربید هدایت الکتریکی بالاتری دارد و همین موضوع، این ترکیب را به عنوان گزینه مناسبی جهت به کارگیری در ساختار الکتروکاتالیست پیل سوختی مطرح می‌کند [۲۰-۲۱]. بنابراین در این کار نانوذرات پلاتین بر روی بسترهای تیتانیم کاربید و قلع دی‌اکسید دوپ شده با آنتیموان نشاندهنده شده و علاوه بر ارزیابی فعالیت آنها برای ORR، پایداری آنها طی تعداد چرخه‌های شتاب یافته تخریبی بیشتری (۱۰۰۰۰ چرخه) بررسی شده و فعالیت و پایداری آنها با الکتروکاتالیست استاندارد Pt/C مقایسه شده است. نتایج به دست آمده حاکی از فعالیت قابل رقابت الکتروکاتالیست Pt/TiC و پایداری و طول عمر بالاتر آن در مقایسه با الکتروکاتالیست Pt/C است.

بخش تجربی

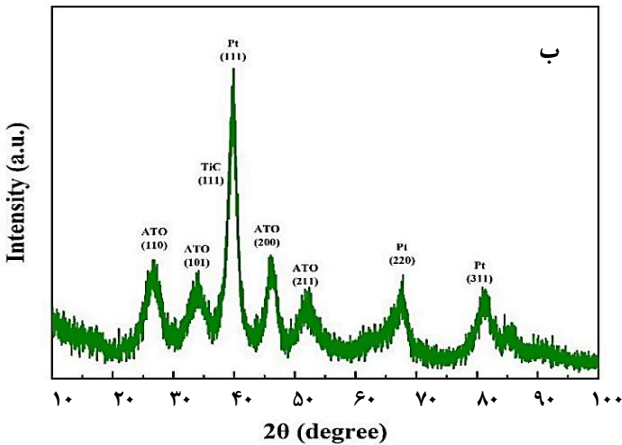
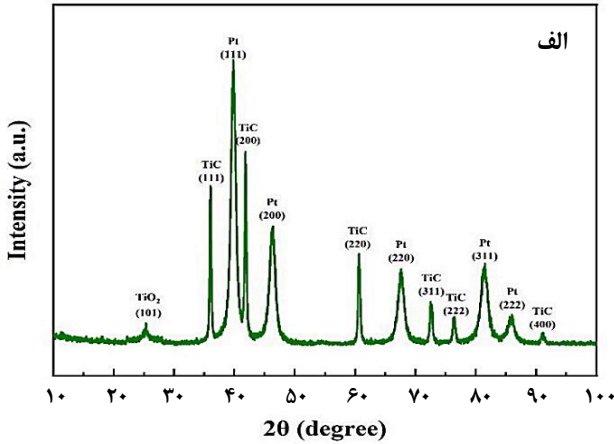
سنتز الکتروکاتالیست

به منظور ساخت و آماده‌سازی الکتروکاتالیست‌های مورد مطالعه، از روش پلی آل استفاده شد. ابتدا در یک بالن پیرکس، ۲۰ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول (مرک، ۹۹٪) به عنوان حلال و احیاکننده ریخته و سپس ۵۰ میلی‌گرم پلی‌وینیل پیرولیدون (مرک، ۹۹٪) به دقت وزن شده و به حلال اضافه می‌شود. لازم به ذکر است که پلی‌وینیل پیرولیدون به عنوان عامل پایدار کننده و برای جلوگیری از تجمع نانوذرات استفاده می‌شود [۲۲-۲۳]. محلول به خوبی هم زده می‌شود تا پلی‌وینیل پیرولیدون در حلال حل شود. سپس ۸۰ میلی‌گرم از بسترهای تیتانیم کاربید (مرک، ۹۹/۵٪) یا قلع دی‌اکسید دوپ شده با آنتیموان (مرک، ۹۹/۵٪) وزن شده و داخل بالن ریخته می‌شود. حال به منظور اینکه تمام ذرات بستر در داخل محلول به خوبی پراکنده بشوند، سوسپانسیون به مدت ۱ ساعت در حمام فراصوت قرار داده می‌شود (در بازه‌های زمانی ۶ دقیقه‌ای عمل پخش شدن ذرات انجام می‌شود). در نهایت محلول A تشکیل می‌شود. در مرحله بعد، ۲۰ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول برداشته شده و داخل بالن دیگری ریخته می‌شود و مطابق با مرحله قبل، ۵۰ میلی‌گرم پلی‌وینیل پیرولیدون به آن

(۱) Antimony doped tin oxide (ATO)

جدول ۱ - میانگین اندازه بلور پلاتین به دست آمده از الگوهای XRD

الکتروکاتالیست	درجه بلورینگی	میانگین اندازه بلور (nm)
Pt/TiC	۰/۸۷	۸/۷
Pt/ATO	۰/۷۳	۶/۵



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس برای الیاف (الف) Pt/TiC و (ب) Pt/ATO

$$\text{Degree of Crystallinity} = \frac{I_{\text{crystalline}}}{I_{\text{crystalline}} + I_{\text{amorphous}}} \quad (2)$$

که در معادله ۲، $I_{\text{crystalline}}$ و $I_{\text{amorphous}}$ ، به ترتیب شدت پیک کریستالی و شدت ناحیه آمورف را نشان می‌دهد [۲۵]. به علاوه جهت تعیین میانگین اندازه بلور نیز از رابطه شرر (معادله ۳) استفاده شده است:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3)$$

که در معادله ۳، L ، λ و β به ترتیب بیانگر اندازه ذرات، طول موج پرتو ایکس و پهنای پیک مشاهده شده در زاویه مدنظر در نصف ارتفاع است. K نیز Shape factor است و برابر با ۰/۸۹ گرفته می‌شود [۲۶].

با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه در محیط اشباع شده از آرگون، سطح فعال الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست‌ها ارزیابی شد. شایان ذکر است که جهت تبدیل پتانسیل نسبت به الکترودهای مرجع Ag/AgCl و الکترودهای مرجع Ag/AgCl استفاده شد [۲۴]:

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0.059 \text{ pH} + 0.197 \quad (1)$$

که در معادله ۱، E_{RHE} و $E_{Ag/AgCl}$ به ترتیب پتانسیل نسبت به الکترودهای برگشت‌پذیر هیدروژن و Ag/AgCl بر حسب ولت هستند. ارزیابی فعالیت کاتالیست‌ها برای انجام واکنش احیاء اکسیژن به روش ولتامتری روبش خطی، در بازه پتانسیل ۱ تا ۰ ولت نسبت به الکترودهای برگشت‌پذیر هیدروژن با سرعت روبش ۵ میلی ولت بر ثانیه در الکترولیت اشباع از اکسیژن انجام گرفت. طیف‌های امپدانس الکتروشیمیایی، در بازه فرکانس ۱۰۰ کیلو هرتز تا ۱۰ میلی هرتز استخراج گردیدند. پس از آن، به منظور ارزیابی پایداری جریان کاتالیست‌ها، از روش کرومپرومتری استفاده شد؛ این روش در پتانسیل ۰/۵ ولت نسبت به الکترودهای برگشت‌پذیر هیدروژن به مدت ۲۰ دقیقه (۱۲۰۰ ثانیه) در محیط الکترولیت اشباع شده از گاز اکسیژن انجام شد. نهایتاً به منظور بررسی پایداری و طول عمر الکتروکاتالیست‌ها، از آزمون‌های تخریبی طولانی مدت استفاده شد؛ در این آزمون‌ها، پایداری الکتروکاتالیست‌ها در طول ۱۰۰۰۰ چرخه، در بازه پتانسیل ۰/۶ تا ۱ ولت نسبت به الکترودهای برگشت‌پذیر هیدروژن بررسی شد. لازم به ذکر است که در ارزیابی‌های الکتروشیمیایی از دستگاه الکترو آنالایزر EG&G مدل ۲۲۷۳ استفاده شد.

