



دکتر لیلا سمیعی مولف اصلی
این مقاله، عضو هیات علمی در
گروه "انرژی‌های
تجدیدپذیر"، پژوهشکده
"توسعه و بهینه‌سازی
فناوری‌های انرژی" پژوهشگاه
صنعت نفت می‌باشند.

بررسی الکتروکاتالیست‌های غیر پلاتینی مورد استفاده در پیل‌های سوختی دما پایین پلیمری

لیلا سمیعی

پژوهشکده توسعه و بهینه سازی فناوری‌های انرژی، پژوهشگاه صنعت نفت

چکیده: در چند دهه اخیر پیل‌های سوختی پلیمری به عنوان یک مبدل الکتروشیمیایی و تولید کننده انرژی پاک با دانسیته توان بالا، دمای کارکرد پایین و زمان کوتاه راه اندازی، یکی از انواع مناسب پیل سوختی شناخته شده‌اند. پلاتین به دلیل خاصیت الکتروشیمیایی مناسبی که دارد، جزء مواد اصلی استفاده شده در الکتروکاتالیست‌های پیل سوختی می‌باشد. به دلیل کمبود منابع پلاتین و در نتیجه گران بودن آن، تولید پیل سوختی غیر اقتصادی می‌باشد. برای رسیدن به شرایط اقتصادی تولید پیل سوختی تلاش‌های زیادی برای کاهش و حذف پلاتین انجام شده است. مهمترین مشکل حذف پلاتین، بالا بودن پتانسیل اضافی فلزات غیر گرانبها در واکنش کاهش اکسیژن و در نتیجه افت توان پیل سوختی می‌باشد. کاتالیست‌های غیر پلاتینی زیادی برای کاتالیست کردن واکنش کاهش اکسیژن که در کاتد روی می‌دهد، پیشنهاد شده است ولی بیشتر آنها با کاتالیست پلاتینی برابری نمی‌کند. برای حذف پلاتین تکنیک‌های متنوعی معرفی شده است که عمده آنها براساس وارد کردن نیتروژن در ساختار با استفاده از پیش‌ماده‌های نیتروژن دار است. تحقیقات جدید نشان می‌دهد وارد کردن جزئی اکسیژن، ساختارهای معیوب کنترل شده‌ای را ایجاد می‌کند که این مسئله باعث بهبود هدایت یونی در ساختار کاتالیست می‌شود. همچنین محققین نشان داده‌اند که می‌توان از فلزاتی مانند کبالت، آهن، نئوبیم، تانتالیوم، زیرکونیم، نیکل و غیره برای جایگزینی استفاده کرد. هدف از این مرور بررسی روش‌های مختلف سنتز برای رسیدن به سطح بالایی از فعالیت در کاهش اکسیژن و همچنین مقایسه‌ای از فعالیت کاهش اکسیژن و همچنین عملکرد پیل کاتالیست غیر پلاتینی تهیه شده در این پژوهش بر پایه پلیمرهای هادی پلی آنیلینی و نمونه کاتالیست تجاری بر پایه پلاتین می‌باشد.

کلمات کلیدی: الکتروکاتالیست غیر پلاتینی، واکنش کاهش اکسیژن، پیل سوختی دما پایین.

۱- مقدمه

سیستم‌های پیل سوختی به ویژه پیل‌های سوختی پلیمری (PEFCs) بعنوان یک جایگزین مطلوب برای انرژی‌های فسیلی شناخته شده‌اند. تولید سنتی پیل‌های سوختی پلیمری به دلیل استفاده از پلاتین در الکتروکاتالیست آن گران تمام می‌شود. برای صنعتی کردن، کاهش این هزینه‌ها در کنار دوام و پایداری بالا لازم است. بزرگترین گام در این مورد توسعه پیل‌های سوختی با الکتروکاتالیست‌هایی از فلزات غیر گرانبها می‌باشد. موانع اصلی سر راه این نوع کاتالیست‌ها فعالیت کم آنها در واکنش کاهش اکسیژن نسبت به فلز پلاتین و افزایش پایداری آنها در شرایط عملیاتی پیل سوختی می‌باشد. در سال ۲۰۰۷ دپارتمان انرژی ایالات متحده تحقیقاتی را در مورد هزینه مواد بکار رفته در پیل سوختی پلیمری انجام داد و مشخص کرد که ۵۶٪ هزینه تولید، ناشی از ساخت الکتروکاتالیست‌های پلاتینی آن می‌باشد [۱]. در پیل‌های سوختی پلیمری به دلیل سرعت کم واکنش کاهش اکسیژن در کاتد گفته می‌شود که واکنش کاتدی تعیین کننده سرعت است [۲ و ۳]. به همین جهت عمده کار برای حذف یا کاهش پلاتین در کاتد معطوف می‌شود. در این زمینه دو استراتژی عمده وجود دارد [۴]:

