

بسمه تعالی



دانشکده مهندسی خودرو

درس سوخت و احتراق

پیل‌های سوختی

(Fuel Cells)

گردآوری کننده:

محمد مزیدی شرف‌آبادی

فهرست:

فصل اول: مقدمه ای بر انواع پیل‌های سوختی.....	۴
۱-۱ مقدمه	۴
۲-۱ پیل سوختی چیست؟	۶
۳-۱ تاریخچه پیل سوختی.....	۱۲
۴-۱ معرفی انواع پیل سوختی.....	۱۵
۱-۴-۱ پیل سوختی اسید فسفریک.....	۱۸
۲-۴-۱ پیل سوختی قلیایی	۲۰
۳-۴-۱ پیل سوختی کربنات مذاب	۲۳
۴-۴-۱ پیل سوختی اکسید جامد.....	۲۶
۵-۴-۱ پیل سوختی متانولی.....	۲۸
۶-۴-۱ پیل سوختی سرامیکی پروتونی.....	۳۰
۷-۴-۱ پیل سوختی پلیمری.....	۳۱
مقایسه کلی بین پیل‌های سوختی آلی از نظر دمای کارکرد و بازده و توان تولیدی	۳۴
فصل دوم: شناخت فنی پیل سوختی متانولی.....	۳۵
۱-۲ اجزای پیل سوختی متانولی	۳۵
۱-۱-۲ الکتروود آند	۳۵
۲-۱-۲ روش تهیه لایه کاتالیست	۳۸
۳-۱-۲ الکتروود کاتد	۳۹
۴-۱-۲ لایه نفوذ گاز	۴۲
۵-۱-۲ صفحات دو قطبی	۴۳
۲-۲ تهیه MEA	۴۵
۳-۲ فرآیند تولید سری پیل سوختی متانولی.....	۴۷

۴۸	۲-۶ سری‌های با صفحه دوقطبی.....
۴۹	۲-۵ مجموعه غشا/الکتروود.....
۵۱	۲-۶ روش ساخت مجموعه غشا/الکتروود.....
۵۳	۲-۷ لایه‌های نفوذ گاز.....
۵۵	۲-۸ مسیرهای جریان گاز در صفحات دوقطبی یا در صفحات انتهایی/گیرنده‌های جریان...۵۵
۵۸	۲-۹ صفحات دوقطبی.....
۶۲	۲-۱۰ سیستم پیل سوختی.....
۶۳	۲-۱۱ نتیجه‌گیری و پیشنهادات.....
۶۳	مزایا:.....
۶۳	معایب:.....
۶۴	کاربرد عملی:.....
۶۴	نتیجه‌گیری:.....
۶۵	منابع و مراجع:.....

فصل اول: مقدمه ای بر انواع پیل‌های سوختی

۱-۱ مقدمه

یکی از موارد مهمی که بشر از ابتدا به عنوان یک چالش اساسی با آن مواجه بوده است یافتن روش‌های نوین و پر بازده تبدیل انرژی سوختها به انرژی قابل استفاده بوده است شاید بتوان اولین تجربه انسان در این راه را ساخت ماشین‌های اولیه بخار دانست این ماشین‌ها دارای رانندگی بسیار پایین بودند بعد از اختراع موتورهای احتراق داخلی توسط اتو این رانندگی نسبتاً بهبود یافت و به مرز ۷٪ در موتورهای اولیه رسید با پیشرفت علم ترمودینامیک سیکل‌های احتراقی بهتری پا به عرصه گذاشتند هر چند برخی از آنها یا قابل اجرا نبودند یا با مشکلات ساخت و تجهیزات پیچیده مواجه بودند. بهترین سیکل حرارتی کاربردی که تا کنون مورد استفاده بشر قرار گرفته است سیکل ترکیبی برایتون – رانکین می باشد که در نیروگاه‌های حرارتی تولید برق مورد استفاده قرار گرفته است و بازده آن قریب به ۴۵٪ می باشد اما امروزه بشر به فن آوری جالب پیل سوختی به عنوان جانشین بسیار مناسب برای موتورهای احتراق داخلی می اندیشد از آنجاییکه این وسیله از سیکل کارنو تبعیت نمی کند و بصورت مستقیم و بواسطه فرآیند الکتروشیمیایی ، انرژی

شیمیایی سوخت را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌نماید می‌توان بسته به نوع سوخت راندمانی بین ۸۰٪ برای سوخت هیدروژن خالص و ۳۰٪ برای گاز متان داشته باشد.

امروزه پیل سوختی به یک رقیب مناسب برای توربین‌های گاز در نیروگاه‌ها، موتورهای احتراق داخلی در خودروها و باتری‌ها در کامپیوترهای کیفی تبدیل شده است جریان مستقیم تولید شده توسط پیل سوختی را می‌توان برای کاربردهای الکتریکی بویژه بکارانداختن موتورهای الکتریکی و روشنایی استفاده نمود.

یکی از شیوه‌های اساسی که تکنولوژی آن در دهه اخیر به سرعت توسعه یافته است استفاده از پیل‌های سوختی جهت تأمین همزمان الکتریسیته و حرارت به روش الکتروشیمیایی می‌باشد در این روش که به عبارتی می‌توان آن را عمل الکترولیز معکوس قلمداد کرد انرژی شیمیایی ذخیره شده در سوخت‌های فسیلی بدون احتراق استخراج می‌گردد این سیستم‌ها در مقایسه با سایر روش‌ها از کارایی زیادی برخوردار بوده و آلودگی بسیار کمی تولید می‌کند. با توجه به اینکه پیل‌های سوختی بصورت شیمیایی برق تولید می‌کنند خیلی بهتر از احتراق خواهند بود آنها محدودیت قوانین ترمودینامیک را که واحدهای تولید قدرت مرسوم دارند ندارند بنابراین پیل‌های سوختی بازده بسیار بیشتری در تولید انرژی از یک سوخت خواهند داشت همچنین با افزایش هر چه بیشتر بازدهی سیستم می‌توان اتلاف گرما از بعضی سلول‌ها را مهار کرد.

همانطور که می‌دانیم در اتومبیل‌ها وسایل زیادی نظیر کولر، گرم‌کن، رادیو و ... با نیروی مکانیکی تولید شده و یا با باتری داخل اتومبیل تغذیه می‌شوند. بنابراین اگر در هنگام حرکت از این وسایل استفاده شود مقداری از نیروی موتور صرف تغذیه این وسایل می‌شود. و می‌توان گفت که استفاده از این وسایل تقریباً مداوم و بی‌وقفه است. یکی از اولین کاربردهای پیل‌های سوختی مذکور تأمین انرژی لازم برای وسایلی نظیر کولر، بخاری، رادیو و ... در اتومبیل‌های

سنگین است. در حالتی که اینگونه اتومبیل‌ها در جا کار نمی‌کنند بلکه در حال حرکت هستند. زیرا اگر انرژی لازم برای این وسایل در حالت درجا کار کردن از موتور گرفته شود مشکلی به وجود نمی‌آید. اما اگر اتومبیل در حال حرکت باشد مقداری از نیروی موتور به جای اینکه صرف جلو بردن اتومبیل شود صرف به کار انداختن این وسایل می‌شود.

۱-۲ پیل سوختی چیست؟

پیل سوختی واحدی است که بوسیله واکنش شیمیایی برق تولید می‌کند هر پیل سوختی دو عدد الکتروود دارد که یکی مثبت و دیگری منفی می‌باشد که بطور عام کاتد و آند نامیده می‌شوند و اکشنهایی که تولید الکتریسیته می‌کنند در الکتروودها اتفاق می‌افتد. همچنین هر پیل سوختی یک الکترولیت دارد که ذرات دارای بار الکتریکی را از یک الکتروود به الکتروود دیگر منتقل می‌کند و یک کاتالیز است که انجام واکنش در الکتروودها را تسریع می‌کند. هیدروژن سوخت اصلی است ولی پیل‌های سوختی به اکسیژن نیز نیاز دارند یکی از مزایای بزرگ پیل‌های سوختی تولید الکتریسیته با ایجاد حداقل آلودگی می‌باشد بیشتر اکسیژن و هیدروژنی که در تولید الکتریسیته بکار میرود در نهایت با ترکیب شدن با یکدیگر تولید آب می‌کنند. یک پیل سوختی ساده^۱ تولید مقدار کوچکی از جریان برق (DC) می‌کند در عمل بسیاری از پیل‌های سوختی بصورت یک سری^۲ سوار می‌شوند.

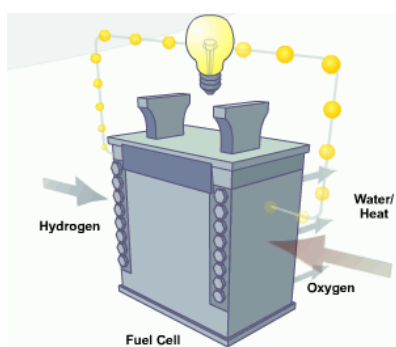
¹ Single

² Stack

پیل‌های سوختی بر چند گونه اند که هر کدام دارای فرآیند شیمیایی خاص خود می‌باشند پیل‌های سوختی بسته به نوع الکترولیت آنها دسته بندی می‌گردند که هر کدام از آنها برای کاربرد خاصی مناسب می‌باشد.

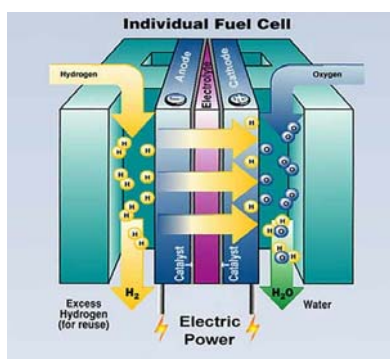
پیل سوختی در واقع یک وسیله الکتروشیمیایی است که بطور مداوم انرژی شیمیایی یک سوخت را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند (اکسیداسیون سوخت) یک پیل سوختی، سوخت و اکسید کننده را در الکترودهای جداگانه دریافت کرده و انرژی شیمیایی اضافی را به جریان الکتریسته مستقیم تبدیل می‌نماید پیل‌های سوختی سریع و تمیز بوده و محصول جانبی آنها آب دی اکسید کربن و گاهی نیتروژن می‌باشد.

در باتری‌ها الکترودها در طول شارژ یا دشارژ دچار تغییر شیمیایی می‌شوند. اما در پیل سوختی از آنجا که الکترودها کاتالیزور هستند دچار تغییر شیمیایی نمی‌شوند.



شکل ۱-۱ شمای کلی یک سلول سوختی

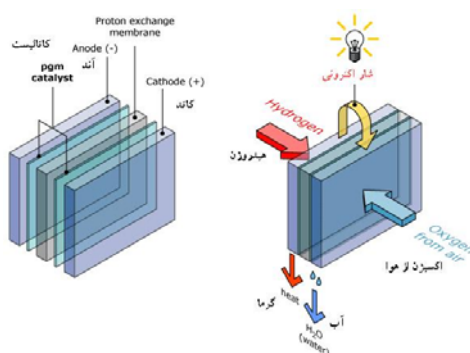
سازه و بدنه اصلی پیل سوختی از الکترولیت، الکترود آند و الکترود کاتد تشکیل شده است. نمای کلی یک پیل سوختی به همراه گازهای واکنش دهنده و تولید شده و مسیر حرکت یونها در شکل ۱-۲ ارائه شده است.



شکل ۱-۲ نمای کلی یک پیل سوختی به همراه گازهای واکنش دهنده و تولید شده و مسیر حرکت

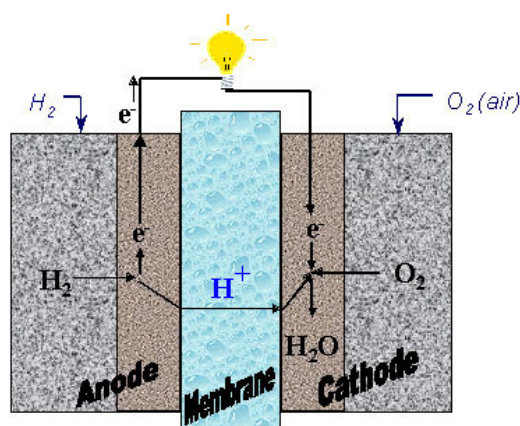
یونها

پیل سوختی یک دستگاه تبدیل انرژی است که به لحاظ نظری تا زمانی که ماده اکسید کننده و سوخت در الکترودهای آن تأمین شود قابلیت تولید انرژی الکتریکی را دارد. البته در عمل استهلاک، خوردگی و بد عمل کردن اجزای تشکیل دهنده، طول عمر پیل سوختی را کاهش می‌دهد.



شکل ۱-۳ قسمتهای اصلی یک پیل سوختی

در يك پیل سوختي، به طور پیوسته هیدروژن به الكترود آند و اكسیژن به الكترود كاتد تزریق می‌شود و واكنش‌هاي الكتروشیمیایی در الكترودها انجام شده و با ایجاد پتانسیل الكتریکی جریان الكتریکی برقرار می‌گردد. اگرچه پیل سوختي اجزاء و ویژگی‌هاي مشابه يك باطري را دارد اما از بسیاری جهات با آن متفاوت است. باطري يك وسیله ذخیره انرژی است و بیشترین انرژی قابل استحصال از آن به وسیله میزان ماده شیمیایی واكنش دهنده که در خود باطري ذخیره شده است (عموماً در الكترودها) تعیین می‌شود. چنانچه ماده واكنش دهنده در باطري کاملاً مصرف شود، تولید انرژی الكتریکی متوقف خواهد شد (باطري تخلیه می‌شود). در باطري هاي نسل دوم ماده واكنش دهنده با شارژ مجدد، دوباره احیا می‌شود که این عمل مستلزم تأمین انرژی از يك منبع خارجی است. در این حالت نیز انرژی الكتریکی ذخیره شده در باطري محدود و وابسته به میزان ماده واكنش دهنده در آن خواهد بود. گاز اكسید کننده نظیر هوا یا اكسیژن خالص در الكترود كاتد که با صفحه الكترولیت در تماس است جریان پیدا می‌کند و با اكسیداسیون الكتروشیمیایی سوخت که معمولاً هیدروژن است و با احیاء اكسید کننده انرژی شیمیایی گازهاي واكنش‌گر به انرژی الكتریکی تبدیل می‌شود.



شکل ۴-۱ طرز کار پیل سوختی

از نظر تئوری، هر ماده‌ای که به صورت شیمیایی قابل اکسید شدن باشد و بتوان آن را به صورت پیوسته (به صورت سیال) به پیل سوختی تزریق کرد، می‌تواند به عنوان سوخت در الکتروند آند پیل سوختی مورد استفاده قرار گیرد. به طور مشابه ماده اکسید کننده سیالی است که بتواند با نرخ مناسبی احیا شود.

گاز هیدروژن به دلیل تمایل واکنش دهنده‌گی بالا به همراه چگالی انرژی بالا به عنوان سوخت ایده‌آل در پیل سوختی مورد استفاده قرار می‌گیرد. هیدروژن را می‌توان از تبدیل هیدروکربن‌ها از طریق واکنش کاتالیستی، تولید و به صورت‌های گوناگون ذخیره سازی کرد. اکسیژن مورد نیاز در پیل سوختی به طور مستقیم از هوا تهیه می‌شود. بر روی سطح الکترودهای آند و کاتد پیل سوختی واکنش اکسیداسیون و احیاء در ناحیه سه فازی (و در صورت جامد بودن الکترولیت دو فازی) نزدیک سطح مشترک واکنش دهنده‌ها، کاتالیست و الکترولیت صورت می‌گیرد. این ناحیه سه فازی نقش مهمی در عملکرد الکتروشیمیایی پیل سوختی به ویژه پیل‌های سوختی با الکترولیت مایع دارد. در اینگونه پیل‌های سوختی، گازهای واکنش دهنده از میان یک لایه نازک از الکترولیت که سطح الکترودهای متخلخل را پوشانده است عبور کرده و واکنش الکتروشیمیایی مناسب روی سطح الکتروند مربوطه انجام می‌شود. چنانچه الکتروند متخلخل حاوی مقادیر بیش از حد الکترولیت باشد الکتروند در اصطلاح غرق شده^۳ و به این ترتیب انتقال واکنشگرهای گازی محلول در الکترولیت به مکان‌های واکنش محدود می‌شود. در نتیجه عملکرد الکتروشیمیایی الکتروند متخلخل تضعیف می‌شود. لذا ضروری است که در ساختار الکترودهای متخلخل یک تعادل مناسب بین الکتروند، الکترولیت و فاز گازی ایجاد شود.

