

روشهای تولید الکتروکود متخلخل بر پایه نانو الیاف کربن برای استفاده در پیل سوختی پلیمری

حسین رضانی کبریا^{1*}، قاسم اسکوئیان¹، میلاد حیدری قلعه¹، ابراهیم علیزاده²

1- دانشگاه صنعتی مالک اشتر، پژوهشکده‌ی علوم و فناوری دفاعی شمال، فریدونکنار، مازندران، ایران

2- دانشجوی دکتری، دانشکده مکانیک، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

*- ایمیل نویسنده مسوول مکاتبات: hr_kebria@yahoo.com

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 گرانبه‌ی پلاتین بعنوان کاتالیزور است. 50٪ از کل هزینه‌های توده پیل سوختی مربوط به هزینه لایه کاتالیزور است. بنابراین بدون کاهش شدید در میزان مصرف کاتالیزور، تجاری سازی پیل سوختی امکان‌پذیر نخواهد بود. الکتروکود 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 الکتروکود پیل سوختی بسیار مناسبند. در حقیقت نانوالیاف کربن بعنوان نگهدارنده کاتالیزور پلاتین می‌تواند برای بهبود راندمان واکنش در الکتروکود استفاده شود. این مقاله به معرفی روشهای تولید نانو الیاف کربن و نشست کاتالیزور بر روی آن جهت تولید الکتروکودهای 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 الکترورسی روشی ارزان و آسان برای تولید الکتروکود متخلخل بر پایه نانو الیاف کربن است.

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

1- مقدمه

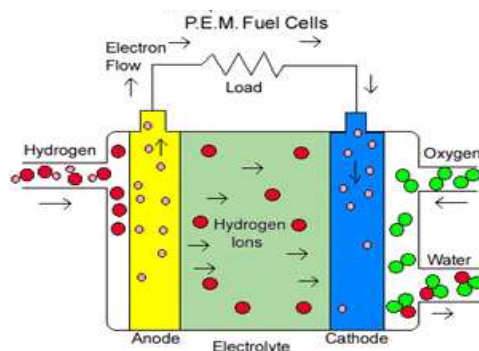
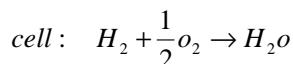
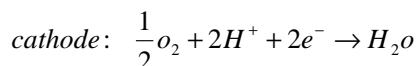
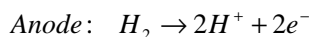
سوخت‌های فسیلی منابع انرژی رو به زوالی هستند که جامعه رو به توسعه انسانی را در آینده‌ای نه چندان دور دچار کمبود سوخت می‌سازند. در میان فناوری‌های تولید انرژی، پیل سوختی بهترین گزینه برای تولید انرژی سبز در آینده است. چراکه بدون سوختن و آلوده کردن محیط جریان الکتریسیته تولید می‌نماید. پیل سوختی دستگاهی است الکتروشیمیایی که بدون داشتن ابزار مکانیکی انرژی شیمیایی سوخت را بطور مستقیم به انرژی الکتریکی مفید تبدیل می‌کند [1]. مهمترین و رایج‌ترین پیل سوختی، پیل سوختی غشاء تبادل یونی¹ یا غشاء الکترولیت پلیمری² (PEMFC) است. این پیلها بر پایه یک غشاء پلیمری پرفلئوروسولفونیک اسید (مانند نفیون) می‌باشند که بین دو الکتروکود متخلخل قرار گرفته است. این الکتروکودها (آند و کاتد)، شامل کاتالیزور پلاتین هستند. به مجموعه غشاء و الکتروکودها³، MEA می‌گویند. امروزه یکی از موانع بزرگ در مقابل استفاده تجاری از این پیل سوختی هزینه بالای فلز گرانبه‌ی پلاتین بعنوان کاتالیزور است. الکتروکودهای 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 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 20 تا 30 درصد است. عامل مهم دیگر هزینه کاتالیزور پلاتین است که مانعی در مقابل تجاری سازی پیل سوختی است. 50٪ از کل هزینه‌های توده پیل سوختی مربوط به هزینه لایه کاتالیزور است که به 70٪ می‌رسد. بنابراین بدون کاهش شدید در میزان مصرف کاتالیزور، تجاری سازی پیل سوختی امکانپذیر نخواهد بود.

الکترودها 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 الکترودها پیل سوختی بسیار مناسبند. در حقیقت نانوالیاف کربن بعنوان نگهدارنده کاتالیزور پلاتین می‌تواند برای بهبود راندمان واکنش در الکترودها استفاده شود.

2- پیل سوختی غشاء تبادل یونی یا غشاء پلیمری

در پیل سوختی پلیمری یک الکترولیت جامد پلیمری که هادی یون هیدروژن مثبت (پروتون) است بین دو الکترودها متخلخل قرار می‌گیرد. نفیون یکی از بهترین الکترولیت‌های مورد استفاده در این نوع پیل سوختی است. کاتالیزور استفاده در این پیل سوختی اغلب از جنس پلاتین است. در پیل سوختی پلیمری هیدروژن ورودی به آن، در مجاورت کاتالیزور به یونهای H^+ و الکترون تفکیک می‌شود (فرآیند یونیزاسیون هیدروژن) یون H^+ از الکترولیت عبور کرده و در کاتد مجدداً بر روی کاتالیزور با اکسیژن و الکترون بازگشتی از مدار الکتریکی ترکیب شده و آب تولید می‌گردد. الکترونها قادر به عبور از طریق الکترولیت نیستند لذا از یک مدار خارجی عبور کرده و جریان الکتریسیته تولید می‌کنند. ولتاژ هر یک از پیل‌های منفرد در حالت مدار باز⁴ یک ولت می‌باشد و با افزایش جریان مصرفی ولتاژ کاهش می‌یابد. لذا برای دستیابی به ولتاژهای بالاتر باید تعداد زیادی از پیل‌های مذکور بصورت سری قرار گیرند که به توده⁵ پیل سوختی معروف است. نمای کلی یک نوع پیل سوختی پلیمری به همراه گازهای واکنش دهنده و تولید شده و مسیر حرکت یونها در شکل 1 ارایه شده است [1].



