



بررسی تاثیر انواع زمینه‌های جریان بر عملکرد پیل‌های سوختی غشاء تبادل پروتون

فاطمه هاشمی^۱، سوسن روشن‌ضمیر^۲

آزمایشگاه انرژی‌های تجدیدپذیر پیل سوختی، پژوهشکده سبز، دانشگاه علم و صنعت ایران
f.hashemi17@yahoo.com

چکیده

پیل‌های سوختی غشاء الکترولیت پلیمری (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC) گزینه‌ی نویدبخش به عنوان یک منبع قدرت با آلودگی صفر برای کاربردهای حمل و نقل و تولید الکتریسیته و حرارت همزمان در کاربردهای ساکن به جهت بازدهی بالا، عملیات دما پایین، دانسیته قدرت بالا، راه‌اندازی سریع و استحکام سیستم هستند. این سیستم عمدتاً از یک استک شامل ساختمان الکترود- غشاء (MEA) و صفحات دو قطبی تشکیل شده است. صفحات جریان یکی از اجزای اساسی پیل‌های سوختی غشاء الکترولیت پلیمری می‌باشند که سوخت و اکسیدکننده را برای سایت‌های واکنش تأمین می‌کنند، محصولات واکنش را خارج می‌کنند، جریان تولیدی را جمع می‌کنند و محل مکانیکی برای سل‌ها در مجموعه‌ی پیل سوختی می‌باشند. صفحات دو قطبی با جمع‌کننده‌های جریان بیش از ۶۰٪ وزن و ۳۰٪ قیمت کل یک مجموعه‌ی پیل سوختی را تشکیل می‌دهند. بنابراین، وزن، حجم و قیمت مجموعه‌ی پیل سوختی با طراحی مناسب زمینه‌ی جریان و استفاده از مواد سبک به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد. ترکیب‌های مختلف مواد، الگوهای زمینه‌ی جریان و تکنیک‌های ساخت برای این صفحات برای رسیدن به اهداف فوق‌الذکر برای کمک به دستیابی به عملکرد بالا و مزایای اقتصادی توسعه داده شده است. در این تحقیق، مرور جامعی بر انواع جانمایی زمینه‌ی جریان، مواد مختلف و تکنیک‌های ساخت که توسط شرکت‌های مختلف و گروه‌های تحقیقاتی توسعه یافته است، انجام می‌شود.

واژه های کلیدی: پیل‌های سوختی غشاء الکترولیت پلیمری، جمع‌کننده‌های جریان، زمینه‌ی جریان، صفحات دو قطبی

- 1- دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه علم و صنعت ایران، فاطمه هاشمی
- 2- نویسنده مسئول، دکترای مهندسی شیمی، میدان رسالت- خیابان دانشگاه علم و صنعت- دانشگاه علم و صنعت ایران- کد پستی ۱۶۸۴۶-۱۳۱۱۴- پژوهشکده سبز- تلفن: ۷۷۴۹۱۲۲۳- نامبر: ۷۷۴۹۱۲۴۲- آدرس الکترونیکی: rowshanzamir@iust.ac.ir



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



3rd Fuel Cell Seminar of Iran



۱- مقدمه

سوخت‌های فسیلی منابع انرژی تجدیدناپذیری هستند که در آینده‌ای نه چندان دور به اتمام خواهند رسید و جوامع انسانی را دچار بحران کمبود انرژی خواهند کرد. به همین دلیل امروزه تلاش‌های گسترده‌ای بر روی انرژی‌های تجدیدپذیر انجام می‌گیرد. در این میان پیل‌های سوختی توجه بسیاری از محققین را به سوی خود جلب کرده‌اند. پیل‌های سوختی غشاء الکترولیت پلیمری (PEMFC) دارای مزایای بسیاری نظیر دمای عملیاتی پایین، دانسیته توان بالا، وزن کم، فشردگی، پتانسیل برای قیمت و حجم کم، عمر بالای مجموعه و زمان راه‌اندازی سریع هستند لذا مورد مناسبی برای حمل و نقل و تولید الکتریسیته و حرارت همزمان در کاربردهای ساکن می‌باشند. ولتاژ تولیدی یک پیل واحد تقریباً 0.7 V می‌باشد که بسیار کوچک است. بنابراین برای تولید ولتاژ مناسب، پیل‌ها را تحت شکل مجموعه، به صورت سری به یکدیگر متصل می‌کنند. در ساده‌ترین راه، لبه هر آند را به کاتد پیل مجاور متصل می‌کنند. مشکل این روش این است که الکترون‌ها باید کل سطح الکتروود را بپیمایند تا به قسمت جمع‌آوری جریان برسند. حتی اگر الکتروودها، هادی بسیار خوبی نیز باشند، بدلیل کم بودن ولتاژ پیل، یک افت ولتاژ ناچیز تاثیر قابل توجهی بر ولتاژ کلی دارد. یک روش مناسب تر برای اتصال پیل‌ها، صفحات دو قطبی هستند. این صفحات تمام سطح آند و کاتد مجاور را به هم ارتباط می‌دهند. طراحی صفحات دو قطبی از مشکل‌ترین بخش‌های طراحی یک توده پیل می‌باشد. این صفحات چندین وظیفه در پیل‌های سوختی دارند. سوخت و اکسیدان را به داخل پیل هدایت می‌کنند، پیل‌ها را در مجموعه جدا از هم نگه می‌دارند، جریان را جمع‌آوری کرده و آب را از هر پیل خارج می‌کنند، گازهای واکنشگر را مرطوب می‌کنند و پیل‌ها را خنک نگه می‌دارند. جهت اجرا همزمان این وظایف جنس و طراحی خاصی برای صفحات در نظر گرفته می‌شود. طراحی‌های صورت گرفته برای صفحات دو قطبی شامل انتخاب جنس، تکنیک‌های ساخت، الگوهای زمینه‌های توزیع جریان و انتخاب شرایط عملیاتی نظیر دما و فشار پیل، سرعت جریان‌ها، انتخاب سوخت و غیره می‌باشد. در این مقاله به بررسی جنس صفحات دو قطبی، تکنیک‌های ساخت صفحات و انواع الگوهای زمینه‌ی جریان در این صفحات پرداخته می‌شود. در بخش بعد، مواد مورد استفاده در ساخت صفحات دو قطبی معرفی می‌شوند.