نتیجه‌ها و بحث

بررسی ساختار الکتروکاتالیست‌های سنتز شده

جهت شناسایی کیفی و فاز در الکتروکاتالیست‌های مورد بررسی و همچنین تعیین ابعاد کریستالی نانوذرات پلاتین، از روش طیف بینی پراش پرتو ایکس استفاده شد. برای این منظور دستگاه Philips X'pert MPD با لامپ کبالت (با ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۴۰ میلی‌آمپر در محدوده ۲θ ۹۰-۱۰ درجه با سرعت روبش ۰/۰۲ درجه بر دقیقه) به کار رفت. الگوهای به دست آمده در شکل ۱ قابل مشاهده است. بر اساس الگوهای XRD حاصل شده، پیک‌های شاخص ATO و TiC مربوط به بستر در الکتروکاتالیست‌های Pt/TiC و Pt/ATO قابل مشاهده است. به علاوه، حضور صفحات فعال کریستالی (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) پلاتین به ترتیب در ۳۹، ۶۷ و ۸۱ درجه در هر دو الکتروکاتالیست سنتز شده مشاهده می‌شود. این امر گواه سنتز موفقیت آمیز پلاتین روی بسترهای مورد استفاده است. ضمناً مطابق نتایج جدول ۱، درجه بلورینگی برای Pt/TiC و Pt/ATO به ترتیب برابر ۰/۸۷ و ۰/۷۳ به دست آمده است. جهت محاسبه درجه بلورینگی از معادله ۲ استفاده شد:

تجاری است که در آن از بستر کربنی ولکان استفاده می شود [۲۷-۲۸]. در تصویر SEM مربوط به الکتروکاتالیست Pt/TiC (شکل ۲-ب)، ریخت‌شناسی و دانه بندی این کاتالیست بسیار شبیه به کاتالیست Pt/C است و شکل ظاهری آن بیانگر توزیع یکنواخت و دانه بندی ریز ذرات کاتالیست Pt/TiC است. اما بر اساس شکل ۲-ج، ذرات کاتالیست Pt/ATO، شکل ظاهری گل کلم مانند ایجاد کرده‌اند و در مقایسه با دو کاتالیست Pt/C و Pt/TiC، تجمعات بزرگتری از ذرات کاتالیست در آن قابل مشاهده است. بدیهی است که تشکیل تجمعات و عدم وجود دانه بندی ریز می‌تواند بر دسترسی به محل‌های فعال کاتالیستی اثر منفی داشته باشد و عملکرد الکتروکاتالیست را با اختلال مواجه کند.

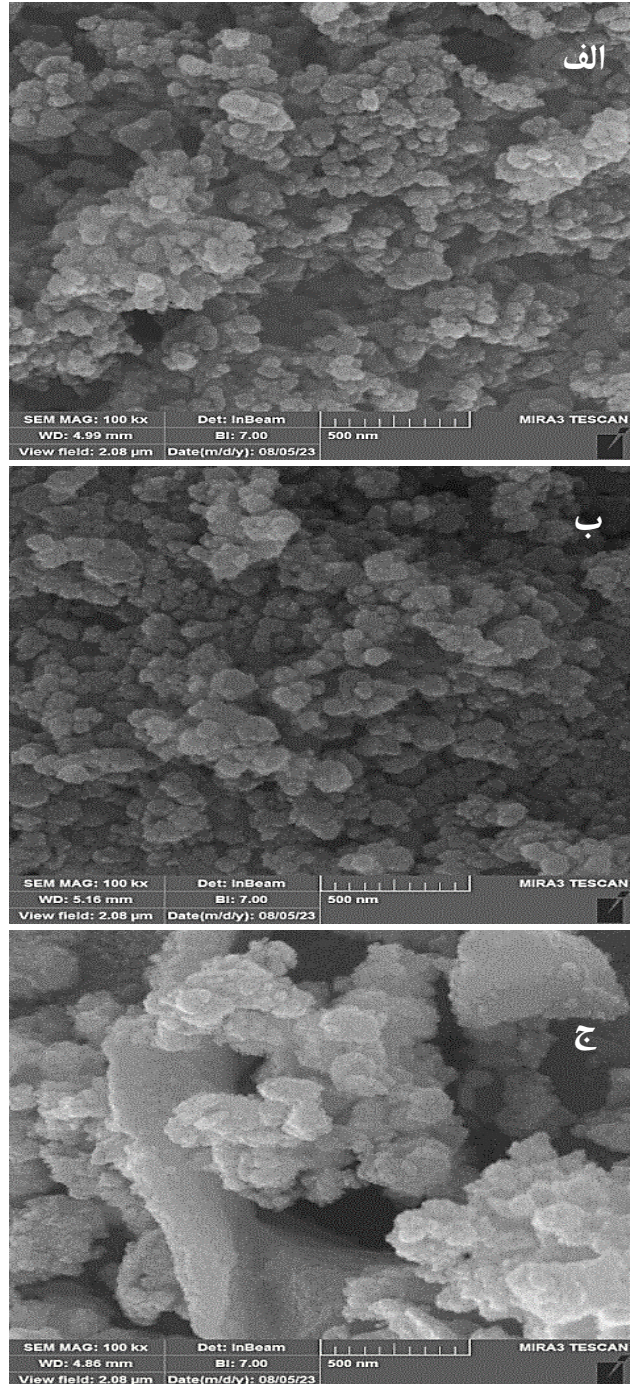
بررسی فعالیت الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست‌ها برای واکنش احیاء اکسیژن