شکل 1. نمای کلی یک نوع پیل سوختی پلیمری به همراه گازهای واکنش دهنده و تولید شده و مسیر حرکت یونها

3- ضرورت استفاده از نانوالیاف کربن در الکترودها پیل سوختی

از دهه 60 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 100 برابر کاهش یابد. اما مطابق با گزارش دیپارتمان انرژی آمریکا⁶ این بهبود هنوز کافی نیست. هزینه توده پیل سوختی تبادل یونی امروزی از 275 \$/KW در سال 2002 به 175 \$/KW در سال 2004 کاهش یافت. در حالیکه هدف DOE رسیدن به کمتر از 45 \$/KW در سال 2010 و 30 \$/KW در سال 2015 است. برای رسیدن به هزینه تمام شده مورد نظر DOE، میزان کل پلاتین مورد مصرف در MEA باید تا حدود 0.03 mg/cm² کاهش یابد. تفکیک هزینه‌های یک توده پیل سوختی که فلزات بی‌اثر موجود در MEA آند Pt/Ru (0.4/0.2 mg/cm²) و کاتد Pt (0.4 mg/cm²) و بطور کلی 180 گرم در یک توده است، نشان می‌دهد، 50٪ از کل هزینه‌های توده پیل سوختی مربوط به هزینه لایه کاتالیزور است که در آن هزینه کاتالیزور 70٪ است. بنابراین بدون کاهش شدید در میزان مصرف کاتالیزور، تجاری سازی پیل سوختی امکان‌پذیر نخواهد بود [2].

جهت کاهش مصرف کاتالیزور پلاتین، دو مسئله مورد توجه است: کشف کاتالیزور ارزانتر و کاهش مصرف پلاتین. در زمینه کشف کاتالیزور ارزان پیشرفتهای قابل توجهی در زمینه مواد و فناوری صورت گرفته است [2]. 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 کاتالیزور پیل سوختی موثر است [3]. به همین دلیل، یکی از روشهای کاهش استفاده از Pt در MEA برای بهبود استفاده و بکارگیری Pt از طریق افزایش سطح تماس جانبی فعال است [2]. نانو الیاف (CNF) و نانو لوله‌های کربنی (CNT) بخاطر خصوصیات هدایت گرمایی و الکتریکی، پایداری الکتروشیمیایی و توزیع یکنواخت ذرات ریز کاتالیزور گزینه مناسبی برای نشست کاتالیزور می‌باشند [4]. نگهدارنده کربنی معمول Vulcan XC-72R، دارای خاصیت رسانایی الکتریکی 4 s/cm و مساحت سطحی مخصوص 237 m²/g است. در حالیکه CNT و CNF دارای خاصیت رسانایی الکتریکی خیلی بیشتر (تا صد هزار برابر) هستند و مساحت سطحی مخصوص 200-900 m²/g است. بنابراین Vulcan XC-72R دارای نسبت میکروتخلخل بزرگی است که کمتر از دو نانومتر نیست. در حالیکه CNT و CNF دارای میکروتخلخل کوچکتر از دو نانومتر می‌باشند [2].

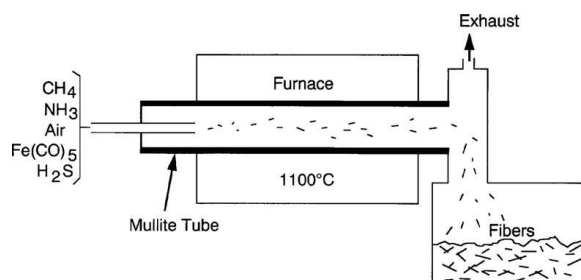
4- انواع روشهای تولید نانو الیاف

بطور کلی سه روش عمده برای تولید نانو الیاف کربن وجود دارد که شامل رشد بخار شیمیایی⁷، الکتروسیسی⁸ و روش قالبی⁹ است [5].

4-1- رشد بخار شیمیایی

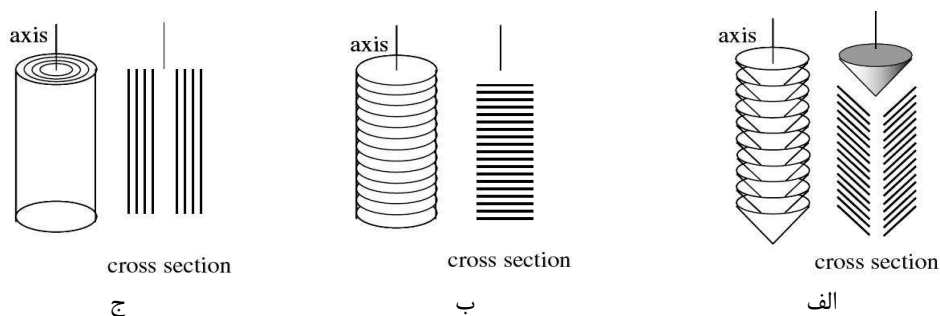
الیاف کربن رشد یافته از بخار (VGCF) از طریق فرآیند تجزیه حرارتی گازهای هیدروکربنی (مانند بنزن، گاز طبیعی، استیلن و ...) در دمای 90 الی 1200 درجه سانتیگراد و با حضور ذرات بسیار ریز کاتالیزور فلزی (مانند آهن، نیکل، کبالت و آلیاژهای آنها) در جو هیدروژن تولید می‌گردد. الیاف VGCF دارای خصوصیات مکانیکی و هدایت الکتریکی عالی است و قابلیت گرافیتی شدن زیادی دارد [6، 7 و 2]. قطر رشته‌ها 100 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 [7]. شرکت Applied Science فرآیندی برای تولید نانو الیاف رشد یافته از بخار (VGCNF) طبق شکل 2 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 1100 درجه سانتی گراد تولید می‌شوند [8].



