

Elektrik İle Biriktirme Yöntemiyle PEM Tipi Yakıt Hücreleri İçin Etkin Pt-Ni Elektrokatalizörlerinin Hazırlanması.

Oğuz Kaan ÖZDEMİR

Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul
kozdemir@yildiz.edu.tr

(Geliş/Received:08.02.2017; Kabul/Accepted: 06.05.2017)

Özet

Oksijen indirgenme reaksiyonu (ORR) için kullanılan platin katalizörler yakıt hücresinin maliyetini önemli ölçüde arttırmaktadır. Kullanılan platin katalizör miktarını azaltmak için daha yüksek etkinliğe sahip katalizörlerin geliştirilmesi zorunludur. Bu amaç doğrultusunda platin katalizörlerinin oksijen indirgenme reaksiyon aktiviteleri geçiş metalleri ile ikili ve üçlü alaşımların oluşturulması ile artırılabilir. Bu çalışmada farklı atomik oranlarda ki Pt-Ni alaşımlarının karbon kâğıdı üzerine elektrik ile biriktirilmesi sağlanmıştır. Hazırlanan elektrotların katalitik aktivitesi ve elektrokimyasal özellikleri Döner Disk Elektrot (RDE) ve Döngüsel Voltametri (CV) teknikleri ile karakterize edilmiş ve saf platine kıyasla, Pt-Ni alaşımlarının daha yüksek katalitik aktiviteye sahip oldukları belirlenmiştir. Katalitik yüzeyler SEM, XRD gibi yöntemlerle incelenmiştir ve uygun yüzey ve elektrokimyasal özelliklere sahip elektrotların yakıt hücresi testleri gerçekleştirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Elektrik ile biriktirme, Pt-Ni Alaşımı, PEM tipi yakıt hücresi.

Preparation of Effective Pt-Ni Electrocatalysts for PEM Type Fuel Cells by Electrically Deposition.

Abstract

Platinum catalysts used for the oxygen reduction reaction (ORR) significantly increase the cost of the fuel cell. It is necessary to develop catalysts with higher activity to reduce the amount of platinum catalyst used. For this purpose, the oxygen reduction reaction activity of platinum catalysts is increased by the formation of binary and triple alloys with transition metals. In this work, Pt-Ni alloys at different atomic ratios were deposited electrically on carbon paper. The catalytic activity and electrochemical properties of the prepared electrodes were characterized by Rotary Disc Electrode (RDE) and Cyclic Voltammetry (CV) techniques, and Pt-Ni alloys were found to have higher catalytic activity compared to pure platinum. Catalytic surfaces were investigated by methods such as SEM, XRD and fuel cell tests of electrodes with suitable surface and electrochemical properties were performed.

Keywords: Electrodeposition, Pt-Ni Alloys, PEM Fuel cell.

1. Giriş

Yakıt hücresi teknolojisine olan ilgi son yıllarda önemli artışlar göstermekte ve gelecek için önemli bir güç kaynağı olarak gösterilmektedir. Petrol kaynaklarının sınırlı miktarda oluşu ve oluşan reaksiyon ürünlerinin çevreye vermiş oldukları zararlar yakıt

hücrelerine olan gereksinimi daha da arttırmaktadır [1]. Polimer elektrolit membran (PEM) tipi yakıt hücreleri yüksek enerji dönüşüm verimlilikleri ve içten yanmalı motorlara nazaran düşük gaz salınımı gibi özelliklerinden dolayı oldukça önem kazanmıştır. Yakın zamanda PEM tipi yakıt hücreleri otomotiv, taşınabilir ve sabit elektronik aletler için önemli bir güç kaynağı olarak kullanılması olasıdır [2]. PEM tipi yakıt hücreleri

hidrojenin ve oksijenin sahip olduğu kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır [3]. PEM tipi yakıt hücresinde iki temel reaksiyon anot ve katot bölgelerinde gerçekleşmektedir. Hidrojenin yükseltgenme reaksiyonu anot kısmında, oksijenin indirgenme reaksiyonu ise katot bölgesinde oluşur. Oksijen indirgenme reaksiyonu, hidrojenin yükseltgenme reaksiyonuna nazaran daha yavaş gerçekleşmekte ve yakıt hücresinde hız belirleyici reaksiyon olma özelliğine sahiptir. Günümüzde PEM tipi yakıt hücreleri için çalışma koşullarına dayanıklı oluşu ve yüksek aktivitesinden dolayı platin rakipsizdir [4-8]. Katot bölgesinde oluşum gösteren moleküler oksijenin elektrokatalitik olarak indirgenme reaksiyonu için yüksek platin yükleme miktarları gerekmektedir [9]. Yüksek miktarda platin katalizör gereksinimi yakıt hücresi maliyetini ciddi manada arttırmakta ve bunun sonucu olarak PEM tipi yakıt pillerinin ticari olarak kullanımını engellemektedir [10,11].