³ flood

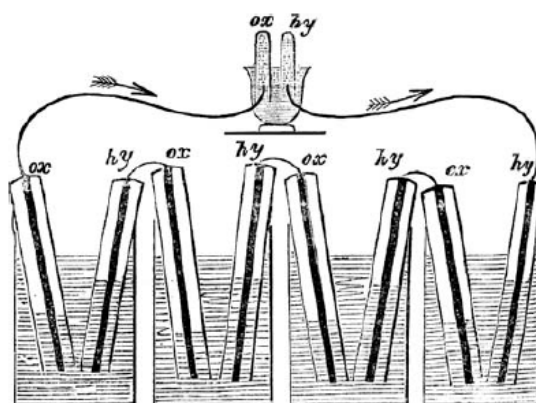
تلاش‌های اخیر جهت بهبود عملکرد واکنش الکتروشیمیایی، کاهش هزینه‌های تولید، کاهش ضخامت اجزای پیل سوختی و در عین حال اصلاح و بهبود ساختار الکترودها و فاز الکترولیت متمرکز شده است. الکترولیت با هدایت یون‌ها بین الکترودها سبب تکمیل مدار الکتریکی پیل سوختی می‌شود. الکترولیت یک مانع فیزیکی بین سوخت و گاز اکسیژن ایجاد می‌کند و مانع اختلاط مستقیم آنها می‌شود. وظیفه صفحات الکتروود متخلخل در پیل سوختی شامل موارد زیر است:

- ۱- ایجاد یک سطح فعال و مناسب که واکنش‌های الکتروشیمیایی روی این سطوح انجام می‌شود.
- ۲- هدایت یون‌های حاصل از واکنش به داخل یا خارج از ناحیه تبادل سه فازی و انتقال الکترون‌های تولیدی به مدار خارجی (الکترودها باید هدایت الکتریکی خوبی داشته باشد).
- برای افزایش سطح تماس واکنش دهنده‌ها با کاتالیست لازم است که ساختار الکتروود، متخلخل بوده و میزان سطح در دسترس و پوشش داده شده توسط کاتالیست نسبت به حجم الکتروود زیاد باشد. ساختار متخلخل، دسترسی راحت اجزاء واکنش دهنده به مراکز فعال را میسر می‌سازد.
- نرخ واکنش‌های الکتروشیمی با افزایش دما افزایش پیدا می‌کند، لذا خاصیت کاتالیزوری الکترودها در پیل‌های سوختی دما پایین از اهمیت بیشتری در مقایسه با پیل سوختی دما بالا برخوردار است.
- الکترودهای متخلخل باید در هر دو طرف تماس با الکترولیت و گازهای واکنش دهنده، نفوذپذیر باشند تا حدی که توسط الکترولیت اشباع نشده و بوسیله گازهای واکنش دهنده خشک نشوند. در نهایت این تلاش‌ها منجر به این شد که پیل‌های سوختی جامد اکسیدی مورد بررسی قرار بگیرند.
- همانطور که گفته شد تلاش می‌شود تا انرژی لازم برای فعالیت وسایل اتومبیل‌ها که در حال حرکت هستند از پیل‌ها گرفته شود. اما تلاش می‌شود تا همه دستگاه‌های اتومبیل (از قبیل پمپ‌ها، فن‌ها و ...) که به صورت مکانیکی تغذیه می‌شوند از این به بعد به صورت الکتریکی تغذیه شوند. زیرا هم باعث کاهش آلودگی صوتی می‌شود و هم در مصرف حدود ۸٪ سوخت صرفه

جویی می‌شود. همچنین می‌توان از این پیل‌ها برای تغذیه ی ماشین‌های یخچال دار مواد غذایی نیز استفاده کرد.

۱-۳ تاریخچه پیل سوختی

سر هامفری دیول در سال ۱۸۲۰ میلادی پیل سوختی بسیار ساده ای ساخت. گرچه این اختراع با اهمیت تلقی نشد اما پیل سوختی او امکان تولید شوک الکتریکی بسیار ساده ای را فراهم کرد. کریستیان فردریش دانشمند سوئیسی در ژانویه ۱۸۳۹ میلادی مقاله هایی با عنوان پیل سوختی اکسیژن - هیدروژن در مجله فلسفیکال مگزین منتشر کرد. در همان سال سر ویلیام روبرت گرو پدربیل سوختی در مورد روش اتصال سری-موازی کردن باطری روی پلاتینیوم تحقیق می‌کرد. سر ویلیام گرو مخترع وفیزیکدان از اهل انگلستان برای اولین بار نظریه تولید برق توسط پیل‌های سوختی را در این سال تجربه کرد. او آزمایشاتی در مورد تولید اکسیژن و هیدروژن از الکترولیز آب انجام می‌داد. گرو مشاهده کرد اگر جریان منبع تغذیه در این آزمایش قطع گردد جریان کوچک ولی قابل اندازه گیری در جهت مخالف جاری می‌شود. او کشف کرد علت این جریان کوچک واکنش بین هیدروژن و اکسیژن و الکترولیت است. او برای اولین بار در فوریه ۱۸۳۹ این پدیده را پیل سوختی نامید. برای آزمایش این تئوری او دو الکترود از جنس پلاتینیم را در دو ظرف جداگانه قرار داد. یکی از ظرف‌ها شامل هیدروژن و دیگری شامل اکسیژن بود. ولی دو ظرف را در اسید سولفوریک غوطه ور کرد. جریان معین بین دو الکترود جاری شد. گرو برای افزایش ولتاژ تولیدی پیل خود تعدادی از این تجهیزات را سری کرد. او این وسیله را برای اولین بار باطری گازی نامید.



شکل ۱-۵ اولین پیل سوختی سر ویلیام گرو

واژه "پیل سوختی" در سال ۱۸۸۹ توسط لودویک مند و چارلز لنجر به کار گرفته شد. آنها نوعی پیل سوختی که هوا و سوخت ذغال سنگ را مصرف می‌کرد، ساختند. تلاش‌های متعددی در اوایل قرن بیستم در جهت توسعه پیل سوختی انجام شد که به دلیل عدم درک علمی مسئله هیچ یک موفقیت آمیز نبود. علاقه به استفاده از پیل سوختی با کشف سوخت‌های فسیلی ارزان و رواج موتورهای بخار کم‌رنگ گردید.

فصلی دیگر از تاریخچه تحقیقات پیل سوختی توسط فرانسیس بیکن از دانشگاه کمبریج انجام شد. او در سال ۱۹۳۲ بر روی ماشین ساخته شده توسط مند و لنجر اصلاحات بسیاری انجام داد. این اصلاحات شامل جایگزینی کاتالیست گرانیقیمت پلاتین با نیکل و همچنین استفاده از هیدروکسید پتاسیم قلیایی به جای اسید سولفوریک به دلیل مزیت عدم خوردگی آن می‌باشد. این اختراع که اولین پیل سوختی قلیایی بود، "Bacon Cell" نامیده شد. او ۲۷ سال تحقیقات خود را ادامه داد تا توانست یک پیل سوختی کامل و کارا ارائه نماید. بیکون در سال ۱۹۵۹ پیل سوختی با توان ۵ کیلووات را تولید نمود که می‌توانست نیروی محرکه یک دستگاه جوشکاری را تأمین نماید.

تحقیقات جدید در این عرصه از اوایل دهه ۶۰ میلادی با اوج گیری فعالیت‌های مربوط به تسخیر فضا توسط انسان آغاز شد. مرکز تحقیقات ناسا در پی تامین نیرو جهت پروازهای فضایی با سرنشین بود. ناسا پس از رد گزینه‌های موجود نظیر باتری (به علت سنگینی)، انرژی خورشیدی (به علت گران بودن) و انرژی هسته‌ای (به علت ریسک بالا) پیل سوختی را انتخاب نمود. تحقیقات در این زمینه به ساخت پیل سوختی پلیمری توسط شرکت جنرال الکتریک منجر شد. ایالات متحده فن‌آوری پیل سوختی را در برنامه فضایی Gemini استفاده نمود که اولین کاربرد تجاری پیل سوختی بود.

پرت و ویتنی دو سازنده موتور هواپیما پیل سوختی قلیایی بیکن را به منظور کاهش وزن و افزایش طول عمر اصلاح نموده و آن را در برنامه فضایی آپولو به کار بردند. در هر دو پروژه پیل سوختی بعنوان منبع انرژی الکتریکی برای فضاپیما استفاده شدند. اما در پروژه آپولو پیل‌های سوختی برای فضاوردان آب آشامیدنی نیز تولید می‌کرد. پس از کاربرد پیل‌های سوختی در این پروژه‌ها، دولت‌ها و شرکت‌ها به این فن‌آوری جدید به عنوان منبع مناسبی برای تولید انرژی پاک در آینده توجه روزافزونی نشان دادند.

از سال ۱۹۷۰ فن‌آوری پیل سوختی برای سیستم‌های زمینی توسعه یافت. تحریم نفتی از سال ۱۹۷۳-۱۹۷۹ موجب تشدید تلاش دولتمردان آمریکا و محققین در توسعه این فن‌آوری به جهت قطع وابستگی به واردات نفتی گشت. در طول دهه ۸۰ تلاش محققین بر تهیه مواد مورد نیاز، انتخاب سوخت مناسب و کاهش هزینه استوار بود. همچنین اولین محصول تجاری جهت تامین نیرو محرکه خودرو در سال ۱۹۹۳ توسط شرکت بلارد ارائه شد.

۱-۴ معرفی انواع پیل سوختی

انواع مختلفی از پیل‌های سوختی وجود دارد که هر یک تا حدودی متفاوت عمل می‌کنند ولی بطور عمومی اتم‌های هیدروژن در آن‌د وارد پیل سوختی می‌شوند جایی که یک واکنش شیمیایی آنها را از الکترون‌هایشان جدا می‌کند اتم‌های هیدروژن در این حالت یونیزه هستند و حامل بار الکتریکی مثبت می‌باشند. الکترون‌های دارای بار منفی باعث تولید جریان در سیم‌ها می‌شوند که اگر جریان AC نیاز باشد جریان DC خروجی از پیل سوختی باید از یک واحد تبدیل‌کننده بنام مبدل عبور کند اکسیژن^۴ در کاتد وارد پیل سوختی شود و با الکترون‌هایی که از مدار الکتریکی می‌آیند ترکیب شوند. در نوع دیگری از سلول‌ها اکسیژن الکترون‌ها را در طول الکتروولیت به سمت آن‌د جایی که با یون‌های هیدروژن ترکیب می‌شوند حمل می‌کند. در سیستم پیل سوختی الکتروولیت نقشی کلیدی ایفا می‌کند. الکتروولیت باید اجازه عبور بین آن‌د و کاتد را فقط به یون‌های مناسب و مورد نظر بدهد. اگر الکترون‌های آزاد یا مواد دیگری بتوانند از بین الکتروولیت عبور کنند می‌توانند واکنش شیمیایی را در هم بگسلند. تا زمانی که یک پیل سوختی از نظر هیدروژن و اکسیژن تأمین شود الکتروولیت تولید خواهد کرد.

اساس کار یک پیل سوختی برای توضیح دادن ساده بنظر می‌رسد ولی ساخت آن در عمل با هزینه پائین و بازدهی بالا واقعا پیچیده می‌باشد. دانشمندان و مخترعین انواع مختلفی از پیل‌های سوختی را در اندازه‌های مختلف برای بدست آوردن بازدهی بیشتر و یافتن جزئیات تکنولوژیکی طراحی کرده‌اند. بسیاری از انتخاب‌هایی که پیش روی سازندگان پیل‌های سوختی وجود دارد مربوط به الکتروولیت می‌شوند. به عنوان مثال طراحی الکترون‌ها و موادی که در ساخت آنها بکار می‌روند به نوع الکتروولیت بستگی دارند. وقتی می‌گوییم پیل سوختی جامد اکسیدی در واقع در مورد

⁴ inverter

الکترولیت صحبت می‌کنیم. چون الکترولیت از سرامیک که جامد است ساخته شده است. در واقع به این پیل‌ها، پیل‌های سوختی سرامیکی می‌گوییم. ماده‌ی سرامیکی به کار رفته به یون‌های اکسیژن اجازه می‌دهد تا از میان آن عبور کند. همچنین در کاتد هوا دمیده می‌شود تا اکسیژن مورد نیاز مهیا شود. اکسیژن از کاتد الکترون می‌گیرد و به یون تبدیل می‌شود و در الکترولیت باقی می‌ماند. یک ماده‌ی اصلاح‌کننده در پیل موجود است که سوخت آن را تبخیر می‌کند و یک کاتالیزور نیز سوخت بخار شده را به هیدروژن و مونواکسید کربن (CO) تجزیه می‌کند. این مخلوط گازی به سمت آند هدایت می‌شود. جنس آند متخلخل است. بنابراین مخلوط گازی می‌تواند با الکترولیت در تماس باشد. کربن مونواکسید (CO) دچار اکسایش می‌شود (الکترون از دست می‌دهد) و با یون اکسیژن محلول در الکترولیت ترکیب می‌شود و دی‌اکسید کربن تولید می‌کند. همچنین هیدروژن هم با از دست دادن الکترون به پروتون تبدیل می‌شود. پروتون با یون اکسیژن ترکیب می‌شود و آب تولید می‌شود. سپس این مواد از طرف آند خارج می‌شوند. الکترون‌های تولید شده در این واکنش اکسایش-کاهش باعث بوجود آمدن یک اختلاف پتانسیل در دو سر پیل می‌شود. این اختلاف پتانسیل ۴۰ ولت (DC) است اما می‌توان آن را به ۱۲ ولت یا حتی ولتاژ AC تبدیل کرد.

پیل‌های سوختی را از نظر نوع الکترولیت بکار رفته در آن به ۲ نوع کلی زیر می‌توان تقسیم کرد:

۱- پیل سوختی آلی

۲- پیل سوختی فلزی

پیل‌های سوختی آلی را می‌توان از لحاظ دمای عملکرد و میزان بازده به موارد زیر تقسیم نمود:

- ۱- پیل سوختی اسید فسفریک (PAFC) *Phosphoric acid fuel cell*
- ۲- پیل سوختی قلیایی (AFC) *alkaline fuel cell*
- ۳- پیل سوختی کربنات مذاب (MCFC) *Molten carbonate fuel cell*
- ۴- پیل سوختی اکسید جامد (SOFC) *solid oxide fuel cell*
- ۵- پیل سوختی متانولی (DMFC) *Direct methanol fuel cell*
- ۶- پیل سوختی سرامیکی پروتونی
- ۷- پیل سوختی پلیمری

پیل‌های سوختی فلزی را می‌توان به موارد زیر تقسیم نمود:

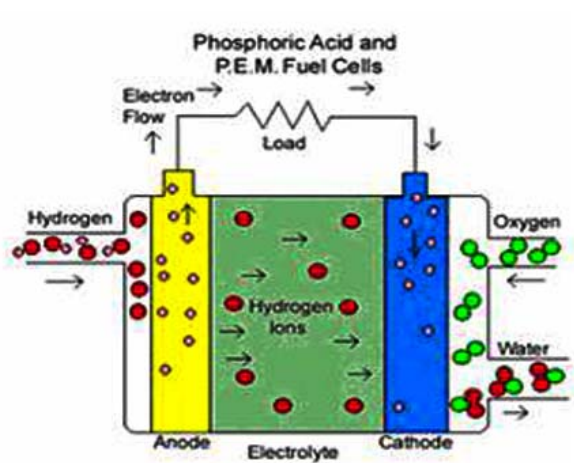
- ۱- پیل سوختی روی- هوا (ZAFC) *Zinc – air fuel cell*
- ۲- پیل سوختی آلومینیوم – هوا (AAFC) *Aluminum- air fuel cell*
- ۳- پیل سوختی منیزیم – هوا (MAFC) *Magnesium- air fuel cell*
- ۴- پیل سوختی آهن – هوا (IAFC) *Iron- air fuel cell*
- ۵- پیل سوختی لیتیم – هوا (LAFC) *Lithium- air fuel cell*
- ۶- پیل سوختی کلسیم- هوا (CAFC) *Calcium- air fuel cell*

در ادامه در مورد بعضی از مهم‌ترین انواع پیل‌های سوختی مرور کلی می‌کنیم.