شکل 2. شماتیک دستگاه تولید نانو الیاف کربن رشد یافته از بخار [8]

قطر نانوالیاف کربن دو تا صد نانومتر و طول آنها در محدوده پنج تا صد نانومتر است. همانطوریکه در شکل 3، نشان داده شده است، سه نوع نانوالیاف کربن: جناقی^۱، دسته کارتی یا صفحه‌ای^{۱۱} و موازی^{۱۲} موجود است. آرایش صفحات گرافیت در انواع جناقی، صفحه‌ای و موازی به ترتیب، بصورت زاویه 45 درجه، عمود و موازی با محور رشد است [2].



شکل 3. انواع نانو الیاف کربن رشد یافته از بخار، جناقی (الف)، صفحه‌ای (ب) و موازی (ج) [2].

خصوصیات و مرفولوژی VGCNF به شرایط تولید وابسته است. برای مثال لی و همکاران نانو الیاف VGCNF با انواع مختلف کاتالیزور (نیکل-مس، نیکل)، مواد اولیه (پروپان، اتیلن، استیلن) تولید نمود. نتایج نشان می‌دهد، VGCNF 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 [8].

تولید الکتروود از نانو الیاف رشد فاز بخار (VGCNF)

الکترودهای 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 70 تا 100 نانومتر بخاطر خصوصیات ذخیره و هدایت الکتریکی عالی و هزینه نسبتاً کم برای استفاده در الکتروود پیل سوختی مناسب هستند [9].

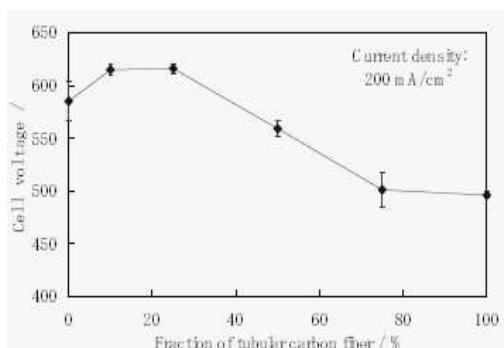
گوها و همکاران [9]، امکان استفاده از روش کلوییدی برای نشست پلاتین و فعال کردن نانو الیاف بعنوان نگهدارنده کربنی و در نتیجه تهیه یک الکتروکاتالیست در پیل سوختی پلیمری را بررسی نمودند. آنها پیش از نشست پلاتین بر روی نانو الیاف

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 هگزا کلرو پلاتینیک: 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 1).

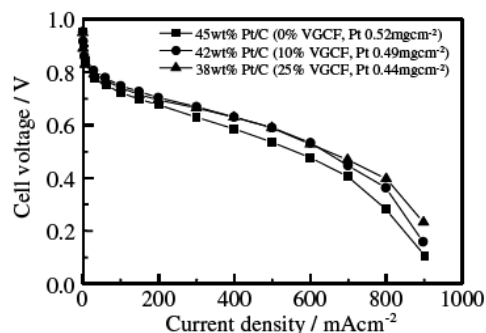
جدول 1. میانگین اندازه ذرات پلاتین بر روی نگهدارنده های کربنی مختلف [9]

Catalyst	Average particle size (nm)
Pt-HNO ₃ oxd. nanofibers	12
Pt-HNO ₃ /H ₂ SO ₄ oxd. nanofibers	22
Pt- Vulcan Carbon	26

ساساکی و همکاران [10] از نانو الیاف بعنوان پرکننده الکتروود، عبارتی از مخلوط نانو الیاف کربن تولید شده توسط شرکت VGCF Showa Denko و کربن سیاه تجاری^{۱۳} در پیل سوختی پلیمری استفاده نمودند. نمودار ولتاژ-جریان تک سل با کاتد در شکل 4-الف نشان داده شده است. کاتالیزور Pt/(VGCF+Vulcan) بوسیله روش اشباع کلوییدی در محل و با واکنشگرهای H_2O_2 و NaH_2O_3 ، H_2PtCl_6 تولید شد. قابل ذکر است بعد از نشست پلاتین، الکتروود در جو گاز هیدروژن و دمای 200 درجه سانتی گراد برای مدت 2 ساعت قرار گرفت [11]. بهترین عملکرد سلول برای درصد وزنی نانوالیاف کربن 10-25٪ بوده است (شکل 4-ب). نتایج نشان می‌دهد با افزایش میزان الیاف کربن (صفر تا 25 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 15٪ 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 4. نمودار ولتاژ-جریان تک سل شامل کاتد در درصدهای مختلف نانوالیاف کربن (الف) ولتاژ سل در 200 mA cm^{-2}

برای درصدهای مختلف نانو الیاف در الکتروود (ب) [10]

همچنین، ساساکی و همکاران [11] 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 2 ارایه شد.

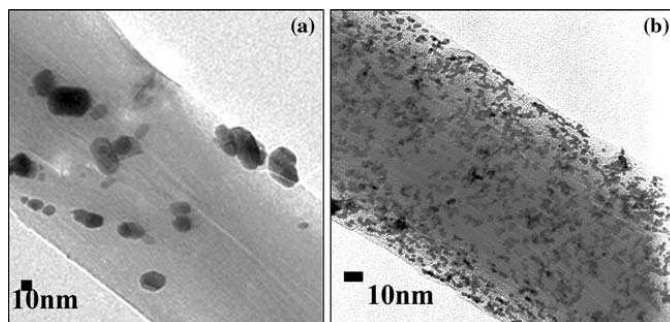
جدول 2. اندازه کریستال نانوذرات پلاتین در انواع نگهدارنده‌های کربنی [11]

Carbon support	Crystallite size (nm)
Carbon black (Vulcan)	3.4
CNF-Platelet	3.3
CNF-Herringbone	3.9
CNF-Tubular	3.6
VGCF	5.6

آنالیز تفرق اشعه ایکس (XRD) 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 نایک‌نواخت است. این محققین معتقدند که استفاده از روش کلوییدی در محل برای نشست پلاتین بر روی نانو لوله کربنی در این پژوهش مشکل بوده است. در ساختار جناقی، 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 نانو 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 [11].