۲- جنس صفحات دو قطبی

Tawfik و همکاران [۱]، مشخصات کلیدی جنس صفحات دو قطبی را که مناسب جهت کاربردهای حمل و نقل می‌باشند را به شرح زیر ارائه کرده‌اند:

- مقاومت بالا در برابر خوردگی، با جریان خوردگی کمتر از $16\ \mu\text{Acm}^{-2}$ در 0.1V (در محیط آند)
- مقاومت بالا در برابر خوردگی، با جریان خوردگی کمتر از $16\ \mu\text{Acm}^{-2}$ در 0.6V (در محیط کاتد)
- مقاومت تماسی بین سطحی (ICR)، $20\ \text{m}\Omega\text{cm}^2$ در $140\ \text{Ncm}^{-2}$
- عدم انحلال و تولید یون‌های فلزی
- مقاومت اهمیت پایین و یکنواخت در طول عملیات
- کشش سطحی بالا، با زاویه تماس نزدیک به 90° با آب (آب زدایی بالا)
- استحکام مکانیکی بالاتر از $20\ \text{N m}^{-2}$
- قابلیت تولید انبوه با قیمت پایین

با توجه به موارد ذکر شده، مواد مورد استفاده در ساخت صفحات دو قطبی به سه دسته عمده تقسیم می‌شوند:

- ۱- مواد غیر فلزی: گرافیت متخلخل، گرافیت غیر متخلخل
- ۲- مواد فلزی: بدون پوشش، با پوشش



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



3rd Fuel Cell Seminar of Iran

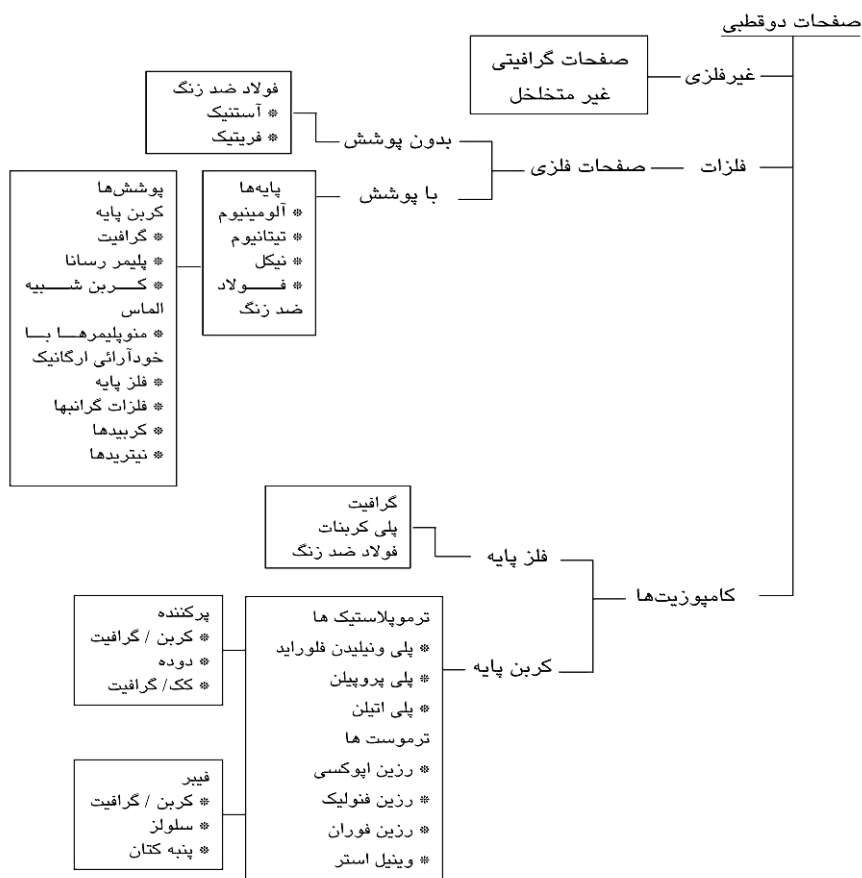


۳- کامپوزیت‌ها: پلیمر- کربن، پلیمر- فلز

طبقه بندی مواد صفحات دو قطبی در شکل (۱) دیده می‌شود [۲].

۲-۱- مواد غیر فلزی

معمولاً، ماده اصلی که برای ساختن صفحات دو قطبی بکار می‌رود، گرافیت طبیعی یا مصنوعی غیر متخلخل است. گرافیت دارای رسانایی الکتریکی مناسب است و در برابر خوردگی مقاوم می‌باشد. این ماده، دانسیته کمی دارد (2 gcm^{-3}) اما فاقد استحکام مکانیکی و دوام می‌باشد. این موضوع ضخامت صفحه دو قطبی را به ۵-۶ mm و تکنیک‌های ساخت به خدمت گرفته شده، جهت ماشینکاری کانالهای جریان را محدود می‌کند ماشینکاری طرحهای پیچیده کانالهای جریان در صفحات گرافیتی، پرهزینه و وقت گیر هستند و جهت تولید انبوه که لازمه تجاری شدن پیل‌های سوختی می‌باشد، مناسب نیستند. با این وجود عملکرد صفحات گرافیتی در برابر صفحات دیگر، به عنوان معیار قیاس ارزیابی میشود [۳].



شکل (۱) - طبقه بندی مواد برای صفحات دو قطبی مورد استفاده در پیل‌های سوختی PEM [۲]

۲-۲- صفحات فلزی بدون پوشش

از آنجائیکه پایداری و هزینه دو چالش اصلی برای داخل شدن تکنولوژی پیل سوختی در بازار تجاری و رقابت با سایر سیستم‌های انرژی هستند، توجه ویژه‌ای اخیراً به صفحات دو قطبی فلزی برای کاربردهای همراه حرکت، شده است. فلزات از استحکام مکانیکی بالاتر، پایداری بهتر در برابر ضربات و لغزش، نفوذ ناپذیری و قابلیت بهتر تولید و سودمندی هزینه در مقایسه با مواد کربنی یعنی کامپوزیت‌های کربن- کربن و کربن- پلیمر برخوردارند. اما عیب اصلی فلزات، عدم قابلیت مبارزه با خوردگی در محیط شدیداً اسیدی و مرطوب پیل سوختی PEM، با تشکیل لایه‌های غیر فعال و یون‌های فلزی می‌باشد که موجب کاهش چشمگیر توان تولیدی می‌شوند. مخصوصاً هنگامی که فلزات بدون پوشش در معرض شرایط نامساعد محیط داخل پیل سوختی که خورنده و دارای رطوبت نسبی بیش از ۹۰٪ و اسیدیته بالا (PH : ۲-۳) می‌باشد، قرار می‌گیرند، انحلال فلز رخ می‌دهد [۱].

انواع گوناگونی از صفحات فلزی بدون پوشش مثل آلومینیوم، فولاد ضد زنگ، تیتانیوم و نیکل، برای پیل‌های سوختی غشاء الکترولیت پلیمری استفاده می‌شوند [۴].

۲-۳- صفحات فلزی پوشش دار

معمول‌ترین مواد برای صفحات دو قطبی آلومینیوم، فولاد زنگ نزن، تیتانیوم و نیکل می‌باشد. صفحات دو قطبی باید از نظر شیمیایی مقاوم بوده و اگر بخوبی طراحی نشوند، خوردایش و انحلال رخ می‌دهد [۴]. صفحات دو قطبی فلزی جهت محافظت در برابر خوردگی با لایه‌های پوششی، پوشش داده می‌شوند. این پوشش‌ها باید رسانا بوده، به فلز پایه نجسند و از تماس فلز با محیط خورنده جلوگیری کنند. پوشش‌های کربنی شامل گرافیت، پلیمر رسانا، کربن شبیه الماس و منو پلیمرها با قابلیت خودآرایی ارگانیک هستند. پوشش‌های فلزی شامل فلزات گرانبها، نیتrideهای فلزی و کربیدهای فلزی می‌باشند [۱].