به منظور بررسی سطح فعال الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست‌های سنتز شده، نمودار ولتامتری چرخه ای در محدوده پتانسیلی $V_{RHE} - 1$ با سرعت روبش 50 mV s^{-1} ثبت و در شکل ۳ نمایش داده شده است. لازم به ذکر است که جهت انجام این آزمون، از الکترولیت 0.5 M اسید سولفوریک اشباع از آرگون استفاده گردید. سطح فعال الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست‌ها با بهره گیری از معادله ۴ محاسبه شده است [۲۹]:

$$ECSA = \frac{Q}{0.21 \times L_{Pt}} \quad (4)$$

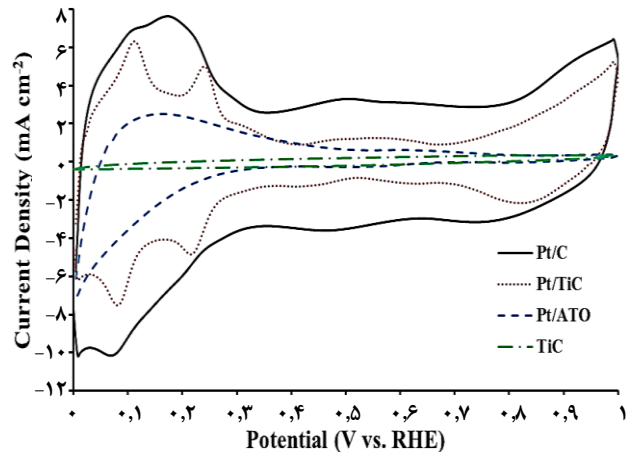
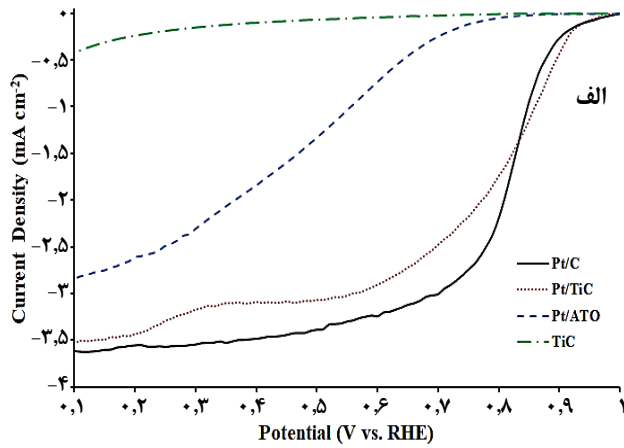
در معادله ۴، Q نمایانگر بار مورد نیاز جهت جذب/ واجذب هیدروژن از سطح پلاتین بر حسب میلی کولن بر سانتی متر مربع می باشد و از میانگین سطح زیر پیک های جذب و واجذب هیدروژن در ولتاموگرامهای چرخه ای بدست می آید. عدد 0.21 ، نشان دهنده بار مورد نیاز جهت واجذب یک لایه هیدروژن از روی پلاتین (بر حسب میلی کولن بر سانتی متر مربع) است و L_{Pt} هم مقدار پلاتین بارگذاری شده روی الکتروکاتالیست را نشان می دهد.

با توجه به اینکه عملیات سنتز الکتروکاتالیست با هدف نشانش 20% وزنی پلاتین بر روی بستر صورت گرفته، نمودار حاصل شده با ولتاموگرام چرخه ای الکتروکاتالیست $20 \text{ wt.}\%$ Pt/C مقایسه شده است. با بررسی شکل ۳، چند نکته مهم قابل ذکر است: (۱) ضخامت لایه دوگانه در ناحیه جریان‌های غیرفارادی برای الکتروکاتالیست تجاری بیشتر است که این امر ناشی از سطح بالاتر بستر متخلخل کربنی ولکان می‌باشد که در ساختار Pt/C تجاری به کار رفته است. (۲) مشاهده جریان فارادی و پیک ناشی از آن در ناحیه پتانسیلی $0.3 - 0 \text{ V}_{RHE}$ بیانگر وجود پلاتین در ساختار و جذب/ واجذب هیدروژن روی پلاتین است. این پیک به طور واضح در الکتروکاتالیست‌های Pt/C، Pt/ATO، Pt/TiC قابل مشاهده است. (۳) مقایسه ولتاموگرام‌های چرخه ای Pt/TiC و Pt/TiC نشان می‌دهد

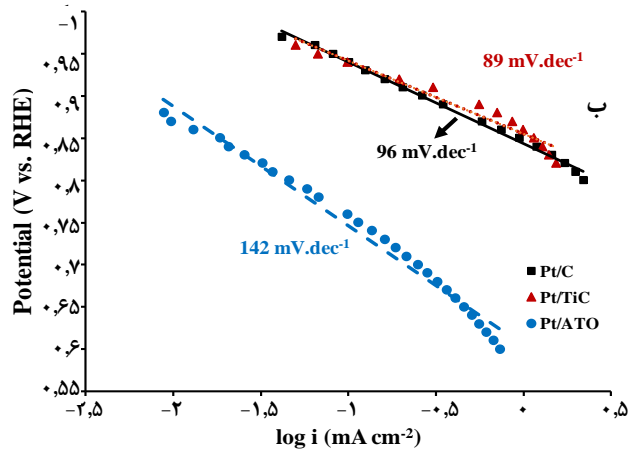


شکل ۲- تصاویر SEM (الف) الکتروکاتالیست تجاری Pt/C، (ب) الکتروکاتالیست Pt/TiC و (ج) الکتروکاتالیست Pt/ATO

جهت بررسی ریخت‌شناسی و دانه بندی ذرات الکتروکاتالیست با استفاده از دستگاه MIRA3 TESCAN، از پودر ذرات الکتروکاتالیست تصاویر SEM تهیه شد. تصاویر SEM به دست آمده از الکتروکاتالیست‌ها در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. همان طور که انتظار می‌رود، تصویر ۲-الف نشان دهنده توزیع یکنواخت و دانه بندی ریز ذرات الکتروکاتالیست



شکل ۳- ولتاموگرام چرخ‌های الکتروکاتالیست‌ها در محدوده پتانسیلی 1 V_{RHE} با سرعت روبش $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. الکترولیت: محلول 0.5 M اسید سولفوریک اشباع از آرگون.

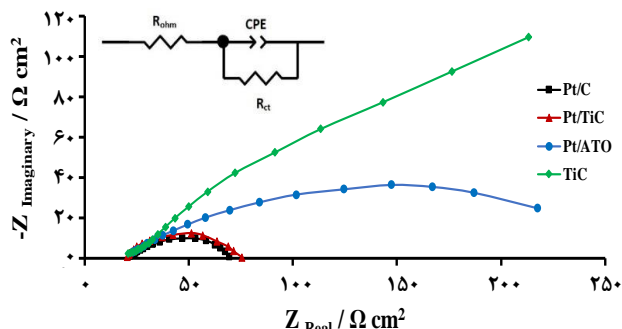


شکل ۴- نمودار LSV الکتروکاتالیست‌ها در محدوده پتانسیلی 1 V_{RHE} با سرعت روبش $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ و سرعت چرخش 1600 rpm . الکترولیت: محلول 0.5 M اسید سولفوریک اشباع از اکسیژن. (ب) نمودار تافل مستخرج از LSV برای الکتروکاتالیست‌های مورد بررسی

