



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران

$H_2 + O_2$   
3<sup>rd</sup> Fuel Cell Seminar of Iran



## بررسی پارامترهای موثر بر عملکرد پیل سوختی اتانولی

سعید حیثیت طلب<sup>۱</sup>، محسن شاکری<sup>۲</sup>

مازندران، بابل، دانشگاه صنعتی بابل، مرکز تحقیقات پیل سوختی  
saeed\_oomy@yahoo.com

### چکیده:

در این مقاله به بررسی اثرات پارامترهای دما، ورودی دبی آند و کاتد، مولاریته محلول ورودی و فشار کاتد بر روی عملکرد پیل سوختی اتانولی پرداخته شده است. با افزایش دما عملکرد پیل و حداکثر دانسیته جریان پیل افزایش می‌یابد. علت آن به افزایش سرعت واکنش، نفوذ و رسانایی یونی غشاء نسبت داده می‌شود. افزایش مولاریته سبب افزایش سرعت واکنش، غلظت اتانول در لایه کاتالیست، نفوذ و در نهایت افزایش عملکرد پیل خواهد شد. افزایش دبی آند و فشار کاتد نیز سبب افزایش جزیی عملکرد پیل و حداکثر دانسیته توان خواهد شد.

واژه‌های کلیدی: پیل سوختی اتانولی، دانسیته جریان، دانسیته توان، ولتاژ

### ۱- مقدمه:

پیل‌های سوختی از منابع جدید تولید انرژی هستند که بدون ایجاد آلودگی صوتی، آلودگی زیست محیطی تولید الکتریسیته می‌کنند و به دلیل کاربردهای شهری، متحرک یا نظامی روز به روز بیشتر مورد توجه قرار می‌گیرند [۱]. پیل‌های سوختی به دو نوع مستقیم و غیر مستقیم تقسیم می‌شوند، که در نوع غیر مستقیم سوخت ورودی نیازمند تبدیل به نوع دیگری از سوخت می‌باشد، به عنوان مثال می‌توان از پیل‌های سوختی که در آنها مواد الکلی مثل اتانول به هیدروژن تبدیل می‌شوند نام برد. پیل‌های سوختی مستقیم نیازمند مبدل نبوده و در آنها سوخت به صورت مستقیم مصرف می‌شود [۲]. یکی از مطرح‌ترین انواع پیل‌های سوختی مستقیم، پیل سوختی متانولی مستقیم می‌باشد که دارای دانسیته انرژی بسیار بالایی است. متاسفانه پیل سوختی متانولی مستقیم دارای مشکلاتی است که از جمله آنها می‌توان به سمی بودن متانول، کاتالیست با پایه پلاتین گرانبه‌قیمت، عبور عرضی بالا اشاره کرد. در این بین تلاشی برای جایگزین کردن سوخت‌های جدید به جای متانول مشاهده می‌شود. اتانول و اسید استیک و آستالدهید از جمله گزینه‌های پیش رو است [۳ و ۷ و ۸ و ۱۰]. اتانول با داشتن دانسیته توانی  $8.30 \text{ Wh/Kg}$  که بیشتر از متانول بوده ( $6.10 \text{ Wh/Kg}$ ) و غیر سمی بودن آن و محصولات فرعی به عنوان یکی از گزینه‌های مطرح می‌باشد. اتانول ماده‌ای است که از فرآیند تخمیر به وجود آمده و عبور عرضی آن کمتر از متانول می‌باشد. از جمله تحقیقاتی که روی پیل سوختی اتانولی صورت گرفته به شرح زیر می‌باشد. اکسایش اتانول و محصولات آن در محیط قلیایی صورت گرفته و واکنش آن پیش‌بینی شده است. در محیط قلیایی بر خلاف محیط اسیدی واکنش ۴ الکترونی بوده و محصولات فرعی آن اسیداستیک و آستالدهید می‌باشد، که محصول اصلی آن، بیش از ۹۰٪ آن اسید استیک گزارش شده است. بنابراین در محیط آنیونی، اتانول بر خلاف متانول که محصول اصلی اکسایش آن دی‌اکسید کربن می‌باشد، امکان بسته شدن