ملاحظات مهم در انتخاب پوشش، رسانایی، مقاومت در برابر خوردگی، انبساط گرمایی، و عدم حضور میکروپرها و میکروسوراخ‌های پوشش می‌باشند [۴]. محققین بررسی کرده‌اند که گرچه پیل‌های سوختی PEM در دماهای کمتر از $100^{\circ}C$ کار می‌کنند، اما باید شرایط راه اندازی و خاموشی ناگهانی را تحمل کرده و محدوده دمایی $125-75^{\circ}C$ در طول شرایط عملیاتی پیش بینی شود. [۱]. روش‌های مختلفی جهت نشان دادن پوشش‌ها روی صفحات دو قطبی فلزی استفاده می‌شوند. فرآیندهای پوشش دهی شامل تکنیک رسوب دهی فیز یکی بخار مثل تبخیر پرتو الکترونی، پاشش (sputtering)، تجزیه خروجی تابش (Glow discharge decomposition) و رسوب دهی شیمیایی بخار و نیز تکنیک‌های شیمیایی فاز مایع نظیر رسوب دهی الکتریکی و غیر الکتریکی (Electro and Electroless deposition)، آندی شدن شیمیایی (Chemical anodization) و پوشش دهی اکسیدی (Oxidation overcoating) و رنگ زدن می‌باشند [۵].

خلاصه‌ای از پوشش‌های صفحات دو قطبی و تکنیک‌های پوشش دهی توسط گروه‌های تحقیقاتی در جدول (۱) خلاصه شده است.

۲-۴- صفحات کامپوزیتی

هر چند نتایج استفاده از صفحات فلزی با پوشش در آزمایشگاهها مطلوب بوده است، ولی بدلیل اینکه ممکن است، عملیات پوشش دهی روی فلز در سطح تجاری و تولید انبوه صورت نگیرد، و همچنین بدلیل وزن بیشتری که صفحات فلزی دارند، امروزه بیشتر از جنس کامپوزیت‌های پلیمری استفاده می‌شود. صفحات کامپوزیتی را می‌توان به دو دسته کربن پایه و فلز پایه طبقه بندی نمود. این صفحات علاوه بر قیمت کم، دارای وزن پایین تر و ساخت به مراتب آسانتر نسبت به گرافیت، هستند ولی خواصشان می‌تواند با عوض شدن تقویت کننده‌ها و رزین‌ها تغییر کند. در نمونه مختلف از رزین‌ها جهت ساخت کامپوزیت‌ها به کار می‌روند: ترموپلاستیک‌ها و ترموستینگ‌ها. رزین‌های ترموپلاستیک (نظیر پلی پروپیلن، پلی اتیلن، پلی وینیلیدن فلوراید)، مخلوط‌های خشکی را جهت قالب گیری فشاری، هنگامی که با پودر گرافیت می‌آمیزند، تشکیل می‌دهند. اما کامپوزیت‌ها باید قبل از جدا شدن



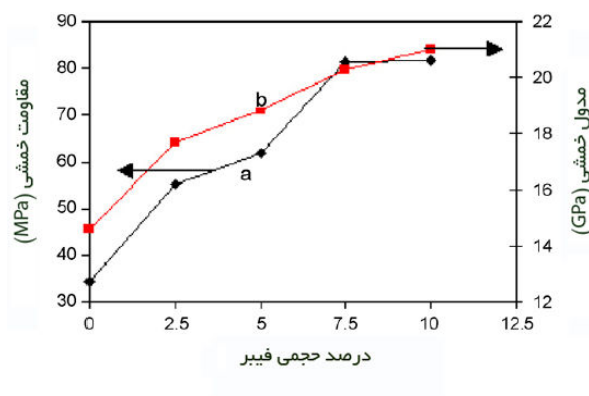
از قالب خنک شوند. این خنک شدن با فشار هیدرولیکی ناشی از جریان آب سرد از میان غلتک‌ها، صورت می‌گیرد. رزین‌های ترموست نظیر (فنولیک‌ها، اپوکسی‌ها و وینیل استرها) می‌توانند از قالب بدون خنک شدن و با صرف هزینه کمتر جدا شوند [۶]. کامپوزیت‌های پلیمر-گرافیت، اولین بار در سال ۱۹۶۰ برای صفحات دو قطبی پیل سوختی اسید فسفریک و بعدها در پیل‌های سوختی پلیمری جامد استفاده شدند. این صفحات دارای مزایای نظیر هزینه کمتر، انعطاف پذیری بیشتر و سبکتر در مقایسه با صفحات فلزی و گرافیتی هستند. کانالهای جریان گازی روی سطح صفحات دو قطبی مستقیماً قالب گیری میشوند و نیاز به ماشینکاری پر هزینه را از بین می‌برند [۱۰]. Maheshwari و همکارانش [۶]، صفحات کامپوزیتی با ۶۵٪ حجمی گرافیت طبیعی، ۲۵٪ حجمی پلی اتیلن و ۱۰٪ حجمی مخلوط فیبر کربن و دوده ساختند. استحکام خمشی صفحات و مدول خمشی آنها، به ترتیب ۸۱Mpa و ۲۱Gpa بودند. مقاومت خمشی و مدول خمشی صفحات کامپوزیتی با درصدهای مختلف از فیبرهای کربن بهبود می‌یابد (شکل ۲).

همچنین صفحات مستحکم جهت پیل‌های سوختی مورد استفاده در اتومبیل‌ها کاملاً سودمندند، چون مجموعه پیل سوختی می‌بایست در برابر ضربات مقاومت کند. در واقع معرفی فاز سخت به شکل شبکه فیبر در داخل نمونه، از دفرمه شدن در مقابل استرس بدلیل مدول بیشتر فیبرهای کربن، جلوگیری می‌کند. صفحات دو قطبی از جنس کامپوزیت‌های پلیمر-گرافیت اکنون در بازار در دسترس است و توسط شرکتهای ICM plastic, H₂ Economy, Dupont, Ned stack تولید و عرضه می‌شود که نشان می‌دهد تحقیقات در زمینه استفاده از صفحات کامپوزیت پلیمری بر حد بلوغ خود رسیده است [۲].