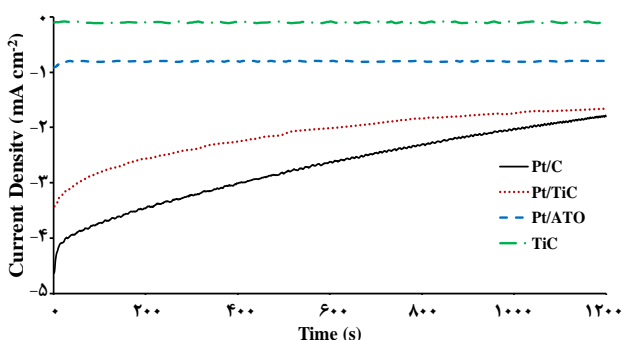
نشان نمی‌دهد. این مقدار برای Pt/ATO و TiC برابر با 112 و $527 \text{ mV}_{\text{RHE}}$ به دست آمده است که بیانگر احیاء مشکل‌تر اکسیژن روی سطح آنهاست. مقدار دانسیته جریان در پتانسیل‌های مختلف نیز حاکی از شدت جریان ORR نزدیک الکتروکاتالیست تجاری و Pt/TiC است؛ به طور مثال مقدار دانسیته جریان در پتانسیل $0.6 \text{ V}_{\text{RHE}}$ برای الکتروکاتالیست تجاری و Pt/TiC به ترتیب $3/24$ و $2/89 \text{ mA cm}^{-2}$ می‌باشد. تحت پتانسیل مشابه، مقدار دانسیته جریان ORR با استفاده از Pt/ATO و TiC به عنوان الکتروکاتالیست، برابر با 0.73 و 0 mA cm^{-2} به دست آمده است. همان طور که نتایج حاصل از CV و مقادیر سطح فعال الکتروشیمیایی نشان می‌دهد، جریان ORR بالاتر در الکتروکاتالیست‌های Pt/C و Pt/TiC ناشی از دسترسی راحت‌تر به مکان‌های فعال ORR در آنهاست. مقادیر شیب تافل به دست آمده از شکل ۴-ب نیز تایید کننده فعالیت بهتر ORR روی Pt/C و Pt/TiC است و نشان می‌دهد که الکتروکاتالیست سنتز شده

که پیک‌های جذب و واجذب هیدروژن که به طور واضح در الکتروکاتالیست Pt/TiC دیده می‌شود، در بستر TiC وجود ندارد. این امر تایید کننده فعالیت الکتروکاتالیست مذکور به واسطه نشان پلاتین روی آن است. (۴) جریان آندی در پتانسیل‌های بالاتر از $0.8 \text{ V}_{\text{RHE}}$ ولت ناشی از تشکیل پلاتین اکسید و گونه‌های اکسیژن دار روی سطح کاتالیست است که در روبش برگشت احیاء می‌شوند [۲۹]. با تعیین سطح زیر پیک در ناحیه پتانسیلی $0.3 \text{ V}_{\text{RHE}}$ و تعیین بار حاصل از جذب هیدروژن، امکان تعیین سطح فعال الکتروشیمیایی وجود دارد [۳۰]. همان طور که نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد، سطح فعال الکتروشیمیایی برای الکتروکاتالیست‌های Pt/TiC، Pt/C و Pt/ATO به ترتیب برابر 326 ، 273 و $116 \text{ cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$ می‌باشد. بر اساس نتایج حاصل شده، اگر چه الکتروکاتالیست تجاری با پایه کربنی بالاترین سطح الکتروشیمیایی را به خود اختصاص داده است، اما الکتروکاتالیست پایه تیتانیومی نیز سطح فعال قابل قبول و نزدیکی به کاتالیست تجاری دارد. صرف‌نظر از بستر TiC، پایین‌ترین سطح فعال الکتروشیمیایی نیز برای Pt/ATO به دست آمده که مطابق تصاویر SEM (شکل ۲)، این امر می‌تواند ناشی از تشکیل تجمعات ذرات این الکتروکاتالیست باشد.

جهت استخراج پارامترهای سینتیکی و بررسی فعالیت الکتروکاتالیست‌ها در واکنش احیاء اکسیژن، نمودار LSV در محدوده پتانسیلی 1 V_{RHE} و سرعت روبش $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ با بهره‌گیری از الکترولیت 0.5 M اسید سولفوریک اشباع از گاز اکسیژن ثبت گردید. بر اساس داده‌های مستخرج از نمودار LSV (شکل ۴-الف) که در جدول ۲ آورده شده‌اند، پتانسیل آغاز ORR برای الکتروکاتالیست‌های Pt/C و Pt/TiC به ترتیب برابر 973 و $968 \text{ mV}_{\text{RHE}}$ است که اختلاف چندانی را



شکل ۵- نمودار نایکوئیست الکتروکاتالیست‌های مورد بررسی در محدوده فرکانس ۱۰۰ kHz تا ۱۰ mHz با دامنه موج ۱۰ mV و در پتانسیل DC برابر با ۵۰۰ mV_{RHE}. الکترولیت: محلول ۵/۵ مولار اسید سولفوریک اشباع از اکسیژن.



شکل ۶- نمودار کروئوآمپرومتری الکتروکاتالیست‌های مورد بررسی در پتانسیل ثابت ۵۰۰ mV_{RHE}. الکترولیت: محلول ۵/۵ مولار اسید سولفوریک اشباع از اکسیژن

بر اساس نتایج حاصل از آزمون‌های الکتروشیمیایی و نتایج مندرج در جدول ۲، الکتروکاتالیست Pt/ATO فعالیت الکتروشیمیایی ضعیف‌تری در مقایسه با دو الکتروکاتالیست پلاتین دار دیگر از خود نشان داده است. به علاوه اگر چه الکتروکاتالیست تجاری Pt/C بالاترین فعالیت الکتروکاتالیستی را برای ORR داشته است، اما الکتروکاتالیست Pt/TiC فعالیت نزدیک به الکتروکاتالیست تجاری برای ORR نشان می‌دهد که یکی از عوامل موثر در این امر، هدایت الکتریکی بالای بستر TiC است. لازم به ذکر است که با استفاده از روش^۱ HFR، مقدار هدایت الکتریکی بسترهای ATO و TiC به ترتیب برابر با ۰/۴۵ و ۰/۶۸ S.cm⁻¹ به دست آمده است. شکل ۷، نمودار مقایسه‌ای برخی از پارامترهای الکتروشیمیایی را برای الکتروکاتالیست‌های مذکور نشان می‌دهد. با توجه به نکات ذکر شده، در صورت پایداری مناسب، الکتروکاتالیست Pt/TiC می‌تواند گزینه‌ای مناسب جهت جایگزینی Pt/C در کاربردهای پیل سوختی باشد. بنابراین در قسمت بعد، پایداری الکتروکاتالیست‌های مورد بررسی در طول آزمون‌های تخریبی ارزیابی شده است.