Yakıt hücresinin ticari olarak kullanılmasını engelleyen maliyet sorununun aşılması için kullanılan katalizör miktarının düşürülmesi ve elektrolit-katalizör-gaz dan oluşan üçlü faz bölgelerinin artırılması gerekmektedir. Bu amaç doğrultusunda farklı elektrot hazırlama teknikleri (sprey ile kaplama [12-14], ipek baskı [15], elektrik ile biriktirme [16-17], plazma kaplama [18-22]) geliştirilmiştir. Bu teknikler arasında elektrik ile biriktirme yöntemi, uygulama kolaylığı, düşük maliyeti ve seçili bölgelere uygulanabilirliği gibi avantajları ile dikkat çekmektedir [23-26]. Ayrıca bu yöntem diğer yöntemlerden ayrıcalıklı olarak farklı büyüklük ve geometrik şekilli parçalar üzerine istenilen kalınlıkta ve homojen ince film kaplamalar için uygundur [23]. Bu yöntem içerisinde biriktirme miktarını, parçacık boyutlarını ve istenilen yapıyı kontrol etmek için birçok uygulama parametresi mevcuttur. Kim ve diğ.[28] akım yoğunluğu, toplam yük yoğunluğu ve uygulama döngüsü gibi parametreleri değiştirerek yakıt hücresi performansını arttırmışlardır. Çalışmalarının oldukça dikkat çekmektedir. Pt_xNi alaşımlarının oksijen indirgenme reaksiyonu için etkin bir

sonucunda akım yoğunluğu ve uygulama döngüsü gibi parametrelerin çekirdeklenme hızını ve dentritik büyüme hızını belirlediğini göstermişlerdir. N. Saibuathong ve diğ. [29] doğru akım ve alternatif akım ile ince katalizör filmleri hazırlamışlar ve yakıt hücresi test sonuçlarını incelemişlerdir. Aynı yük yoğunluğunda ve yükleme miktarlarında hazırlanan katalizör tabakaları karşılaştırıldığında alternatif akımın katalizör hazırlamak için daha elverişli olduğu sonucuna ulaşmışlardır. N. Rajalakshmi ve K.S. Dhathathreya [30] çalışmalarında ise uygulama döngüsü ve akım yoğunluğu gibi parametreleri değiştirmek suretiyle kendi çalışma koşulları için optimum şartları belirlemişlerdir. A.J. Martin ve diğ. [31] ise elektrik ile biriktirme yöntemi ile farklı yük yoğunluğunda, farklı miktarlarda Pt içeren katalizör tabakaları hazırlamışlar ve bunların tek hücre performans testlerini gerçekleştirmişlerdir. Yapılan bütün bu çalışmalarda elektrik ile biriktirme yöntemi geleneksel katalizör sentezleme yöntemine nazaran daha aktif katalizörler ortaya koymaktadır. Bahsedilen bu çalışmalar saf platinin elektrik ile biriktirilmesi üzerine odaklanmıştır.

Kullanılan katalizör miktarını azaltmak için tercih edilen diğer bir yöntem ise; katalizörün oksijen indirgenme reaksiyonuna karşı aktivitesini arttırmaktır. Bu amaç doğrultusunda saf platinin Co, Mg, Cu, Bi, V, Fe vb.. geçiş metalleri ile ikili veya üçlü alaşımları oluşturulur. Yapılan çalışmalarda alaşım halinde ki katalizörlerin saf platine nazaran indirgenme reaksiyonunu daha hızlı aktive ettiği görülmüştür. Katalizörün aktivitesindeki bu iyileşmenin sebebi olarak alaşım elementinin platin kafes yapısına girerek kafes yapılarında çarpılmalara, dolayısı ile platin atomları arasında ki mesafenin kısalmasına sebep verdiği (geometrik faktör) ve OH⁻ platin yüzeyine bağlanma enerjilerinin düştüğünü veya alaşım elementi ile platinin elektronik olarak etkileşim gösterdiği ve bu etkileşim sonucunda valans elektron sayısının arttığı belirtilmektedir (-d valans etkileşimi) [18]. Bu alaşım elementleri arasında düşük maliyeti ve yakıt hücresinin çalışma ortamında ki korozyon ortamına karşı üstün direnci nedeniyle Pt-Ni alaşımları son yıllarda katalizör olduğu literatürde birçok çalışmada gösterilmiştir [32].