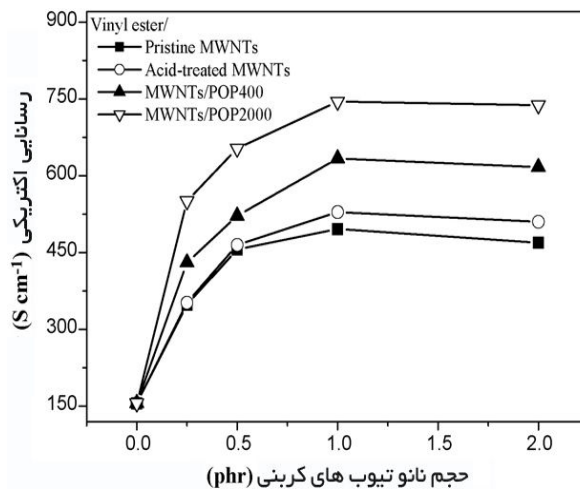
با این وجود کامپوزیت‌های پلیمری، مشکلاتی بدلیل رسانایی الکتریکی دارند. بنابراین پرکننده‌های کربنی یا گرافیتی جهت افزایش رسانایی به کامپوزیت اضافه می‌شوند. اما میزان کربن و گرافیت زیاد نیز استحکام و قابلیت چکش خواری کامپوزیت‌ها را کاهش می‌دهند. بنابراین توسعه صفحات کامپوزیتی با رسانایی بالا و خواص مکانیکی مناسب، بصورت همزمان، مشکل است. این موضوع مورد توجه تحقیقات زیادی قرار گرفته است [۷]. نانو تیوب‌های کربنی، در زمینه‌ها مختلف به جهت خواص مکانیکی و الکتریکی مناسب، مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۵]. Liao و همکارانش [۱۶]، نانو لوله‌های کربنی چند دیواره را با استفاده از پلی اکسی پروپیلن-دی آمین‌ها، با وزن مولکولی ۴۰۰ و ۲۰۰۰، جهت توزیع نانو لوله‌های کربنی اسیدی تهیه کردند. یک صفحه دو قطبی کامپوزیت پلیمری سبک وزن که شامل رزین وینیل استر، پودر گرافیت و نانو لوله‌های کربنی می‌باشد، به روش قالب گیری ساخته شد. نتایج نشان می‌دهد که کیفیت توزیع نانو لوله‌های کربنی چند دیواره، به شدت روی رسانایی الکتریکی، خواص مکانیکی و خواص فیزیکی صفحات دو قطبی اثرگذار است. شکل (۳) رسانایی بالکی صفحه دو قطبی نانو کامپوزیت را با مقدار مختلف از نانو لوله‌های کربنی نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود، رسانایی الکتریکی صفحه دو قطبی با مقادیر مختلف از نانو لوله‌های کربنی به $100 Scm^{-1}$ رسید. همچنین مقاومت خمشی صفحه دو قطبی با ۱ phr (قسمت درصد قسمت رزین وینیل استر) از نانو لوله‌های کربنی، تقریباً ۴۸٪ بیشتر از صفحات کامپوزیتی اصلی می‌باشد.

جدول (۱) - مواد پوشش دهنده و روش‌های پوشش دهی برای صفحات دوقطبی فلزی

مرجع	فلز پایه	پروسه پوشش دهی	نوع پوشش
[۷]	فولاد زنگ نزن ۳۱۶L	رسوب دهی فیزیکی بخار	نیتريد تیتانیوم
[۸]	فولاد زنگ نزن ۳۰۴L	نیتريد دار شدن پلاسما	نیتروژن
[۹]	فولاد زنگ نزن	رسوب دهی فیزیکی بخار	نیتريد کروم
[۱۱]	فولاد زنگ نزن ۳۰۴	رسوب دهی الکتریکی	کامپوزیت رسانا (پلی پیرول / پلی آنیلین)
[۱۲]	فولاد زنگ نزن ۳۱۰S	رسوب دهی الکتروفورز	نیتريد تیتانیوم
[۱۳]	فولاد زنگ نزن ۳۱۶L	کاشت یونی	لایه نیکل
[۱۴]	آلمینیوم	آبکاری	آلیاژ نیکل



شکل (۲) - مقاومت و مدول خمشی با درصدهای مختلف فیبر کربن [۶]



شکل (۳) - تغییر رسانایی الکتریکی صفحات کامپوزیتی با مقدار نانو لوله‌های کربنی چند دیواره [۱۶]

۳- روش های ساخت صفحات دو قطبی

۳-۱- روش های ساخت صفحات غیر فلزی

هدف نهایی از ساخت پیل‌های سوختی، نه تنها بازدهی بالای مجموعه استک، بلکه قابلیت تکثیر و تولید انبوه آن نیز می‌باشد. مواد و طراحی‌های مورد استفاده در حال حاضر جهت استفاده در پیل‌های سوختی، نمی‌توانند تولید انبوه داشته باشند. در نتیجه در مرحله انتخاب و طراحی یک صفحه دو قطبی، محققین می‌بایست روش‌های ساختی را در نظر بگیرند که جهت تولید انبوه مناسب باشند [۴].

روش رایج ساخت صفحات گرافیتی، ماشین‌کاری می‌باشد. گرافیت رسانای الکتریکی و دارای دانسیته کم در مقایسه با فلزات است. صفحات دو قطبی ساخته شده با این روش، دانسیته توانی قابل مقایسه‌ای دارند، اما دارای سه عیب بزرگ هستند:

- ماشین‌کاری گرافیت می‌تواند به صورت اتوماتیک انجام شود ولی برش آن با یک ماشین گران قیمت، به زمان زیادی احتیاج دارد.
- گرافیت شکننده است و در نتیجه ساخت آن مشکل می‌باشد.
- گرافیت کاملاً متخلخل است و بنابراین صفحات تشکیل شده به چند میلیمتر ضخامت جهت جدا نگه داشتن گازهای واکنشگر از هم، نیاز دارند. یعنی با وجود دانسیته کم، صفحه دو قطبی نهایی، سبک وزن نیست [۱۷].

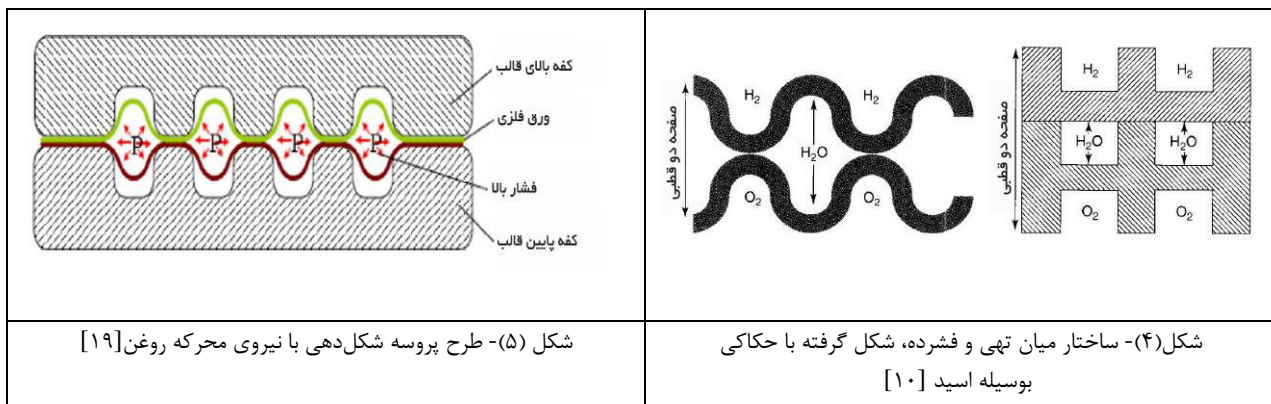
برای موادی که دارای غلظت زیادی از کربن هستند، قالب‌گیری تزریقی زمینه تولید انبوه با قیمت پایین را ایجاد می‌کند. همچنین این روش، جهت تولید صفحات دو قطبی از پلی پروپیلن (PP) و پلی فینیل سولفید (PPS) با پرکننده‌های کربنی مناسب می‌باشد [۱۸]. یک پروسه کاملاً ارزان، قالب‌گیری تزریقی رزین‌های پلیمری با گرافیت، به عنوان پرکننده است. اکثر این کامپوزیت‌ها، رسانایی ضعیفی دارند که کاربرد آنها را محدود خواهد کرد. اما Spitzer و همکارانش [۱۷]، از ترکیب قالب‌گیری شده اپوکسی با تقریباً ۷۵٪ پرکننده گرافیتی استفاده کردند. آنها رسانایی میان صفحه‌ای 20 scm^{-1} و مقاومت خمشی 19 Mpa را مطرح کردند. این خواص نیازهای صفحات دو قطبی را تأمین می‌کند و مشکلی از جهت نفوذپذیری یا رسانایی گرمایی وجود ندارد.