- ۱- کاهش بارگذاری پلاتین روی کاتالیست کاتد [۵-۷].
- ۲- حذف کامل پلاتین و انجام تحقیقات وسیع در نحوه ساخت الکتروکاتالیست‌ها از فلزات غیر گرانبها برای انجام واکنش کاهش اکسیژن در کاتد.

این دسته کاتالیست‌ها را می‌توان به ۴ گروه طبقه‌بندی کرد [۹و۸]:

- ۱- ترکیبات حاوی نیتروژن و فلز کاتالیستی که بزرگترین مسئله آنها پایداری پایین و تجزیه آنها در حضور اسید وافت راندمان فعالیت کاتالیستی می‌باشد [۱۵-۱۰]
- ۲- ترکیبات کمپلکس دهنده فلزات واسطه غیر گرانبها شامل اکسید فلزی، کاربیدها، نیتrideها، اکسی‌نیتrideها و کربونیتrideها که علیرغم پایداری مناسب در شرایط اکسید کننده و اسیدی، فعالیت کم کاهش اکسیژن آنها یک چالش بزرگ است [۱۶-۱۸]
- فعالیت کم این دسته از کاتالیست‌ها به داشتن باند ممنوعه بزرگ و جذب سخت اکسیژن در ساختارشان نسبت داده می‌شود. بنابراین بدون انجام اصلاحات ساختاری، این کاتالیست‌ها به علت فعالیت کم کاهش اکسیژن، مناسب برای استفاده در پیل سوختی نیستند [۱۹-۲۱].
- ۳- پلیمرهای هادی که خواص ترکیبی از فلز و پلیمر، از خود نشان می‌دهند و به علت قیمت پایین و هدایت الکتریکی بالا، برای کاربردهای زیادی ایده آل هستند و به همین دلیل از سه طریق برای واکنش های کاهش اکسیژن مورد بررسی قرار گرفته‌اند:

- استفاده از پلیمرهای هادی بعنوان الکترود کاتالیست کاهش اکسیژن
- وارد کردن کمپلکس‌های فلزات واسطه غیر گرانبها در شبکه پلیمرهای هادی
- استفاده از این پلیمرهای هادی بعنوان پیش ماده نیتروژن و کربن دار [۲۲-۲۴].

۴- ترکیبات آنزیمی، معمولاً در سیستم‌های آنزیمی مقدار فعالیت کاهش اکسیژن خیلی به دما و pH وابسته است که این مسئله یک مشکل اساسی در سر راه تجاری سازی کاتالیست‌های آنزیمی است [۲۵].