۱-۴-۱ پیل سوختی اسید فسفریک

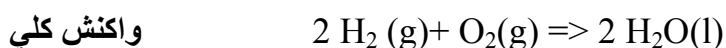
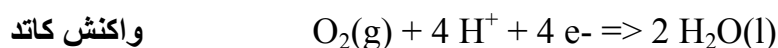
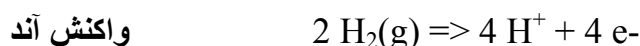
پیل سوختی اسید فسفریک اولین پیل سوختی تجاری می باشد که توسعه آن از اواسط دهه ۱۹۶۰ آغاز گشت و از سال ۱۹۷۰ در مرحله آزمایش قرار گرفت و همچنان در حال توسعه در زمینه افزایش پایداری و عملکرد و کاهش هزینه می باشد. الکترولیت مورد استفاده در این پیل سوختی اسید فسفریک با غلظتی در حدود ۱۰۰٪ می باشد. محدوده دمای کارکرد این پیل سوختی بین ۱۵۰ تا ۲۲۰ درجه سانتیگراد است. هدایت یونی در اسید فسفریک نسبتاً ضعیف است ولی به علت پایداری بیشتر نسبت به سایر اسیدها جهت استفاده در این نوع پیل سوختی ارجحیت دارد. پیل سوختی اسید فسفریک به CO_2 حساسیتی نداشته و حضور CO تا حد ۱-۲ درصد مشکلی ایجاد نمی کند. کاتالیست مورد استفاده در پیل سوختی اسید فسفریک پلاتین و ماتریسی که برای نگهداری اسید به کار می رود از جنس کاربید سیلیکون (SiC) است. بازده الکتریکی این نوع پیل سوختی در حد ۴۵٪-۴۰٪ است که با استفاده از حرارت حاصل از واکنش های الکتروشیمیایی در کاربردهای توان برق و حرارت میزان بازده کلی (الکتریکی و حرارتی) به ۸۵٪ افزایش می یابد. اکنون پیل های سوختی اسید فسفریک با توان ۲۰۰ کیلووات مشغول به کار می باشد و واحدهایی با توان ۱۱ مگاوات در حال تست هستند.

سوخت مورد استفاده در پیل سوختی اسید فسفریک هیدروژن می باشد و یون هیدروژن H^+ نقش حامل بار را ایفاء می کند. همانند پیل های سوختی پلیمری هیدروژن در آند به پروتون و الکترون تفکیک شده و پروتون از طریق الکترولیت و الکترون از طریق مدار بیرونی به کاتد منتقل می شوند. در کاتد الکترون ها، یون های هیدروژن و اکسیژن واکنش داده و آب تولید می گردد.



شکل ۶-۱ پیل سوختی اسید فسفریک

واکنش‌های آند، کاتد و واکنش کلی پیل در ذیل ارائه شده است:



استفاده از کاتالیست پلاتین سبب افزایش سرعت واکنش‌های آند و کاتد می‌گردد.

تامین هیدروژن مورد نیاز برای پیل سوختی اسید فسفریک با به کارگیری یک مبدل خارجی انجام می‌گیرد که در آن سوخت هیدروکربن به هیدروژن تبدیل می‌شود. وجود گوگرد حتی در کمترین مقدار موجب صدمه دیدن کاتالیست می‌شود. از این رو جداسازی کامل سولفور از سوخت هیدروکربنی مصرفی امری ضروری می‌باشد. گرمای بوجود آمده در پیل سوختی اسید فسفریک می‌تواند در کاربرد ترکیبی گرما و برق مورد استفاده قرار گیرد.

از نکاتی که می‌بایست در پیل سوختی اسید فسفریک مدنظر قرار گیرد، مقاومت اجزای آن می‌باشد، که بایستی در برابر خوردگی اسید مقاومت بالایی از خود نشان دهند.

یکی از مهمترین کاربردهای پیل سوختی اسید فسفریک، در مصارف (on-site) یا نیروگاه‌های غیر متمرکز نصب شده در محل مصرف است که در زمان حاضر یکی از موثرترین کاربردهای این گونه پیل‌های سوختی است. در این حالت مولد پیل سوختی اسید فسفریک به طور مستقیم در محل مصرف نصب می‌شود و از حرارت و الکتریسیته تولیدی به طور همزمان استفاده می‌گردد.

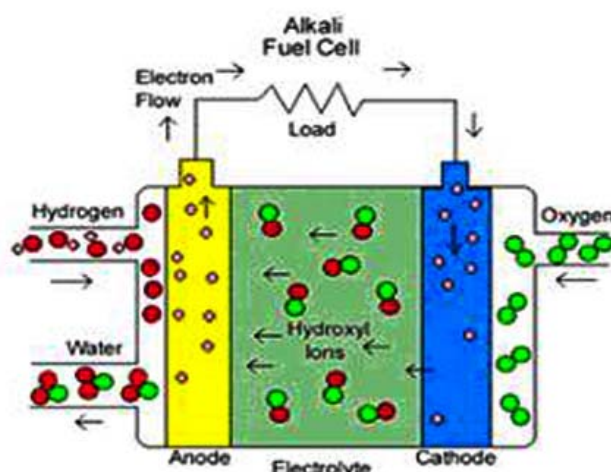
پیل سوختی اسید فسفریک اولین تکنولوژی پیل سوختی است که به صورت تجاری در دسترس قرار گرفته است. سیستم‌هایی از این نوع که در حال حاضر در دسترس هستند در خانه‌ها و هتل‌ها و بیمارستان‌ها و برخی واحدهای الکتریکی نصب شده است. بعضی از این واحدها دارای مشخصات تجاری بوده و ضمانت سازندگان را به همراه دارند. به طور مثال سیستمی که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود یک سیستم ۲۰۰ کیلووات از شرکت ONSI است که از سال ۱۹۹۷ در واحد تصفیه‌خانه فاضلاب در نیویورک نصب شده است.

۱-۴-۲ پیل سوختی قلیایی

پیل سوختی قلیایی یکی از فن‌آوری‌های توسعه یافته می‌باشد که از اواسط دهه ۶۰ در برنامه آپولو و شاتل‌های فضایی ناسا به کار گرفته شد. پیل سوختی در این فضاپیماها هم برق جانبی مورد نیاز و هم آب آشامیدنی را تامین می‌نماید. در این نوع پیل از اکسیژن و هیدروژن استفاده شده و الکترولیت آن نیز عموماً محلول هیدروکسید پتاسیم است.

دمای عملیاتی از ۱۵۰ تا ۲۲۰ درجه سانتیگراد متغیر است و غلظت الکترولیت هیدروکسید پتاسیم نیز با دما تغییر می‌کند. الکترولیت مورد استفاده که محلول برپایه آب است معمولاً در یک ماتریس متخلخل (از جنس آزبست) نگهداری می‌شود. بازده این نوع پیل سوختی در حدود ۷۰٪ است و

دانشیته توان آن در حد ۳۰۰-۱۰۰ است. طول عمر این پیل سوختی بیش از ۱۰۰۰۰ ساعت می باشد.

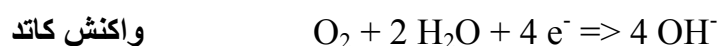
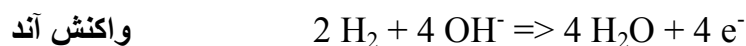


شکل ۱-۷ پیل سوختی قلیایی

الکتروکاتالیست در پیل سوختی قلیایی شامل نیکل، نقره و اکسیدهای فلزات است. در میان پیل‌های سوختی دما پایین، پیل سوختی قلیایی تنها نوعی است که قابلیت کاربرد کاتالیست‌های فلزات معمولی در آن وجود دارد.

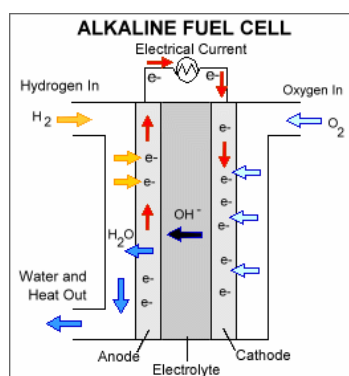
در این پیل سوختی یون‌های هیدروکسیل (OH^-) از کاتد به آنده می‌روند و با هیدروژن واکنش داده و تولید آب و الکترون می‌کنند. الکترون‌های بوجود آمده در آنده توسط یک مدار خارجی توان الکتریکی تولید می‌کنند. این مدار خارجی الکترون‌ها را به کاتد باز می‌گرداند. آب تولید شده در آنده به کاتد برگشته و در آنجا با الکترون‌ها و اکسیژن واکنش داده و موجب ساخته شدن یون‌های هیدروکسیل بیشتری می‌شوند. این یون‌ها درون الکترولیت نفوذ کرده و واکنش ادامه پیدا می‌کند.

واکنش‌های شیمیایی در آند و کاتد در ذیل آمده است. براساس این واکنش‌ها پیل سوختی الکتریسیته و حرارت را به عنوان محصول جانبی تولید می‌کند.



از خصوصیات پیل سوختی قلیایی حساسیت زیاد آن به CO_2 موجود در هوا و یا سوخت است. CO_2 سریعاً با الکترولیت واکنش داده و موجب کاهش عملکرد پیل سوختی می‌گردد. لذا این نوع پیل سوختی بایستی در محیط بسته باشد و از اکسیژن و هیدروژن خالص استفاده کند و از واکنش‌های شیمیایی اضافی و ایجاد کربنات جامد جلوگیری شود.

جنبه مثبت پیل سوختی قلیایی تولید ارزان است. کاتالیست مورد استفاده در این نوع پیل از مواد متنوعی از قبیل نیکل، نقره و اکسید فلزات است که از کاتالیست‌های سایر پیل‌های سوختی ارزانتر است.

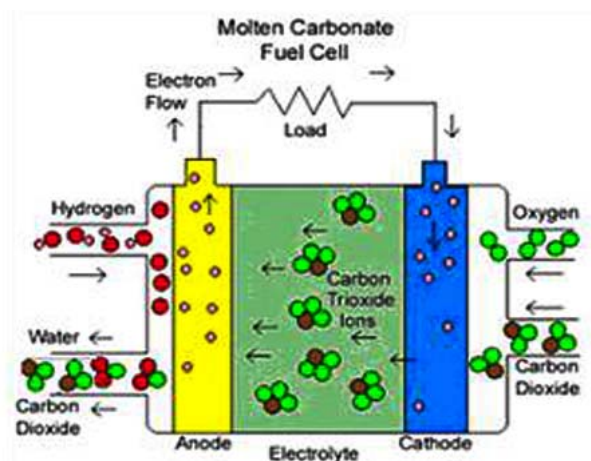


شکل ۸-۱: نحوه عملکرد یک پیل سوختی قلیایی

به علت احتمال نشت الکترولیت مایع و حساسیت به آلودگی پیل سوختی قلیایی برای کاربردهای حمل و نقلی مناسب نیست. عملکرد یک پیل سوختی قلیایی را در شکل ۸-۱ می‌بینید. همچنین به دلیل دمای پایین کارکرد و در نتیجه شروع به کار سریع پیل سوختی کاربرد پیل سوختی قلیایی به کاربردهای فضایی کوچک و صنایع نظامی خاص محدود می‌شود.

۱-۴-۳ پیل سوختی کربنات مذاب

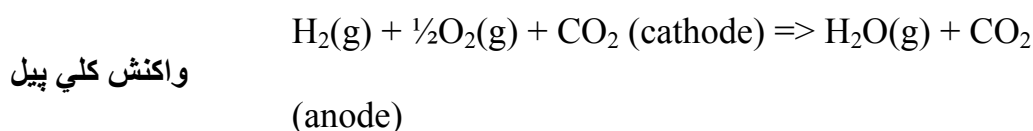
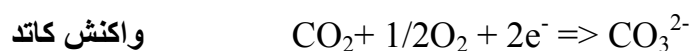
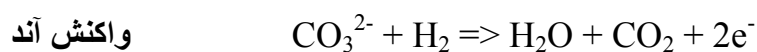
پیل سوختی کربنات مذاب (MCFC) کاملاً متفاوت از سایر انواع پیل سوختی عمل می‌نماید. الکترولیت این پیل‌ها ترکیبی از مذاب کربنات نمک‌ها می‌باشد. دو نوع ترکیبی که اکنون بیشترین کاربرد را دارند ترکیب کربنات سدیم و کربنات لیتیم و یا کربنات پتاسیم و کربنات لیتیم می‌باشند که در ماتریسی از جنس LiAlO_2 نگهداری می‌شود. بواسطه دمای کارکرد بالا این نوع پیل سوختی، نیکل به عنوان آنود و اکسید نیکل به عنوان کاتد استفاده می‌شود و نیازی به استفاده از فلزات کمیاب در الکترودهای این پیل سوختی نیست.



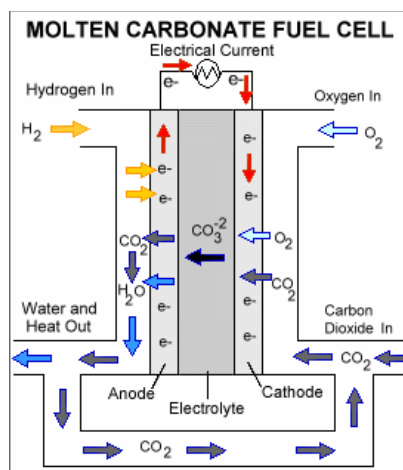
شکل ۹-۱ پیل سوختی کربنات مذاب

برای ذوب کربنات نمک و دستیابی به هدایت یون بهتر در الکترولیت، پیل سوختی کربنات مذاب در دمای بالا (۶۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد) کار می‌کند. از این رو این پیل‌ها در خانواده پیل‌های سوختی دما بالا طبقه‌بندی می‌شوند.

یون‌های هادی در این پیل سوختی کربنات (CO_3^{2-}) می‌باشند. این یون‌ها از کاتد به آنود منتقل می‌گردد. در آنود، هیدروژن با این یون‌ها واکنش داده و دی‌اکسید کربن، آب و الکترون تشکیل می‌دهد. الکترون‌ها توسط یک مدار خارجی از آنود به کاتد منتقل می‌شود و برق تولید می‌کند. اکسیژن هوا با دی‌اکسید کربن بازیافت شده از آنود با الکترون‌ها واکنش می‌دهد و یون‌های CO_3^{2-} را بوجود می‌آورد و الکترولیت را سرشار از یون‌ها CO_3^{2-} می‌کند. واکنش‌ها به شرح ذیل است:



گرما به عنوان محصول فرعی برای تولید بخار فشار بالا استفاده می‌شود که در صنعت کاربرد زیادی دارد. میزان بازده سوخت در این پیل سوختی در حدود ۶۰٪ درصد است ولی با بازیافت حرارتی در سیستم‌های توانم برق و حرارت بازده به بیش از ۷۵٪ می‌رسد. دانسیته توان در این پیل سوختی در حدود ۱۰۰-۲۰۰ است. این نوع پیل سوختی طول عمری بیش از ۴۰۰۰۰ ساعت از خود نشان داده است.



شکل ۱-۱۰ نحوه عملکرد یک پیل سوختی کربنات مذاب

پیل‌های سوختی کربنات مذاب بر خلاف پیل‌های سوختی اسید فسفریک و قلیایی حساسیت کمتری نسبت به مسمومیت مونوکسید کربن دارند و همین امر سبب می‌گردد که امکان استفاده از این سوخت‌هایی که بر پایه ذغال سنگ می‌باشند در این نوع پیل‌سوختی وجود داشته باشد. پیل‌های سوختی کربنات مذاب با کاتالیست‌های نیکلی که ارزان‌تر از کاتالیست‌های پلاتینی هستند عملکرد بسیار خوبی از خود نشان دادند. واحدهای تولیدی از این نوع پیل‌سوختی تا ظرفیت ۲ مگاوات وجود دارند. و طراحی‌های مربوط به واحدهای ۵۰ الی ۱۰۰ مگاوات نیز انجام شده است.

پیل‌سوختی کربنات در مقایسه با سایر پیل‌های سوختی دما بالا دارای دو مشکل می‌باشد، یکی از این مشکلات پیچیدگی کار با الکترولیت مایع است. دومین مشکل باقیمانده‌های واکنش شیمیایی در پیل‌سوختی کربنات مذاب است. یون‌های کربنات الکترولیت در واکنش‌های آند استفاده می‌شوند بنابراین نیاز داریم که توسط تزریق دی اکسید کربن در کاتد این مقدار را جبران کنیم.

