

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

لیلا سمیعی

پژوهشکده توسعه و بهینه سازی فناوری‌های انرژی، پژوهشگاه صنعت نفت



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

چکیده: در چند دهه اخیر پیل‌های سوختی پلیمری به عنوان یک مدل الکتروشیمیایی و تولید کننده انرژی پاک با دانسته‌های 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 ترتیب 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. مهندسین مشکل حذف پلاتین، بالا بودن پتانسیل اضافی فلزات غیر گران‌بها در واکنش کاهش اکسیژن و در ترتیب افت توان پیل سوختی می‌باشد. کاتالیست‌های غیر پلاتینی برای کاتالیست کردن واکنش کاهش اکسیژن که در کاتد روی می‌دهد، پیشنهاد شده است ولی بیشتر آنها با کاتالیست پلاتینی برای کنترل شده‌ای از پیش‌ماده‌های نیتروژن دار است. تحقیقات جدید نشان می‌دهد 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 کربالت، آهن، نیوبیوم، 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 پائی آنلینی 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 دیپارتمان 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^[۲-۳]. به همین جهت عمدۀ کار برای حذف یا کاهش پلاتین در کاتد معطوف می‌شود. در این زمینه دو استراتژی عمدۀ وجود دارد^[۴]:

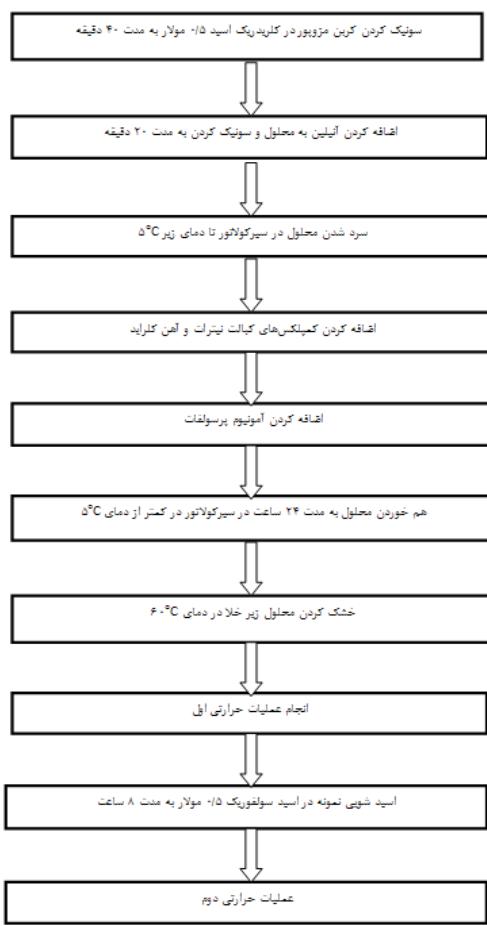
- ۱- کاهش بارگذاری پلاتین روی کاتالیست کاتد [۷-۵].
- ۲- حذف کامل پلاتین و انجام تحقیقات وسیع در نحوه ساخت الکتروکاتالیست‌ها از فلزات غیر گران‌بها برای انجام واکنش کاهش اکسیژن در کاتد.

این دسته کاتالیست‌ها را می‌توان به ۴ گروه طبقه‌بندی کرد [۹۰-۹۶]:

- ترکیبات حاوی نیتروژن و فلز کاتالیستی که بزرگترین مسئله آنها پایداری پایین و تجزیه آنها در حضور اسید وافت راندمان فعالیت کاتالیستی می‌باشد [۱۰-۱۵].

- ترکیبات کمپلکس دهنده فلزات واسطه غیر گرانبهای شامل اکسید فلزی، کاربیدها، نیتریدها، اکسی‌نیتریدها و کربونیتریدها 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].

- 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 واکنش‌های کاهش اکسیژن مورد بررسی قرار گرفته‌اند:



شکل ۱- نمای کلی مراحل آماده سازی کاتالیست

۲- استفاده از پلیمرهای هادی بعنوان الکتروکاتالیست کاهش اکسیژن

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

- 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 الکتروکاتالیست

در پژوهش حاضر کاتالیست کیالت-آهن ۲۰ درصد بر پایه پلیمر هادی پلی‌آنلینین (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 پهنه (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 5400 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 متتمرکز مربوط به پیک فوتوالکترونی N1s صورت گرفت.