۲- روش تجربی

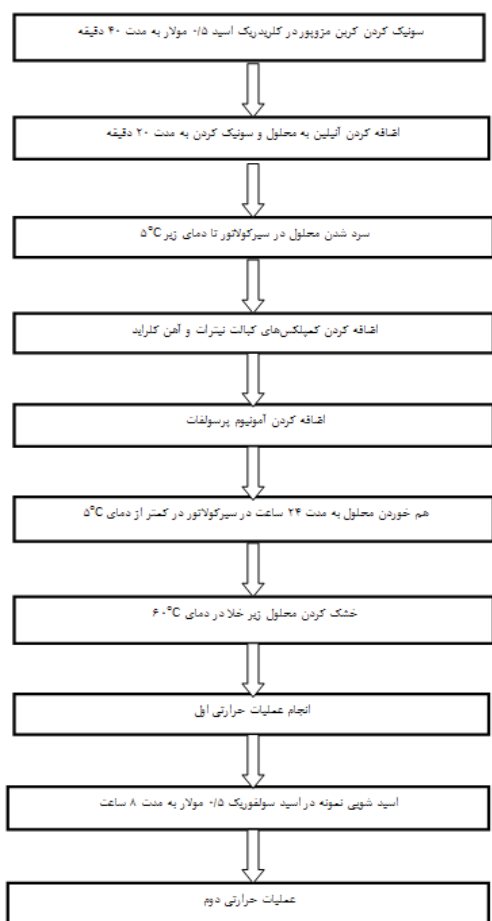
۲-۱- ساخت الکترود کاتالیست

در پژوهش حاضر کاتالیست کبالت-آهن ۲۰ درصد بر پایه پلیمر هادی پلی آنیلین (تهیه شده مطابق با دیاگرام شکل (۱) تهیه و خواص الکتروشیمیایی آن اندازه‌گیری و نمونه کاتالیست ۲۰ درصد تجاری پلاتین مقایسه گردید.

۲-۲- تعیین مشخصات نمونه‌ها

آنالیز پراش پرتو ایکس در یک بازه زاویه‌ای پهن (WAXRD) برای شناسایی ساختارهای بلوری با استفاده از دیفراکتومتر Rigaku Cu Ka ($k = 0.154 \text{ nm}$) انجام شد. برای طیف سنجی فوتوالکترونی پرتو X با استفاده از دستگاه PHI ۵۴۰۰ و بیم شناسگر ۲۰۰ واتی MgKa انجام شد. نمونه‌های پودری سنتز شده قبل از آنالیز در یک قالب فولادی تمیز شکل داده شدند. در این آنالیز طیف متمرکز مربوط به پیک فوتوالکترونی N1s صورت گرفت.

برای انجام تست ولتامتری خطی روبشی از یک سیستم الکترود دیسک چرخان با سه الکترود Ag/AgCl 3M، پلاتین و الکترود چرخان طلا بعنوان الکترود مرجع، الکترود شمارنده و الکترود کار استفاده می‌شود. برای تعیین عملکرد و ارزیابی الکترودهای ساخته شده، از تک سل واحد پیل سوختی مرکز مهندسی اصفهان با سطح



شکل ۱- نمای کلی مراحل آماده سازی کاتالیست

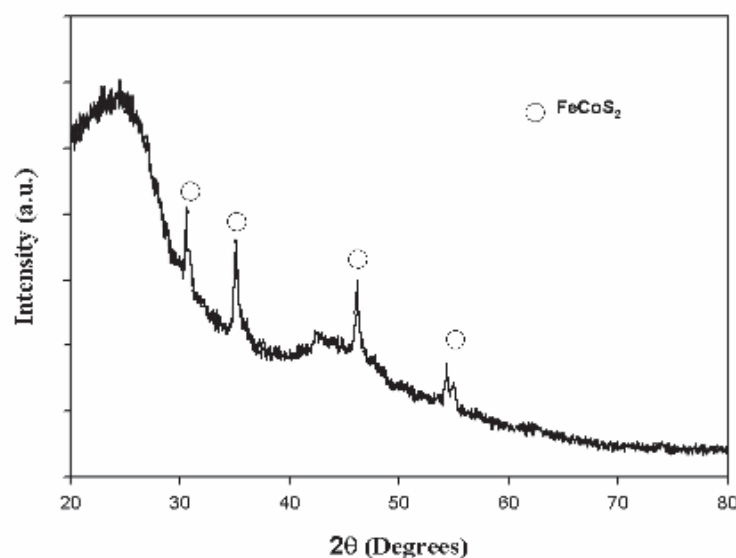
الکتروُد 5 cm^2 ، با مجرای جریان مارپیچی شکل، همراه با صفحات گرمکن در دو طرف و مجهز به صفحات مسی آب کاری شده با طلا استفاده گردید. این تک سل، در دستگاه تست پیل سوختی (ساخت مرکز مهندسی اصفهان) مورد آزمایش قرار گرفت.