روشهای آماده سازی فیزیکی سطح

گروه اوتا [12] روش فیزیکی جدیدی برای آماده سازی فیزیکی سطح نانو الیاف جهت افزایش سایتهای لنگری سطح VGCF ارایه نمودند. VGCF ها بطور فیزیکی و بوسیله یک سمباده زن^{۱۴} سرعت بالا برای مدت صفر، 5، 10 و 20 دقیقه پیش از نشست فلز پلاتین، تحت فرآیند قرار گرفتند. این تکمیل می‌تواند بطور فیزیکی موجب کاهش عیوب سطحی نانو الیاف VGCF شود. شکل 5 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 ارایه می‌گردد. چراکه عملیات سمباده زنی موجب کاهش عیوب سطحی می‌گردد.



ب الف

شکل 5. تصاویر TEM از نانو ذرات پلاتین بر روی VGCF بدون تکمیل سطح (الف) و با تکمیل سطح در 10 دقیقه (ب) [12]

زمان بیشتر سمباده زنی، اندازه ذرات پلاتین کوچکتر و نشست بهتر را نتیجه می‌دهد. اندازه‌گیریهی الکتروشیمیایی نشان می‌دهد که فعالیت کاتالیزوری بطور شدیدی به طول زمان عملیات آماده‌سازی فیزیکی وابسته است [2]. در مورد فعالیت جرمی، بیشترین فعالیت در زمان سمباده زنی 5 تا 10 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 بی‌حرکت VGCF ها می‌باشد.

تولید الکتروود از رشد نانو الیاف کربن روی دیگر مواد کربنی به روش CVD¹⁵

گانگری و همکاران [3] 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 CVD بر روی دو نوع مختلف میکرو ساختار کربنی شامل نمود¹⁶ و پارچه¹⁷ 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 1 به 5 و به مدت دو ساعت بر روی نمود و پارچه کربنی یادشده عبور داده شد. گفتنی است، قبلا نیکل با نسبت وزنی 1٪ و به روش غوطه وری در محلول اشباع¹⁸ بر روی نمود و پارچه کربنی نشست داده شد. در انتها تا 937 درجه کلون حرارت دهی صورت گرفت. نشست پلاتین نیز، بر روی نمونه‌ها با نسبت وزنی 5، 20 و 40 به روش غوطه وری در محلول اشباع و به کمک H_2PtCl_6 انجام شد. جدول 3 فهرست الکتروودهای تولیدی بر پایه نانو الیاف کربن را نشان می‌دهد.

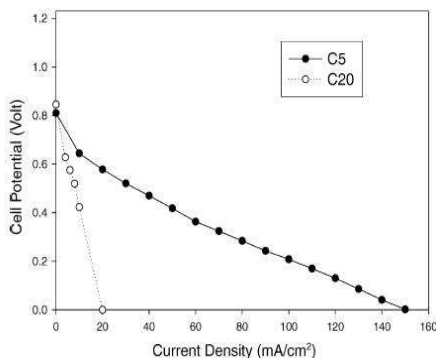
جدول 3. فهرست الکتروودهای بر پایه نانوالیاف کربن استفاده شده در پیل سوختی پلیمری [3]

Electrode code	Type of micro-shaped carbon support ^a	Platinum loading (wt%)
F5	Felt	5
F20	Felt	20
F40	Felt	40
C5	Cloth	5
C20	Cloth	20

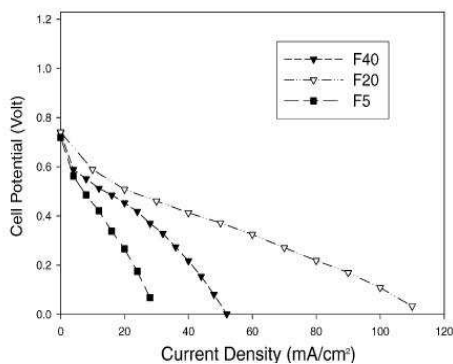
رشد موفقیت آمیز نانو الیاف کربن به روش CVD بر روی نمود کربنی موجب شده تا شبکه ضخیمی از نانو الیاف به ضخامت سه میکرومتر در اطراف میکرو الیاف کربن شکل گیرد. بنابراین افزایش قطر 20٪ مشاهده شد. تصاویر میکروسکوپی نشان می‌دهد که نانو الیاف توخالی نبوده و از نوع جناقی است و لایه های گرافیتی با زاویه 75 درجه نسبت به محور رشد و با

فاصله 0/34 نانومتر 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 2 به 80 مترمربع در گرم افزایش یافت [3].

عملکرد الکتروود آند در تک سل پیل سوختی پلیمری اندازه‌گیری شد. عملکرد الکتروکاتالیزوری در MEA با آند پلاتین/نمد-نانوالیاف (Pt/F-CNF) در میزان پلاتین 20٪ بیشترین مقدار است. در پتانسیل سل 0/325 ولت، چگالی جریان نمونه‌های (F40 و F20، F5) با افزایش پلاتین (5، 20 و 40 درصد وزنی) به ترتیب 16 ، 60 و 32 است. که بیشینه چگالی جریان آنها به ترتیب 5.41 ، 19.50 و 10.53 mW/cm^2 است (شکل 6-الف). همچنین، عملکرد الکتروکاتالیزوری در MEA با آند پلاتین/پارچه-نانوالیاف (Pt/C-CNF) با افزایش بارگذاری پلاتین از 5 به 20 درصد وزنی کاهش می‌یابد (شکل 6-ب).