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مکانیک، ساخت و تولید

۲- دانشیار دانشگاه صنعتی بابل



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



3<sup>rd</sup> Fuel Cell Seminar of Iran



دانشگاه تربیت مدرس

کانال‌های گرافیتی به دلیل عدم تولید دی‌اکسید کربن وجود ندارد [۳ و ۹]. بر روی شبکه‌های جمع‌کننده جریان نیز تحقیقی صورت گرفته و گزارش شده است که با استفاده از شبکه‌های جمع‌کننده نیکلی و افزودن اسید سولفوریک به محلول اتانول و آب عملکرد پیل سوخت ۴۰٪-۵۰٪ بهبود خواهد یافت. همچنین عملکرد پیل با افزایش غلظت اسید سولفوریک بیشتر خواهد شد [۴]. بیشترین تحقیقات تا به حال به کاتالیست‌ها اختصاص یافته است. زیرا اکسایش کامل اتانول به دی‌اکسید کربن یک فرآیند ۱۲ الکترونی است که نیازمند یک کاتالیست بسیار فعال می‌باشد، در حالی که اکسایش متانول یک واکنش ۶ الکترونی است. انواع کاتالیست‌ها با پایه‌های پلاتینی و اثر نسبت اتمی قلع به پلاتین مورد بررسی قرار گرفته است. با افزایش نسبت اتمی قلع به پلاتین عملکرد پیل افزایش یافته است، به طوری که در نسبت میزان پلاتین به قلع ۱ بهترین عملکرد پیل حاصل شده است [۵ و ۶]. با توجه به گران بودن کاتالیست‌های بر پایه Pt تحقیقاتی برای جایگزین کردن آنها با کاتالیست‌های دیگر صورت گرفته است. گزارش شده که از کاتالیست‌های جدید Fe-Cu، به جای کاتالیست‌های پلاتینی می‌توان استفاده کرد، که عملکرد آنها در حد کاتالیست‌های پلاتینی یا بهتر از آنها است [۷]. غشاء یکی از قسمت‌های بسیار مهم یک پیل سوختی اتانولی است که بر روی آن نیز تحقیقاتی صورت گرفته است. از غشاء پلی‌بنزامیدازولی که قبلاً در تماس با قلیا بوده برای پیل سوختی اتانولی استفاده شده است. که برای تهیه آن پلی‌بنزامیدازول را در هیدرواکسید پتاسیم غوطه‌ور کرده تا به داخل آن نفوذ کرده و سبب افزایش رسانایی یونی شود. همچنین نفوذ اتانول به داخل این غشاء کمتر از نفیون بوده است. نتایج حاصله با این غشاء به مراتب بهتر از غشاء نفیونی بوده است [۹]. با توجه به پارامترهای بسیاری که در عملکرد پیل سوختی موثر می‌باشند یکی از مهمترین مشکلات پیل سوختی به دست آوردن نقطه بهینه کاری آنها است به صورتی که پیل تحت شرایط کاری مورد نظر حداکثر دانسیته توان را تامین کند. برای به دست آوردن این نقطه لازم است که اثر پارامترهای مختلف مورد بررسی قرار گیرد. در این تحقیق اثرات میزان مولاریته اتانول، دبی آند و کاتد، فشار آند و کاتد و دمای سلول مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- روند تجربی:

کاتالیست به کار رفته برای آند از جنس Pt/Ru/C و برای کاتد Pt/C می‌باشد که مقدار هر دوی آنها  $4 \text{ mgr/cm}^2$  می‌باشد. غشاء از جنس نفیون ۱۱۷ بوده و اندازه کانال‌های انتقال سیال آند و کاتد  $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  و به صورت دو کاناله مارپیچی برای آند و پنج کاناله مارپیچی برای کاتد می‌باشد. برای آماده‌سازی غشاء آب گرم به مدت ۲ ساعت به داخل آند پیل، بدون اتانول فرستاده می‌شود. جنس صفحات پستی از آلومینیوم بوده و سطح فعال پیل  $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$  می‌باشد. از هوا به عنوان اکسیدکننده استفاده شده است.