Bu çalışmada sabit akım uygulayarak farklı atomik oranlara sahip Pt-Ni elektrokatalizörlerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Sentezlenen bu katalizörlerin elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltametri ve döner disk elektrot testleri ile araştırılmıştır. Elektrokimyasal testler sonucunda en yüksek etkinliğe sahip olan alaşım ile saf platinin katot olarak bulunduğu tek hücreler hazırlanmış ve elde edilen güç değerleri karşılaştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Pt-Ni alaşımlarının elektrik ile biriktirilmesi

Pt-Ni alaşımları sinyaller şeklinde uygulanan sabit akım ile gaz difüzyon tabakası üzerine biriktirilmiştir. Önceden ağırlıkları alınan karbon kâğıtları özel olarak tasarlanan numune tutucular içerisine özenle yerleştirilmiştir. Bu numune tutucuların içerisine yerleştirilen karbon kâğıtlarının kaplama banyosu içerisinde sadece 5cm²'lik yüzey alanları çözelti ile temas etmekte ve bu yüzeylerde metal birikimi gerçekleşmektedir. Elektrik akımı sabit bir değerde ve belirli aralıklar ile uygulanmaktadır. Uygulanan akım değeri, yük değeri, akımın uygulanma süresi ve bekleme süreleri Tablo 1'de verilmiştir. Bu değerler deneysel çalışmalar sonunda belirlenen optimum değerlerdir.

Tablo 1. Pt-Ni Alaşımlarının sentezinde uygulanan parametreler

Akım Değeri (mA)	Uygulanan Yük (C)	Akım uygulama süresi (sn)	Akımı bekleme süresi (sn)
700	5	0,5	0,2

Pt-Ni alaşımlarının hazırlanması için oluşturulan banyonun bileşenleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Pt-Ni alaşımlarının sentezlendiği çözelti bileşenleri.

H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O	NiSO ₄ (0,94M)	H ₃ BO ₃ (0,75M)	EDTA (0,2M)
2,06ml	49,9ml	65ml	18,27ml

Tablo 2'de verilen çözeltinin pH değerinin değiştirilmesi ile farklı atomik oranlarda ki Pt-Ni alaşımları sentezlenmiştir. Buna göre 0.30, 0.60 ve 0.80 olmak üzere üç farklı pH değerleri için elektrik ile biriktirme işlemi yapılmıştır.

2.2. Elektrokimyasal testler

Hazırlanan katalizörlerin elektrokimyasal özellikleri üç elektrotlu sistem kullanılarak 0.5M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde döngüsel voltametri ve dönerdisk elektrot testleri ile incelenmiştir. Karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot ve çalışma elektrotu olarak ise 0.19635cm² yüzey alanına sahip numune tutucu içerisine yerleştirilmiş katalizör kaplanan karbon kâğıt kullanılmıştır. Elektrokimyasal testler öncesinde, yapılacak olan teste bağlı olarak, çözeltiden 30dk boyunca azot veya oksijen gazı geçirilmiştir. Döngüsel voltametri testleri 100mV.s⁻¹ tarama hızında, -0.23 ila 1V (Ag/AgCl) aralığında ve 20 tekrar olarak yapılmıştır. Aktif yüzey alan hesaplamalarında en son döngü alınmıştır. Döner disk elektrot testleri ise 10 mV.s⁻¹ tarama hızında, 1 ila -0.23V (Ag/AgCl) aralığında yapılmıştır. Döner disk elektrot testlerinde çalışma elektrotu 1600rpm hızında döndürülmüştür.

2.3. SEM ve XRD analizleri

Elektrokatalizörlerin X-ışını analizleri (XRD) Rigaku marka cihaz ile CuK α radyasyonu ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) kullanılarak yapılmıştır. XRD analizleri 5°C ila 90°C arasında, 3°C.min⁻¹ tarama hızı ile gerçekleştirildi. Katalizörlerin yüzey morfolojisi ve bileşimleri enerji-dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ile birleştirilmiş taramalı elektron mikroskopisi ile analiz edildi.