ب

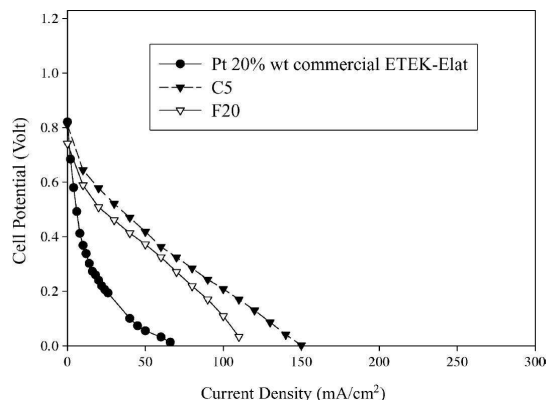


الف

شکل 6. منحنی‌های ولتاژ-جریان الکتروودهای کامپوزیت نمد/نانوالیاف (الف) و پارچه/نانوالیاف (ب) در بارگذاری پلاتین

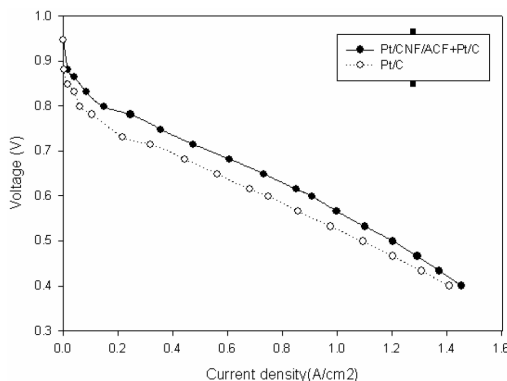
متفاوت [3]

منحنی‌های ولتاژ-جریان انواع مختلف الکتروود (کامپوزیت نمد/نانوالیاف، کامپوزیت پارچه/نانوالیاف و الکتروود تجاری E-TEK) در شکل 7 مقایسه شده است. بهبود این منحنی در کامپوزیت نمد/نانوالیاف کربن با بارگذاری پلاتین 5٪ در مقابل نمونه تجاری با بارگذاری پلاتین 20٪ قابل توجه است و کاهش مصرف پلاتین به میزان 15٪ را نشان می‌دهد. همچنین نانو ساختار Pt-C بهتر از الکتروکاتالیزورهای تجاری در دمای اتاق عمل می‌کند [3].



شکل 7. منحنی‌های ولتاژ-جریان انواع مختلف الکتروود [3]

پارک و همکاران [13] بوسیله رشد کاتالیزوری نانو الیاف کربن بر روی الیاف کربن فعال^{۱۹}، 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 8).

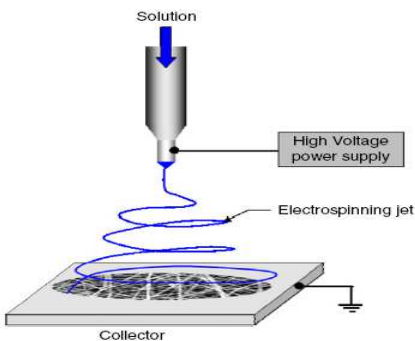


شکل 8. عملکرد تک سل پیل سوختی پلیمری H₂/O₂ [13]

4-2- الکتروروسی

در فرآیند الکتروروسی، از یک میدان الکتریکی برای تبدیل محلول پلیمری به الیاف استفاده می‌شود. برای الکتروروسی تجهیزات ساده‌ای مورد نیاز است و از چهار بخش اصلی منبع تغذیه جریان مستقیم با ولتاژ بالا، ریسنده، پمپ و یک واحد جمع‌کننده تشکیل شده است. یک الکتروود منبع تغذیه به ریسنده و الکتروود دیگر به جمع‌کننده یا زمین متصل می‌باشد. ریسنده، نازلی فلزی است که در انتهای مخزن محلول پلیمری قرار گرفته است. در این فرآیند ابتدا پلیمر، ذوب شده و یا در یک حلال مناسب حل می‌گردد. هنگامیکه اختلاف پتانسیل الکتریکی به محلول پلیمری اعمال شود، قطره‌ای از محلول پلیمری که توسط فشار پمپ در نوک نازل ایجاد می‌شود، شدیداً شارژ شده و بار الکتریکی در سطح قطره ایجاد و پراکنده می‌شود. با افزایش ولتاژ و رسیدن آن به حد بحرانی، این نیرو می‌تواند بر کشش سطحی قطره غلبه کند و حتی پایدار از

نوک مخروط، خارج و به سمت صفحه جمع کننده سرعت می‌گیرد. پس از طی مسیر کوتاهی، دافعه متقابل شارهای حمل شده در سطح جت باعث ایجاد ناپایداریهایی شده که بروز این ناپایداریها جت را خم کرده و جت مسیر خود را بصورت مارپیچ و شلاقی ادامه می‌دهد. بدین ترتیب جت در فاصله کم نوک نازل تا صفحه جمع کننده می‌تواند مسیر زیادی طی کرده و در این مسیر، کشیده و نازک می‌شود. سرانجام با تبخیر حلال و یا سرد شدن مذاب، وب نانوالیاف بر روی صفحه جمع کننده حاصل می‌شود [14-17]. شماتیک یک واحد الکترورسی در شکل 9 نشان داده شده است.

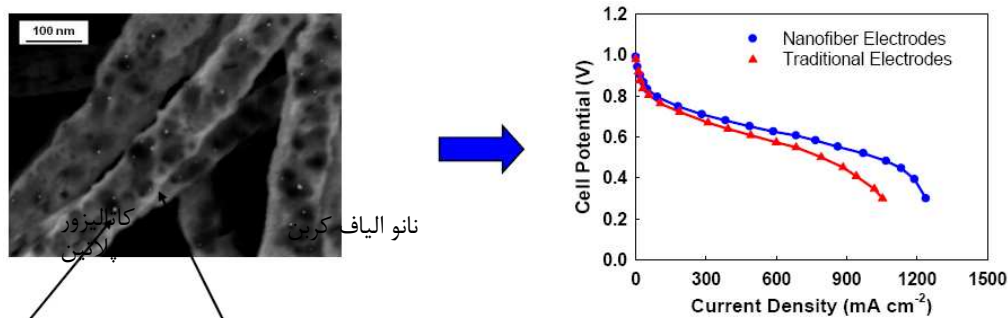


شکل 9. شماتیک یک واحد ریسندگی به روش الکترورسی [15]

فرآیند الکترورسی ساده و کم هزینه است. گستره وسیعی از محلولهای پلیمری را می‌توان به کمک این روش رسید. همچنین می‌توان "نانوالیاف ممتد" تولید نمود و تولید "نانو الیاف جهت یافته" نیز امکان پذیر است. این فرآیند می‌تواند نانو الیافی با قطر کمتر از 50 نانومتر تولید نماید. ساختار و خصوصیات نانوالیاف رسیده شده بوسیله خصوصیات محلول پلیمری، شرایط ریسندگی و شرایط محیطی قابل کنترل است [14-17].