دمای بالای عملکرد پیل‌سوختی کربنات مذاب کاربرد این گونه پیل‌های سوختی را محدود به نیروگاه‌های بزرگ تولید الکتریسیته کرده و امکان استفاده از آن در کاربردهای کوچک و یا حتی

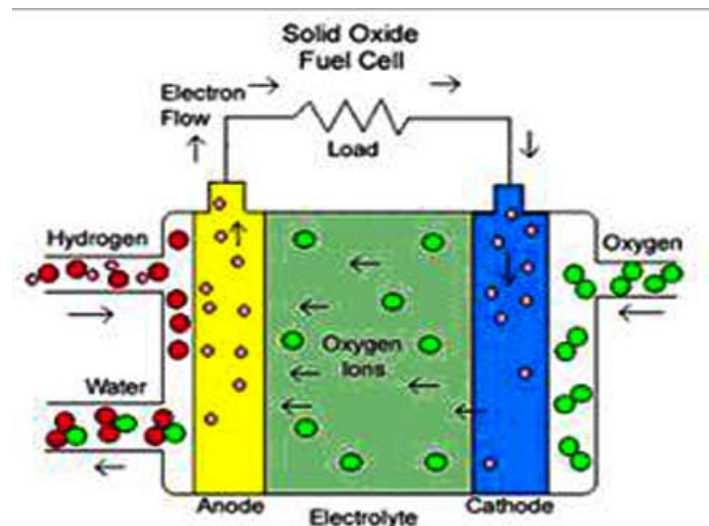
خانگی وجود ندارد. دمای بالای کارکرد این نوع پیل سوختی مزایای ویژه‌ای را نیز به همراه دارد. یکی از مهم‌ترین مزایای دمای بالای کارکرد این نوع پیل سوختی قابلیت تبدیل سوخت در داخل پیل سوختی است به این معنی که سوخت مصرفی مانند گاز طبیعی به طور مستقیم در پیل سوختی مورد استفاده قرار می‌گیرد. از مزایای دیگر این نوع پیل سوختی امکان استفاده از گرمای تولیدی در پروسه‌های شیمیایی و در تولید بخار و انتقال بخار حاصل به توربین‌های بخار جهت تولید الکتریسیته است.

۱-۴-۴ پیل سوختی اکسید جامد

توسعه پیل سوختی اکسید جامد (SOFC) از اواخر دهه ۱۹۵۰ آغاز شد و در حال حاضر بالاترین دما را در میان انواع پیل سوختی دارد. محدوده دمای عملکرد این پیل ۶۰۰ - ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد است و به همین دلیل از انواع سوخت‌ها در آن می‌توان استفاده نمود. این پیل سوختی دو ساختار صفحه‌ای و لوله‌ای دارد و از الکترولیت جامد سرامیکی نازکی به جای الکترولیت مایع استفاده می‌شود.

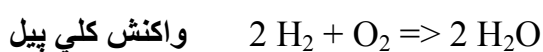
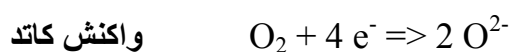
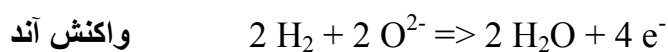
در دمای عملکرد بالا در پیل سوختی اکسید جامد یون‌های اکسیژن (با بار منفی) از شبکه کریستالی (عموماً ترکیبی از اکسید زیرکینیم و اکسید کلسیم) عبور می‌کنند. در کاتد ملکول‌های اکسیژن هوا با چهار الکترون ترکیب می‌شوند. وقتی یک سوخت گازی حاوی هیدروژن از آند عبور کند، یک جریان شارژ شده منفی شامل یون‌های اکسیژن از الکترولیت عبور می‌کند تا سوخت را اکسید کنند. الکترون‌های ایجاد شده در آند از یک مدار خارجی عبور می‌کنند و به کاتد می‌

روند. با این کار مدار الکتریکی کامل شده و انرژی برق تولید می‌شود. پیل‌های سوختی اکسید جامد نیاز به مبدل خارجی ندارند.



شکل ۱-۱۱ پیل سوختی اکسید جامد

واکنش‌های پیل سوختی اکسید جامد به صورت زیر است:



پیل سوختی اکسید جامد راندمانی در حدود ۴۵-۶۰ درصد دارد و میزان دانسیته توان تولیدی در این نوع پیل سوختی ۲۴۰-۳۰۰ است. طول عمر این نوع پیل سوختی بیش از ۴۰۰۰ ساعت است. ترکیب این نوع پیل سوختی با یک توربین بازده کلی را به ۷۰٪ افزایش می‌دهد.

با توجه به دمای بالایی کارکرد پیل سوختی اکسید جامد، کاربردهای نیروگاهی این نوع پیل سوختی بیشتر مدنظر است. دمای بالایی کارکرد یک سری مزایای ویژه را برای این نوع پیل سوختی به همراه می‌آورد. این مزایا عبارتند از:

۱- تنوع در سوخت مورد استفاده (گازی نمودن ذغال، گازهای حاصل از فرایندهای صنعتی و سایر منابع)

۲- امکان تبدیل مستقیم سوخت‌های هیدروکربنی بدون نیاز به مبدل سوخت

۳- راندمان بالا

۴- امکان به کارگیری در مولدهای توان برق و حرارت (بازیافت حرارتی جهت گرم نمودن فضا و یا توربین بخار جهت ایجاد برق)

دمای بالایی کارکرد پیل سوختی اکسید جامد و نیاز به مواد گرانت قیمت تنوع کاربردها را در این پیل سوختی محدود می‌کند ولی از طرف دیگر با افزایش دمای کارکرد امکان تبدیل سوخت در داخل پیل سوختی میسر شده و امکان بهره‌برداری موثر از انرژی گرمایی تولید شده نیز بوجود می‌آید.

با توجه به دمای بالایی کارکرد پیل سوختی اکسید جامد، این نوع پیل سوختی در نیروگاه‌های بزرگ تولید برق و هم چنین نیروگاه‌های سیکل ترکیبی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

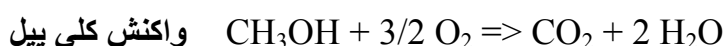
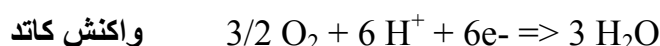
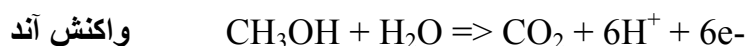
۱-۴-۵ پیل سوختی متانولی

پیل سوختی متانولی یک فن آوری نوظهور است که در آینده بسیار نزدیک در تلفن‌های همراه و لب تاپ‌ها به تولید انبوه خواهد رسید. در اوایل دهه ۹۰ پیل سوختی متانولی بدلیل کارایی و چگالی

قدرت پایین و سایر مشکلاتش هنوز مناسب نبود. بهبود در کاتالیست و دیگر پیشرفت‌های ایجاد شده در طی سال‌های اخیر، چگالی قدرت را ۲۰ برابر افزایش داده و کارایی آن را به ۴۰٪ رسانیده است. میزان توان گرفته شده از این پیل سوختی در حدود $200-400 \text{ mW/Cm}^2$ است.

پیل سوختی متانولی در واقع نوعی پیل سوختی پلیمری است با این تفاوت که در این پیل سوختی ساختار الکترودها با پیل سوختی پلیمری تا حدی متفاوت است و در این نوع پیل، متانول مایع به عنوان سوخت مصرف می‌شود. مشکل اصلی در مورد این پیل سوختی عبور متانول از غشاء پلیمری است. به همین دلیل تحقیقات بر روی الکترولیت‌هایی که میزان عبوردهی کمتری دارند متمرکز شده است.

در پیل سوختی متانولی یون هیدروژن (پروتون) حامل بار است. در آند متانول مایع با آب اکسید شده و دی اکسید کربن و یون هیدروژن تولید می‌کند. یون‌های هیدروژن از طریق الکترولیت و الکترودها از طریق یک مدار خارجی که عامل ایجاد الکتریسته در سیستم است، به سمت کاتد حرکت می‌کنند. در کاتد یون‌های هیدروژن و الکترودها با اکسیژن واکنش داده و آب تولید می‌شود که مقداری از این آب تولید شده جهت مصرف به سمت آند ارسال می‌گردد. واکنش‌های انجام شده در پیل به شرح ذیل می‌باشد:



این پیل‌ها در محدوده دمایی ۵۰ تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، آزمایش شده‌اند. این دمای کم کارکرد و عدم نیاز به مبدل سوخت، این پیل را نمونه خوبی برای کاربردهای کوچک و متوسط مثل تلفن‌های همراه و دیگر محصولات نظیر آن همچون مولد برق اتومبیل معرفی می‌کند.

پیل‌های سوختی متانولی می‌تواند ۱۰ برابر باتری‌های پیشرفته انرژی الکتریکی در اختیار ما قرار دهند و نیاز به شارژ مجدد نخواهند داشت. فقط لازم است که کارتریج حاوی سوخت در این نوع پیل‌های سوختی تعویض شود.

دمای پائین این پیل‌ها سبب می‌گردد تا فرایند اکسیداسیون متانول به یون هیدروژن و دی‌اکسیدکربن نیاز به مقادیر بیشتری از کاتالیست و فعالیت بهتر آن داشته باشد و همین موضوع موجب گرانتتر شدن این پیل‌ها می‌گردد.

با توجه به اینکه متانول سمی است برخی شرکت‌ها به توسعه پیل‌های سوختی اتانولی نیز پرداخته‌اند. البته عملکرد پیل سوختی اتانولی نصف نوع متانولی است که انتظار می‌رود با ادامه تحقیقات کارایی آنها به هم نزدیک شود.

۱-۴-۶ پیل سوختی سرامیکی پروتونی

این نمونه جدید پیل سوختی بر پایه ماده الکترولیتی سرامیکی استوار است که در دماهای بالا رسانایی پروتونی بالایی دارد.

پیل سوختی سرامیکی مزیت‌های جنبشی و گرمایی در عملیات دمای بالا (در ۷۰۰ درجه سلسیوس) پیل سوختی کربنات مذاب و پیل سوختی اکسید جامد را شامل می‌شود، در حالی که تمام مزایای رسانایی پروتون در پیل‌های سوختی اسید فسفریک و پیل سوختی پلیمری را دارد.

در این نوع پیل دمایی عملیاتی بالا جهت رسیدن به بازدهی بیشتر با سوخت های هیدروکربنی ضروری است. دمایی عملیاتی این نوع از پیل‌های سوختی سرامیکی سبب می‌گردد تا سوخت‌های فسیلی به طور الکتروشیمیایی اکسید شده و مستقیماً در آند مورد استفاده قرار گیرند. این عمل مراحل میانی تولید هیدروژن در طول فرایند پرهزینه تبدیل سوخت را حذف می‌کند. مولکول‌های گازی سوخت هیدروکربنی در حضور بخار آب روی سطح آند جذب شده و به اتم‌های هیدروژن و دی‌اکسیدکربن تبدیل می‌گردد. شرکت Coorstek در حال مطالعه اولیه این نوع پیل سوختی است.

۱-۴-۷ پیل سوختی پلیمری

پیل‌های سوختی غشاء پروتون (پلیمری) اولین بار در دهه ۱۹۶۰ برای برنامه Gemini ناسا استفاده شد. این نوع پیل سوختی از نقطه نظر طراحی و کارکرد یکی از جذابترین انواع پیل سوختی است. پیل سوختی پلیمری دارای الکترولیت پلیمری به شکل یک ورقه نازک منعطف است که هادی یون هیدروژن (پروتون) می‌باشد و بین دو الکترود متخلخل قرار می‌گیرد. جهت کارایی مطلوب لازم است الکترولیت، از آب اشباع باشد. نفیون یکی از بهترین الکترولیت‌های مورد استفاده در این نوع پیل سوختی است. این غشاء کوچک و سبک است و در دمایی پایین ۸۰ درجه سانتیگراد (تقریباً ۱۷۵ درجه فارنهایت) کار می‌کند. سایر الکترولیت های جامد در دمایی بالا نزدیک به ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد کار می‌کنند. در پیل سوختی پلیمری واکنش احیاء اکسیژن و واکنش کندتر است (این واکنش سه مرتبه کندتر از واکنش اکسید شدن هیدروژن است). کاتالیست مورد استفاده

در این پیل سوختی اغلب از جنس پلاتین بوده و میزان کاتالیست مصرفی در الکترودهای این نوع پیل سوختی بیشتر از سایر انواع پیل سوختی است.

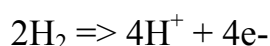
بازده الکتریکی این نوع پیل سوختی در حدود ۴۰-۵۰٪ درصد است. سوخت مصرفی در پیل سوختی پلیمری نیازمند هیدروژن خالص است لذا مبدل در خارج پیل سوختی جهت تبدیل سوخت‌های متانول و یا بنزین به هیدروژن نیاز است.

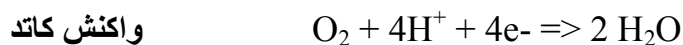
میزان دانسیته توانی این نوع پیل سوختی بیشتر از انواع دیگر پیل سوختی است. محدوده دانسیته توانی در این نوع پیل سوختی بین (۳۵۰-۶۰۰) است. طول عمر پیش‌بینی شده برای پیل سوختی پلیمری بیش از ۴۰۰۰۰ ساعت است. در این پیل سوختی CO سبب سمی شدن کاتالیست می‌شود.

واحدهای ۵۰ کیلوواتی اکنون در حال فعالیت و تولید نیرو هستند و واحدهایی تا توان ۲۵۰ کیلووات نیز در دست توسعه هستند.

در پیل سوختی پلیمری سوخت مورد استفاده هیدروژن می‌باشد. ملکول هیدروژن در آند به یون‌های پروتون و الکترون یونیزه شده، الکترون‌های آنها جدا می‌شود. یون‌های هیدروژن که شامل بار مثبت هستند (پروتون) به یک سطح غشاء خلل دار نفوذ می‌کنند و به سمت کاتد می‌روند. الکترون‌های جدا شده نمی‌توانند از این غشاء عبور کنند بلکه از یک مدار خارجی عبور کرده و موجب تولید برق می‌شوند. در کاتد الکترون‌ها، پروتون‌های هیدروژن و اکسیژن موجود در هوا با هم ترکیب می‌شوند و آب را تشکیل می‌دهند. واکنش‌ها در الکترودها به شرح ذیل می‌باشند:

واکنش آند





به دلیل جامد بودن الکترولیت این پیل سوختی و همینطور انعطاف پذیر بودن آن امکان شکستن یا ترك خوردن در آن كم است. در مقایسه با انواع دیگر پیل سوختی، برای يك حجم و وزن معلوم پیل سوختی پلیمری توان بیشتری تولید می‌کند. این نوع پیل سوختی به دلیل دمای پائین به زمان کمی برای راه اندازی نیاز دارند و همین خصوصیت آن‌ها را بهترین گزینه در کاربردهای وسایل نقلیه بعنوان جایگزین برای موتور احتراق داخلی دیزلی و بنزینی معرفی می‌نماید. همچنین این سیستم‌ها کاربری مناسبی در زمینه مولدهای خانگی، نیروگاهی كوچك، صنعت حمل و نقل و نظامی دارند.