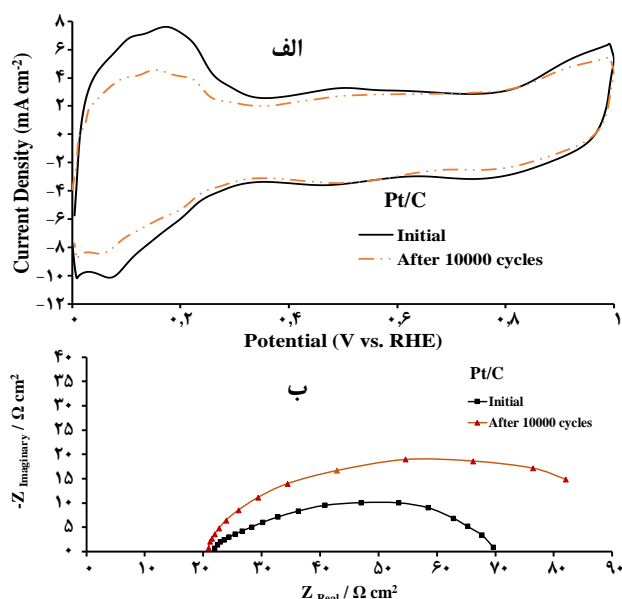
روی پایه تیتانیم کاربرد، فعالیت قابل رقابتی با الکتروکاتالیست تجاری در تمام نواحی جریان است. لازم به ذکر است که علیرغم نزدیکی پارامترهای سینتیکی برای دو الکتروکاتالیست Pt/C و Pt/TiC، مقدار دانسیته جریان به دست آمده برای Pt/C در ناحیه پلاریزاسیون غلظتی بیشتر از Pt/TiC است. این امر ناشی از تخلخل بالاتر بستر کربنی و در نتیجه سهولت دسترسی مولکول‌های اکسیژن به مکان‌های فعال الکتروکاتالیست Pt/C است.

جهت تعیین مقاومت‌های وابسته به فرکانس، نمودار نایکوئیست در محدوده فرکانس ۱۰۰ kHz-۱۰ mHz با دامنه موج ۱۰ mV و در پتانسیل DC برابر با ۵۰۰ mV_{RHE} ثبت و در شکل ۵ آورده شده است. نمودار به دست آمده دارای یک کمان است که به سینتیک انتقال بار احیاء اکسیژن نسبت داده می‌شود. بنابراین با تعیین قطر کمان از طریق برازش با مدار معادل شکل ۵، امکان تعیین مقاومت انتقال بار وجود دارد. همان‌طور که نتایج حاصل از برازش در جدول ۲ نشان می‌دهد، مقدار مقاومت اهمی طی آزمون‌های صورت گرفته برای الکتروکاتالیست‌های مذکور تفاوت چندانی ندارد. چرا که در صورت وجود شرایط یکسان طی انجام آزمون‌ها، بخش عمده این مقاومت مربوط به مقاومت یونی بین الکتروود کار و الکتروود مرجع است. لذا با توجه به فاصله تقریباً یکسان بین الکتروود کار و مرجع و استفاده از الکتروولیت مشابه طی آزمون‌ها، مقدار R_{ohm} تقریباً یکسان خواهد بود. اما تفاوت اصلی مشاهده شده در مقدار R_{ct} است که برای الکتروکاتالیست‌های Pt/C و Pt/TiC نزدیک به هم و به ترتیب برابر با ۴۸ و ۵۵/۱ ohm.cm² است. در حالی که مقدار این پارامتر برای Pt/ATO و TiC به ترتیب ۴/۶ و ۱۰/۴ بزرگتر از الکتروکاتالیست مرسوم تجاری است. روند مشاهده شده در توافقی با داده‌های حاصل از آزمون‌های LSV و CV است. لازم به ذکر است که بر اساس شکل ۵، کمان مرتبط با بستر TiC فاقد پلاتین، یک کمان ناقص است و در صورت برازش آن در نرم افزار Z-view، می‌توان قطر کمان کامل آن را به دست آورد. داده‌های جدول ۲ بر اساس برازش با روش مذکور حاصل شده‌اند. شکل ۶ نمودار حاصل از آزمون کروئوآمپرومتری در پتانسیل ثابت ۵۰۰ mV را برای الکتروکاتالیست‌ها نشان می‌دهد. بر اساس شکل ۶ بالاترین جریان ORR در پتانسیل مذکور، با استفاده از الکتروکاتالیست‌های Pt/C و Pt/TiC به دست آمده است. مقدار میانگین دانسیته جریان در پتانسیل ۵۰۰ mV_{RHE} برای Pt/C و Pt/TiC به ترتیب برابر با ۲/۷۲ و ۲/۳۲ mA cm⁻² به دست آمده است. نکته قابل ذکر دیگر در شکل ۶ افت تدریجی جریان ORR برای الکتروکاتالیست‌های Pt/C و Pt/TiC است. این امر ناشی از مصرف اکسیژن حل شده در الکتروولیت، بروز محدودیت انتقال جرم و گسترش لایه انتشار است.

(۱) High Frequency Response (HFR) Analysis

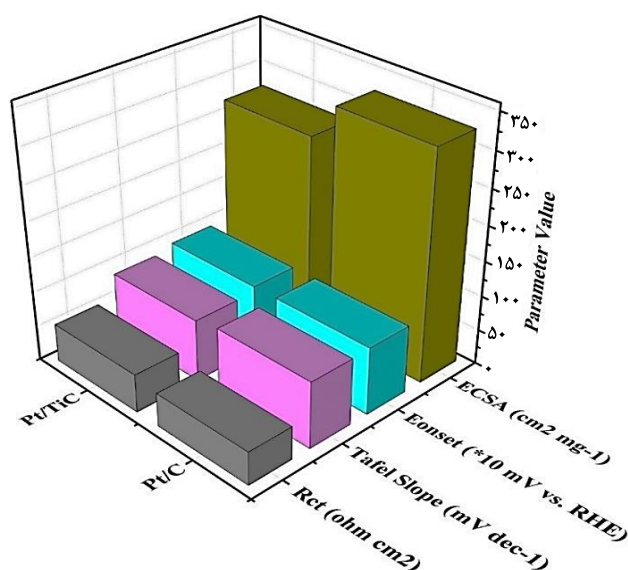
جدول ۲ - داده‌های حاصل از ارزیابی فعالیت الکتروشیمیایی Pt/C، Pt/TiC، Pt/ATO و TiC

TiC	Pt/ATO	Pt/TiC	Pt/C	الکتروکاتالیست پارامتر مورد بررسی
-	۱۱۶	۲۷۳	۳۲۶	سطح فعال الکتروشیمیایی ($\text{cm}^2 \text{mg}^{-1}$)
۵۲۷	۸۱۲	۹۶۸	۹۷۳	E_{onset} (mV_{RHE})
-	۵۲۱	۸۱۹	۸۴۳	$E_{1/2}$ (mV_{RHE})
۰	۰	-۰/۳۴	-۰/۲۷	دانشیته جریان در $900 \text{ mV}_{\text{RHE}}$ (mA cm^{-2})
۰	-۰/۷۳	-۲/۸۹	-۳/۲۴	دانشیته جریان در $600 \text{ mV}_{\text{RHE}}$ (mA cm^{-2})
-	۱۴۲	۸۹	۹۶	شیب Tafel (mV dec^{-1})
۲۰/۸	۲۳/۳	۲۰/۵	۲۱/۹	R_{ohm} ($\Omega \text{ cm}^2$)
۵۰۲	۲۲۴/۷	۵۵/۱	۴۸	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)
-۰/۰۹۷	-۰/۸۱	-۲/۳۲	-۲/۷۲	میانگین دانشیته جریان در پتانسیل $500 \text{ mV}_{\text{RHE}}$ (mA cm^{-2})