در این آزمایش از سیلندرهایی فشرده گازهای هیدروژن (۹۹/۹۹٪) در آند و اکسیژن (۹۹/۹۹٪) در کاتد به ترتیب به عنوان سوخت و اکسید کننده استفاده شد. از رسم منحنی ولتاژ برحسب دانسیته جریان (منحنی پلاریزاسیون)، عملکرد MEA های ساخته شده در دمای عملیاتی ۷۰ درجه سانتیگراد و فشار ۳ اتمسفر بررسی گردید. الکترودهای نفوذ گازی تهیه شده در این تحقیق از نوع الکترودهای سه لایه می باشند که شامل ورقه کربنی هیدروفوب شده، لایه نفوذی گاز رسان و لایه کاتالیست می باشند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین خواص ساختاری نمونه کاتالیست غیر پلاتینی تهیه شده

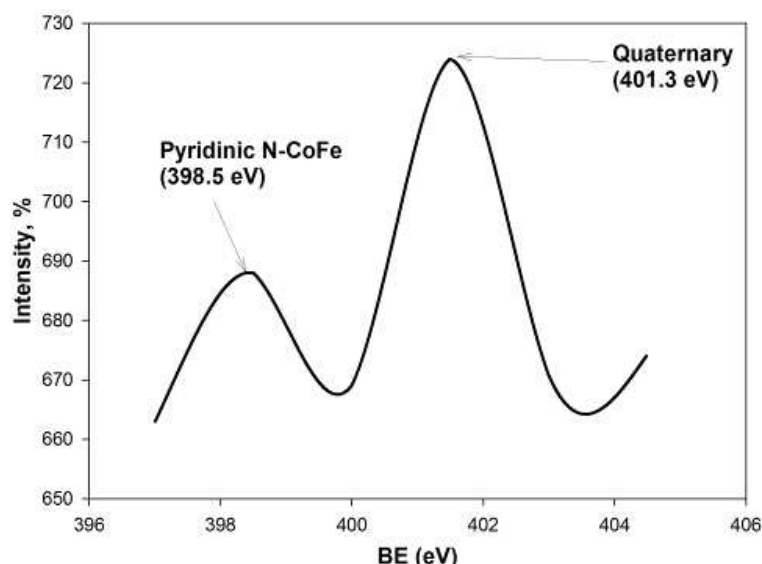
در شکل (۲) نتایج مربوط به آنالیز پراش پرتو ایکس زاویه بزرگ نمونه کاتالیست غیر پلاتینی تهیه شده ارائه شده است.



شکل ۲- آنالیز پراش پرتو ایکس زاویه بزرگ نمونه کاتالیست غیر پلاتینی

در این نمونه پیکها به ترتیب در زوایای 2θ برابر با $30/9^\circ$ ، $35/48^\circ$ ، $46/6^\circ$ و $54/2^\circ$ درجه ظاهر شده اند. این پیکها مربوط به فاز سولفید آهن و کبالت می باشند. وجود ترکیبات سولفید آهن و کبالت موجب افزایش فعالیت کاهش اکسیژن و افزایش پایداری در محیطهای اسیدی می شود.