تولید الکتروود از نانو الیاف الکترورسی شده

زانگ و دو [18] معتقدند که نرخ استفاده کاتالیزور در الکترودهای معمول پیل سوختی پلیمری فقط 20-30٪ است، همچنین جایگزینی ذرات کربن با نانو الیاف کربن موجب انتقال الکترون بهتر و بهبود استفاده از کاتالیزور می‌گردد. آنها از تکنولوژی الکترورسی برای سنتز الکترودهایی از نانوالیاف کربن که مملو از کاتالیزور پلاتین است، استفاده نمودند. پس از اضافه نمودن، نمک کاتالیزور به نانو الیاف الکترورسی شده پلی آکریلونیتریل (PAN) و کربونیزاسیون آن، نانو الیاف کربن حاوی پلاتین تولید می‌شود. از مزایای این روش تولید مستقیم لایه‌های متخلخل بسیار نازک و در مقیاس نانو است که الکترودهایی نازک تر از نمونه‌های تجاری ارائه می‌نماید و دارای عملکرد بهتری است (شکل 10).

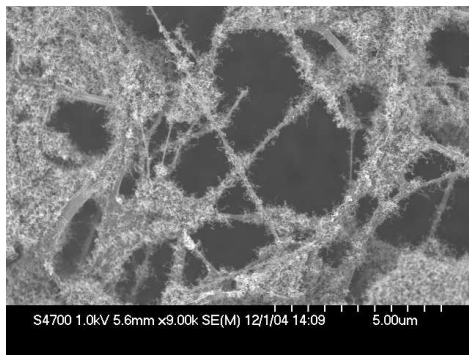


شکل 10. عملکرد بهتر الکتروود بر پایه نانو الیاف کربن الکتروورسی شده نسبت به نمونه‌های تجاری [19]

وایت [20] بطور مشابه به تولید نانو الیاف کربن پرداخت. او محلولی از مخلوط 1000 میلی گرم پلی آکریلو نیتریل و 10 میلی لیتر دی‌متیل فرم‌امید (DMF) تولید نمود. ولتاژ بکاررفته 30 کیلو ولت و فاصله نوک نازل ریسندگی تا صفحه برداشت آلومینیومی 30 سانتی متر بوده است. بعد از تولید لایه‌ای از نانو الیاف PAN در دو مرحله عملیات کربونیزاسیون در کوره حرارتی انجام شد. در مرحله اول، لایه نانو الیاف PAN تا 250 درجه سانتی گراد و با نرخ 2 درجه بر دقیقه به مدت 3 ساعت کوره لوله‌ای و مجاورت هوا قرار می‌گیرد. این مرحله موجب حذف رطوبت از نمونه و پایداری الیاف می‌شود. در مرحله دوم و در مجاورت اتمسفر آرگون با نرخ حرارت 5 درجه بر دقیقه به مدت یک ساعت نگهداری شد و در انتها در دمای اتاق سرد شد.

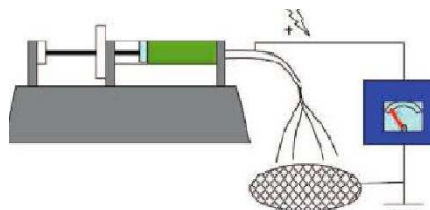
وایت [20] معتقد است، الکتروودهای پیل سوختی چند مقیاسی^{۲۰} موجب بهبود سطح تماس برای فعالیت کاتالیزوری می‌شوند. بر این اساس، به رشد نانو لوله‌های کربنی بر روی نانو الیاف کربن پرداخت. روش رشد را CVD معرفی نمود اما به جزییات اشاره‌ای نکرد. نمونه‌ای از تصویر SEM رشد نانو لوله کربنی بر روی نانو الیاف کربن در شکل 11 ارائه شده است. او مشاهده کرد که الیاف الکتروورسی شده شبیه تار عنکبوت است اما بعد از فرآیند کربونیزاسیون به رنگ قهوه‌ای و شبیه گرافیت می‌گردد. میانگین قطر نانو الیاف 500 نانومتر است.

مرفولوژی نانو الیاف [21] و لایه‌ی تولیدی به روش الکتروورسی نیز بر عملکرد الکتروود پیل سوختی موثر است. یوان و ریو [21] دریافتند عملکرد پیل سوختی وقتی الکتروود آن از نانو الیاف کربن تابیده شده تهیه شود بهتر از نانو الیاف صاف است. چراکه سطح تماس بیشتر و لذا یکنواختی بیشتر در توزیع پلاتین در نمونه‌های تابیده شده مشاهده می‌گردد.



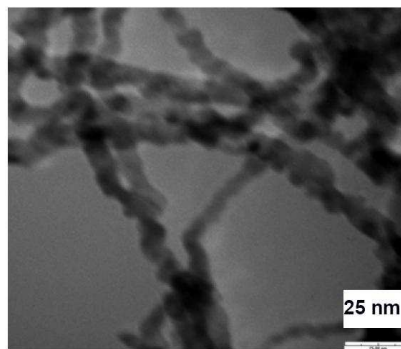
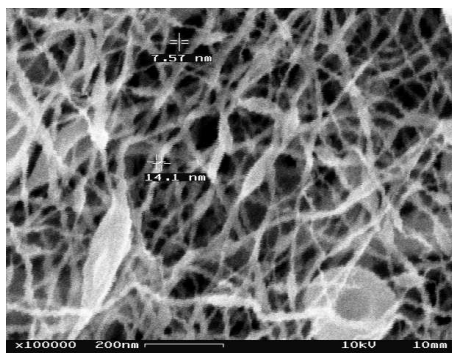
شکل 11. رشد نانو لوله کربنی بر روی نانو الیاف کربن [20]

شوی و لی [22 و 23] به تولید نانو الیاف الکترووریسی شده شامل پلاتین و آلیاژ پلاتین/روتینیم پرداختند. هدف نهایی آنها تولید نانو سیم‌های پلاتین برای استفاده در کاتالیزور پیل سوختی است. آنها به بررسی چندین پارامتر برای کنترل الکترووریسی پلی وینیل پیرولیدن (PVP) با اضافه کردن H_2PtCl_6 و تولید نانو سیم‌های نازک و بدون عیب دانه تسبیحی^{۲۱} پرداختند.