شکل ۸ - نمودارهای ارزیابی پایداری الکتروکاتالیست Pt/C قبل و بعد از ۱۰۰۰۰ چرخه تخریبی. (الف) ولتاموگرامهای چرخه‌ای، (ب) نمودارهای نایکوئیست در پتانسیل $500 \text{ mV}_{\text{RHE}}$

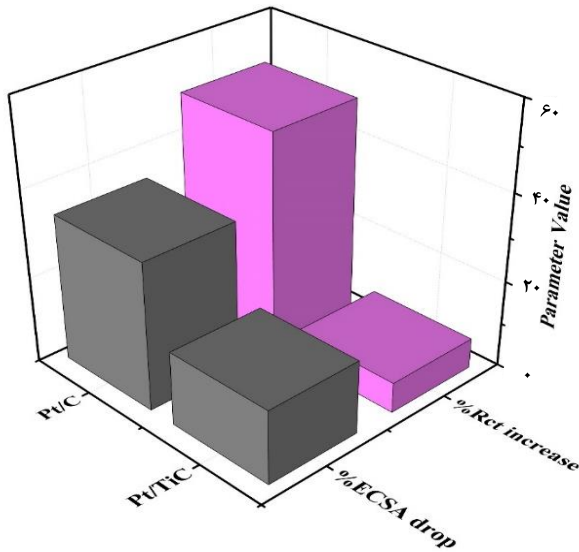
مطابق تحقیقات پیشین، این امر در اثر خوردگی کربن و جدا شدن نانوذرات پلاتین از سطح بستر کربنی روی داده است [۳۲]. این امر سبب افت سطح فعال الکتروشیمیایی به میزان ۳۴٪ و کاهش آن از ۳۲۶ به $215 \text{ cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$ شده است. قطعاً چنین افتی می‌تواند روی فعالیت ORR تاثیر گذار باشد. این موضوع در شکل ب-۸ و نمودارهای نایکوئیست قبل و بعد از اعمال چرخه‌های تخریبی دیده می‌شود. طی اعمال چرخه‌های تخریبی، مقاومت انتقال بار به میزان ۵۰٪ افزایش داشته است و از ۴۸ به $72 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$ رسیده است. همه این موارد نشان می‌دهد که اگر چه الکتروکاتالیست Pt/C در ارزیابی فعالیت ORR بهترین عملکرد را داشته است، اما طی چرخه‌های تخریبی به شدت تحت تاثیر قرار گرفته و سطح فعال الکتروشیمیایی آن کاهش یافته است.



شکل ۷ - نمودار مقایسه فعالیت Pt/C و Pt/TiC برای کاتالیز ORR طی ارزیابی‌های الکتروشیمیایی

بررسی پایداری الکتروکاتالیست‌های Pt/C و Pt/TiC طی چرخه‌های تخریبی

جهت بررسی پایداری الکتروکاتالیست تجاری Pt/C، الکتروکاتالیست ساخته شده با این الکتروکاتالیست تحت ۱۰۰۰۰ چرخه تخریبی قرار داده شد. لازم به ذکر است که قرارگیری در معرض پتانسیل‌های بالاتر از 0.8 V ، قابلیت تخریب بستر و الکتروکاتالیست پیل سوختی را دارد. به علاوه تکرار این چرخه‌ها سبب اعمال تنش به الکتروکاتالیست می‌شود. به همین دلیل است که از چرخه‌های متناوب جهت بررسی پایداری الکتروکاتالیست‌ها استفاده شده است [۳۱]. شکل الف-۸ نمایانگر نمودارهای ولتامتری چرخه‌ای طی استفاده از الکتروکاتالیست Pt/C در مراحل قبل و بعد از اعمال چرخه‌های تخریبی است. همان‌طور که شکل الف-۸ نشان می‌دهد، بعد از اعمال چرخه‌ها، هم ظرفیت لایه دوگانه و هم سطح زیر پیک در ناحیه جذب/واجذب هیدروژن به وضوح کاهش یافته است.

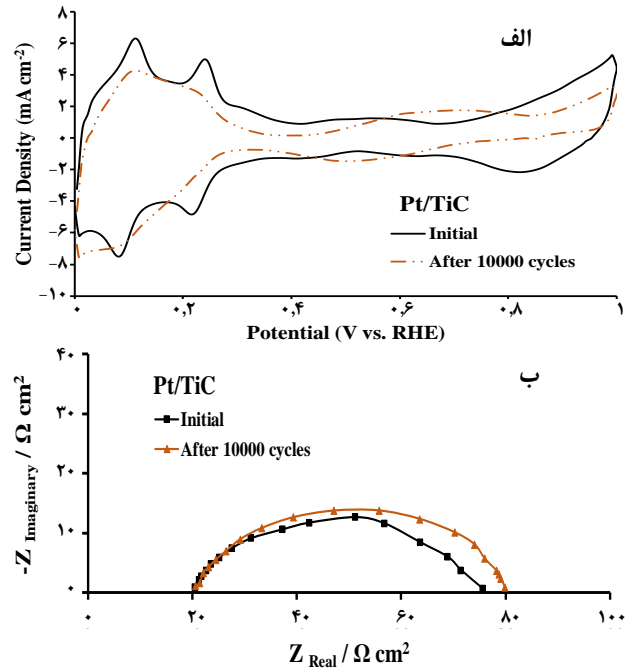


شکل ۱۰- نمودار مقایسه ای تغییر پارامترهای الکتروشیمیایی برای الکتروکاتالیست‌های Pt/C و Pt/TiC طی آزمون‌های تخریبی

الکتروشیمیایی و در نتیجه سرعت تخریب برای Pt/C و Pt/TiC یکسان نیست. به طور مثال، مقدار افزایش مقاومت انتقال بار برای Pt/C و Pt/TiC به ترتیب ۵۰٪ و ۷٪ به دست آمد. همان طور که نمودار مقایسه‌ای در شکل ۱۰ نشان می‌دهد، سرعت تخریب الکتروکاتالیست تجاری و در نتیجه افت فعالیت آن سریعتر از الکتروکاتالیست سنتز شده است. با توجه به مقدار یکسان پلاتین روی هر دو الکتروکاتالیست، این تفاوت به نوع بسترهای آنها مربوط می‌شود. چرا که بستر پایه تیتانیوم مقاومت بیشتری در پتانسیل‌های بالا دارد. بنابراین با توجه به نرخ تخریب کمتر بستر TiC، الکتروکاتالیست ساخته شده بر پایه این بستر نیز پایداری بیشتری خواهد داشت.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، سنتز و شناسایی ساختار الکتروکاتالیست پلاتین بر روی بسترهای پایه فلزی، ارزیابی فعالیت آنها برای کاتالیز واکنش احیاء اکسیژن و در ادامه بررسی پایداری آنها در سامانه سه الکترودی صورت گرفت. برای رسیدن به این هدف، از بین ترکیبات تیتانیومی تجاری موجود، TiC به دلیل هدایت الکتریکی بالاتر جهت سنتز الکتروکاتالیست انتخاب گردید. به علاوه جهت ارتقاء هدایت الکتریکی بستر قلع دی اکسید، از بستر تجاری قلع دی اکسید دوپه شده با آنتیموان جهت سنتز الکتروکاتالیست استفاده شد. بعد از انجام فرآیند سنتز الکتروکاتالیست‌ها و ارزیابی‌های ساختاری، فعالیت الکتروشیمیایی و پایداری آنها بعد از نشانش روی الکتروود کربن شیشه‌ای در سامانه سه الکترودی مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۹- نمودارهای ارزیابی پایداری الکتروکاتالیست Pt/TiC قبل و بعد از ۱۰۰۰۰ چرخه تخریبی. (الف) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای و (ب) نمودارهای نایکوئیست در پتانسیل ۵۰۰ mV_{RHE}