## ۳- آزمایشات عملی:

اثر افزایش دما: نمودار دانسیته توان و ولتاژ به جریان در اشکال ۱-۶ نشان داده شده است. با توجه به شکل با افزایش دما، عملکرد پیل و حداکثر دانسیته توان افزایش خواهد یافت. با توجه به تغییرات دما از  $35^\circ\text{C}$  تا  $60^\circ\text{C}$  حداکثر دانسیته توان از  $8.5 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$  تا  $15.2 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$  تغییر پیدا خواهد کرد. این افزایش توان و عملکرد پیل در هر سه قسمت تلفات فعال‌سازی، تلفات مقاومتی و تلفات انتقال جرم خواهد بود. علت افزایش عملکرد پیل به سبب افزایش سرعت واکنش اکسایش اتانول و کاهش اکسیژن در پیل خواهد بود. علاوه بر این با افزایش دما فرآیند نفوذ که در لایه نفوذ و کاتالیست و غشاء افزایش خواهد یافت، با افزایش غلظت اتانول و اکسیژن در لایه کاتالیست پیل میزان اکسایش اتانول و کاهش اکسیژن نیز افزایش خواهد یافت. همچنین افزایش دما سبب افزایش رسانایی غشاء برای یونهای  $H^+$  شده که سبب افزایش جریان تولید شده و عملکرد پیل