2.4. Yakıt hücresi testleri

Hazırlanan katalizörlerin yakıt hücresi testleri Wonatech marka Smart2 model tek hücreden oluşan test sistemi kullanılmıştır. Anot kısmı 200ccm akış hızında saf hidrojen ve katot kısmı ise 500ccm akış hızında saf oksijen ile beslenmiştir. Polarizasyon eğrileri alınırken hücre sıcaklığı 60°C de tutulmuş ve

gazlar hücreye %100 nemli olarak gönderilmiştir. Ayrıca reaksiyona girmeyen gazların tekrardan değerlendirilmesi için anot ve katot kısmına 14psi geri basınç uygulanmıştır.

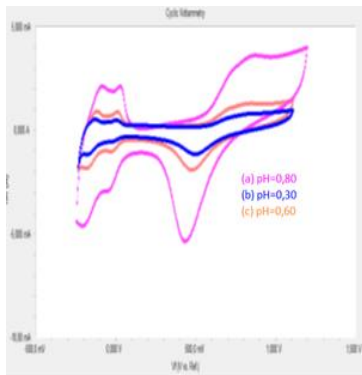
3. Sonuçlar

Tablo 2’de bileşenleri verilen banyoda hazırlanan Pt-Ni alaşımlarının ilk olarak EDS analizleri gerçekleştirilmiş ve Pt-Ni oranları %ağ. ile %at. olarak Tablo 3’de verilmiştir.

Tablo 3. farklı pH değerleri ile yapılan kaplamaların EDS sonuçları

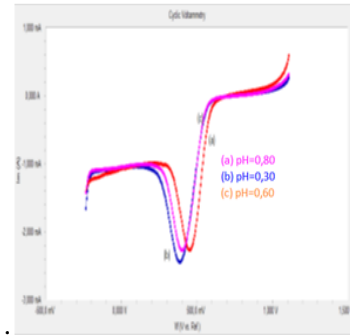
pH=0,30		pH=0,60		pH=0,80		
Pt	Ni	Pt	Ni	Pt	Ni	
95	5	87	13	80	20	(ağ.)
85	15	62	38	43	57	(at.)

Tablo 3’de görüldüğü üzere hazırlanan banyoda üç farklı pH değeri için platin ve nikel eş zamanlı olarak indirgenmektedir. pH değerinin artması sonucunda indirgenen nikel yüzdesi artış göstermektedir. Nikel oranında ki artışın katalizörlerin elektrokimyasal özelliklerine olan etkisi döngüsel voltametri testleri ile incelenmiştir. Her üç farklı oran için döngüsel voltametri eğrileri sonucu elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. Döngüsel voltametri testleri sonucunda elde edilen polarizasyon eğrileri.

Şekil 1’den görüldüğü üzere elde edilen polarizasyon eğrileri saf platine ait karakteristik eğri ile aynıdır. <0.1V (vs. Ag/AgCl) potansiyel aralığında hidrojenin katalitik yüzeye bağlanması ve yüzeyden ayrılma reaksiyonları görülmektedir. Bu bölgenin alanı katalizörün elektrokimyasal aktif yüzey alanı ve dolayısıyla partikül boyutu için bilgi vermektedir. Polarizasyon eğrilerinden görüldüğü üzere artan nikel yüzdesi ile birlikte katalizörlerin sahip olduğu aktif yüzey alanları artış göstermektedir. Buna göre en yüksek aktif yüzey alanı 20 ağ.% oranında Ni içeren katalizörler için elde edilmiştir. Katalizörlerin oksijen indirgenme aktiviteleri döner disk elektrot testleri ile araştırılmış ve elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 2’de verilmiştir

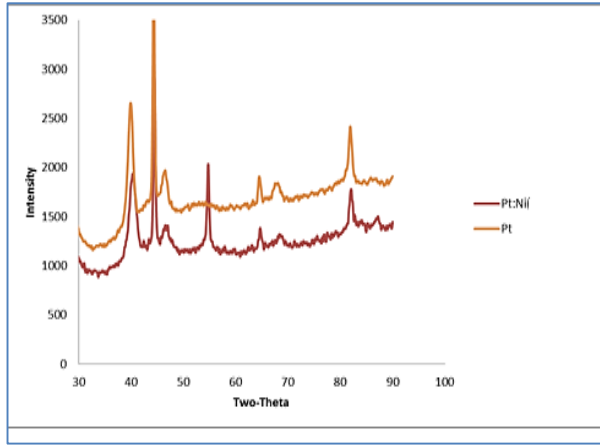


Şekil 2. Farklı pH değerlerinin de hazırlanan katalizörlerin Döner Disk Elektrot eğrileri