۳-۲- روش‌های ساخت صفحات فلزی

برجسته‌سازی و حکاکی با اسید، از روش‌های معمول ساخت کانالهای جریان می‌باشند. برجسته‌سازی ساختار فشرده و حکاکی با اسید، منجر به تشکیل ساختار مشابهی از صفحات دو قطبی می‌شوند. اما برجسته‌سازی ساختار میان تهی، ساختاری متفاوت ایجاد می‌کند. هر دو ساختار از صفحه دو قطبی در شکل (۴) دیده می‌شود. روش‌های ساخت صفحات دو قطبی بصورت برجسته‌سازی و حکاکی با اسید، اجازه ایجاد ساختمانی فشرده برای مجموعه پیل سوختی، همراه با ضخامت بسیار نازک (تا 0.2 mm) را

می‌دهد و دانسیته‌های توانی بدست آمده، 2300 WL^{-1} و 1300 Wkg^{-1} می‌باشند. در مقایسه با این دو روش، فرآیند برجسته سازی ساختار میان تهی، از مواد و حجم ساختاری کمتری برای شیارهای کانالهای جریان استفاده می‌کند که باعث فشردگی بیشتری خواهد شد. این روش دارای مزایایی نظیر وزن و حجم کمتر مجموعه استک می‌باشد. همچنین نیروی بکار گرفته شده جهت برجسته سازی ساختار میان تهی به مراتب کمتر از برجسته سازی فشرده است و فرآیند ساخت، به مراتب آسانتر است. اما با این روش، ساختار یک طرف صفحه (مثلاً سوخت) مستقیماً روی سطح مقابل آن (مثلاً خنک کننده) اثرگذار است و باعث محدودیت بیشتری در طراحی خواهد شد، در حالیکه، حکاکی با اسید یا برجسته سازی فشرده، اجازه طراحی مستقل هر طرف صفحه را می‌دهد. فرآیند برجسته سازی ساختار میان تهی، منجر به کاهش ضخامت صفحه می‌شود [۱۰].

روش شکل‌دهی کانال‌های جریان بوسیله نیروی محرکه روغن، فرآیندی نوید بخش جهت کاهش هزینه‌های ساخت صفحات فلزی پیل‌های سوختی PEM، می‌باشد. برای صفحات تشکیل شده به این روش، مشکل اصلی، شکستگی صفحات نازک فلزی، طی فرآیند شکل‌دهی می‌باشد. اما این روش در مقایسه با روش‌های شکل‌دهی دیگر، دارای مزایایی نظیر انعطاف‌پذیری، کیفیت بهتر سطح، ترک کمتر و قابلیت تشکیل اشکال پیچیده از شیارهای جریان، زمان تولید کم، هزینه کمتر و تولید آسان تر می‌باشد. شکل، پروسه شکل‌دهی با روغن ذکر شده را نشان می‌دهد. طی این فرآیند، صفحات فلزی بین دو قالب بالا و پایین قرار گرفته و یک حفره بسته را تشکیل می‌دهند. فشار بالایی به حفره، در میان صفحات اعمال می‌شود. بنابراین شکل نهایی با افزایش فشار روغن ایجاد می‌شود. بعضی از فرآیندهای جدید شکل‌دهی با روغن نظیر تکنولوژی شکل‌دهی فشار ویسکوز، شکل‌دهی با روغن گرم، نیز استفاده می‌شوند. با این پروسه شکل‌دهی، صفحه دو قطبی جایی تشکیل می‌شود که حفره بسته همان کانال جریان است [۱۹].

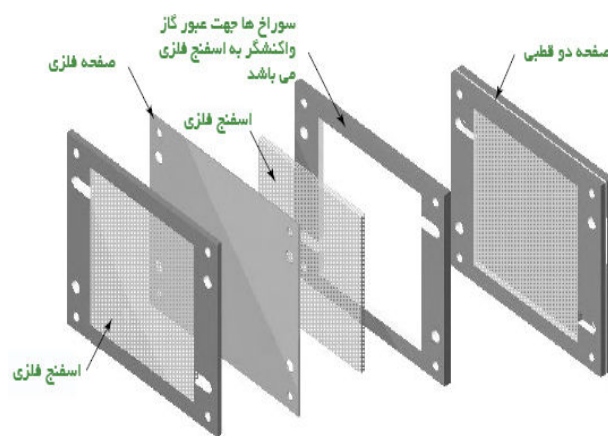


Murphy و همکارانش، از اسفنج‌های فلزی جهت شکل‌دهی زمینه جریان صفحات دو قطبی استفاده کردند. این اسفنج‌های فلزی، دارای فضاهای خالی کوچک در داخل خود می‌باشند که بیش از ۵۰٪ حجم فلز را تشکیل می‌دهند. سپس صفحه دو قطبی با دو اسفنج فلزی و یک لایه از فلز جامد بین آن دو شکل می‌گیرد که در شکل (۶) دیده می‌شود. فضاهای خالی، راه نفوذ گاز را تشکیل می‌دهند. در واقع چون اسفنج فلزی برش داده می‌شود، سطح صفحه از سوراخ‌هایی تشکیل می‌شود که از طریق آنها، گازهای واکنشگر به سطح الکتروود می‌رسند. گوشه‌های صفحات با واشرهای پلاستیکی آب‌بندی می‌شوند و دارای سوراخ‌هایی جهت تغذیه گازهای واکنشگر به گوشه‌های اسفنج فلزی می‌باشند [۱۷].