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸  
 October 28 & 29, 2009

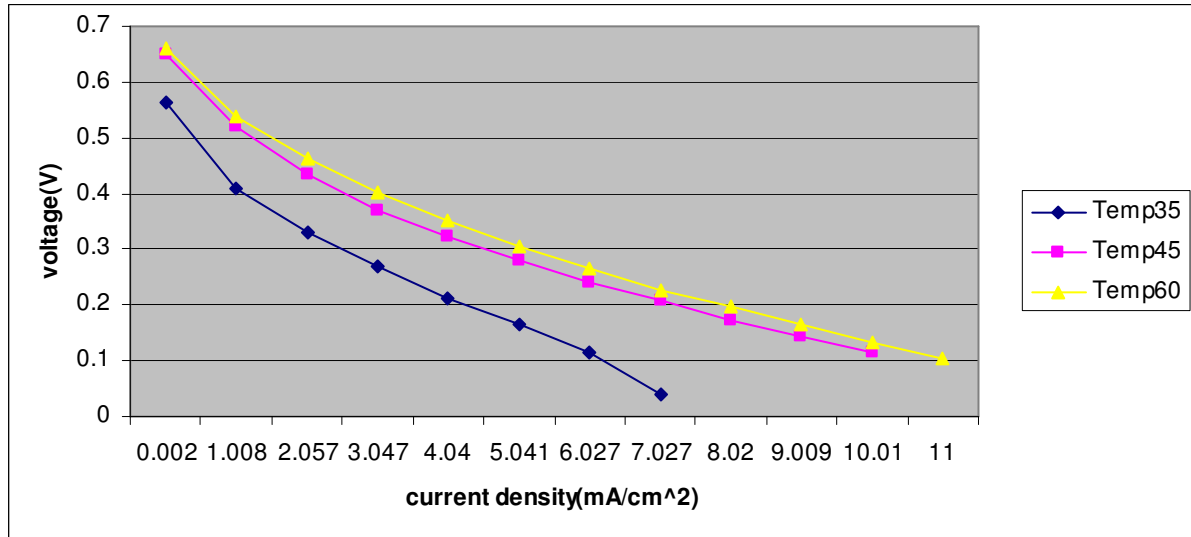
سومین سمینار پیل سوختی ایران



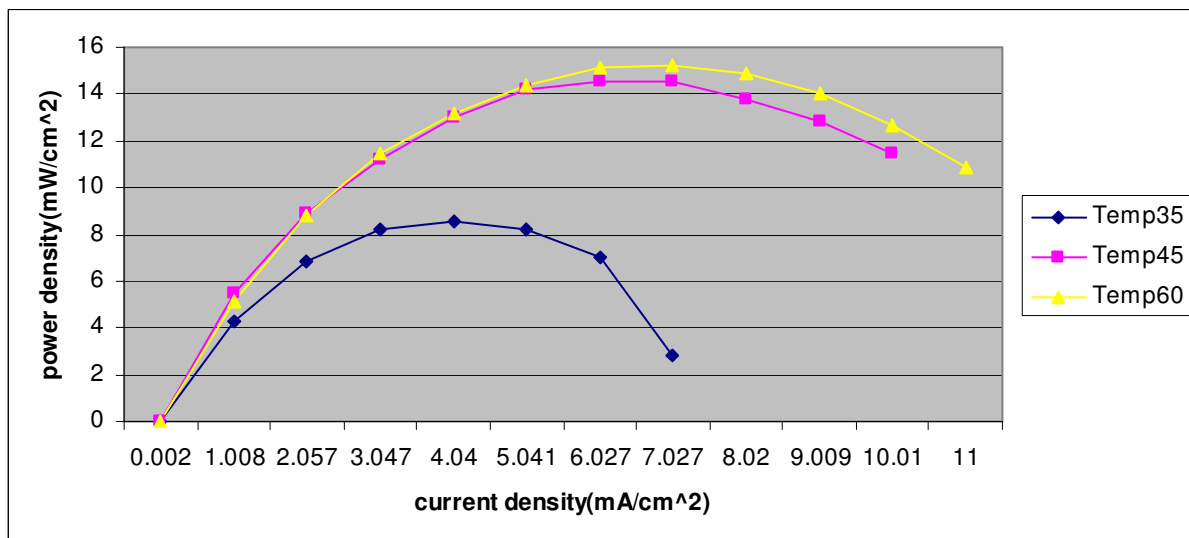
3<sup>rd</sup> Fuel Cell Seminar of Iran



خواهد شد. در مجموع علت افزایش عملکرد پیل به دلیل افزایش سرعت واکنش اکسایش اتانول و کاهش اکسیژن، افزایش فرآیند نفوذ و افزایش رسانایی یونهای  $H^+$  خواهد بود. شکل ۲ اثر دما بر حداکثر دانسیته توان را نشان می‌دهد.



شکل ۱. اثر دما بر عملکرد: غلظت محلول ۱M، دبی کاتد ۰.۲lit/min، دبی آند ۰.۰۵lit/min، فشار کاتد ۰.۵bar.

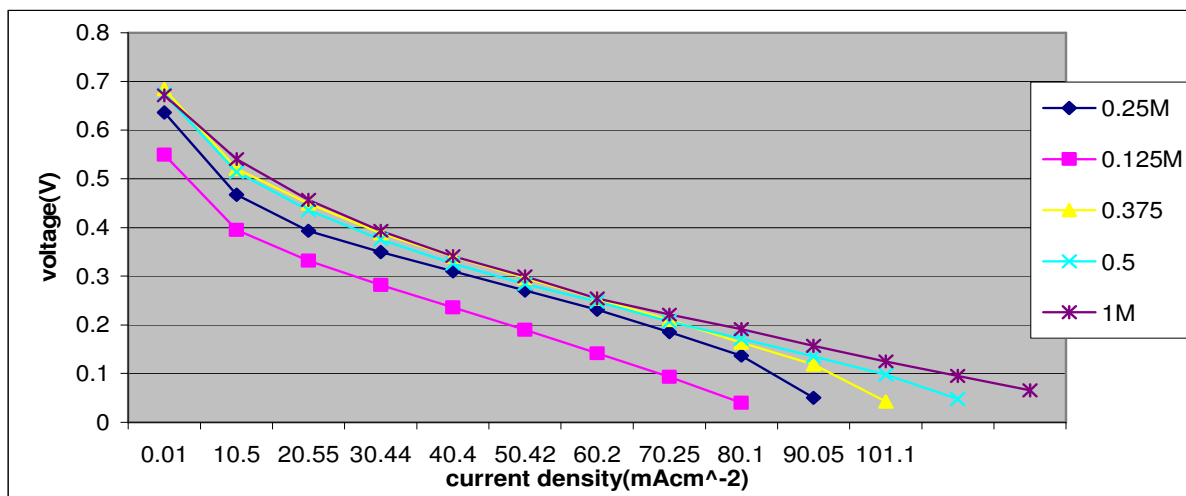


شکل ۲. اثر دما بر حداکثر دانسیته توان: غلظت محلول ۱M، دبی کاتد ۰.۲lit/min، دبی آند ۰.۰۵lit/min، فشار کاتد ۰.۵bar.