Şekil 2’de verilen polarizasyon eğrilerinde önemli olan nokta oksijenin indirgenme reaksiyonunun başladığı potansiyel değerinin anodik yöne doğru kaymasıdır. Potansiyelin daha yüksek değerlere kayması reaksiyon için gerekli olan aktivasyon kayıplarının azaldığını gösterir. Buna göre 5%ağ. ve 13%ağ. Ni içeren katalizörler için bir fark oluşmamakta, fakat Ni yüzdesi 20%ağ. olduğu durumda ise başlangıç potansiyeli yaklaşık olarak 50mV anodik yöne kayma göstermiştir. İndirgenme potansiyelinde ki bu değişim diğer Pt ile Ni alaşım oluşturduğunu ve bunun sonucunda Pt-Ni arasında elektronik bir etkileşimin olduğunu belirtmektedir. Döngüsel voltametri ve döner disk elektrot testleri 20 %ağ. Ni içeren katalizörlerin en yüksek

elektrokimyasal aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir.

Ni atomlarının Pt kafes yapısına girmesi sonucunda platinin kafes yapısında çarpılmalar meydana gelir ve buna bağlı olarak da beklenen kafes parametrelerinin alaşımlama sonrasında azalması beklenmektedir. Bu durumun açıklanabilmesi için en yüksek aktif yüzey alanına sahip olan elektrotun XRD eğrisi alınmış olup saf Pt'ne ait XRD sonucuyla karşılaştırılmıştır. XRD eğrilerinin karşılaştırılması Şekil 3'de verilmiştir.



Şekil 3. Saf Pt ile Pt:Ni (85:20 %ağ.) elektrotlarının XRD eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil 3'de bütün elektrokatalizörler için görülen $2\theta = 44,51^\circ$ saçılım eğrisi katalizör destek malzemesinden kaynaklanmaktadır. Bunlar ile birlikte platinin YMK yapısındaki (111), (220) ve (311) eğrileri görülmektedir. Nano partiküller için parçacık boyutu XRD sonuçlarından Scherrer denklemi ile hesaplanabilmektedir.

$$D_p = 0,94 * \lambda / (\beta_{1/2} * \sin\theta) \quad (1)$$

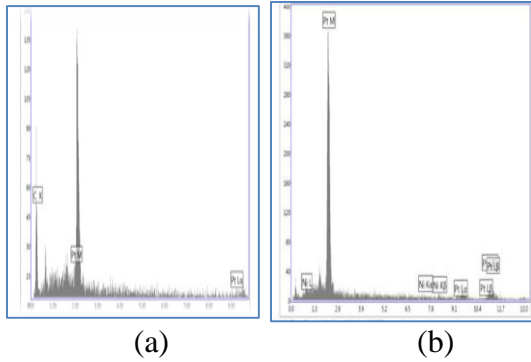
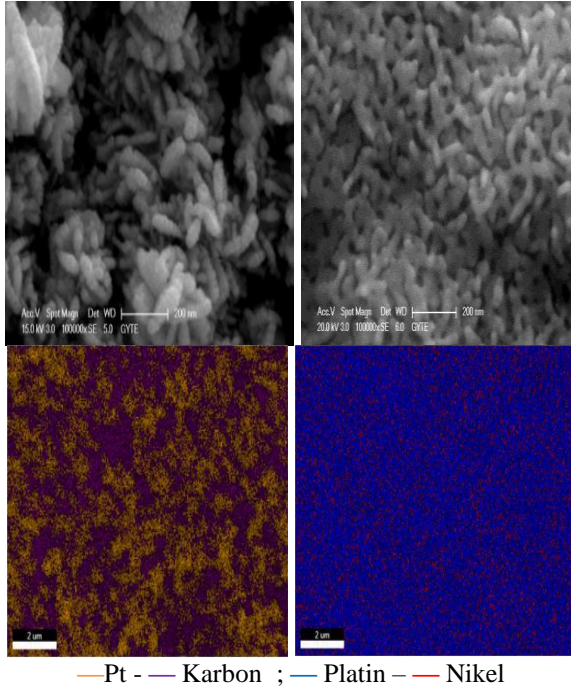
Scherrer denkleminde D_p partikül boyutunu, λ kullanılan ışının dalga boyunu, $\beta_{1/2}$ (111) pikinin yarı yükseklik genişliğini radyan cinsinden ve θ ise (111) pikinin difraksiyon açısını vermektedir. Scherrer denkleminde Pt:Ni (85:20 ağ.%) elektrokatalizörlerinin partikül boyutu 4 nm iken saf Pt için parçacık