شکل 12. شماتیک واحد ریسندگی الکترووریسی [23]

شماتیک واحد الکترووریسی در شکل 12 نشان داده شده است. محلول ریسندگی شامل پلی وینیل پیرولیدن، نمک پلاتین $(H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O)$ و اتانول است، همچنین نسبت مخلوط آب مقطر به اتانول 0/12 بوده است. فاصله نازل ریسندگی و صفحه برداشت (کاغذ کربن) 6 سانتی متر و ولتاژ بکار رفته 1 kV/cm بود. محلول ریسندگی با نرخ 0.25 mL/h و در دمای اتاق تغذیه شد. شوی و لی [23] تاثیر غلظت پلیمر و نمک کاتالیزور، قدرت میدان الکتریکی و نرخ تغذیه محلول ریسندگی را بررسی نمودند و بهترین شرایط ریسندگی که الیاف بدون عیب دانه تسبیحی تولید نماید در غلظت پلیمر 20 mg/ml، نسبت آب به اتانول 0/1، نرخ تغذیه محلول ریسندگی 0.1 mL/h، میدان الکتریکی 5 کیلو ولت در فاصله 6 سانتی متر معرفی شد. نمونه‌ای از نانو سیم‌های پلاتین تولید شده در شکل 13 ارائه شده است. میانگین قطر نانو سیم‌های پلاتین حدود 10 نانو متر می‌باشد. نتایج عملکرد پیل سوختی در این پژوهش هنوز منتشر نشده است. لین [4 و 24]، لی [25] و همکاران نیز به تولید الکترودهایی بر پایه نانو الیاف کربن الکترووریسی شده جهت استفاده در پیل سوختی متانولی پرداختند.



شکل 13. نمونه ای از نانو سیم‌های پلاتین تولید شده تحت شرایط زیر [23]:

5.6 mg/ml H_2PtCl_6 , $H_2O/C_2H_5OH = 0.12$, feeding rate 0.25 mL/hr, spinning distance 6 cm, applied voltage 1 kV/cm, R.H. 30%, temperature 20 C.

4-3- پلیمریزاسیون در محل آکریلونیتریل (روش قالبی)

ژانگ و همکاران [26] روشی برای آماده‌سازی کاتالیزور Pt/CNF ارائه نمودند که پلیمریزاسیون در محل آکریلونیتریل نامیده می‌شود. بطوریکه آکریلونیتریل در قالب غشایی اکسید آلومینیوم آندی^{۲۲} (AAO) متخلخل پلیمریزاسیون می‌شود. در این روش نانوذرات نشست یافته پلاتین با اندازه ذرات 2.2 nm و توزیع 1-4 nm تولید می‌شود. کاتالیزور Pt/CNF تولید شده دارای فعالیت کاتالیزوری بیشتری در مقایسه با Pt/C تولید شده بوسیله روش تجزیه حرارتی پلیمر بدون غالب AAO است.

5- نتیجه‌گیری

الکترو 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 الکتروشیمیایی و ساختار یکنواخت نگهدارنده‌های کاتالیزور تولید شده از نانو الیاف و نانو لوله های 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، 2 تا 3 برابر گرانتر 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 [8]. لذا بخاطر قیمت ارزان تر نانو الیاف کربن در مقابل نانو لوله های کربنی، استفاده از آنها در الکترو پیل سوختی مناسب تر است [27].

هرچند هزینه تمام شده الیاف کربن رشد یافته از بخار (VGCF) چندین برابر بیشتر از الیاف کربن تولید شده از PAN (یعنی 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 ارائه می‌نماید [28].

پژوهشگران معتقدند، الکترورسی مزایای بیشتری نسبت به دیگر روشهای تولید نانو الیاف کربن دارد. ونگ و همکاران [25] معتقدند، الکترورسی روشی کارا و ارزان برای تولید نانو الیاف کربن است و تاوایی و همکاران [29] می‌گویند الکترورسی بخاطر ارزانی، سادگی و قابل دسترس بودن، روشی معمول در تولید نانو الیاف کربن است. همچنین، نانو ساختارهای تولید شده از روش سنتز قالبی (مانند روش غشاء اکسید آلومینیوم) دارای هزینه بالا و راه‌اندازی مشکل است.

روش الکترورسی قابلیت دیسپرس یکنواخت نانو ذرات بر روی نانو الیاف را دارد [29]، همچنین پژوهشها نشان می‌دهد پیل سوختی که دارای الکترو پیل پایه نانو الیاف کربن است، دارای عملکرد بهتری نسبت به پیل‌های معمول است [19].