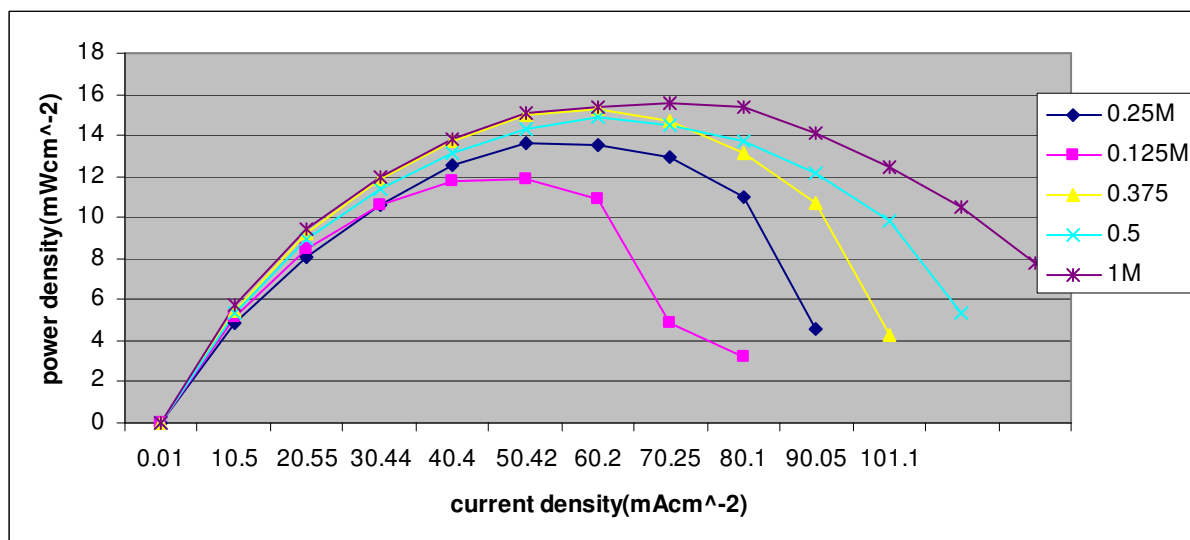
اثر غلظت اتانول: اثر افزایش غلظت اتانول در شکل ۳ نشان داده شده است. افزایش غلظت اتانول سبب افزایش عملکرد پیل می‌شود به نحوی که با افزایش غلظت اتانول از ۰.۱۲۵M تا ۱M حداکثر دانسیته توان از  $11.9 \frac{mW}{cm^2}$  تا  $15.5 \frac{mW}{cm^2}$  افزایش

خواهد یافت. به طور کلی سرعت واکنش اکسایش اتانول به مقدار زیادی به غلظت اتانول بستگی دارد به نحوی که با افزایش غلظت، سرعت واکنش افزایش خواهد یافت. وقتی اتانول دارای غلظت پایین است، میزان کافی از اتانول برای سوخت و ساز به پیل نرسیده و پیل با حداکثر ظرفیت خود کار نخواهد کرد، در نتیجه راندمان پیل کاهش خواهد یافت. همچنین پدیده نفوذ که در داخل لایه نفوذ رخ می‌دهد به میزان زیادی به غلظت اولیه بستگی دارد به نحوی که با افزایش غلظت اولیه، غلظت در لایه کاتالیست افزایش یافته که سبب افزایش اکسایش اتانول خواهد شد.

در مجموع علت افزایش عملکرد پیل به سبب افزایش سرعت واکنش، پدیده نفوذ و غلظت در لایه کاتالیست خواهد بود. شکل ۴ منحنی تغییرات دانسیته توان برای غلظت‌های مختلف را نشان می‌دهد.