boyutu 5,1 nm olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre Pt'nin 20ağ% Ni ile alaşım oluşturması sonucunda parçacık boyutu 4 nm değerine kadar düşmüştür. XRD eğrisinden hesapladığımız parçacık boyutu, düzlemler arası mesafe ve kafes parametresi değerleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 4. XRD eğrisinden Scherrer denklemiyle hesaplanan parçacık boyutu (D), düzlemler arası mesafe (d) ve kafes parametresi (a).

	Pt	Pt:Ni (80:20 ağ.%)
D(nm)	5,1	4
d (Å)	0,84	0,79
a(Å)	1,46	1,37

Şekil 3'de verilen XRD eğrileri incelendiğinde Pt:Ni alaşımın da platine ait piklerin, saf platine göre yaklaşık 1° kadar daha yüksek açı değerlerine kaydığı görülmektedir. Piklerde ki bu kayma Pt kafes yapısına giren daha küçük atom yarıçapına sahip Ni atomlarından dolayı kafes yapısında oluşan çarpılmalarla kaynaklanmaktadır. Tablo 4'de verilen düzlemler arası mesafe (d) ve kafes parametresi (a) değerleri bu sonuçları doğrulamaktadır. Platinin kristal yapısında gerçekleşen bu çarpılmalar sonucunda Pt atomları arasında ki mesafenin kısılması Pt ile oksijen arasındaki bağların zayıflamasına ve bunun sonucu olarak oksijenin daha kolay bir şekilde indirgenmesini sağlamaktadır. Şekil 2'de ki polarizasyon eğrisinde görülen anodik kayma Pt ile oksijen arasındaki çekim kuvvetinin azalmasından kaynaklanmaktadır. Saf platin kaplama ve Pt-Ni alaşım kaplamaların SEM görüntüleri ve EDS analizleri Şekil 4'de verilmiştir.



Şekil 4. Saf platin (a) ile Pt-Ni (20ağ%) (b) alaşımlarının SEM görüntüsü ve EDS sonuçları.

SEM görüntülerinden görüldüğü üzere Pt-Ni alaşımlarının parçacık boyutları saf platine kıyasla daha düşüktür. EDS analizleri ise elektrot yüzeyinin platince daha zengin olduğunu göstermektedir.

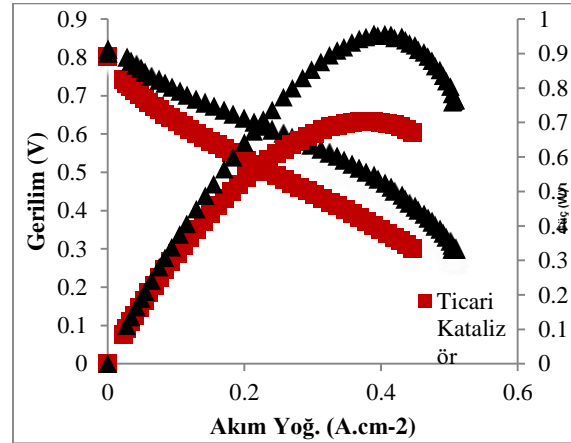
Farklı oranlarda ki katalizörlerin yakıt hücresi çalışma ortamında ki performanslarını incelemek için anot kısmı saf platin, katot kısmı ise elektrokimyasal testler sonucunda en yüksek aktiviteye sahip olduğu belirlenen 20%ağ. oranında Pt-Ni alaşımlarından oluşan MEA'lar hazırlanmıştır. MEA'ların oluşturulmasında gaz difüzyon tabakası olarak Toray karbon kâğıdı,

membran olarak Nafyon 212 kullanılmıştır. Yüzeyleri katalizör kaplanan karbon kâğıtları sandviç şeklinde bir araya getirilmiş ve tek hücreden oluşan test sistemine yerleştirilmiştir. Oluşturulan MEA'ların metal yükleme miktarları ve Pt yükleme miktarları Tablo 5'de verilmiştir.