برای انجام تست ولتاویری خطی روشنی از یک سیستم الکترود دیسک چرخان با سه الکترود ۳M Ag/AgCl، 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

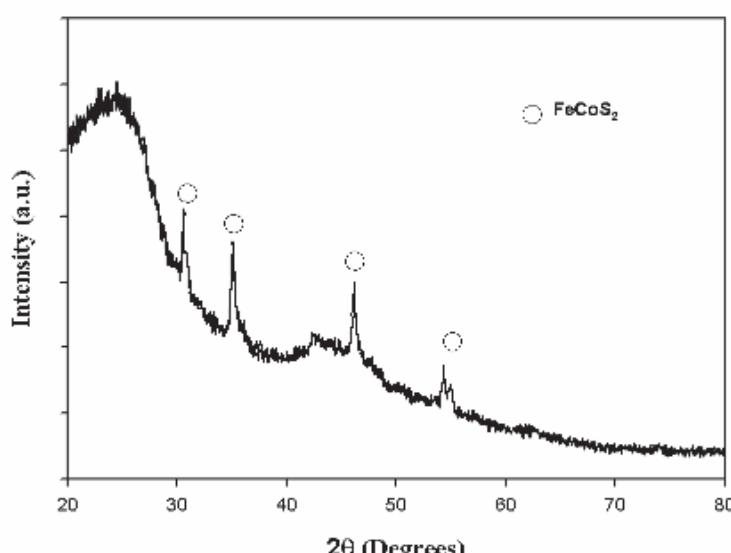
الکترود 5 cm^2 ، با مجرای جریان مارپیچی شکل، همراه با صفحات گرمکن در دو طرف و مجهر به صفحات مسی آب کاری شده با طلا استفاده گردید. این تک سل، در دستگاه تست پیل سوختی (ساخت مرکز مهندسی اصفهان) مورد آزمایش قرار گرفت.

در این آزمایش از سیلندرهای فشرده گازهای هیدروژن ($99/99\%$) در آند و اکسیژن ($99/99\%$) در کاتد به ترتیب به عنوان سوخت و اکسید کننده استفاده شد. از رسم منحنی ولتاژ بر حسب دانسیته جریان (منحنی پلاریزاسیون)، عملکرد MEA های ساخته شده در دمای عملیاتی 70°C درجه سانتیگراد و فشار 3 atm سفر 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

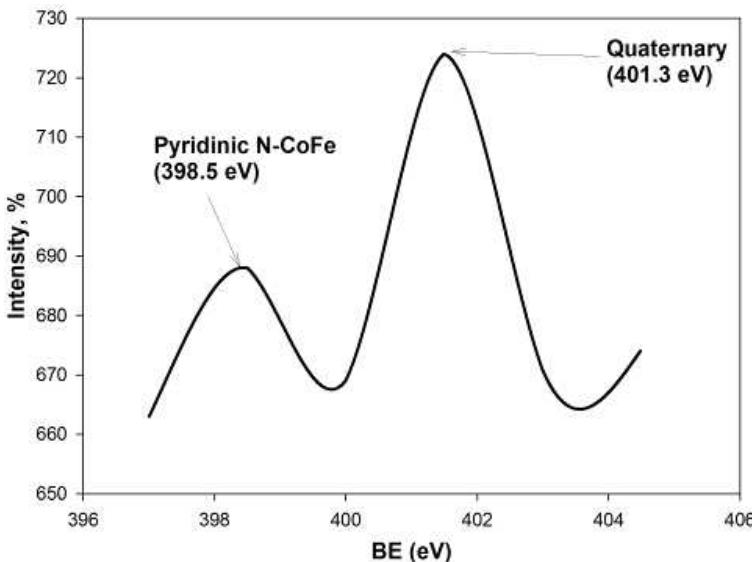
در شکل (۲) نتایج مربوط به آنالیز پراش پرتو ایکس زاویه بزرگ نمونه کاتالیست غیر پلاتینی تهیه شده ارائه شده است.