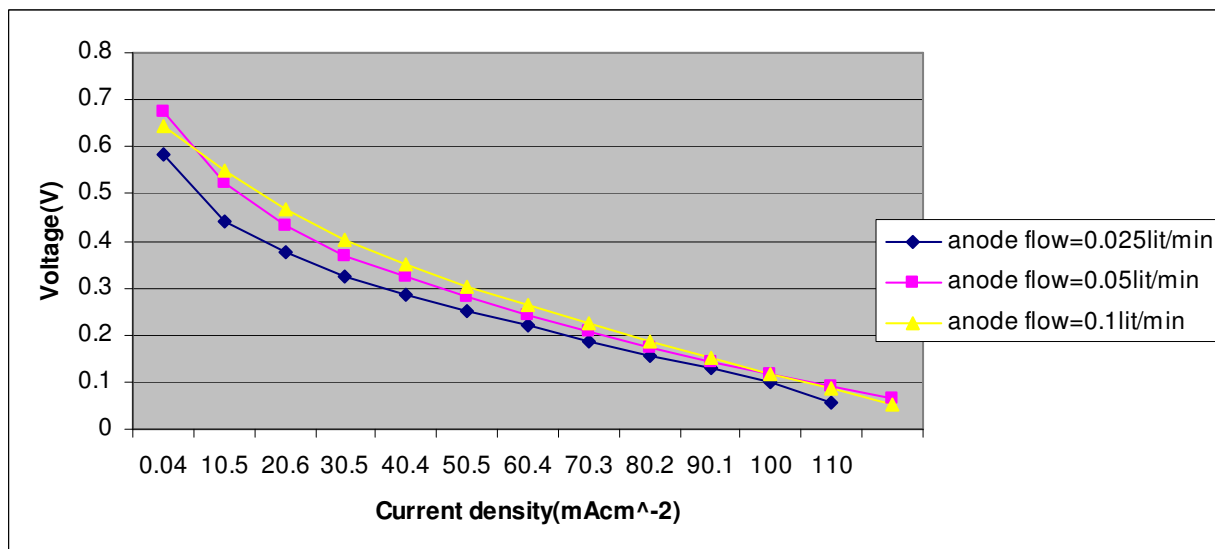


شکل ۳. اثر افزایش غلظت اتانول بر عملکرد پیل: دما 45 °C، دبی کاتد ۰.۲lit/min، دبی آند ۰.۰۵lit/min، فشار کاتد ۰.۵bar.



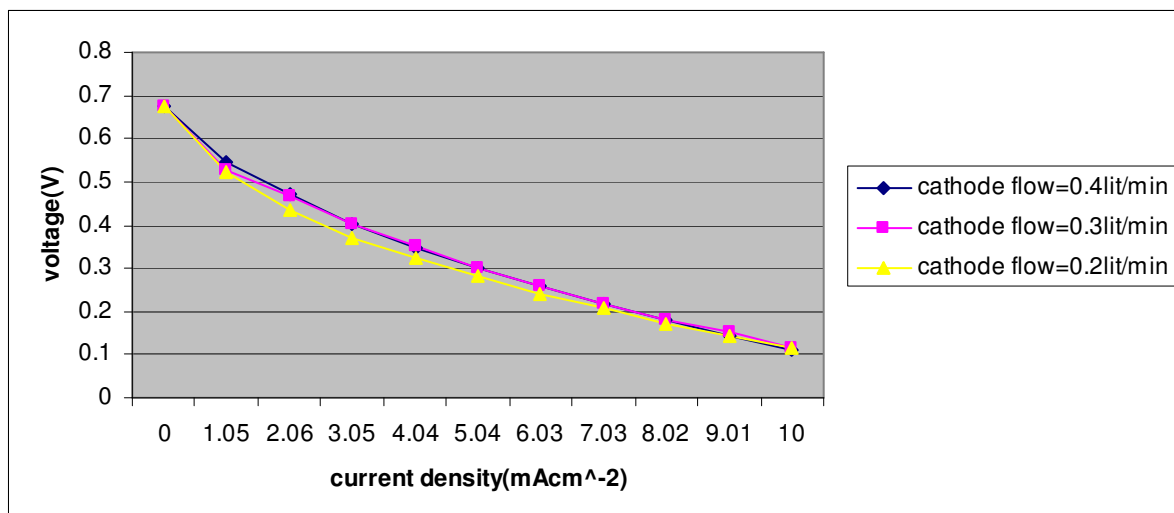
شکل ۴. اثر غلظت اتانول بر حداکثر دانسیته توان: دما 45 °C، دبی کاتد ۰.۲lit/min، دبی آند ۰.۰۵lit/min، فشار کاتد ۰.۵bar.