Tablo 5. PEM testleri için hazırlanan MEA'lar da katalizör yükleme miktarları

Ticari %40	Pt	Ni	
	80	20	ağ.%
	43	57	at.%
1.435 mgr	1.595 mgr		Metal Yükleme Miktarı
0,287 mgr	0,255 mgr		cm ² 'ye düşen Pt miktarı

Hazırlanan MEA'ların yakıt hücresi testleri sonucu elde edilen akım-potansiyel ve akım-güç eğrileri Şekil 5'de verilmiştir.



Şekil 5. Ticari olarak alınan katalizör ile hazırlanan Pt-Ni alaşımlarının polarizasyon eğrileri.

Şekil 5'de görüldüğü üzere elektrik ile biriktirme sonucu karbon kâğıdı üzerine kaplanan Pt-Ni alaşımlarının kullanılması ile, Sigma-Aldrich den alınan ve 40%ağ. Pt içeren ticari Pt/C katalizörlere göre daha yüksek akım yoğunluğu değerine ve güç değerine ulaşmıştır. Bu sonuçlar hazırlanan Pt-Ni (20%ağ.) alaşımlarının oksijen indirgenme reaksiyonuna yönelik daha yüksek aktiviteye sahip olduğunun net bir göstergesidir.

Kaynaklar

- Larminie, J., Dicks, A. (2000). Fuel cell system explained. Wiley, Chichester.
- Tang, Z., Poh, C. K., Chin, K.C., Chua, D.H.C., Lin, J., Wee, A.T.S. (2009). Cobalt Coated Electrodes for High Efficiency PEM Fuel Cells by Plasma Sputtering Deposition, *J. Appl Electrochem* 39, 1821-26.
- Negro, E., Noto, V.D. (2008). Polymer Electrolyte Fuel Cells Based on Bimetallic Carbon Nitride Electrocatalysts, *J. Power Sources*, **178**, 634.
- Srinivasan, S., Ticianelli, EA., Derouin, C., Redondo, A. (1988). Advances In Solid Polymer Electrolyte Fuel-Cell Technology With Low Platinum Loading Electrodes, *J Power Sources*, **22**, 359-375.
- Wilson, M., Gottesfeld, S. (1992). Thin-Film Catalyst Layers For Polymer Electrolyte Fuel-Cell Electrodes, *J. Appl Electrochem*, **22**, 1-7.
- Hoogers, G., Thomsett, D. (1999). Releasing The Potential of Clean Power, *Chem Ind* **20**:796-799.
- Dresselhaus, MS., Thomas, IL. (2001). Alternative Energy Technologies, *Nature*, **414**, 353-358.
- Schlapbach, LA., Zuttel, A. (2001) Hydrogen-Storage Materials For Mobile Applications, *Nature*, **414**, 353-358.
- Mani, P., Srivastava, R., Strasser, P. (2011). Dealloyed Binary PtM(3) (M = Cu, Co, Ni) and Ternary PtNi(3)M (M = Cu, Co, Fe, Cr) Electrocatalysts For The Oxygen Reduction Reaction: Performance In Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *J. Power sources*, **196**, 666-673.
- Saha, M.S., Gulla, A.F., Alleni, R.J., Mukerjee, S. (2006). High Performance Polymer Electrolyte Fuel Cells With Ultra-Low Pt Loading Electrodes Prepared by Dual Ion-Beam Assisted Deposition, *Electrochim. Acta*, **51**, 4680.
- Lee, S.A., Park, K., Choi, J., Kwon, B.K., Sung, Y.E. (2002). Nanoparticle Synthesis and Electrocatalytic Activity of Pt Alloys For Direct Methanol Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 149, A1299.
- Hsu, C.H., Wan, C.C. (2003). An Innovative Process For PEMFC Electrodes Using The Expansion of Nafion Film, *J. Power Sources*, **115**, 268.
- Kumar GS., Raja M., Parthasarathy S. (1995). High-Performance Electrodes With Very-Low Platinum Loading For Polymer Electrolyte Fuel-Cells, *Electrochem. Acta*, **40**, 285.
- Sasikumar, G., Ihm, JW., Ryu, H. (2004). Optimum Nafion Content In PEM Fuel Cell Electrodes, *J. Power Sources*, **132**, 11.
- Kim, C.S., Chun, Y.G., Peck, D.H., Shin, D.R. (1998). A novel Process to Fabricate Membrane Electrode Assemblies For Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, **23**, 1045.
- Ticianelli, E.A., Berry, J.G., Srinivasan, S. (1991). Dependence Of Performance Of Solid Polymer Electrolyte Fuel-Cells With Low Platinum Loading On Morphological-Characteristics Of The Electrodes, *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 597.
- Verbrugge, M.W., Koch, B.J. (1994). Microelectrode Study Of The Lithium Propylene Carbonate Interface - Temperature and Concentration-Dependence Of Physicochemical Parameters, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 46.
- Mukerjee, S., Srinivasan, S., Appleby, A.J. (1993). Effect Of Sputtered Film Of Platinum On Low Platinum Loading Electrodes On Electrode-Kinetics Of Oxygen Reduction In Proton-Exchange Membrane Fuel-Cells, *Electrochem. Acta*, **38**, 1661.
- Hirano, S., Kim J., Srinivasan, S. (1997). High Performance Proton Exchange Membrane Fuel Cells With Sputter-Deposited Pt Layer Electrodes, *Electrochem. Acta*, **42**, 1587.
- Haug Andrew, T., White Ralph, E., Weidner John, W., Huang W., Shi S., Stoner T. (2002). Increasing Proton Exchange Membrane Fuel Cell Catalyst Effectiveness Through Sputter Deposition, *J. Electrochem Soc.*, **149**, A280-7.
- Alvisi, M., Galtieri, G., Giorgi, R., Serra, E., Signore, M.A. (2005). Sputter Deposition of Pt Nanoclusters and Thin Films On PEM Fuel Cell Electrodes, *Surf. Coat. Technol*, **200**, 1325-9.
- Kuo-Lin, H., Yi-Chieh, L., Cheng-Hsien, T. (2006). Effects Of Sputtering Parameters On The Performance Of Electrodes Fabricated For Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Power Sources*, **156**, 224-31.
- Thompson, SD., Jordan, LR., Forsyth, M. (2001). Platinum Electrodeposition For Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *Electrochim. Acta*, **46**, 1657-1663.
- Wei, Z.D., Chan, S.H., Li, L.L., Cai, H.F., Xia, Z.T., Sun, C.X. (2005). Electrodepositing Pt On a Nafion-Bonded Carbon Electrode as a Catalyzed Electrode For Oxygen Reduction Reaction, *Electrochim. Acta*, **50**, 2279-2287.