مقایسه کلی بین پیل‌های سوختی آلی از نظر دمای کارکرد و بازده و توان تولیدی

	پیل سوختی قلیایی	پیل سوختی متانول	پیل سوختی کربنات مذاب	پیل سوختی اسید فسفریک	پیل سوختی پلیمری	پیل سوختی اکسید جامد
الکترولیت	هیدروکسید پتاسیم	غشاء، پلیمری	مایع کربنات مذاب ثابت	مایع اسید فسفریک ثابت	غشاء تعویض یون	سرامیک
دمای عملیاتی	۶۰-۹۰	۶۰-۱۳۰	۶۵۰	۲۰۰	۸۰	۱۰۰۰
بازده	۶۰ تا ۴۰٪	۴۰٪	۶۰ تا ۴۵٪	۴۰-۳۵٪	۶۰-۴۰٪	۶۵ تا ۵۰٪
توان تولیدی	تا ۲۰ کیلووات	کمتر از ۱۰ کیلووات	بیش از یک مگاوات	بیش از ۵۰ کیلووات	تا ۲۵۰ کیلووات	بیش از ۲۰۰ کیلووات
کاربرد	زیر دریایی و فضایی	کاربردهای قابل حمل	نیروگاهی	نیروگاهی	وسایل نقلیه نیروگاهی کوچک	نیروگاهی

فصل دوم: شناخت فنی پیل سوختی متانولی

۱-۲ اجزای پیل سوختی متانولی

۱-۱-۲ الکتروود آند

بازدهی آند پیل سوختی متانولی تابع میزان فعالیت کاتالیست، میزان مصرف شدن سوخت، سطح فعال و میزان انتقال جرم متانول است. به جز فعالیت کاتالیست، تمام خصوصیات فوق تابع میزان مصرف کاتالیست است. با تغییر میزان کاتالیست مصرفی میزان ضخامت لایه کاتالیست تغییر می‌کند. زمانی که متانول بر روی سطح کاتالیست واکنش می‌دهد گاز CO تولید می‌شود و گاز CO بر روی سطح کاتالیست جذب می‌شود. CO بر روی سطح کاتالیست پلاتین در پتانسیل الکتروود بیشتر از ۵-۶ ولت اکسید شده و تبدیل به CO₂ می‌شود. در پتانسیل پایین الکتروود آند پلاتین، امکان اکسید شدن CO وجود ندارد. در این حالت مکان‌های فعال سطح الکتروود آند بلوکه شده و واکنش اکسیداسیون متانول متوقف می‌شود. با توجه به موارد ذکر شده مشخص می‌شود که کاتالیست پلاتین به تنهایی در الکتروود آند پیل سوختی متانولی قابل استفاده نیست و لازم است که از یک سیستم دیگر استفاده شود. یک ایده جهت کاهش مشکل سمی شدن کاتالیست، استفاده از یک الکتروکاتالیست دو جزئی در الکتروود آند است به طوریکه این جزء مانع از سمی شدن کاتالیست

شده و همچنین سبب افزایش سرعت واکنش اکسیداسیون متانول شود. در محیط اسیدی الکترولیت پیل سوختی متانولی، تعداد فلزاتی که به این منظور قابل استفاده هستند بسیار اندک است ولی یکی از بهترین گزینه‌ها روتینیم (Ru) است. با استفاده از کاتالیست دو جزئی پلاتین روتینیم (Pt-Ru) پتانسیل لازم برای اکسیداسیون متانول به $0.3 - 0.2$ ولت کاهش می‌یابد. در حال حاضر تحقیقات زیادی در زمینه کاتالیست‌های فعال جهت اکسیداسیون متانول در حال انجام است که در این تحقیقات اثر فلزات مختلف به همراه پلاتین جهت اکسیداسیون متانول مورد بررسی قرار می‌گیرد. قسمتی از کارهای تحقیقاتی بر روی الکتروکاتالیست‌های اکسیداسیون متانول در این قسمت ارائه می‌شود.

• پلاتین به همراه اکسید روتینیم (RuO_xH_y & $\text{RuO}_z.\text{XH}_2\text{O}$)

این ترکیب فعالیت کاتالیستی بیشتری نسبت به آلیاژ (Pt-Ru) جهت اکسیداسیون اکسیژن نشان می‌دهد. RuO_xH_y یک کاتالیست بسیار خوب برای تجزیه آب است [۶]. زمانی که از کاتالیست Pt- RuO_xH_y استفاده می‌کنیم. متانول روی سطح پلاتین اکسید شده و CO تولید می‌شود. CO تولیدی بر روی سطح فعال الکتروکاتالیست پلاتین جذب می‌شود. کاتالیست RuO_xH_y آب را تجزیه کرده و OH^- تولیدی سبب تسهیل کامل شدن چرخه اکسیداسیون CO به CO_2 و H^+ می‌شود. در اصل نقش کاتالیست روتینیم در این سیستم تهیه OH^- جهت بهبود واکنش اکسیداسیون CO به CO_2 است.

با تغییر میزان کاتالیست مصرفی میزان ضخامت لایه کاتالیست تغییر می‌کند. افزایش میزان کاتالیست به بیش از یک حد بخصوص تاثیر زیادی در کارکرد آند ندارد. علت این پدیده به این صورت بیان می‌شود که با افزایش مصرف کاتالیست میزان سطح فعال نیز افزایش می‌یابد ولی از

طرف دیگر ضخامت لایه کاتالیست نیز افزایش می‌یابد در این صورت انتقال جرم متانول و CO_2 کاهش می‌یابد. اثر افزایش میزان مصرف کاتالیست در شکل ۱-۲ ارائه شده است. ولتاژ در تمام موارد $0.3/0.4$ است [۶].

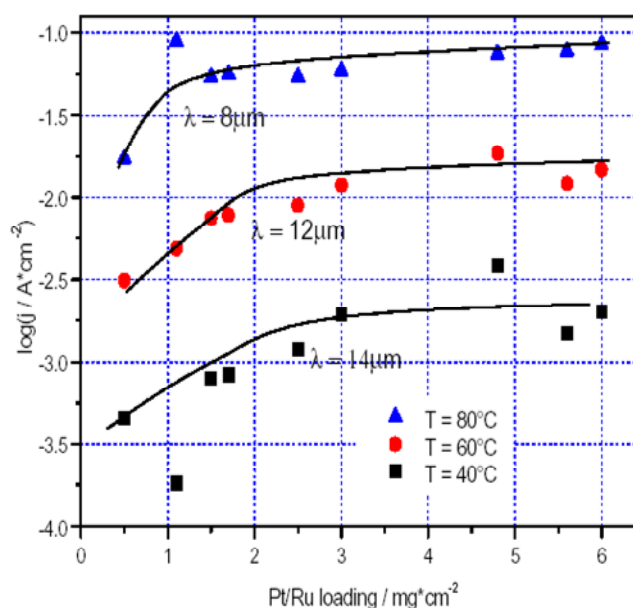
• آلیاژ پلاتین/ تنگستن و پلاتین/مولیبدن

از نظر پایداری شیمیایی در برابر محیط‌های اسیدی و رفتار اکسایشی در پتانسیل پایین، تنگستن و مولیبدن جهت بهبود عملکرد کاتالیست پلاتین مناسب هستند.

آزمایشات انجام شده توسط XRD و TEM نشان می‌دهد که نمونه‌های متشکل از آلیاژهای Pt+W و Pt+Mo به صورت ذرات ریز یا کلوخه در ساختار پلاتین توزیع می‌شوند و در این صورت آلیاژهای مطلوبی را ایجاد نمی‌کنند. در مورد Pt+Mo ذرات پلاتین به صورت جزئی توسط مولیبدن احاطه شده‌اند [۸].

اکسیداسیون متانول توسط نمونه تهیه شده از Pt+W و Pt+Mo مورد بررسی قرار گرفته و مشاهده شده است که الکترواکسیداسیون متانول در حضور Pt+Mo در پتانسیل کمتری آغاز می‌شود ولی در مقایسه Pt+W فعالیتی شبیه پلاتین نشان می‌دهد ولی چگالی جریان کمتری را در پتانسیل‌های بالاتر ارائه می‌دهد.

در مورد Pt+Mo مشاهده شد که میزان جذب CO در این آلیاژ نسبت به Pt کاهش یافته و CO_2 در پتانسیل کمتری تولید می‌شود. این مورد بیان می‌کند که مولیبدن اثر اصلاحی بر روی خواص پلاتین دارد.



نمودار ۱-۲ اثر افزایش میزان کاتالیست مورد استفاده در آند بر دانسیته جریان

۲-۱-۲ روش تهیه لایه کاتالیست

۱- الکتروکاتالیست توسط احیاء شیمیایی نمکهای پلاتین و روتنیم بر روی پودر کربن قرار می‌گیرد (پودر کربن معمولاً Vulcan xc-72 است). سپس الکتروکاتالیست Pt/Ru/C به همراه سوپانسیونهای PTFE و یا Nafion بر روی کاغذ کربن توسط فرآیند غلطکرانی قرار می‌گیرند. این پروسه منجر به تولید صفحه الکتروکاتالیست با فعالیت زیاد و ضخامت ۵۰-۱۰ میکرومتر می‌شود. این افزایش ضخامت سبب افزایش مسیر نفوذ و افزایش فرایتانسیل مربوط به نفوذ می‌شود [۸].

روش دیگر جهت تولید الکتروکاتالیست با میزان مصرف کاتالیست کمتر و کاهش مسیر نفوذ، استفاده از روشهای الکتروشیمیایی است. در این روشها کاتالیست به طور مستقیم بر روی ساختار

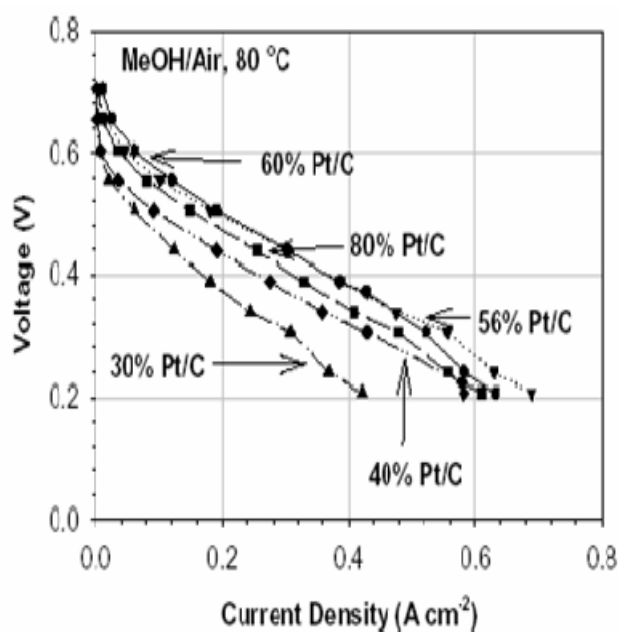
متخلخل الکتروود قرار می‌گیرد. به این صورت که بر روی الکتروود در محفظه الکترولیز و در حضور محلول محتوی K_2PtCl_5 و K_2RuCl_5 با ترکیب درصد مشخص، عملیات Electro deposition انجام می‌شود. جهت انجام عملیات الکترولیز، جریانی با چگالی 100 mA/Cm^2 - ۱۰ به صورت تناوبی اعمال می‌شود به طوریکه این جریان در یک تناوب ۵۰۰-۱۰۰ میلی ثانیه‌ای اعمال می‌شود و سپس ۱۰-۱ ثانیه زمان رهایش داده می‌شود.

۳-۱-۲ الکتروود کاتد

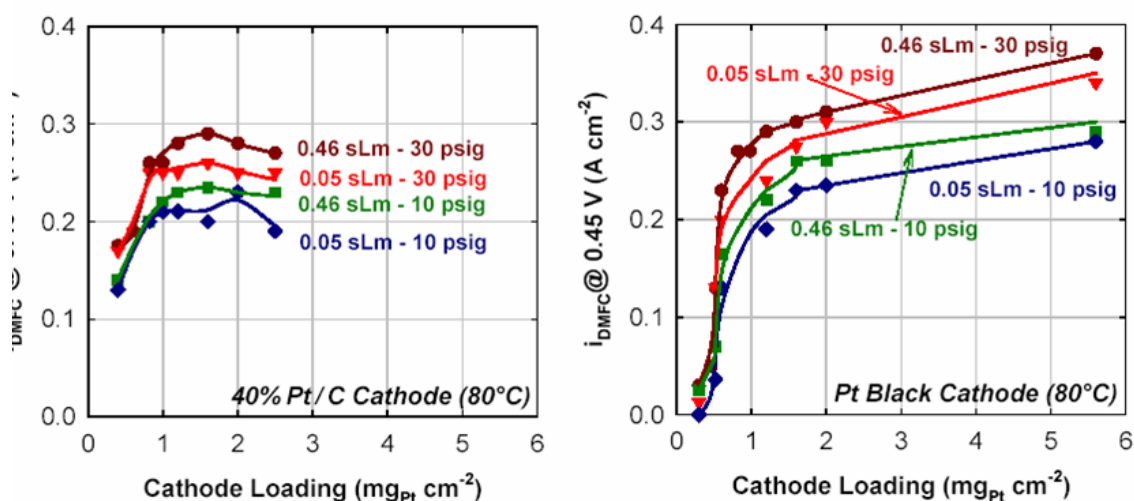
عبور متانول از غشاء (الکترولیت) پیل سوختی متانولی به سمت کاتد پیل سوختی متانولی و حضور متانول در الکتروود کاتد پیل سوختی متانولی سبب افزایش میزان کاتالیست مورد نیاز در کاتد پیل سوختی متانولی می‌شود. این میزان کاتالیست در الکتروود کاتد پیل سوختی متانولی از کاتالیست مورد نیاز در پیل سوختی H_2/air بیشتر است. میزان کاتالیست در کاتد در این حالت بسیار نزدیک به میزان کاتالیست مورد نیاز در آند است. تقریباً مجموع میزان کاتالیست مورد استفاده در دو الکتروود 10 mg/Cm^2 است.

با استفاده از کاتالیست پلاتین بر روی بستر کربن، تا حد زیادی از مصرف پلاتین کاسته می‌شود. گزینه دیگر استفاده از پلاتین سیاه بدون بستر است. در صورتی که میزان کاتالیست مصرفی کمتر از 0.8 mg/Cm^2 باشد میزان کارایی پلاتین با بستر کربن (Pt/C) بیشتر از پلاتین سیاه خواهد بود. در صورت استفاده از 0.6 mg/Cm^2 - 0.8 mg/Cm^2 از کاتالیست در الکتروود کاتد میزان کارایی پلاتین سیاه در الکتروود کاتد بیشتر از کارایی Pt/C خواهد بود زیرا با افزایش وزن کاتالیست، میزان نفوذ در لایه کاتالیست و کربن کاهش می‌یابد [۱].

کارایی و عملکرد کاتد با تغییر نسبت پلاتین به کربن تا حد زیادی تغییر می‌کند. زمانی که میزان کاتالیست مصرفی در کاتد کم است ($0/6 \text{ mg/Cm}^2$)، ولتاژ سل در حالت H_2/air در چگالی جریان $0/2 \text{ A/Cm}^2$ در میزان نسبت کاتالیست به کربن $0/56$ برابر با $0/84$ ولت است. این پتانسیل بیانگر فعالیت زیاد کاتالیست در احیاء اکسیژن است. ولی در مقایسه در همان میزان از کاتالیست ($0/6 \text{ mg/Cm}^2$) و نسبت کاتالیست به کربن برابر با $0/4$ میزان ولتاژ تولیدی $0/78$ ولت خواهد بود. اگر میزان نسبت وزنی کاتالیست به کربن به $80-60$ درصد افزایش یابد، میزان بازده کمتر از زمانی خواهد بود که نسبت پلاتین به کربن برابر با $0/56$ انتخاب شده است. شکل ۲-۲ اثر افزایش نسبت وزنی کاتالیست به کربن را ارائه کرده است.



شکل ۲-۲ اثر افزایش نسبت وزن کاتالیست به کربن در الکترود کاتد پیل سوختی متانولی



شکل ۲-۳ مقایسه عملکرد پیل سوختی متانولی با دو نوع کاتد متفاوت (پلاتین با بستر کربن و پلاتین سیاه)

پلیمر هادی یون H^+ است و پلیمر تجاری که بیشترین کاربرد را در این زمینه دارد NafionTM است. این الکترولیت از پلیمر تترافلوئوراتیلن با شاخه‌های جانبی SO_3^- تهیه می‌شود.

با توجه به ساختار این پلیمر، یک نوع جدایی فاز میان ساختار آب دوست و آب‌گریز مولکول‌های این پلیمر ایجاد می‌شود. این جدایی فاز در محیط هیدراته، سبب بوجود آمدن کانال‌هایی می‌شود که امکان نفوذ یون H^+ از این مسیرها میسر می‌شود ولی به طور همزمان کانال‌هایی جهت عبور متانول و آب نیز ایجاد می‌شود. پدیده عبور متانول از غشاء یکی از مشکلات مهم پیل سوختی متانولی است. عبور متانول از غشاء سبب اتلاف سوخت متانول، ایجاد اختلال در عملکرد کاتد و کاهش راندمان پیل سوختی می‌شود.