اثر دبی آند: به طور کلی دبی بالاتر از استوکیومتری یک تاثیر آنچنانی در عملکرد پیل ندارد و افزایش دبی تنها سبب افزایش جزئی عملکرد پیل خواهد شد، که علت آن به سبب افزایش انتقال جرم از داخل کانال به لایه کاتالیست خواهد بود. در واقع به علت جریان بالا به سبب افزایش جریان تولیدی و مصرف سوخت، میزان کافی از آن تامین نشده و پیل با مقدار جزئی از کمبود اتانول مواجه خواهد بود، که با افزایش دبی کمبود سوخت جبران خواهد شد. افزایش دبی سبب افزایش شار جرمی از کانال به لایه نفوذ و سرعت سیال در کانال خواهد شد، که در مجموع سبب بهتر شدن شرایط انتقال جرم خواهد شد. با افزایش انتقال جرم، اکسایش اتانول در آند افزایش خواهد یافت.



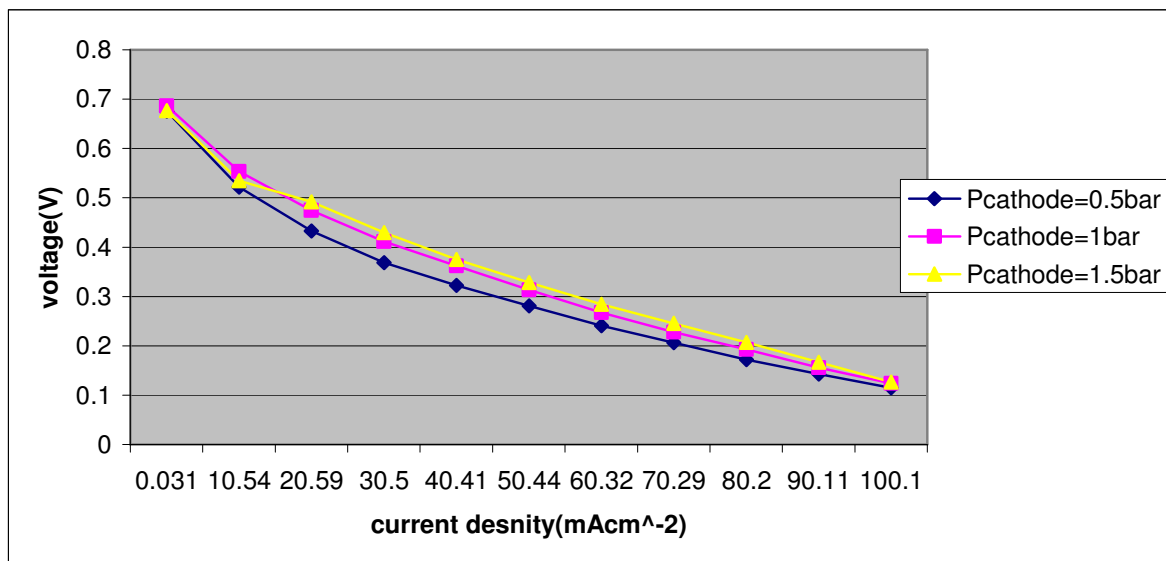
شکل ۵. اثر دبی آند: غلظت محلول ۱M، دما 45<sup>0</sup>C، دبی کاتد، ۰.۰۲lit/min، فشار کاتد ۰.۵bar.

اثر دبی کاتد: اثر افزایش دبی در کاتد نیز مشابه افزایش دبی در آند خواهد بود. در مجموع افزایش عملکرد پیل در دبی بیشتر به سبب انتقال جرم بهتر و اکسایش بهتر در آند و کاتد خواهد بود.



شکل ۶. اثر دبی کاتد: غلظت محلول ۱M، دما 45<sup>0</sup>C، فشار آند ۰.۰۵lit/mi، فشار کاتد ۰.۵bar.