۴- الگوهای زمینه جریان در صفحات دو قطبی

کانال‌های جریان به اشکال مختلفی نظیر مستطیلی، مربعی، مثلثی، بیضی، شبه دایره و در اشکال دیگر وجود دارند [۲۰]. از نظر هندسه و سهولت ساخت کانال‌ها، شکل هندسی سطح مقطع کانالها، معمولاً مستطیلی یا مربعی انتخاب می‌شوند. سه ترکیب رایج

مورد استفاده برای کانال‌های جریان در طراحی استک، کانال‌های جریان مارپیچی، موازی و میان انگشتی هستند که در اشکال (۷)، (۸) و (۹) دیده می‌شوند. در زمینه جریان مستقیم، زمینه جریان گاز از تعدادی کانال موازی و مجزا، متصل به ورودی و خروجی گاز، تشکیل شده است که موازی گوشه‌های صفحه هستند. وقتی هوا به عنوان اکسیدان بکار می‌رود، ولتاژهای کم و ناپایدار پیل بعد از عملیات، دلیل توزیع جریان گاز در کاتد و مدیریت آب پیل، اتفاق می‌افتد. نگاهی که پیل سوختی بطور پیوسته کار می‌کند، آب شکل گرفته در کاتد، در کانال‌های جریان مجاور کاتد تجمع کرده و کانالها خیس می‌شوند و آب تمایل به چسبیدن به قسمت‌های پایینی و کناری کانالها را دارد. بنابراین عملکرد ضعیف پیل، ناشی از خروج نامناسب آب و توزیع ضعیف گازهای واکنشگر حاصل می‌شود [۲۱].



شکل (۶) - دیاگرام ساختار صفحه دو قطبی با بکارگیری اسفنج فلزی [۱۷]

۴-۱- زمینه جریان مارپیچی

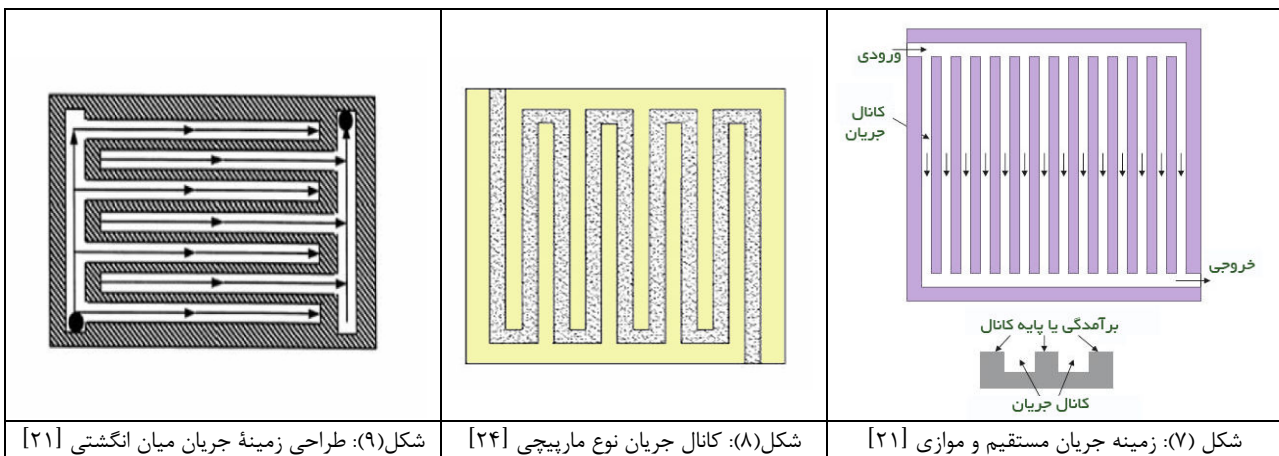
زمینه جریان مارپیچی از متداولترین انواع زمینه‌های جریان است که اغلب از آن به عنوان «استاندارد صنعت» نام برده می‌شود. زمانی که گاز واکنشگر تحت یک افت فشار در کانال، جریان می‌یابد، در حالی که سطح مقطع کانال کوچک و طول آن زیاد است، افت فشار بین کانال‌های مجاور اهمیت می‌یابد و گرادیان فشار در کانال‌های مجاور هم بسیار بزرگتر از گرادیان فشار در کانالها خواهد بود. بنابراین، جریان از کانالها نشت می‌کند و سبب همرفتی قوی در الکتروود می‌شود. به این ترتیب، گاز واکنشگر برای انجام واکنش الکتروشیمیایی به لایه کاتالیست می‌رسد و آب از محل واکنش خارج می‌شود [۲۲].

مزیت دیگر طرح مارپیچی این است که هر نوع مسدودیت در مسیر، جریان پایین دست را مسدود نمی‌کند [۴]. با این وجود، طرح مارپیچی، ترکیب ایده‌آل زمینه‌ی جریان نمی‌باشد و مشکلات زیادی دارد. اولین مشکل، مربوط به مسیر جریان طولانی است که باعث افت فشار قابل توجهی می‌شود و از این رو باعث هدر رفتن انرژی لازم، برای تأمین هوای کاتد، می‌گردد. همچنین کاهش چشمگیر غلظت واکنشگر از ورودی کانال جریان تا خروجی کانال اتفاق می‌افتد و باعث تلفات قابل توجه پلازماسیون، مخصوصاً برای پیل‌های سوختی بزرگ می‌شود. مهمترین مشکل طرح مارپیچی آن است که غشا در ورودی کانال خشک می‌شود و همزمان با آن، در نزدیکی خروجی کانال، طغیان آب اتفاق می‌افتد. زیرا آب مایع اضافی، توسط جریان گاز واکنشگر به خروجی حمل می‌شود و در طول کانال جریان جمع می‌گردد. این موضوع در پیل‌های سوختی بزرگ مشکل عمده‌ای محسوب می‌شود [۲۲]. همچنین، استفاده از یک کانال جهت جمع‌آوری تمام آب مایع تولید واکنش، باعث طغیان در کانال، بخصوص در دانسیته‌های جریان بالا می‌شود. بنابراین برای عملیات پیل سوختی با دانسیته جریان بالا، به خصوص وقتی هوا به عنوان اکسیدان

به کار می‌رود و یا با استفاده از صفحات زمینه جریان بسیار بزرگ، Watkins و همکاریانش استفاده از چند کانال جریان پیوسته مارپیچی و مجزا از هم را مطرح کردند که باعث بهبود افت فشار، و کاهش توان مورد نیاز برای ورود پرفشار هوا می‌شود. این طراحی در شکل (۱۳)، نمایش داده شده است.

۲-۴- زمینة جریان میان انگشتی

طراحی معمول کانال‌های جریان، زمینة جریان مارپیچی است که گازهای واکنشگر در آن از کانال‌های گازی به لایه‌های کاتالیستی با نفوذ مولکولی، انتقال می‌یابند. در حالیکه با زمینة جریان میان انگشتی، مکانیزم‌های انتقال، علاوه بر نفوذ مولکولی شامل جابه‌جایی اجباری نیز می‌شود. در نتیجه انتقال جرم گازهای واکنشگر با این زمینة جریان، تسریع می‌گردد [۲۳]. نفوذ مولکولی نه تنها فرآیند آهسته می‌باشد که باعث گرادیان‌های غلظتی بزرگ در طول لایه پستی و محدودیت انتقال جرم می‌گردد، بلکه خارج‌سازی آب مایع تولیدی را در منطقه ی متخلخل لایه کاتالیستی، با مشکل روبرو می‌سازد. این مشکل با جریان لامینار داخل کانال‌های جریان، به جهت سرعت کم گاز و ابعاد کوچک کانال‌های جریان، ترکیب می‌شود. این طراحی، به طور مؤثر آب را از ساختار الکتروود خارج کرده و از پدیده‌ی طغیان آب، جلوگیری می‌کند. همچنین این طراحی، باعث بهبود عملکرد پیل سوختی، در دانسیته‌های توانی بالا می‌شود. این طراحی نسبت به طراحی‌های معمول زمینة جریان، به خصوص روی قسمت کاتد و در دانسیته‌های توانی بالا، مناسب‌تر است [۲۱].