هدایت پروتون در این پلیمر وابسته به نفوذ آب در میان غشاء است زیرا آب به عنوان حامل یون H^+ عمل می‌کند. ولی باید از نفوذ متانول از میان غشاء جلوگیری شود. یکی از مشکلات استفاده

از پیل سوختی متانولی اتلاف حاصل از عبور متانول از الکترولیت و نفوذ آن به الکتروود کاتد است که در این صورت مقداری از سوخت متانول از این طریق تلف می‌شود. این مورد سبب کاهش بازدهی پیل سوختی شده و افت شدیدی را در کارایی پیل سوختی به همراه دارد. روش‌های مختلفی جهت کاهش عبور متانول از غشاء پیشنهاد شده است. در غشاهای جدید میزان نفوذ متانول در غشا کمتر بوده و قیمت تمام شده نسبت به Nafion کمتر خواهد بود. نمونه‌ای از الکترولیت‌های جدید عبارتند از آلیاژهای آریلین‌های سولفاته شده مانند PEEK سولفاته شده (sPEEK) یا پلی‌سولفون PSU سولفاته شده (sPSU) با پلیمرهایی نظیر P4VP^۵ یا پلی‌بنزایمیدازول (PBI). این ترکیبات پایداری شیمیایی و حرارتی خوبی دارند و یون H^+ را به خوبی هدایت می‌کنند و کارایی بسیار خوبی را در پیل سوختی ارائه می‌دهند. نمونه دیگری از این غشاهای آلیاژ نفیون (Nafion) و پلی فسفازین است که این آلیاژها نیز عبور دهی متانول بسیار کمی را نشان می‌دهد.

بسیاری از مواد فوق خاصیت عبوردهی متانول به مراتب کمتری از Nafion دارند ولی می‌توان تولید شده توسط این ساختارها کمتر از غشاء Nafion است. انتظار می‌رود با استفاده از یک ساختار MEA بهینه، توان نهایی برابر با توان تولید شده توسط غشاء Nafion باشد.

۴-۱-۲ لایه نفوذ گاز

لایه نفوذ گاز از لایه متخلخل با حفره‌های بسیار ریز تشکیل شده است. لایه نفوذ گاز اکثراً از کاغذ کربن و توسط مخلوطی از پلی تترافلوئوراتیلن (امولسیون ۶۰ درصد) PTFE و کربن بلاک تهیه می‌شود. به این صورت که در ابتدا از کربن بلاک یک سوسپانسیون تهیه شده و این

⁵ Poly (4-vinylpyridine)

مخلوط با امولسیون PTFE مخلوط می‌شود. مخلوط حاصل توسط یک دستگاه اسپری اتوماتیک و با کنترل توزیع دبی، بر روی یک سطح پاشیده می‌شود و یک ساختار میکروسکوپی متخلخل و منظم بوجود می‌آید. پس از اعمال لایه نفوذ بر روی سطح، این ساختار در یک آون با دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۱ ساعت خشک می‌شود و سپس به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد در یک اتمسفر خنثی سینتر می‌شود.

۲-۱-۵ صفحات دو قطبی

صفحات دو قطبی وظیفه جمع آوری جریان خروجی از آند و کاتد یک پیل سوختی را به عهده دارند و همچنین وسیله‌ای جهت توزیع جریان سوخت در سمت آند و اکسیژن یا هوا در سمت کاتد هستند. علاوه بر این سیال خنک کننده در طول سری پیل سوختی در صفحات دو قطبی جریان پیدا می‌کند. توزیع گازهای واکنش دهنده توسط شیارهای ایجاد شده بر روی سطح این صفحات انجام می‌گیرد. روشهای متفاوتی برای ایجاد شیار بر روی صفحات دو قطبی وجود دارد که در این قسمت به آنها اشاره می‌کنیم.

ماشینکاری صفحات گرافیکی: این روش یکی از معمولترین روشهای مورد استفاده می‌باشد. گرافیک بدلیل دارا بودن قابلیت هدایت الکتریکی و سهولت ماشین کاری مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ماده دارای چگالی پائینتری نسبت به فلزات می‌باشد. این روش دارای سه عیب عمده زیر است:

۱- برش زدن گرافیت مستلزم صرف وقت زیادی بر روی دستگاههای گرانقیمت می‌باشد.

۲- گرافیت شکننده بوده و لذا در حین عملیات تراشکاری یا تولید سری پیل سوختی، احتمال شکستن یا مخدوش شدن گرافیت وجود دارد.

۳- گرافیت دارای ساختار متخلخل بوده و بنابراین صفحات حاصل باید ضخامتی در حد چند میلیمتر داشته باشند تا بتوانند گازهای واکنش دهنده را از یکدیگر جدا کنند که این بدین معنی است که اگرچه چگالی مواد پائین است اما صفحات دوقطبی نهایی الزاماً سبک نیستند.

روش دیگر ساخت صفحات دوقطبی که هنوز بطور گسترده مورد استفاده قرارنگرفته است، استفاده از کامپوزیت کربن-کربن است. قطعه کامپوزیتی که متشکل از کربن و رزینی که قابلیت گرافیت شدن را دارا است، با فرآیند قالبگیری تزریقی ساخته می‌شود. فرآیند گرافیت کردن بوسیله حرارت دادن قطعه در دمای بالای ۲۵۰۰ درجه سانتیگراد انجام می‌گیرد. فرآیند قالبگیری اساساً هزینه‌بر نمی‌باشد، اما حرارت دادن یک فرآیند پرهزینه و گرانقیمت است. علاوه به این حرارت دادن باید با کنترل دقیق انجام گیرد، مضاف بر اینکه بخش عمده‌ای از قطعات نهایی تاب برداشته و یا اینکه در اندازه درست و واقعیشان نیستند. پایداری ابعادی در طول حرارت‌دهی ایجاب می‌کند تا ضخامت قطعات کمتر از چند میلیمتر نباشد.

ارزان‌ترین فرایند تولید صفحات دوقطبی، قالبگیری تزریقی رزین پلیمری پر شده با گرافیت می‌باشد. ولی بهترین قطعات ساخته شده از این روش دارای قابلیت هدایت الکتریکی ضعیفی هستند و به همین دلیل استفاده از آنها در پیل‌های سوختی تا حد زیادی محدود شده است.

روش دیگر تولید صفحات دوقطبی از روش قالبگیری فشاری می‌باشد در این نوع از قالبگیری می‌توان سیال با ویسکوزیته بالا را مورد استفاده قرار داد لذا نسبت بالاتری از کربن در مخلوط کربن/پلیمر مورد استفاده قرار می‌گیرد و در نهایت صفحه تولیدی به مقدار کافی دارای قابلیت

هدایت الکتریکی خواهد بود. قطعه نهایی که از این روش ساخته می‌شود باید دارای ساختاری ساده باشد. برای ایجاد کانال‌های مربوط به جریان سیال خنک کننده، بایستی صفحات را بصورت دوتکه ساخت.

علاوه بر گرافیت برخی از فلزات نیز جهت ساخت صفحات دوقطبی مورد استفاده قرار می‌گیرند. استفاده از فلزات دارای مزایایی زیر است.

- فلزات هدایت الکتریکی بالایی دارند و به راحتی ماشین کاری می‌شوند.
- فلزات متخلخل نبوده و لذا قطعات نازک فلزی می‌تواند واکنش‌دهنده‌ها را از یکدیگر جدا نگهدارد.

مهمترین عیب فلزات چگالی بالا و استعدادشان برای خوردگی می‌باشد. چرا که اتمسفر داخل پیل سوختی پلیمری خورنده بوده و شامل بخار آب، اکسیژن، محیط اسیدی الکترولیت و گرما می‌باشد. با توجه به اینکه ماشین‌کاری شیار بر روی صفحات فلزی انرژی و هزینه بر است، لذا بهتر است که از فلزات فوم شده برای ساخت مسیرهای جریان هوا و سوخت استفاده گردد. فلزات فوم شده دارای ساختاری شبیه ابر با فضاهای خالی بسیار کوچک می‌باشند. تیتانیوم برای این منظور مناسب می‌باشد. مقاومت الکتریکی تیتانیوم ۳۰ برابر کمتر از گرافیت بوده و در صورت پوشش دادن آن با نیترید تیتانیوم مقاومت بسیار خوبی در برابر خوردگی از خود نشان می‌دهد.

۲-۲ تهیه MEA

روش‌های مختلفی برای تهیه MEA پیل سوختی متانولی مستقیم پیشنهاد شده است. اجزای تشکیل دهنده یک MEA عبارتند از غشاء پلیمری از جنس یک پلیمر هادی یون مانند Nafion و اجزای دیگر شامل لایه نفوذ گاز، کاتالیست‌های پلاتین و پلاتین روتینیم با بستر و بودن بستر کربن.

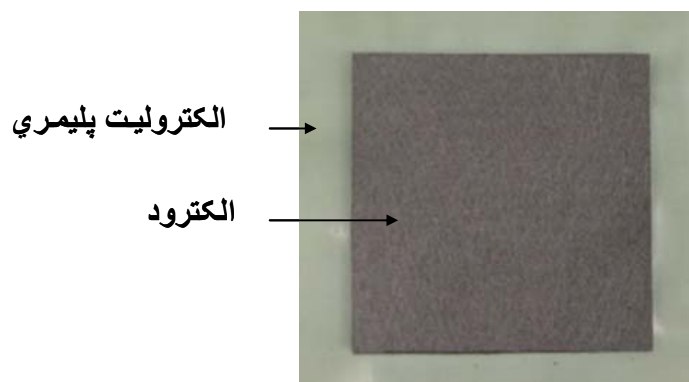
با توجه به اینکه کاتالیست مورد استفاده در آند پیل سوختی متانولی اغلب از آلیاژ پلاتین و روتینیم (Pt-Ru) تهیه می‌شود لذا در این قسمت به معرفی روش‌های تهیه MEA از آلیاژ ذکر شده می‌پردازیم. روش‌های مختلفی جهت اعمال RuO_xH_y روی سطح الکترولیت نفیون (Nafion) وجود دارد. پلاتین توسط روش (electro deposition) بر روی سطح Nafion/ RuO_xH_y قرار می‌گیرد. در این روش از محلول $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ با غلظت ۴ میلی مولار در محلول ۲ مولار اسیدسولفوریک استفاده می‌شود.

فیلم $\text{RuO}_x\text{H}_y/\text{Nafion}$ در محلول فوق قرار گرفته و به صورت یک الکترود در عملیات electro deposition عمل می‌کند. با اعمال ولتاژ ۰/۴ ولت شاهد اعمال پلاتین روی سطح فیلم $\text{RuO}_x\text{H}_y / \text{Nafion}$ خواهیم بود.

الکترود از کاغذ کربن متخلخل آغشته شده به سوسپانسیون تفلون تهیه می‌شود. کاغذ کربن به مدت ۱۰ دقیقه به سوسپانسیون تفلون آغشته شده و سپس به مدت ۶۰ دقیقه در دمای 100°C خشک می‌شود.

فیلم Pt- $\text{RuO}_x\text{H}_y/\text{Nafion}$ به مدت ۶۰ ثانیه در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۱۰۰۰ psi بین ۲ صفحه کاغذ کربنی قرار می‌گیرد ساختار حاصل متشکل از RuO_xH_y - Pt / Nafion - Carbon Paper خواهد بود. که در شکل‌های ساختار ارائه شده است [۳].

کارایی MEA‌هایی که در آنها کاتالیست بدون بستر (Unsupported) استفاده شده است بهتر از کارایی MEA‌های همراه با بستر است. (با فرض برابری سطح فعال کاتالیست در لایه واکنش)



شکل ۲-۴ یک پیل سوختی متانولی MEA

سطح فعال کاتالیست به طور کلی بیانگر سرعت واکنش‌ها و میزان کارایی MEA است و به نظر می‌رسد با برابر بودن سطوح فعال کاتالیست در دو حالت Supported و Unsupported فعالیت‌ها باید یکسان باشد ولی در حالت Unsupported واکنش‌گرها به داخل سطوح نفوذ کرده و تا فاصله زیادی می‌توانند به داخل سطح نفوذ کرده و به مکان‌های فعال انجام واکنش نفوذ کنند ولی در حالت Supported نفوذ در حمایت‌کننده کربنی میسر نشده و این خاصیت سبب کاهش کارایی در هنگام استفاده از بستر کربنی می‌شود. استفاده از کاتالیست به همراه بستر کربن سبب کاهش هزینه MEA می‌شود زیرا در حالت Unsupported میزان بسیار بیشتری از کاتالیست باید مورد استفاده قرار گیرد تا خواص و سطح ویژه مورد نیاز حاصل شود.

۳-۲ فرآیند تولید سری پیل سوختی متانولی

توان ویژه سری‌های پیل سوختی متانولی با صفحات دوقطبی، در حدود 30 W/kg در دمای 35°C درجه سانتیگراد است. در حال حاضر تحقیقات زیادی جهت کاهش وزن سری پیل سوختی به منظور افزایش توان ویژه پیل‌های سوختی متانولی در حال انجام است. سری پیل سوختی متانولی

شامل الکترولیت، الکترودهای آند و کاتد، صفحات دو قطبی و لایه‌های نفوذ گاز است. نمای شماتیک یک سری پیل سوختی متانولی در شکل ۲-۱۰ ارائه شده است.

جهت استفاده از پیل‌های سوختی در وسایل قابل حمل و نقل بخصوص تلفن‌های همراه لازم است که توان ویژه پیل سوختی متانولی افزایش یابد. وزن صفحات دوقطبی و صفحات انتهایی معمولاً ۸۰-۹۰٪ وزن سری پیل سوختی را به خود اختصاص می‌دهد. صفحات دوقطبی نقش موثری را در کاهش ولتاژ و اتلاف در پیل سوختی دارند بخصوص زمانی که ولتاژ زیادی از پیل سوختی گرفته می‌شود.

یکی از روش‌های کاهش وزن پیل سوختی متانولی استفاده از سری پیل سوختی با ساختار تک قطبی است. در این ساختار، جریان‌ها از طریق الکترودها هدایت شده و صفحات دوقطبی حذف می‌شوند.

پارامترهای موثر بر طراحی و ساخت سری‌های تک‌قطبی عبارتند از:

۱- جداسازی آب

۲- آب‌بندی مناسب

۲-۴ سری‌های با صفحه دوقطبی

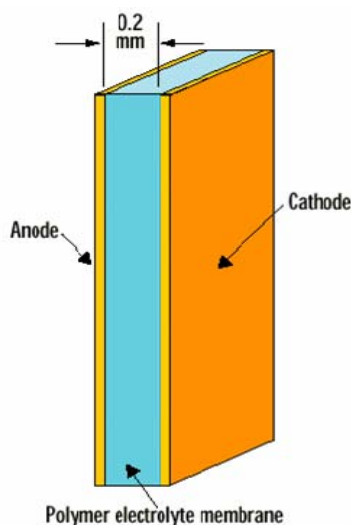
عملکرد پیل سوختی متانولی با صفحات دوقطبی شبیه پیل سوختی پلیمری است. در این نوع سری پیل سوختی متانولی صفحات دوقطبی به منظور جداکردن واکنشگرها از یکدیگر، اتصال الکتریکی سل‌ها و هدایت واکنشگرها به مکانهای فعال واکنش مورد استفاده قرار می‌گیرند.

در یک تک‌پیل که در ولتاژ ۰/۴۵ ولت و دانسیته جریان 150 mA/Cm^2 کار می‌کند. استفاده از تکنولوژی جدید (Bipolar Plate Stack) در دمای ۵۵-۶۰ درجه سانتیگراد در فشار محیط و

هوا به عنوان اکسیدکننده توان تولیدی 20 w/kg تولید می‌شود. در این صورت ولتاژ کارکردی هر سل $0.45-0.5$ ولت به ازای هر پیل خواهد بود. اگر 85% سوخت استفاده شود. راندمان کلی $26-29\%$ خواهد بود.