اثر فشار کاتد: شکل ۷ اثر افزایش فشار کاتد در حالی که دیگر پارامترها ثابت هستند نشان می‌دهد. غلظت محلول ۱M، دما 45°C، دبی آند ۰,۰۵lit/min، دبی کاتد، ۰,۲lit/min و فشار کاتد از ۰,۵ bar تا ۱,۵ bar تغییر یافته است. بر اساس گزارش‌های صورت گرفته [۱۱]، افزایش فشار کاتد سبب افزایش غلظت جزئی اکسیژن در لایه کاتالیست می‌شود. به همین سبب با افزایش غلظت اکسیژن، سرعت فرآیند افزایش می‌یابد.



شکل ۷. اثر فشار کاتد: غلظت محلول ۱M، دما 45°C، دبی آند ۰,۰۵lit/min، دبی کاتد، ۰,۲lit/min

#### ۴. نتیجه گیری:

با توجه به آزمایشات صورت گرفته مشخص می‌شود که دما تاثیر قابل توجهی در عملکرد پیل سوختی دارد و سبب افزایش حداکثر دانسیته توان به مقدار زیادی خواهد شد که دلایل آن افزایش سرعت واکنش، نفوذ و رسانایی غشاء برای یونهای H<sup>+</sup> می‌باشد. افزایش مولاریته اتانول نیز سبب افزایش عملکرد پیل سوختی می‌شود، که علت آن به افزایش غلظت اتانول در لایه کاتالیست و افزایش فرآیند نفوذ نسبت داده می‌شود. دبی آند و فشار کاتد اثر آنچنانی در عملکرد پیل سوختی نخواهند داشت.

- 1- Tristan Pichonat, Bernard Gauthier-Manuel, Recent developments in MEMS-based miniature fuel cells (2007), *Microsyst Technol*, 13:1671–1678
- 2- Suna; b; c, Xinpinqiub, Feng Wua, Wentao Zhub, Wendong Wanga, Shaojun Haoa, Hydrogen from steam reforming of ethanol in low and middle temperature range for fuel cell application, *International Journal of Energy* 29 (2004) 1075 – 1081
- 3- Naoko Fujiwara, Zyun Siroma, Shin-ichi Yamazaki, Tsutomu Ioroi, Hiroshi Senoh, Kazuaki Yasuda, Direct ethanol fuel cells using an anion exchange membrane (2008), *Journal of Power Sources* 185 (2008) 621–626
- 4- Basu, A. Agarwal, H. Pramanik, Improvement in performance of a direct ethanol fuel cell, effect of Sulfuric acid and Ni-mesh, *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 1254–1257
- 5- M. Zhiani, H. Gasteiger, M. Piana, S. Catanorchi, P. Bert A. Tampucci2, Comparative Study between Pt and Low Cost cathode Catalyst in Alkaline Direct Ethanol Fuel Cell (DEFC)



۱۳۸۸ آبان ۷ و ۶  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار بین سوختی ایران



3<sup>rd</sup> Fuel Cell Seminar of Iran



- 6- W.J. Zhoua, S.Q. Songa, W.Z. Lia, Z.H. Zhoua, G.Q. Suna, Q. Xin, S. Douvartzidesc, P. Tsiakarasc, Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance, Journal Of Power source, 140(2005)50–58
- 7- Ermete Antolini, Catalysts for direct ethanol fuel cells, Journal of Power Sources, 170(2007)1–12
- 8- Shuqin Song, Panagiotis Tsiakarasc, Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel Cells (DE-PEMFCs), Applied Catalysis B: Environmental 63(2006)187–193
- 9- Hongying Hou, Gongquan Suna, Ronghuan Heb, ZhimouWu, Baoying Sunb, and Alkali doped polybenzimidazole membrane for high performance alkaline direct ethanol fuel cell, Journal of Power Sources 182(2008)95-99
- 10- Naoko Fujiwara, Shin-ichi Yamazaki, Zyun Siroma, Tsutomu Ioroi, Kazuaki Yasuda, L-Ascorbic acid as an alternative fuel for direct oxidation fuels, of Power Sources 167(2007)32–38
- 11- K. Scott, W. Taama, J. Cruickshank, J. Power Sources 65(1997)159