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

در این نمونه پیکها به ترتیب در زوایای $2\theta = 30/9$ ، $30/6$ ، $35/48$ و $54/2$ درجه ظاهر شده‌اند. این پیک‌ها مربوط به فاز سولفید آهن و کبالت می‌باشند. وجود ترکیبات سولفید آهن و کبالت موجب افزایش فعالیت کاهش اکسیژن و افزایش پایداری در محیط‌های اسیدی می‌شود.

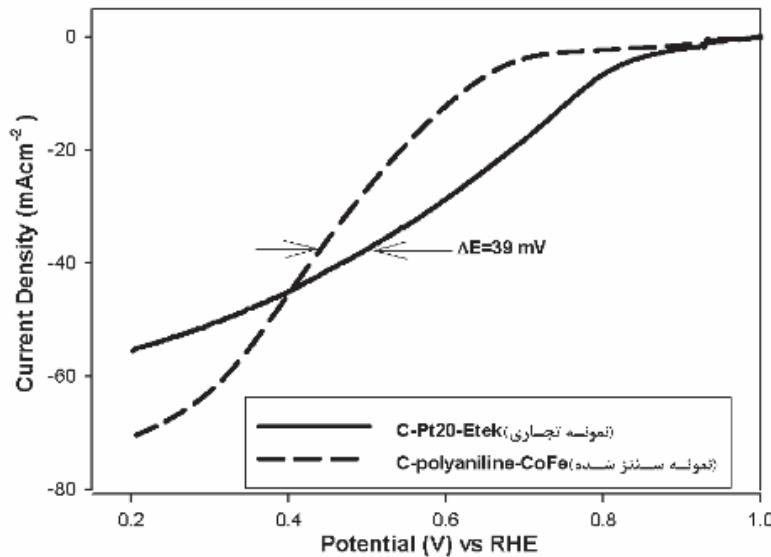
همچنین به منظور تعیین ساختار گروه‌های نیتروژن دار در نمونه از آنالیز طیف سنجی فتوالکترون پرتو ایکس استفاده شد (شکل ۷). پیک مربوط به نیتروژن $s\text{N}1s$ در $404/7$ الکترون ولت مشاهده می‌شود. همواره پیک‌های میانی نیتروژن بعنوان پیک‌های پیریدینیک بحساب می‌آیند. در منحنی‌های آنالیز طیف سنجی فتوالکترون پرتو ایکس مقدار نیتروژن بوسیله محاسبه سطح زیر پیک محاسبه می‌شود، که این مقدار مستقیماً به کارایی الکتروکاتالیستی نسبت داده می‌شود. اگرچه فعالیت کاتالیستی گروه‌های کواترنری و پیرودینیک نیتروژن مبهم بنظر می‌آید، اما فرض می‌شود که ترکیبات چهارتایی کواترنری و پیرودینیک با تشکیل ساختاری پیچیده در نهایت باعث بهبود سایت‌های فعال کاتالیستی می‌شود. شکل (۳) پیک مربوط به پیک نیتروژن در آنالیز طیف سنجی فتوالکترون پرتو ایکس برای نمونه کاتالیست غیر پلاتینی را نشان می‌دهد.



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

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

نتایج ولتاوگرافی 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 نمونه های بهینه شده در این پایان نامه و پلاتین تجاری ۲۰ درصد در محلول ۵/۰ مولار اسید سولفوریک اشباع از اکسیژن و اسکن ریت ۳ میلی ولت بر ثانیه