6- مراجع

1. هاشمی، جلال الدین؛ رادپور، سعید رضا؛ ایران‌خواه، عبد...؛ رضایی، مسعود؛ جعفری، محمد علی؛ باقری‌مقدم، ناصر؛ فناوری پیل سوختی و هیدروژن (مبانی نظری و کاربردها)، انتشارات علم و ادب، تهران، 1387.
2. K. Lee, J. Zhang, H. Wang and D. P. Wilkinson, "Progress in the synthesis of carbon nanotube- and nanofiber-supported Pt electrocatalysts for PEM fuel cell catalysis", *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 36, pp. 507-522, (2006)
3. M. Gangeri, G. Centi, A. La Malfa, S. Perathoner, R. Vieira, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux, "Electrocatalytic performances of nanostructured platinum-carbon materials", *Catalysis Today*, vol. 102-103, pp. 50-57, (2005)

4. Z. Lin, L. Ji, X. Zhang, "Electrocatalytic Properties of Pt/Carbon Composite Nanofibers", *Electrochimica Acta*, in press
5. L. Wang, Y. Yu, P.C. Chen, D.W. Zhang, C.H. Chen, "Electrospinning synthesis of C/Fe₃O₄ composite nanofibers and their application for high performance lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 183, pp. 717–723, (2008)
6. J. G. LAVIN, "Carbon fibres", Ch. 5 in J.W.S. Hearle (ed.), *High-Performance Fibres*, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, (2001)
7. J.B. Donnet, T.K. Wang, S. Rebouilat, J.C.M. Peng, "Carbon Fibers", CRC Press, USA, (1998)
8. M. H. Al-Saleh, U. Sundararaj, "A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites", *Carbon*, vol. 47, pp. 2–22, (2009)
9. A. Guha, W. Lu, T. A. Zawodzinski and D. A. Schiraldi, "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, (2004)
10. K. Sasaki, K. Shinya, S. Tanaka, A. Furukawa, K. Ando, T. Kuroki, H. Kusaba, Y. Teraoka, "Nanostructuring of PEFC Electrode Catalysts using Carbon Nanofibers", 206th ECS meeting, The Electrochemical Society, Oct. 3-8, Honolulu, Hawaii, (2004)
11. K. Shinya, K. Sasaki, H. Kusaba, Y. Teraoka, "PEFC Electrode Catalysts Supported on Carbon Nanofibers: Nanostructure and catalytic properties", , 206th ECS meeting, The Electrochemical Society, Oct. 3-8, Honolulu, Hawaii, (2004)
12. A. Asami, S. Iinou, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K.I. Ota, "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 December (2004) pp. 16–19.
13. S. Park, J. Lee, J. Ahn, S. Lim, H. Han, J. D.H., Y. Shul, "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, (2006)
14. A. Patanaik, et al., "Nanotechnology in fibrous materials - a new perspective", *Textile Progress*, vol. 39, no. 2, pp. 67-120, (2007)
15. W.E. Teo, S. Ramakrishna, "A review on electrospinning design and nanofibre assemblies", *Nanotechnology*, vol. 17, pp. R89–R106, (2006)
16. Z.M. Huang, Y.Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, "A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites", *Composites Science and Technology*, vol. 63, pp. 2223–2253, (2003)
17. S. Ramakrishna, K. Fujihara, W.E. Teo, T.C. Lim, Z. Ma. An Introduction to Electrospinning and Nanofibers, World Scientific Publishing, (2005)
18. X. Zhang and J. Du, "Carbon Nanofiber-Based Fuel Cell Electrodes", 210th ECS Meeting, The Electrochemical Society, Oct. 29-Nov. 3, Cancun, Mexico, (2006)
19. X. Zhang, "Nano-Applications for Energy", NC State University, USA,
20. S. White, "Technote: Electrospinning Carbon Fibers for Multiscale Fuel Cell Support Electrodes", Columbia University, (2004)
21. F. Yuan and H. Ryu, "The synthesis, characterization, and performance of carbon nanotubes and carbon nanofibers with controlled size and morphology as a catalyst support material for a polymer electrolyte membrane fuel cell", *Nanotechnology*, vol. 15, pp. S596–S602, (2004)
22. J. Shui, J. C.M. Li, "Pt and its alloy Nanofibers Made by Electrospinning and their Application in PEM Fuel Cell", 215th ECS Meeting, The Electrochemical Society, May 24-29, San Francisco, CA, (2009)
23. J. Shui and J. C. M. Li, "Platinum Nanowires Produced by Electrospinning", *Nano Letters*, vol. 9, no. 4, pp. 1307-1314, (2009)
24. Z. Lin, L. Ji, X. Zhang, "Pt/Carbon Nanofiber Composites for Use as Electrodes in DMFCs", 215th ECS Meeting, The Electrochemical Society, May 24-29, San Francisco, CA, (2009)
25. M. Li, G. Han, B. Yang, "Fabrication of the catalytic electrodes for methanol oxidation on electrospinning-derived carbon fibrous mats", *Electrochemistry Communications*, vol. 10, pp. 880–883, (2008)

26. L. Zhang, B. Cheng, E.T. Samulski, "In situ fabrication of dispersed, crystalline platinum nanoparticles embedded in carbon nanofibers", *Chemical Physics Letters*, vol. 398, pp. 505–510, (2004)
27. E. Antolini, "Carbon supports for low temperature fuel cell catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 88, no. 1-2, pp. 1-24, (2009)
28. G. G. Tibbetts, M. L. Lake, K. L. Strong, B. P. Rice, "Review of the fabrication and properties of vapor-grown carbon nanofiber/polymer composites", *Composites Science and Technology*, vol. 67, pp. 1709–1718, (2007)
29. V. Thavasi, G. Singh and S. Ramakrishna, "Electrospun nanofibers in energy and environmental applications", *Energy Environmental Science*, vol. 1, pp. 205–221, (2008)

¹ Proton Exchange Membrane (PEM)

² Polymer Electrolyte Membrane (PEM)

³ Membrane Electrode Assembly (MEA)

⁴ Open Circuit

⁵ Stack

⁶ US DOE

⁷ Chemical Vapor Growth (CVG)

⁸ Electrospinning

⁹ Template-assisted Method

¹⁰ Fishbone

¹¹ Deck of Cards or Platelet

¹² Parallel

¹³ Vulcan Carbon XC-72R

¹⁴ Grinder

¹⁵ Chemical Vapor Deposition (CVD)

¹⁶ Felt

¹⁷ Cloth

¹⁸ Incipient Wetness Impregnation

¹⁹ Activated Carbon Fiber (ACF)

²⁰ Multi-Scale

²¹ Bead

²² Anodic Aluminium Oxide (AAO)