25. Montilla, F., Moralollon, E., Duo, I., Comminellis, C.H., Vazquez, J.L. (2003). Platinum Particles Deposited On Synthetic Boron-Doped Diamond Surfaces. Application to Methanol Oxidation, *Electrochim. Acta*, 48, 3891-3897.
26. Kim, H.S., Popov, B.N. (2004). Preparation of PEM Fuel Cell Electrodes Using Pulse Electrodeposition, *Electrochem.Solid State Lett.* 7, A71-A74.
27. Datta, M., Landolt, D. (2000). Fundamental Aspects and Applications Of Electrochemical Microfabrication, *Electrochim. Acta*, 45,2535.
28. Kim, H.S., Subramanian, N.P., Popov, B.N. (2004). Preparation Of PEM Fuel Cell Electrodes Using Pulse Electrodeposition, *J. Power Sources*, 138, 14-24.
29. Saibuathong, N., Saejeng, Y., Pruksathorn, K., Hunsom, M., Tantavichet, N. (2010) Catalyst Electrode Preparation For PEM Fuel Cells by Electrodeposition, *J.Appl Electrochem*, 40, 903-910.
30. Rajalakshmi, N., Dhathathreyan, K.S., (2008). Nanostructured Platinum Catalyst Layer Prepared by Pulsed Electrodeposition for Use in PEM Fuel Cells, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 33, 5672-5677.
31. Martin, A.J., Chaparro, A.M., Gallardo, B., Folgado, M.A., Daza, L., (2009). Characterization and Single Cell Testing of Pt/C Electrodes Prepared by Electrodeposition, *Journal of Power Sources*, 192, 14-20.
32. Wu, H., Wexlwe, D., Wang, G. (2009). PtxNi Alloy Nanoparticles as Cathode Catalyst for PEM Fuel Cells With Enhanced Catalytic Activity, *Journal of Alloys and Compounds*, 488, 195-198.