شکل الف-۹، نمودارهای CV الکتروکاتالیست Pt/TiC را قبل و بعد از ۱۰۰۰۰ چرخه تخریبی نشان می‌دهد. مطابق نمودارهای CV، این الکتروکاتالیست نیز در طول چرخه‌ها دچار تخریب شده است. به نحوی که سطح فعال آن از ۲۷۳ به ۲۲۷ cm².mg⁻¹ رسیده است. طبق بررسی‌های قبلی، قرار دادن الکتروکاتالیست در پتانسیل‌های بیش از ۸۵۰ mV، علاوه بر بستر، می‌تواند روی نانوذرات پلاتین اثر مخرب داشته باشد و باعث اکسایش آن شود. به همین علت است که به کاربران پیل سوختی توصیه می‌شود پیل‌های سوختی پلیمری را به مدت طولانی در ولتاژ مدار باز قرار ندهند [۳۳].

مطابق انتظار و بر اساس روند مشاهده شده در نمودارهای CV، فعالیت ORR الکتروکاتالیست Pt/TiC نیز بعد از ۱۰۰۰۰ چرخه افت داشته است؛ همان طور که شکل ب-۹ نشان می‌دهد، مقاومت انتقال بار ORR نیز در طول فرآیند فرسوده سازی با افزایش ۷ درصدی مواجه بوده و از ۵۵ به ۵۹ ohm.cm² رسیده است.

همان طور که در ارزیابی فعالیت الکتروکاتالیست‌ها برای ORR مشاهده شد، الکتروکاتالیست تجاری Pt/C فعالیت بیشتری در مقایسه با الکتروکاتالیست سنتز شده Pt/TiC نشان می‌دهد. به علاوه نتایج حاصل از ارزیابی پایداری نیز حاکی از تخریب هر دو الکتروکاتالیست مذکور در طول چرخه‌های طولانی مدت است. اما علیرغم روند یکسان مشاهده شده برای این الکتروکاتالیست‌ها، مقدار تغییر پارامترهای

به همین منوال، نتایج مشابهی در سایر ارزیابی‌های الکتروشیمیایی حاصل شده است.

- بر اساس نتایج حاصل از آزمون پایداری طی ۱۰۰۰۰ چرخه تخریبی، اگر چه همه الکتروکاتالیست‌ها در طول تست‌های طولانی مدت دچار تخریب شدند، اما نرخ تخریب الکتروکاتالیست Pt/TiC به واسطه مقاومت بالاتر بستر آن در برابر خوردگی کمتر است. به طور مثال میزان افت سطح فعال الکتروشیمیایی برای الکتروکاتالیست Pt/C دو برابر بیشتر از Pt/TiC به دست آمد. - فعالیت الکتروشیمیایی در کنار پایداری بالا، الکتروکاتالیست Pt/TiC را به عنوان گزینه‌ای کارآمد جهت استفاده در لایه کاتالیست پیل سوختی معرفی می‌کند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۲/۱۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۵/۲۹

مهمترین نتایج حاصل از ارزیابی‌های ساختاری و الکتروشیمیایی عبارتند از:

- بر اساس الگوهای پراش حاصل از روش XRD، سنتز موفقیت آمیز الکتروکاتالیست‌ها و تشکیل بلورهای پلاتین در ابعاد نانومتری تایید شد.
- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بیانگر توزیع یکنواخت و دانه بندی ریز ذرات الکتروکاتالیست Pt/C و Pt/TiC است؛ در حالی که در الکتروکاتالیست Pt/ATO، اثراتی از تجمع ذرات الکتروکاتالیست دیده می‌شود.
- مطابق نتایج حاصل از ارزیابی فعالیت الکتروکاتالیست‌ها در سامانه سه الکترودی برای ORR، بالاترین فعالیت برای الکتروکاتالیست Pt/C به دست آمده است. هر چند که الکتروکاتالیست Pt/TiC فعالیتی بسیار نزدیک به Pt/C نشان می‌دهد. به طور مثال مقدار شیب تافل برای Pt/C، Pt/TiC و Pt/ATO به ترتیب برابر با ۸۹، ۹۶ و ۱۴۲ mV.dec⁻¹ به دست آمده است.

مراجع

- [1] Shojayian M., Kjeang E., [Simulation of Cathode Catalyst Durability Under Fuel Cell Vehicle Operation –Effects of Stack Size and Temperature](#), *J. Power Sources*, **591**: 233820 (2024).
- [2] Piras M., De Bellis V., Malfi E., Novella R., Lopez-Juarez M., [Hydrogen Consumption and Durability Assessment of Fuel Cell Vehicles in Realistic Driving](#), *Applied Energy*, **358**: 122559 (2024).
- [3] Xu X., Kang N., Zulevi B., Serov A., Pintauro P., [Highly Durable Platinum Group Metal-Free Catalyst Fiber Cathode MEAs for Proton Exchange Membrane Fuel Cells](#), *J. Power Sources*, **586**: 233679 (2023).
- [4] Luo Y., Li K., Feng J., Chen Y., Wang L., Jiang Y., Li L., Feng J., [Chemical Activation and Catalytic Graphitization Enable a Durable and Active Pt/C for Low Platinum Fuel Cell](#), *Int. J. Hydrogen Energy*, **60**: 540 (2024).
- [5] Chen H., Song Zh., Zhao X., Zhang T., Pei P., Liang Ch., [A Review of Durability Test Protocols of the Proton Exchange Membrane Fuel Cells for Vehicle](#), *Applied Energy*, **224**: 289 (2018).
- [6] یلداگرد، مریم، بررسی فعالیت و تعیین پارامترهای سینتیکی الکتروکاتالیست پلاتین-کبالت بر پایه نگهدارنده نانوکامپوزیت گرافن-پلی آلایل آمین در واکنش احیای اکسیژن در پیل سوختی پلیمری، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۴۲(۲)**: ۵۵ تا ۷۹ (۱۴۰۲).
- [7] قنبرلو، حسنا؛ روشن ضمیر، سوسن؛ پرنیان، محمدجواد، مقایسه فعالیت کاتالیست‌های دو فلزی Fe-Co/NG و Fe-Co/MWCNT برای واکنش احیای اکسیژن در کاتد پیل‌های سوختی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۶(۲)**: ۱۵۱ تا ۱۶۲ (۱۳۹۶).