۳-۴- زمینة جریان سنجاقی

شبکه زمینة جریان با تعدادی سنجاق آرایش یافته است که در یک الگوی منظم شکل گرفته و به هر شکلی می‌توانند باشند. اما در عمل سنجاق‌های مدور یا مربعی استفاده می‌شوند. معمولاً کاتد و آند، شامل ردیفی از سنجاق‌های مربعی و دایره‌ای منظم هستند که از صفحه بیرون آمده و گازهای واکنشگر از میان شیارهای شکل گرفته عبور می‌کنند. در نتیجه مسیر جریان سیال، به صورت شیارهای موازی و سری می‌باشد. شکل (۱۱)، یک نمونه زمینة جریان سنجاقی را نشان می‌دهد. در این نوع زمینة جریان، افت فشار واکنشگر کم می‌باشد. اما واکنشگرهایی که از چنین صفحات جریانی عبور می‌کنند، تمایل به عبور از مسیر با کمترین مقاومت را در طول زمینة جریان دارند که منجر به کانالی شدن و تشکیل نقاط ساکن خواهد شد. بنابراین توزیع غیریکنواخت واکنشگر، دفع نامناسب آب و عملکرد ضعیف پیل سوختی نتیجه می‌شود. همچنین، مناطق نسبتاً پایدار از گردش دوباره، می‌تواند پشت هر سنجاق تشکیل شود و باعث کاهش عملکرد سل و مجموعه گردد. این مشکلات به خصوص برای زمینة‌های جریان با اشکال ساختاری پیچیده بیشتر است [۲۰].



۷ و ۸ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



3rd Fuel Cell Seminar of Iran



۴-۴- زمینه جریان یکپارچه

Chow و همکارانش صفحه‌ای را طراحی کردند که شامل هر دو زمینه جریان واکنشگر و زمینه جریانی خنک کننده بود. این طراحی در شکل (۱۲)، دیده می‌شود. زمینه جریان گاز، به صورت مستقیم با سطح فعال ساختمان الکترو-غشاء مجاور ارتباط دارد، در حالیکه زمینه جریان خنک کننده، این زمینه جریان گاز را احاطه می‌کند. این طراحی جامع از زمینه جریان واکنشگر و خنک کننده، نیاز به لایه خنک کننده جدا در مجموعه را از بین می‌برد، در نتیجه بطور چشمگیری باعث بهبود دانسیته توانی استک می‌گردد [۲۰].

۴-۵- زمینه‌های اصلاح شده جریان

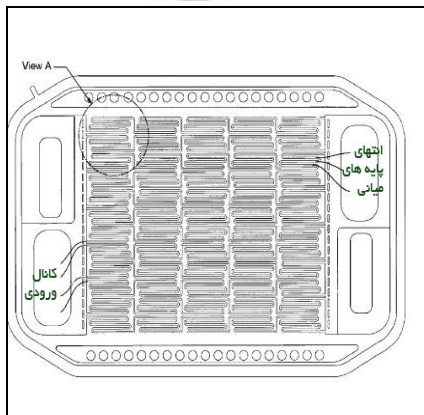
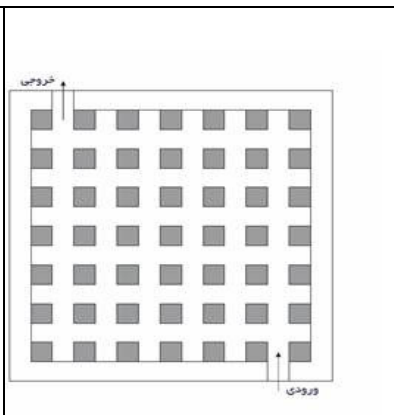
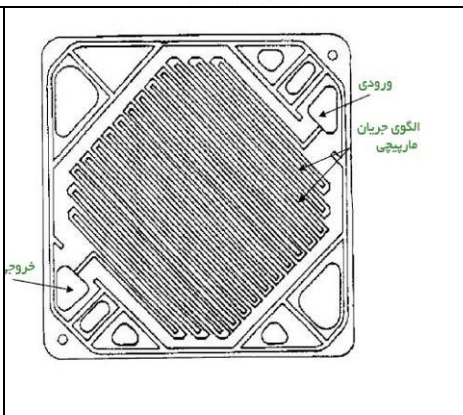
۴-۵-۱- زمینه اصلاح شده مارپیچی

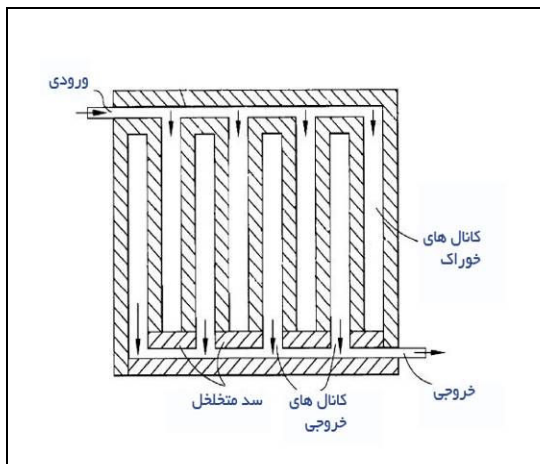
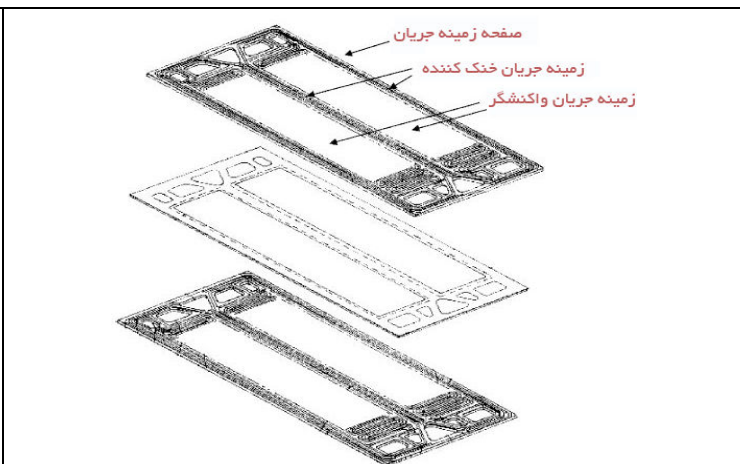
کانال‌های مارپیچی، جهت حرکت محدود گازهای واکنشگر، بین ساق‌های مجاور یک کانال، از طریق لایه نفوذ طراحی می‌شوند. بنابراین، گاز واکنشگر می‌تواند از یک جریان بالا دست با فشار بیشتر به یک جریان پایین دست کانال با فشار کمتر، از طریق نفوذ، جریان یابد. اما در کانال‌های طویل، افت فشار زیاد بین ساق‌های مجاور، مناسب نیست. این افت فشار زیاد، باعث ایجاد مدار کوتاه بین ساق‌های مجاور، بدون جریان از کل طول کانال، می‌گردد [۲۳]. طراحی مطرح شده توسط Rock [۲۱]، این مشکلات را با تقسیم کانال‌ها، به زیر صفحه‌های نشان داده شده در شکل (۱۳)، ندارد. هر کدام از بخش‌های زمینه جریان، دارای ساختار مارپیچی مخصوص به خود می‌باشد. چون ساق‌های هر بخش کوتاه هستند، افت فشار بسیار کمی بین ساق‌های مجاور و در انتهای ساق‌ها، وجود دارد. شایان ذکر است که انتهای ساق میانی، نزدیک به ورودی یک بخش (فشار بالا) دورتر از کناره‌ها، نسبت به ساق‌های دیگر بخش می‌باشد تا باعث کاهش عبور فرعی بین قسمت‌های یک بخش گردد.