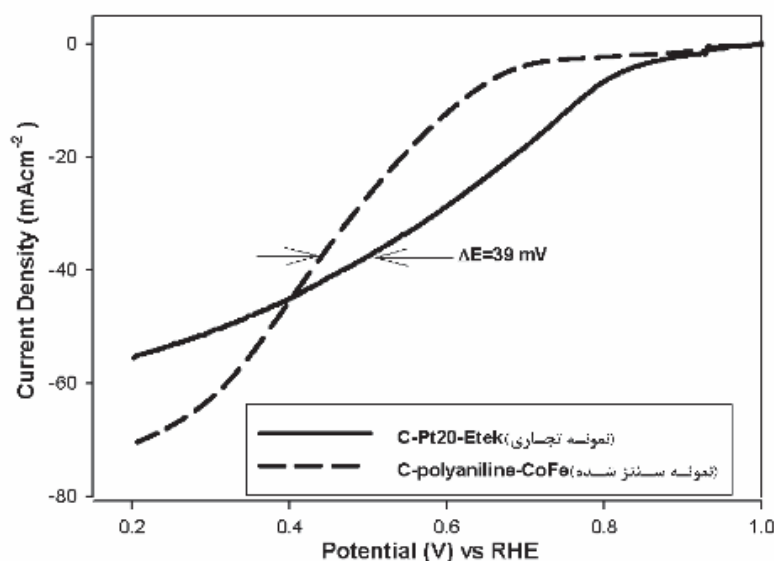
همچنین به منظور تعیین ساختار گروه های نیتروژن دار در نمونه از آنالیز طیف سنجی فتوالکترون پرتو ایکس استفاده شد (شکل ۷). پیک مربوط به نیتروژن $1s$ در $404/7$ الکترون ولت مشاهده می شود. همواره پیکهای میانی نیتروژن بعنوان پیکهای پیریدینیک بحساب می آیند. در منحنی های آنالیز طیف سنجی فتوالکترون پرتو ایکس مقدار نیتروژن بوسیله محاسبه سطح زیر پیک محاسبه می شود، که این مقدار مستقیماً به کارایی الکتروکاتالیستی نسبت داده می شود. اگرچه فعالیت کاتالیستی گروه های کوآترنری و پیرویدینیک نیتروژن مبهم بنظر می آید، اما فرض می شود که ترکیبات چهارتایی کوآترنری و پیرویدینیک با تشکیل ساختاری پیچیده در نهایت باعث بهبود سایت های فعال کاتالیستی می شود. شکل (۳) پیک مربوط به پیک نیتروژن در آنالیز طیف سنجی فتوالکترون پرتو ایکس برای نمونه کاتالیست غیر پلاتینی را نشان می دهد.



شکل ۳- آنالیز طیف فتو الکترون پرتو ایکس N1s برای نمونه کاتالیست غیر پلاتینی

۳-۲- مقایسه نتایج ولتامتری خطی روبشی برای پلاتین تجاری ۲۰ درصد و کاتالیست بهینه شده در این کار

نتایج ولتامتری خطی روبشی در ۳۵۰۰ دور بر دقیقه برای مقایسه کاتالیست پلاتین تجاری بیست درصد و کاتالیست بهینه شده در این پژوهش در شکل (۴) آورده شده است.



شکل ۴- مقایسه منحنی پلاریزاسیون فعالیت واکنش کاهش اکسیژن در ۳۵۰۰ دور بر دقیقه برای نمونه‌های بهینه شده در این پایان‌نامه و پلاتین تجاری ۲۰ درصد در محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک اشباع از اکسیژن و اسکن ریت ۳ میلی ولت بر ثانیه

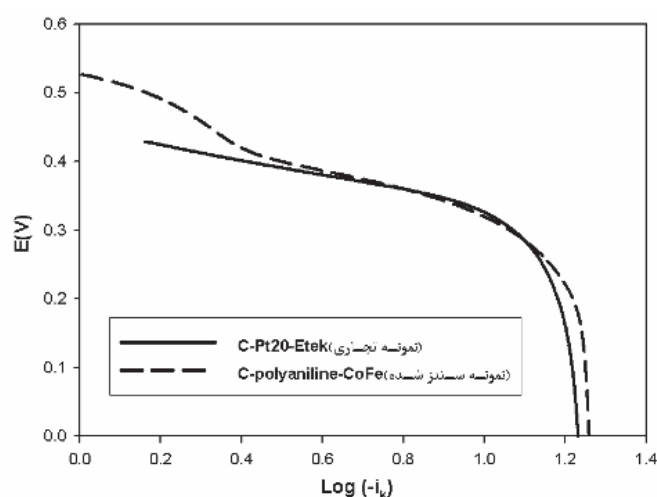
با توجه به شکل (۴) پتانسیل شروع کاهش برای نمونه پلاتین تجاری ۲۰ درصد حدود ۰/۸۳ ولت است که این مقدار حدود ۰/۱ ولت بیشتر از نمونه کاتالیست تهیه شده است همچنین اختلاف پتانسیل در نیمه مسیر کاهش حدود ۳۹ میلی ولت است. این اختلاف پتانسیل نشان می‌دهد که کارایی الکترو شیمیایی نمونه بهینه شده به نمونه پلاتین تجاری بسیار نزدیک است، این درحالیست که دانسیته جریان نمونه بهینه شده حدودا ۱۵ میلی آمپر بیشتر از نمونه پلاتین است. در جدول (۱) مقایسه‌ای بین مسیر انجام واکنش، پتانسیل شروع کاهش و دانسیته جریان پایدار برای نمونه بهینه شده در این کار و نمونه پلاتین تجاری ۲۰ درصد انجام شده است.