۵-۲ مجموعه غشاء/الکتروود

ترکیب الکتروود آند/ غشاء/ الکتروود کاتد اصطلاحاً بعنوان مجموعه غشاء/الکتروود یا MEA گفته می‌شود. پیشرفت فن‌آوری در مجموعه های غشاء/الکتروود در پیل‌های سوختی نوع پلیمری نقش اصلی در بهبود کارایی این نوع پیل سوختی و کاهش هزینه‌های پیل دارد. مجموعه های اولیه غشاء/ الکتروود در دهه ۱۹۶۰ میلادی برای برنامه فضایی Gemini ساخته شدند و در آنها از 4 mg/cm^2 در فن میلی گرم پلاتین در هر سانتیمتر مربع از سطح غشاء استفاده شده بود (4 mg/cm^2). در فن آوری فعلی علیرغم اینکه میزان مصرف پلاتین از یک تولید کننده تا تولید کننده ای دیگر متفاوت است ولی با این وجود مقدار کل پلاتین جای گذاری شده از میزان 4 mg/cm^2 اولیه به حدود 0.5 mg/cm^2 کاهش یافته است. در تحقیقات آزمایشگاهی اکنون از 0.15 mg/cm^2 بارگذاری پلاتین استفاده می‌شود. علاوه بر آن، این رویکرد از زمان برنامه Gemini توام با بهبود مستمر در عملکرد پیل از نقطه نظر دانسیته جریان تولید شده، که در ابتدای امر حدود 0.5 آمپر برای هر میلی گرم پلاتین بکار رفته بوده تا میزان فعلی که 15 آمپر برای هر میلی گرم پلاتین می‌باشد بوده است.



شکل ۲-۵ مجموعه غشاء/الکتروود

ضخامت غشاء در هر مجموعه غشاء/الکتروود بسته به نوع غشای بکار رفته متغیر است. ضخامت لایه‌های کاتالیزور وابسته به مقدار پلاتین در هر الکتروود می‌باشد. در یک لایه کاتالیزور حاوی حدود ۰/۱۵ میلی گرم پلاتین در هر سانتیمتر مربع، ضخامت لایه کاتالیزور نزدیک به ۱۰ میکرون می‌باشد، یا به عبارتی کمتر از نصف ضخامت یک برگ کاغذ. مطمئناً جالب است بدانیم که چنین مجموعه‌ای از غشاء/الکتروود، با ضخامت کل حدود ۲۰۰ میکرون، یا بعبارتی ۰/۲ میلیمتر، قادر است بیشتر از نیم آمپر جریان در هر سانتیمتر مربع با ولتاژ ۰/۷ ولت تولید نماید. البته تنها زمانی می‌توان چنین توانی را بدست آورد که انتخاب اجزاء، قطعات، طراحی و ساخت MEA به طور مناسب انجام شده باشد. این قطعات شامل:

- لایه‌های نفوذ گاز (Gas Diffusion Layers)
- مسیر جریان گازی (Flow Fields)
- جمع‌کننده‌های جریان الکتریسیته (Current Collectors) می‌باشد.

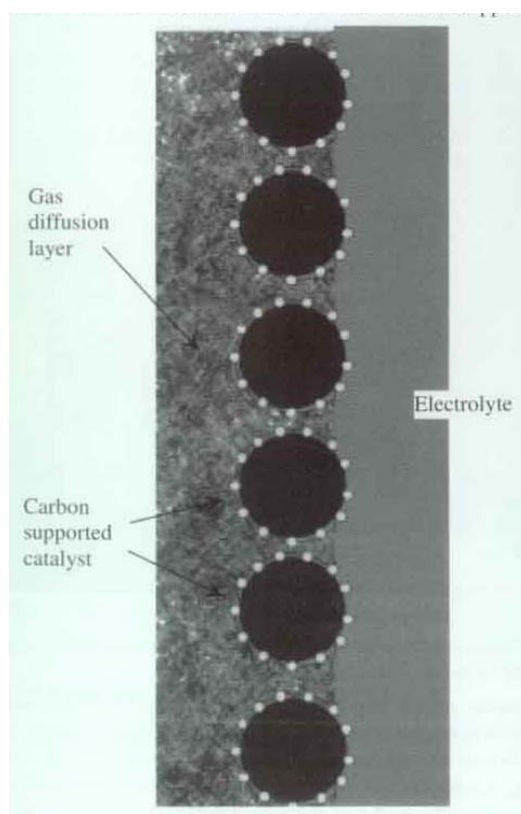
۶-۲ روش ساخت مجموعه غشا/الکتروود

مجموعه غشا/الکتروود را به صورت‌های متفاوتی بوسیله تهیه جوهر مایع متشکل از پلیمر PTFE و کاتالیست‌های Pt یا Ru-Pt نشانده شد بر روی پودر کربن و پوشش دادن سطح خارجی غشا با این جوهر. بعد از پوشش عملیات حرارتی بر روی مجموعه انجام می‌پذیرد. در اینجا به دو نوع از روش‌هایی که برای این منظور بکار رفته اشاره می‌کنیم.

در روش اول که روش الکتروود مجزا (Separate Electrode) نام دارد، پلاتین نشانده شده بر روی کربن با استفاده از فنون خاصی بر روی مواد متخلخل و هادی جریان الکتریسیته نظیر پارچه کربنی یا ورقه‌های کربنی، تثبیت می‌گردد که معمولاً PTFE هم به آن اضافه می‌گردد. نظر به اینکه گاز بایستی در ورق یا پارچه کربنی نفوذ کرده تا به کاتالیست برسد این لایه‌ها را لایه نفوذ گاز می‌نامند. سپس در هر یک از دو طرف غشای پلیمری یک الکتروود قرار می‌دهند. جهت انجام این کار ابتدا باید غشا را تمیز کرد. بدین صورت که غشا را به مدت یک ساعت در محلول ۳ درصد پراکسید هیدروژن در آبی که در حال جوش است قرار می‌دهیم. سپس به همین مدت زمان در اسید سولفوریک در حال جوش قرار می‌گیرد تا از پروتون دار شدن گروه‌های سولفونیک اطمینان حاصل گردد. نهایتاً هم غشا در آب بدون یون در حال جوش به مدت یک ساعت فرو برده می‌شود تا باقیمانده اسید، خارج گردد. مجموعه الکتروود و غشا با پرس داغ در دمای ۱۴۰ درجه سانتیگراد و فشار بالا (به مدت سه دقیقه) مونتاژ می‌گردد [۶].

در روش دوم، الکتروود مستقیماً بر روی سطح غشا ساخته می‌شود بدین ترتیب که پودر کربن که بر روی آن پلاتین قرار دارد بر روی سطح غشا تثبیت می‌گردد، سپس لایه نفوذ گاز قرار می‌گیرند این لایه همچنین اتصال بین لایه کاتالیست و صفحات دو قطبی یا گیرنده‌های جریان را برقرار می‌سازد (شکل ۶-۲).

همانگونه که در شکل نشان داده شده است یک لایه نازکی از الکترولیت بر روی کاتالیست پخش شده است وجود این لایه چندین هدف را در پی دارد که عبارتند از: افزایش هدایت یونی در فصل مشترک، افزایش تماس مستقیم بین کاتالیست و الکترولیت، به عنوان عامل اتصال دهنده اجزا فصل مشترک (Binding Agent)، کنترل اندازه کلوخه‌های کاتالیست در فصل مشترک و نتیجتاً افزایش راندمان مجموعه غشاء/ الکتروود [۹].



شکل ۳- ۶ ساختار ساده شده و ایده‌آل الکتروود پیل سوختی نوع پلیمری [۷]

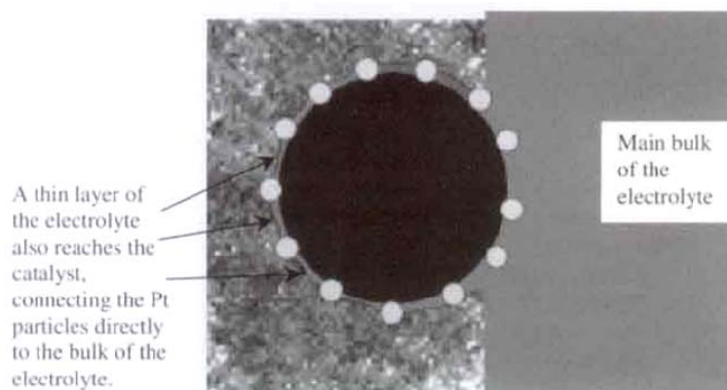
در حال حاضر در دنیا، تحقیقات به روی بهینه‌سازی نحوه ساخت مجموعه غشاء/الکتروود در حال انجام می‌باشد، همچنین در خصوص محل فصل مشترک کاتالیست و غشاء هم مطالعاتی در حال

انجام است تا درک بهتری از فرآیندهای که در این فصل مشترک روی می‌دهد بدست می‌آید.

۷-۲ لایه‌های نفوذ گاز

سخت افزار پیل سوختی یعنی لایه‌های نفوذ گاز، صفحات شکل‌دهنده جریان گازها و گیرنده‌های جریان به گونه‌ای طراحی شده‌اند که جریان حاصل از مجموعه غشاء/الکتروود را به حداکثر میزان ممکن برسانند.

لایه‌های نفوذ گاز که یکی از آنها در مجاورت آند و دیگری در مجاورت کاتد قرار دارد معمولاً از ورق متخلخل کربن^۶ و یا پارچه کربنی^۷، ساخته شده‌اند و ضخامتی بین ۱۰۰ تا ۳۰۰ میکرون (به ضخامت ۴ تا ۱۲ برگ کاغذ) دارند. لایه‌های نفوذ گاز بایستی از جنس موادی همچون کربن (گرافیت) ساخته شوند تا قادر به هدایت الکترون‌های خارج شده از آند و وارده به کاتد باشند.



شکل ۷-۳ بخشی از شکل ۶-۳ که بزرگنمایی شده است [۷].

^۶ Carbon Paper

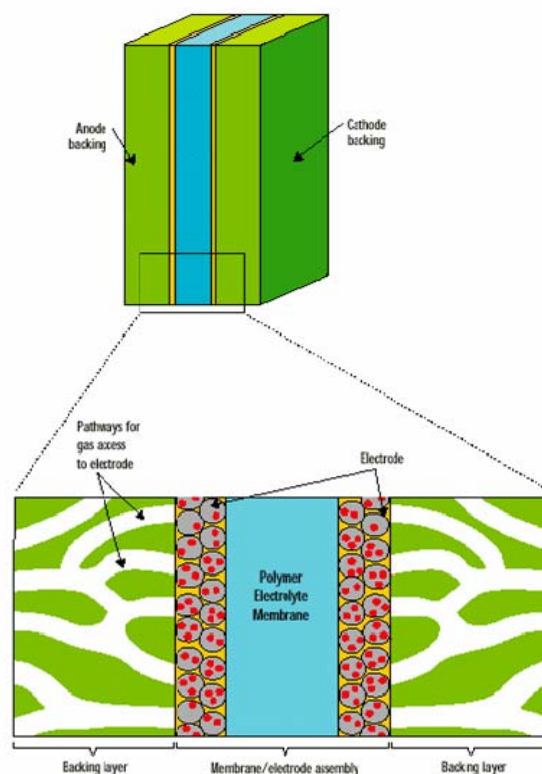
^۷ Carbon Cloth

ماهیت متخلخل لایه نفوذ گاز، تضمین‌کننده سهولت نفوذ و جذب مؤثر هر گاز واکنش‌گر بر روی کاتالیزور بکار رفته در مجموعه غشاء/الکتروود خواهد بود. واژه نفوذ^۸ اشاره دارد به جریان یافتن مولکول‌های گاز از منطقه با غلظت بالا، یا به عبارتی سمت خارجی لایه نفوذ گاز که در آنجا گاز درون مسیرهای تعبیه شده در صفحات دوقطبی در حال گذر است، به طرف منطقه‌ای که غلظت گاز در آن کم است، یا همان سمت درونی لایه نفوذ گاز که در مجاورت لایه کاتالیست که گاز در آنجا به وسیله واکنش مصرف می‌شود. ساختار متخلخل لایه‌های نفوذ گاز، به گاز امکان پخش شدن در حین جذب شدن را می‌دهد، به نحوی که گاز هنگامی که به این لایه‌ها نفوذ می‌کند در معرض تماس با کل سطح غشاء که ماده کاتالیست روی آن اعمال گردیده قرار خواهد گرفت [۷].

لایه‌های نفوذ گاز همچنین در مدیریت آب در خلال کارکرد پیل سوختی تأثیرگذارند. کمبود آب یا وجود آب اضافی در پیل به عملکرد مناسب پیل لطمه وارد می‌سازد. استفاده از مواد مناسب در ساخت لایه نفوذ گاز، رسیدن مقدار مناسب بخار آب از طرف الکتروود آند به مجموعه غشاء/الکتروود را میسر می‌سازد تا غشاء دائماً به حالت اشباع نگاه داشته شود و همچنین امکان خروج آب تولید شده در کاتد که بصورت مایع است را فراهم می‌آورد تا پیل دچار طغیان^۹ نگردد. لایه‌های نفوذ گاز اغلب با درصد مشخص تفلون در مقابل رطوبت حفاظت می‌شوند تا اطمینان حاصل شود که حداقل تعدادی از منافذ موجود دچار انسداد کامل در اثر آب‌گرفتگی نشوند.

^۸ Diffusion

^۹ Flooding



شکل ۸-۳ مقطع بزرگ‌نمایی شده یک مجموعه غشاء/الکتروود به همراه لایه‌های نفوذ گاز

۸-۲ مسیرهای جریان گاز در صفحات دوقطبی یا در صفحات انتهایی/گیرنده‌های

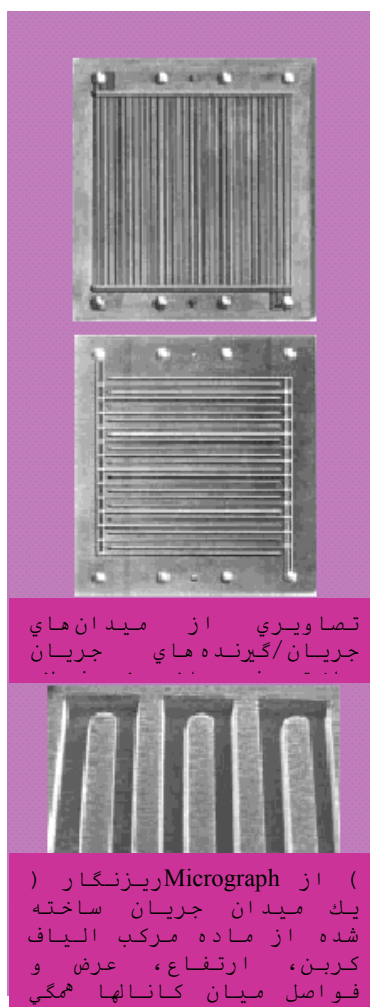
جریان

روی سطح بیرونی هر یک از لایه‌های نفوذ گاز یکی دیگر از اجزای سخت‌افزاری پیل سوختی قرار دارد که در سری پیل سوختی به آن، صفحه دوقطبی^{۱۰} و در سل واحد صفحه انتهایی^{۱۱} گفته می‌شود. این صفحات اغلب نقش دوگانه‌ای را هم به عنوان جهت‌دهی توزیع جریان گازها و هم به عنوان گیرنده جریان الکتریسیته بر عهده دارند. در هر سل واحد، دو صفحه مزبور آخرین اجزای

¹⁰ Bipolar Plate

¹¹ End Plate

تشکیل‌دهنده پیل سوختی محسوب می‌گردند. صفحات یاد شده از جنس موادی که سبک وزن، مستحکم و دارای قابلیت هدایت الکترون‌ها باشند ساخته می‌شوند. لذا برای این منظور از گرافیت یا برخی فلزات نظیر تیتانیوم، زیرکونیوم و نیوبیوم استفاده می‌شود. در حال حاضر صفحاتی از جنس مواد کامپوزیت نیز در حال ظهور می‌باشند.

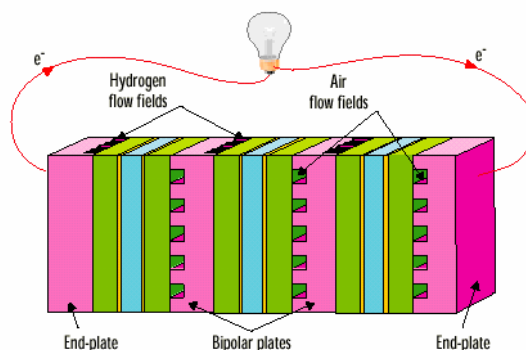


شکل ۳-۹ صفحات دو قطبی

اولین و مهم‌ترین وظیفه هر صفحه دو قطبی، ایجاد یک شبکه توزیع جریان گاز بر روی MEA می‌باشد. سمتی از صفحه که در مجاورت لایه نفوذ گاز قرار می‌گیرد دارای مجراهایی است که با

استفاده از ماشینکاری روی صفحه ایجاد شده‌اند. این مجراها وظیفه پخش گازهای واکنش‌دهنده در سطح پیل را به عهده دارند. الگوی مجاری جریان، عرض و عمق آنها تأثیر زیادی بر کارایی پیل، توزیع یکنواخت گازهای واکنش‌گر در ناحیه فعال مجموعه غشاء/الکتروود و همچنین نحوه تأمین آب لازم برای مرطوب نگه داشتن غشاء و تخلیه آب تولید شده در کاتد دارد.