- [8] Mohammadi Taghiabadi M., [Analysis of Performance Degradation in the Dead-Ended Anode Proton Exchange Membrane Fuel Cell Under Different Load Profiles](#), *Fuel*, **357**: 129879 (2024).
- [9] Yang Y., Zhang X., Guo L., Liu H., [Local Degradation in Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Dead-Ended Anode](#), *J. Power Sources*, **477**: 229021 (2020).
- [10] Mladenović D., Mladenović A., Santos D., Yurtcan A., Miljanić S., Mentus S., Šljukić B., [Transition Metal Oxides for Bifunctional ORR/OER Electrocatalysis in Unitized Regenerative Fuel Cells](#), *J. Electroanalytical Chemistry*, **946**: 117709 (2023).
- [11] Ren P., Pei P., Fu X., Li Y., Chen D., Meng Y., Zhu Z., Song X., Zhang L., Wang M., [Diagnosis and Mechanism Analysis of Startup-Shutdown-Induced Fuel Cell Degradation in Stack-Level](#), *Energy Conversion and Management*, **269**: 116140 (2022).
- [12] Komini Babu S., Spornjak D., Dillet J., Lamibrac A., Maranzana G., Didierjean S., Lottin O., Borup R., R. Mukundan, [Spatially Resolved Degradation During Startup and Shutdown in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Operation](#), *Applied Energy*, **254**: 113659 (2019).
- [13] Carmo M., Fritz D., Mergel J., [A Comprehensive Review on PEM Water Electrolysis](#), *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**: 4901 (2013).
- [14] Mirshekari G., Shirvanian A., [Electrochemical Behavior of Titanium Oxide Nanoparticles for Oxygen Reduction Reaction Environment in PEM Fuel Cells](#), *Materials today: Energy*, **9**: 235 (2018).
- [15] Shirvaniani E., Mirshekari G., [A Comparative Study on Catalytic Activity and Stability of TiO₂, TiN, and TiC Supported Pt Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Proton Exchange Membrane Fuel Cells Environment](#), *J. Electroanal. Chem*, **840**: 391 (2019).
- [۱۶] گل محمدی، مرتضی؛ رکنی، مهرداد؛ محمدی؛ علیرضا، تولید سبز نانوذرات دی‌اکسید قلع و کاربرد آن به‌عنوان فتوکاتالیزور در تخریب رنگ اریو کروم بلک تی، *نشریه مهندسی شیمی ایران*، **۱۱۸**(۲۰): ۲۲ تا ۳۴ (۱۴۰۰).
- [17] Cruz J., Rivas S., Beltran D., Meas Y., Ornelas R., Osorio-Monreal G., [Synthesis and Evaluation of ATO as a Support for Pt–IrO₂ in a Unitized Regenerative Fuel Cell](#), *Int. J. Hydrog Energy*, **37**: 13522 (2012).
- [18] Safari J., Gandomi-Ravandi S, [Carbon Nanotubes Supported by Titanium Dioxide Nanoparticles as Recyclable and Green Catalyst for Mild Synthesis of Dihydropyrimidinones/Thiones](#), *J. Molecular Structure*, **1065**: 241 (2014).
- [19] Jia B., Liu J., Kang J., Zhang G., [Investigating NH₃-SCR Coupled with CO Oxidation Reaction Mechanisms on Titanium Nanotube-Loaded CuMnFe Composite Metal Catalysts](#), *Applied Surface Science*, **652**: 159299 (2024).
- [20] Mirshekari G., Shirvanian A., [A Comparative Study on Catalytic Activity and Stability of TiO₂, TiN, and TiC Supported Pt Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Proton Exchange Membrane Fuel Cells Environment](#), *J. Electroanalytical Chemistry*, **840**: 391 (2019).
- [21] Zhang Z., Sadeghi M., Brodusch N., [Selective Exposure of Platinum Catalyst Embedded in Protective Oxide Layer on Conductive Titanium Carbide Support](#), *Materials today: Energy*, **13**: 353 (2019).

- [22] Fang L., Xu C., Zhang W., Huang L., The Important role of Polyvinylpyrrolidone and Cu on Enhancing Dechlorination of 2,4-Dichlorophenol by Cu/Fe Nanoparticles: Performance and Mechanism Study, *Applied Surface Science*, **435**: 55 (2018).
- [23] Han GH., Lee SH., Seo M., Lee KY., Effect of Polyvinylpyrrolidone (PVP) on Palladium Catalysts for Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen, *RSC Advances*, **10**: 19952 (2020).
- [24] Jafari M., Gharibi H., Parnian MJ., Nasrollahpour M., Vafae M., Iron-Nanoparticle-Loaded Nitrogen-Doped Carbon Nanotube/Carbon Sheet Composites Derived from MOF as Electrocatalysts for an Oxygen Reduction Reaction, *ACS Applied Nano Materials*, **4**: 459 (2021).
- [25] Ahvenainen P., Kontro I., Svedstrom K., Comparison of Sample Crystallinity Determination Methods by X-Ray Diffraction for Challenging Cellulose I Materials, *Cellulose*, **23**:1073 (2016).
- [26] Monshi A., Foroughi MR., Monshi MR., Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD, *World Journal of Nano Science and Engineering*, **2**: 3 (2012).
- [27] Maghsodi A., Milani Hoseini M., Dehghani Mobarakeh M., Kheirmand M., Exploration of Bimetallic Pt-Pd/C Nanoparticles as an Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction, *Applied Surface Science*, **257**: 6353 (2011).
- [28] Parrondo J., Santhanam R., Mijangos F., Rambabu B., Electrocatalytic Performance of In₂O₃-Supported Pt/C Nanoparticles for Ethanol Electro-oxidation in Direct Ethanol Fuel Cells, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **5**: 1342 (2010).
- [29] Yaldagard M., Arkas M., Enhanced Mass Activity and Durability of Bimetallic Pt-Pd Nanoparticles on Sulfated-Zirconia-Doped Graphene Nanoplates for Oxygen Reduction Reaction in Proton Exchange Membrane Fuel Cell Applications, *Molecules*, **29(9)**: 2129 (2024).
- [30] Pozio A., De Francesco M., Cemmi A., Cardellini F., Giorgi L., Comparison of High Surface Pt/C Catalysts by Cyclic Voltammetry, *J. Power Sources*, **105**: 13 (2002).
- [31] https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/pdfs/Component_Durability_Profile.pdf. [Online].
- [32] Mohammadi Taghiabadi M., Zhiani M., Degradation analysis of Dead-Ended Anode PEM Fuel Cell at the Low and High Thermal and Pressure Conditions, *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**: 4985 (2019).
- [33] Choi S., Kim D., An W., Assessing the Degradation Pattern and Mechanism of Membranes in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells using Open-Circuit Voltage Hold and Humidity Cycle Test Protocols, *Materials Science for Energy Technologies*, **5**: 62 (2022).