جدول ۱- مقایسه مسیر انجام واکنش، پتانسیل شروع کاهش و دانسیته جریان پایدار برای نمونه کاتالیست بهینه شده این کار و نمونه پلاتین تجاری ۲۰٪

کد نمونه	مسیر انجام واکنش (n)	پتانسیل شروع کاهش (V)	دانسیته جریان پایدار @ 3500RPM (mA cm^{-2})
(نمونه سنتز شده) C-polyaniline-CoFe	۴/۰۲	۰/۷۳	۷۱/۴
(نمونه تجاری) C-Pt 20%- Etek	۴/۰۱	۰/۸۳	۵۵/۹

۳-۳- بررسی نمودار شیب تافل برای نمونه- کاتالیست بهینه شده در این کار و نمونه پلاتین ۲۰ درصد تجاری

نتایج منحنی شیب تافل در ۳۵۰۰ دور بر دقیقه برای مقایسه کاتالیست پلاتین تجاری بیست درصد و کاتالیست بهینه شده در شکل (۵) آورده شده است.



شکل ۵- منحنی شیب تافل برای نمونه‌های بهینه شده در این کار و پلاتین تجاری ۲۰ درصد

شکل (۵) جریان‌های سینتیک را برای نمونه بهینه شده و پلاتین تجاری ۲۰ درصد مقایسه می‌کند. بطور کلی منحنی‌های شیب تافل در محدوده نفوذ رفتار خطی نشان می‌دهند. همچنین شکل عمومی منحنی‌های شیب تافل برای نمونه بهینه شده در این کار و پلاتین تجاری ۲۰ درصد یکسان است. این امر نشان می‌دهد که ناحیه تعیین سرعت و مکانیسم واکنش برای نمونه‌های بهینه شده در این کار و پلاتین تجاری ۲۰ درصد تقریباً یکسان است. با توجه به شکل (۵)، منحنی شیب تافل برای نمونه بهینه شده در این مقاله دارای جریان نهایی بالاتر و شیب منطقی در محدوده پایدار است.

۳-۴- نتایج تست پیل

بمنظور مقایسه فعالیت و کارایی کاتالیستی، MEA نمونه بهینه شده در این کار و نمونه تجاری کاتالیست ۲۰ درصد جهت کاربرد در کاتد پیل سوختی تهیه شدند و تست پیل انجام شد. منحنی پلاریزاسیون کاتالیست‌ها در شرایط عملیاتی پیل سوختی در شکل (۶) ارائه شده است.

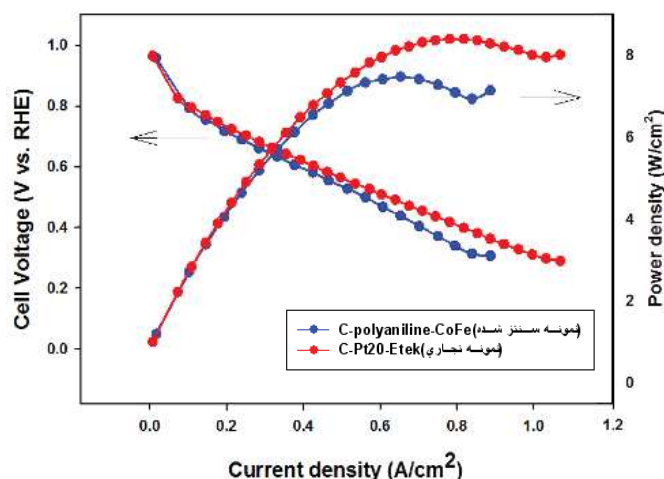
نتایج نشان می‌دهد (شکل ۶) که نمونه حاوی ۲۰٪ وزنی پلاتین و MEA ساخته شده از الکتروکاتالیست آن دارای کارایی بالاتری است و مقدار جریان بیشتری را نشان می‌دهد.