وظیفه دوم صفحات دوقطبی این است که این صفحات به عنوان گیرنده‌های جریان الکتریسیته عمل می‌کنند. الکترون‌های تولید شده بوسیله اکسیداسیون هیدروژن، پس از خارج شدن از آند، از لایه نفوذ گاز عبور کرده و به صفحه دوقطبی می‌رسند. این الکترون‌ها با عبور از مدار خارجی، صفحه دوقطبی کاتد و لایه نفوذ گاز، وارد الکتروود کاتد می‌شوند.



A 3 cell fuel cell stack with two bipolar plates and two end plates.

شکل ۱۰-۳ یک سری پیل سوختی متشکل از ۳ پیل با ۲ صفحه دو قطبی و ۲ صفحه انتهایی

برای ساخت صفحات دو قطبی و موادی که در ساخت آنها مورد استفاده قرار می‌گیرند، روش‌های متفاوتی وجود دارند. با توجه به اینکه MEA ها در یک پیل سوختی متانولی بسیار نازک

می‌باشد، صفحات دوقطبی تقریباً بیش از ۸۰ درصد حجم و وزن یک سری پیل سوختی را تشکیل می‌دهند. از سوی دیگر به دلیل کاهش میزان مصرف پلاتین، ساخت صفحات دوقطبی بخش عمده‌ای از هزینه ساخت یک سری پیل سوختی را شامل می‌شود. با این توضیح به بررسی دقیق‌تر صفحات دوقطبی و روش‌های ساخت آن پرداخته می‌شود.

۲-۹ صفحات دوقطبی

همانگونه که قبلاً هم ذکر شد، صفحات دوقطبی علاوه بر وظیفه جمع‌آوری الکترون‌های خروجی از آند و انتقال آن به کاتد، وظیفه توزیع یکنواخت سوخت در آند و اکسیژن یا هوا در کاتد را نیز به عهده دارند. علاوه بر این بایستی یک سیال خنک‌کننده در طول سری پیل سوختی در صفحات دوقطبی جریان داشته باشد و این صفحات باید جریان‌های گاز اکسیدکننده، سوخت (هیدروژن) و سیال خنک‌کننده را از هم جدا نگهدارند. توزیع گازهای واکنش‌دهنده بر روی الکترودها توسط شیارهای ایجاد شده بر روی سطح این صفحات، انجام می‌گیرد. روش‌های متفاوتی برای ایجاد این شیارها بر روی صفحات وجود دارد که در ذیل به برخی از آنها می‌شود.

ماشینکاری صفحات گرافیتی یکی از معمول‌ترین روش‌های مورد استفاده می‌باشد. گرافیت به دلیل دارا بودن قابلیت هدایت الکتریکی خوب و سهولت ماشینکاری مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین گرافیت دارای دانسیته‌ای پایین‌تر از فلزات می‌باشد. برای اینکه کانال‌های مربوط به عبور سیال خنک‌کن بخوبی ساخته شوند، این صفحات را بصورت دوتکه متقارن می‌سازند که پشت آنها کانال‌های برش خورده عبور سیال خنک‌کن و جلوی آنها شیارهای مربوط به جریان گازهای واکنش‌دهنده قرار دارد. این دو تکه بصورت پشت به پشت قرار می‌گیرند تا یک صفحه دوقطبی کامل را بسازند. صفحات گرافیتی دارای سه عیب عمده زیر هستند [۶]:

برش زدن گرافیت مستلزم صرف وقت زیادی توسط دستگاه‌های گرانقیمت می‌باشد.

گرافیت شکننده است لذا سر هم کردن پیل سوختی با این نوع صفحات مشکل است و در جابجایی قطعات پیل بایستی دقت فراوانی صورت گیرد.

گرافیت دارای ساختار متخلخل بوده و بنابراین صفحات حاصل باید چند میلیمتر ضخامت داشته باشند تا بتوانند گازهای واکنش‌دهنده را از یکدیگر جدا کنند که این بدین معنی است که اگرچه دانسیته مواد پایین است اما صفحات دوقطبی نهایی الزاماً سبک نیستند.

روش دیگر ساخت صفحات دوقطبی که هنوز بطور گسترده مورد استفاده قرار نگرفته است، استفاده از کامپوزیت کربن - کربن می‌باشد. قطعه کامپوزیتی که متشکل از کربن و رزینی که قابلیت گرافیت شدن را داراست، با فرایند قالب‌گیری تزریقی^{۱۲} ساخته می‌شود. فرایند گرافیت‌کردن بوسیله حرارت دادن قطعه در دمای بالای ۲۵۰۰ درجه سانتیگراد انجام می‌گیرد. فرایند قالب‌گیری اساساً هزینه‌بر نمی‌باشد اما حرارت دادن یک فرایند پرهزینه و گرانقیمت است. علاوه بر این حرارت دادن باید با کنترل دقیق انجام گیرد، ضمن اینکه بخش عمده‌ای از قطعات نهایی تاب برداشته و اندازه درست و مورد انتظار را ندارند. پایداری ابعادی در طول حرارت‌دهی هم ایجاب می‌کند تا ضخامت قطعات کمتر از چند میلیمتر نباشد.

فرایند دیگری که ارزان هم می‌باشد، قالب‌گیری تزریقی رزین پلیمری پر شده با گرافیت است. اما با توجه به اینکه بهترین قطعات ساخته شده به این روش دارای قابلیت هدایت الکتریکی ضعیفی هستند، استفاده از آنها در پیل‌های سوختی تا حد زیادی محدود شده است.

نوع دیگری از قالب‌گیری که می‌تواند به ساخت صفحه دوقطبی منجر گردد، قالب‌گیری پرسی (فشاری) می‌باشد. در این نوع قالب‌گیری نیازی نیست که مواد مورد استفاده چندان سیال باشند. لذا

¹² Injection Molding

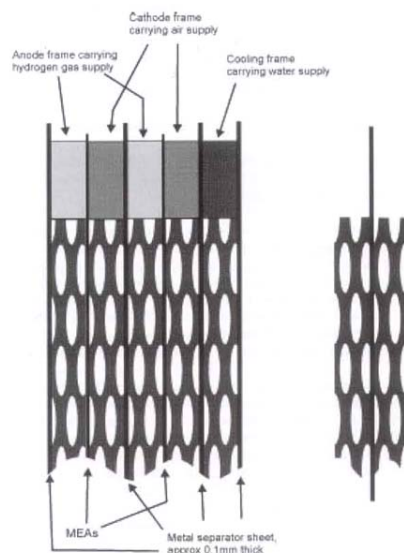
این مسأله اجازه می‌دهد تا نسبت بالاتری از کربن در مخلوط کربن/پلیمر مورد استفاده قرار گیرد و صفحه حاصل به مقدار کافی دارای قابلیت هدایت الکتریکی باشد. شکل قطعه نهایی که به این روش ساخته می‌شود، نمی‌تواند زیاد پیچیده باشد. همچنین برای ایجاد کانال‌های مربوط به جریان سیال خنک‌کن، بایستی صفحات را بصورت دوتکه ساخت.

علاوه بر گرافیت برخی از فلزات نیز می‌تواند جهت ساخت صفحات دوقطبی مورد استفاده قرار گیرند. استفاده از فلزات مزیت‌های متعددی در پی دارد. فلزات هادی خوبی برای الکتریسیته بوده به راحتی ماشینکاری می‌شوند، متخلخل نیستند لذا قطعات نازکی از آنها می‌تواند واکنش‌دهنده‌ها را از یکدیگر جدا نگهدارد. مهم‌ترین عیب‌های فلزات دانسیته بالا و آمادگی برای خوردگی است چرا که محیط داخلی پیل سوختی پلیمری شامل بخار آب، اکسیژن و گرما، یک محیط مساعد برای خوردگی است. از طرفی با توجه به اینکه ماشینکاری میدان‌های جریان بر روی صفحات فلزی مستلزم انرژی و هزینه است، لذا بهتر است که از فلزات به شکل فوم برای ساخت مسیر جریان گازها استفاده گردد. فوم فلزات دارای ساختاری شبیه اسفنج با فضاهای خالی بسیار کوچک در داخل فلز می‌باشد. فضاهای خالی بیش از ۵۰٪ از حجم مواد را اشغال می‌کند. این مواد می‌توانند بصورت صفحات نازکی برش داده شوند. فلزی که برای این منظور انتخاب می‌گردد بایستی مقاوم و سبک باشد. تیتانیوم کاندیدای مناسبی برای این منظور می‌باشد. مقاومت الکتریکی تیتانیوم ۳۰ برابر کمتر از گرافیت بوده و در صورت پوشش دادن آن با نیتريد تیتانیوم مقاومت خوردگی بسیار خوبی از خود نشان می‌دهد.

صفحات دوقطبی از ترکیب دو صفحه فوم فلزی که یک صفحه نازک از فلزات مسطح (بنام صفحه جداکننده) بین آنها قرار گرفته است، بوجود می‌آید (شکل ۳-۱۰). فضاهای خالی موجود در این صفحات، مسیر عبور گاز را تشکیل می‌دهند. گازهای واکنش‌دهنده از طریق لبه‌های فوم فلزی

وارد پیل می‌شوند. بنابراین سری پیل سوختی از توالی لایه‌های ورق فلزی، فوم فلزی، MEA، فوم فلزی و ورق فلزی تشکیل می‌شود.

جهت خنک کردن پیل از همان روش گفته شده در قسمت‌های قبلی استفاده می‌گردد با این تفاوت که بجای کانال‌ها از یک فوم فلزی که بین دو ورق فلزی نازک قرار گرفته است استفاده می‌شود. آبی که از درون این فوم فلزی عبور می‌کند حرارت تولیدی در MEA را به بیرون منتقل می‌کند. مهم‌ترین مزیت این روش اینست که می‌توان از فوم‌های فلزی آماده استفاده نمود و فرایند ساخت تنها شامل بریدن فوم‌ها و سر هم کردن اجزای پیل می‌شود.



شکل ۳-۱۱ استفاده از فلزات فوم شده در صفحات دوقطبی

پیل سوختی متانولی در حقیقت یک پیل سوختی پلیمری است که قادر است متانول مایع را مستقیماً به عنوان سوخت مصرف کند از این رو الکترولیت آن مانند پیل سوختی پلیمری یک غشاء پلیمری (عمدتاً Nafion) می‌باشد الکترود آن از جنس آلیاژ پلاتین - روتینیوم (Ru - Pt) و

الکتروود کاتد آن از جنس پلاتین است این پیل سوختی در محدوده وسیعی از درجه حرارت کار می کند و دمای کارکرد آن بین ۶۰-۱۲۰ درجه سانتیگراد متغیر است.

۲-۱۰ سیستم پیل سوختی

پیل سوختی (Stack) جهت تولید انرژی با راندمان بهینه نیازمند تجهیزات جانبی بنام سیستم پیل سوختی است که شرایط بهینه عملکرد برای پیل سوختی ، شامل خلوص سوخت ، مقدار هوا و سوخت ورودی به سری پیل سوختی ، رطوبت گازها و مدیریت آب ، کنترل دما و نهایتاً فشار گازها در سیستم و سری پیل‌های سوختی را کنترل نمایند

یک سیستم پیل سوختی را می توان به سه قسمت عمده شامل:

(۱) بخش سوخت رسانی (مبدل سوخت و سیستم ذخیره هیدروژن)

(۲) بخش تولید انرژی شامل سری پیل سوختی و سیستم کنترل رطوبت ، فشار ، دما و دبی گازها

(۳) بخش تبدیل انرژی که مربوط به فصل مشترک پیل سوختی و مصرف کننده برق جهت تبدیل جریان و ولتاژ برق به ولتاژ و جریان مناسب می باشد.

سیستم ذخیره سوخت هیدروژن از قبیل ذخیره هیدروژن در مخازن تحت فشار ، بکارگیری نانوتیوبها ، بکارگیری جاذبهای هیدریدفلزی ، بکارگیری هیدریدهای شیمیایی و ... شامل شود مبدل سوخت فراهم آوردن هیدروژن مورد نیاز پیل سوختی با استفاده از سوخت‌هایی است که در دسترس بوده و حمل و نقل آن آسان می باشد مبدل‌های سوخت باید توانایی انجام این کار را با

حداقل آلودگی و بالاترین راندمان داشته باشند عملکرد مبدل‌های سوخت به زبان ساده عبارت است

از : اینکه یک سوخت سرشار از هیدروژن را به هیدروژن و محصولات فرعی دیگر

(CO₂) تبدیل نماید

انواع مبدل‌های سوخت عبارتند از:

۱) مبدل‌های با سیستم بخار (Steam Reformer)

۲) مبدل‌های اکسیداسیون جزئی (Partial Oxidation Refomer)

۳) مبدل‌های اتوترمال (Auto Thermal Reformer)

۱۱-۲ نتیجه گیری و پیشنهادات

مزایا:

قابلیت استفاده از متانول مایع به عنوان سوخت چگالی قدرت بالا دما و فشار عملکرد پائین سادگی

ساختار و مدیریت حرارت پیل ضریب اطمینان بالایی سیستم حذف سیستم مبدل سوخت حذف

سیستم پیچیده مدیریت آب و حرارت (به علت همراه بودن سوخت با آب) کاهش قابل ملاحظه ای

وزن و حجم

معایب:

عبور متانول از غشاء و در نتیجه افت ولتاژ کلی پیل و به هدر رفتن سوخت پائین بودن عملکرد

در مقایسه با دیگر پیل‌ها استفاده از پلاتین در ساختار پیل پائین بودن فعالیت کاتالیست pt – ru در

آند

کاربرد عملی :

چگالی قدرت بالا دما و فشار عملکرد پائین سادگی ساختار و مدیریت حرارت پیل و ضریب اطمینان بالا پیل سوختی متانولی را به جایگزین مناسبی برای باتریها در کاربرد نظامی و قابل حمل تبدیل نموده است

نتیجه گیری:

پیل‌های سوختی متانولی به دلیل راندمان بالا و آلودگی کم زمینه های کاربرد زیادی را پیدا نموده اند .

پیل‌های سوختی متانولی در موارد گوناگون قابل استفاده بوده و در مقایسه با سایر روش‌های تولید انرژی الکتریکی از مزایای زیر بهره مند میباشند :

- راندمان بالا در بار مینا و بار جزئی
- پاسخ سریع به بار
- بی سر و صدا ، پاکیزه ، بدون لرزش ، انتشار حرارت کم
- سهولت توسعه
- امکان بهره برداری در غیاب اپراتور
- انتشار اندک در اکسید کربن
- هزینه قابل تحمل

منابع و مراجع:

- [۱] سازمان انرژی های نو ایران (سانا)
- [2] James Larminie, Andrew Dicks, "Fuel Cell Systems Explained", Second Edition, John Wiley & Sons, 2003
- [3] www.betsa.ir
- [4] www.productivinc.com
- [5] Jhanwar, J. C., Jethwa, J. L., "The Use of Fuel Cells in Production Blasting in an Open pit Coal Mine", Geotechnical and Geological Engineering Journal, V18 (4), pp 269-287, 2000
- [6] Chiappetta, R. F., Memmele, M. E., "New Blasting Technique to Eliminate Sub-grade Drilling, Improve Fragmentation, Reduce Explosive Consumption and Lower Ground Vibration", Journal of Explosives Engineering, January/February 2004
- [7] Lu, W., Hustrulid, W., "A Further Study on the Mechanism of Fuel Cell", International Journal for Rock Fragmentation by Blasting, V7 (4), pp 231-255, 2003
- [8] Jhanwar, J. C., Chakraborty, A. K., Murthy, V.M.S.R, Saini, G. S., Jethwa, J.L. and Dhar, B. B., "Application of Blasting Technique to Improve Fragmentation and Blast Economics in the Foot wall side of Dongri-Buzury Open cast Mine", Unpublished CMRI project Report, 1996