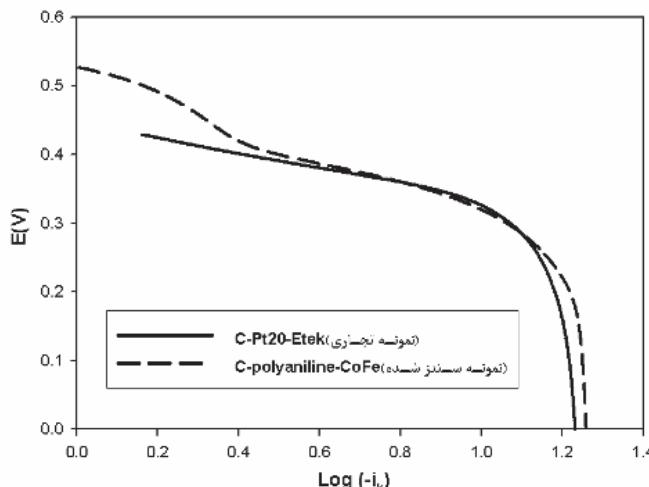
با توجه به شکل (۴) پتانسیل شروع کاهش برای نمونه پلاتین تجاری ۲۰ درصد حدود ۸۳/۰ ولت است که این مقدار حدود ۱/۰ ولت بیشتر از نمونه کاتالیست تهیه شده است همچنین اختلاف پتانسیل در نیمه مسیر کاهش حدود ۳۹ میلی ولت است. این اختلاف پتانسیل نشان می دهد که کارایی الکترو شیمیایی نمونه بهینه شده به نمونه پلاتین تجاری بسیار نزدیک است، این در حالیست که دانسیته جریان نمونه بهینه شده حدودا ۱۵ میلی آمپر بیشتر از نمونه پلاتین است. در جدول (۱) مقایسه های 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 (mA cm ⁻²) @ 3500RPM | پتانسیل شروع دانسیته جریان پایدار کاهش (V) | نامنونه واکنش (n) | نامنونه سنتز شده C-polyaniline-CoFe | نامنونه تجاری C-Pt 20%- Etek |
|----------|--|--|----------------------|--|-----------------------------------|
| ۴۰۲ | ۰/۷۳ | ۷۱/۴ | | (نامنونه سنتز شده) C-polyaniline-CoFe | |
| ۴۰۱ | ۰/۸۳ | ۵۵/۹ | | | (نامنونه تجاری) C-Pt 20%- Etek |

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

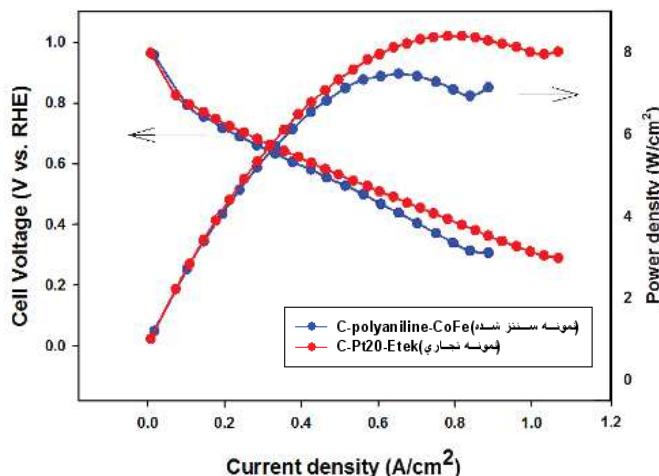
بهمنظور مقایسه فعالیت و کارایی کاتالیستی، MEA نمونه بهینه شده در این کار و نمونه تجاری کاتالیست ۲۰ درصد جهت کاربرد در کاتد پیل سوختی تهیه شدند و تست پیل انجام شد. منحنی پلاریزاسیون کاتالیست‌ها در شرایط عملیاتی پیل سوختی در شکل (۶) ارائه شده است.

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

همانگونه که ملاحظه می‌شود کاهش ناگهانی ولتاژ در ناحیه اول (از صفر تا ۲۰ mAcm⁻²) مربوط به تاثیر انرژی فعال سازی واکنش‌های الکتروشیمیابی است. همانگونه که مشاهده می‌شود تلفات فعال سازی (شیب نمودار ۷) برای نمونه غیرپلاتینی 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، نظری مقاومت الکترودیکی و مقاومت تماسی الکترودها، غشاء و صفحات جمع کننده 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 (دانسیته 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- محنی‌های 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 پیپرولیز کاتالیست‌های M-NX/C، اکسیداسیون جزئی کربونیتریدها و بخصوص روش پلیمرهای هادی بهترین تکنیک برای تهییه کاتالیست‌هایی هستند که پایداری نسبتاً خوبی در مقایسه با کاتالیست‌های پلاتینی دارند. کاتالیست‌هایی تهییه شده از پلیمرهای هادی، شدت جریان‌های نسبتاً کمی در مقایسه با کاتالیست پلاتینی از خود نشان می‌دهند در حالیکه پتانسیل آغازین بالای دارند به همین دلیل در تحقیقات اخیر، 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 پایین تر بودن ۱٪ ولتی پتانسیل شروع کاهش اکسیژن در نمونه تهییه شده دانسیته 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).