همانگونه که ملاحظه می‌شود کاهش ناگهانی ولتاژ در ناحیه اول (از صفر تا 2 mAcm^{-2}) مربوط به تاثیر انرژی فعال سازی واکنش‌های الکتروشیمیایی است. همانگونه که مشاهده می‌شود تلفات فعال سازی (شیب نمودار I-V) برای نمونه غیر پلاتینی تا

حدودی بیشتر از نمونه تجاری است و به عبارت دقیق‌تر، انرژی فعال‌سازی اکسایش هیدروژن برای نمونه تجاری دارای ۲۰٪ وزنی پلاتین کمتر از نمونه غیر پلاتینی می‌باشد.

همچنین افت تدریجی ولتاژ در ناحیه دوم (از 20 mAcm^{-2} تا حدود 700 mAcm^{-2}) مربوط به مقاومت اهمی اجزاء پیل، نظیر مقاومت الکتریکی و مقاومت تماسی الکترودها، غشاء و صفحات جمع‌کننده جریان می‌باشد. همانگونه که مشاهده می‌شود، میزان مقاومت اهمی برای نمونه حاوی ۲۰٪ وزنی پلاتین کمتر از نمونه کاتالیست غیر پلاتینی می‌باشد.

نهایتاً، تغییرات ناگهانی ولتاژ در ناحیه سوم (دانشسته جریان‌های بالاتر از محدوده ناحیه دوم) مربوط به مقاومت انتقال جرم پروتون از میان غشاء، و همچنین مقاومت انتقال فاز گازی از میان ساختار متخلخل الکترودها می‌باشد. در این ناحیه نیز نمونه پلاتین دار حائز تلفات انتقال جرم کمتری نسبت به نمونه کاتالیست غیر پلاتینی می‌باشد.



شکل ۶- منحنی‌های پلاریزاسیون کاتالیست بهینه شده غیر پلاتینی و نمونه تجاری ۲۰٪ پلاتینی

نتایج این آنالیز نشان می‌دهد که کارایی کاتالیست بهینه شده در این کار بسیار به نمونه تجاری پلاتین ۲۰ درصد نزدیک می‌باشد. می‌توان اینطور ادعا کرد که کاتالیست بهینه شده در این کار را می‌توان با کاتالیست پلاتینی در کاتد جایگزین کرد.

۴- نتیجه‌گیری

در نهایت با توجه به گزارش‌ها و تحقیقات انجام شده می‌توان گفت، برای اقتصادی و صنعتی کردن پیل‌های سوختی و توسعه فلزات غیر گرانبها و بالا بردن فعالیت آنها برای جایگزینی پلاتین در پیل سوختی، چندین نوع کاتالیست غیر پلاتینی ارائه شده است. در میان آن روش‌های پیرولیز کاتالیست‌های M-NX/C، اکسیداسیون جزئی کربونیت‌ریدها و بخصوص روش پلیمرهای هادی بهترین تکنیک برای تهیه کاتالیست‌هایی هستند که پایداری نسبتاً خوبی در مقایسه با کاتالیست‌های پلاتینی دارند. کاتالیست‌های تهیه شده از پلیمرهای هادی، شدت جریان‌های نسبتاً کمی در مقایسه با کاتالیست پلاتینی از خود نشان می‌دهند درحالی‌که پتانسیل آغازین بالایی دارند به همین دلیل در تحقیقات اخیر، به بهینه کردن زیرپایه و نوع ترکیبات فلزی بکار رفته در کاتالیست پرداخته می‌شود. نهایتاً نیز با بررسی عملکرد نمونه بهینه شده در این پژوهش، نتایج حاصل از این نمونه با نمونه پلاتین ۲۰ درصد تجاری مقایسه شد و علیرغم پایین‌تر بودن ۰/۱ ولتی پتانسیل شروع کاهش اکسیژن در نمونه تهیه شده، دانشسته جریانی حدود ۲۰ میلی آمپر بیشتر از نمونه پلاتینی بدست آمد.

همچنین نتایج حاصل از تست پیل نشان می‌دهد که کارایی نمونه بهینه شده در اینجا بسیار به نمونه تجاری پلاتین ۲۰ درصد نزدیک و در حدود ۸۳٪ نمونه پلاتینی می‌باشد.

مراجع

- [1] S. Lasher and J. Sinha, Y. Yang, S. Sriramulu, Direct Hydrogen PEMFC Manufacturing Cost Estimation for Automotive Applications, TIAX LLC, (2007).

- [2] J. Wu and X. Yuan, J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu, W. Merida, *Journal of Power Sources*, 184: 104-119 (2008).
- [3] L. Zhang and J. Zhang, D. Wilkinson, H. Wang, *Journal of Power Sources*, 156: 171-182(2006).
- [4] C. Bezerra and L. Zhang, K. Lee, H. Liu, A. Marques, E. Marques, H. Wang, J. Zhang, *Electrochimica Acta*, 53: 4937-4951 (2008).
- [5] R. O'Hayre and S. Lee, S. Cha, F. Prinz, *Journal of Power Sources*, 109: 483-493 (2002).
- [6] M. Wilson and S. Gottesfeld, *Journal of the Electrochemical Society*, 139: L28 (1992).
- [7] D. Gruber and N. Ponath, J. Müller, F. Lindstaedt, *Journal of Power Sources*, 150: 67-72 (2005).
- [8] J. Zhang and I. NetLibrary, *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications*, (2008), Springer.
- [9] H. Alt and H. Binder and G. Sandsted, *J. Catal.*, 28: 8-19 (1973).
- [10] R. Franke and D. Ohms and K. Wiesener, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem*, 260: 63-73 (1989).
- [11] J. A. R. van Veen and H. A. Colijn and J. F. van Baar, *Electrochim. Acta*, 33: 801-804(1988).
- [12] D. A. Scherson and S. L. Gupta, C. Fierro, E. B. Yeager, M. E. Kordesch, J. Eldridge, R. W. Hoffman and J. Blue, *Electrochim. Acta*, 28: 1205-1209 (1983).
- [13] M. Lefevre and E. Proietti, F. Jaouen, J. Dodelet, *Science*, 324: 71 (2009).
- [14] F. Charreteur and S. Ruggeri, F. Jaouen, J. Dodelet, *Electrochimica Acta*, 53: 6881-6889 (2008).
- A. Ishihara and Y. Ohgi, K. Matsuzawa, S. Mitsushima and K. Ota, *Electrochim. Acta*, 55: 8005-8012 (2010).
- [15] S. Doi and A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. I. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, 154: B362-B369 (2007).
- A. Ishihara and K. Lee, S. Doi, S. Mitsushima, N. Kamiya, M. Hara, K. Domen, K. Fukuda and K. Ota, *Electrochem. Solid-State Lett*, 8: A201-A203 (2005).
- [16] Y. Liu and A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. Ota, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8: A400-A402 (2005).
- [17] Y. Liu and A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, 154: B664-B669 (2007).
- [18] G. Liu and H. M. Zhang, M. R. Wang, H. X. Zhong and J. Chen, *J. Power Sources*, 172: 503-510 (2007).
- [19] R. Z. Yang and K. Stevens and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 155: B79-B91 (2008).
- [20] M. Yuasa and A. Yamaguchi, H. Itsuki, K. Tanaka, M. Yamamoto and K. Oyaizu, *Chem. Mater.*, 17: 4278-4281 (2005).
- [21] G. Wu, K. L. More, C. M. Johnston, P. Zelenay, *Science*, 332: 443 (2011);
- [22] Y. Li, H. Peng, G. Li, K. Chen, *European Polymer Journal*, 48: 1406-1412 (2012)
- [23] M. R. Tarasevich and A. I. Yaropolov, V. A. Bogdanovskaya and S. D. Varfolomeev, *Bioelectrochem. Bioenerg*, 6: 393-403 (1979).