۴-۵-۲- زمینه اصلاح شده میان انگشتی

در زمینه جریان میان انگشتی، گازهای واکنشگر در کانال‌های جریان جاری شده و به لایه نفوذ گاز (GDL) می‌رسند. در نتیجه، غلظت گازهای واکنشگر در طول جهت جریان کاهش می‌یابد. این کاهش در غلظت، منجر به واکنش غیریکنواخت در طول سطح پیل سوختی می‌شود [۲۳]. Gurau و همکارانش [۲۱]، یک طراحی برای بهبود انتقال جرم با استفاده از مفهوم طراحی زمینه جریان میان انگشتی، مطرح کردند (شکل ۱۸).

در این طراحی، حجم کانال خروجی کمتر از حجم کانال ورودی می‌باشد و باعث افزایش سرعت جریان سیال خروجی می‌گردد. دیدگاه‌های دیگر نیز، در این زمینه، بررسی شده‌اند. به عنوان مثال، عمق کانال خروجی می‌تواند کمتر از عمق کانال ورودی باشد. پهنای کانال نیز می‌تواند از ورودی به خروجی کانال، کاهش یابد. مثلاً کانال ورودی پهنایش تا قسمت خروجی افزایش یابد و کانال خروجی، پهنایش با فاصله گرفتن از خود زیاد شود. این طرح موجب نزدیک قرار گرفتن کانال ورودی و خروجی در جهت جریان سیالات شده و در نتیجه باعث سرعت جریان جرمی بزرگتر با کاهش غلظت واکنشگرها می‌گردد. جهت خروجی مناسب آب نیز، Issacci و Rehg [۲۰]، مکانیزم مسدودیت گازی را برای آند و کاتد یک پیل سوختی مطرح کردند. در این طرح، آنها از چند مسدودیت متخلخل در مجاورت زمینه جریان، مطابق شکل (۱۴)، استفاده کردند. این تخلخل‌ها باعث خروج آب به خارج از سطح زمینه جریان بوسیله نیروی موئینگی شده و از جریان گاز کاتد در قسمت میانی زمینه جریان، جلوگیری می‌شود

		
<p>شکل (۱۳) - زمینه جریان مارپیچی با اتصالات متناوب [21]</p>	<p>شکل (۱۱): زمینه جریان سنجاقی [۲۰]</p>	<p>شکل (۱۰): طراحی کانال جریان مارپیچی یگانه [۲۰]</p>

	
<p>شکل (۱۴) - مکانیزم سد گاز برای خروج آب در زمینه جریان میان انگشتی [۲۰]</p>	<p>شکل (۱۲) - هر دو زمینه جریان گاز و زمینه جریان خنک کننده روی سطح صفحه دو قطبی ساخته می‌شوند [۲۰]</p>

۵- نتیجه گیری

برای ساخت صفحات دو قطبی باید موادی استفاده شوند که کاربرد آنها اقتصادی بوده و دارای قابلیت‌های ساخت آسان، استحکام مکانیکی و شیمیایی مطلوب، وزن سبک و رسانایی الکتریکی و حرارتی بالا باشند. در حال حاضر تولید صفحات دو قطبی از جنس کامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌های پلیمری مطلوب‌ترین روش تولید صفحات دو قطبی می‌باشند. گرافیت شکننده است و ماشین‌کاری کانال‌های جریان روی آن دشوار است. بنابراین تحقیقات گسترده‌ای جهت استفاده از آلترناتیوهای دیگر صفحات گرافیتی ماشین‌کاری شده، صورت گرفته است. برای تولید انبوه صفحات دو قطبی کامپوزیتی بهترین روش، قالب‌گیری تزریقی است. با این روش قیمت تمام شده و زمان تولید هر صفحه، بسیار کاهش می‌یابد. برای ساخت صفحات دو قطبی فلزی نیز، بهترین انتخاب فولاد ضد زنگ می‌باشد که شیارهای مربوط به عبور واکنشگرها و سیال خنک کننده روی سطح با روش‌های مرسوم برجسته کاری و حکاکی با اسید و یاروش‌های جدید، مانند شکل دهی با نیروی محرکه روغن، ایجاد می‌گردد. طرح‌های مختلفی برای کانال‌های جریان مورد بررسی قرار گرفته است. رایج‌ترین نوع کانال‌های جریان، نوع مارپیچی می‌باشد که عملکرد بهتر و دوام و اعتماد پذیری بیشتری را از خود نشان داده است. مکانیسم حاکم بر انتقال در این نوع از



۷ و ۸ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



3rd Fuel Cell Seminar of Iran



کانال‌های جریان، تنها نفوذ می‌باشد. نوع دیگری از کانال‌های جریان، نوع سنجاقی می‌باشد که در این نوع کانال جریان، افت فشار گازهای واکنش‌گر کم می‌باشد. اما واکنش‌گرها کمترین مقاومت را از خود نشان می‌دهند و این امر سبب می‌شود که مناطق راکدی در کانال‌ها ایجاد شود، واکنش‌گرها به طور غیریکنواخت توزیع شوند، آب تولیدی به شکل مناسب خارج نشود و در نتیجه عملکرد پیل سوختی تضعیف شود. نوع دیگری از کانال‌های جریان، نوع موازی آن می‌باشد. در این طرح تعدادی از کانال‌های جریان موازی وجود دارند که ورودی و خروجی گاز را به هم مربوط می‌کنند. معایب این طرح آن است که آب تولید شده در کاتد، در کانال‌ها تجمع می‌کند و ممکن است آن‌ها را مسدود کند.

از دیگر انواع کانال‌های جریان، نوع میان‌انگشتی آن می‌باشد. در این طرح از کانال‌های جریان، جریان میان‌انگشتی باعث ایجاد همرفت در سطح الکتروودها و بهبود انتقال جرم می‌شود. هم‌چنین این طرح به خارج‌سازی آب از الکتروود و جلوگیری از طغیان نیز کمک می‌کند. اما افت فشار زیادی برای گازهای واکنش‌گر خصوصاً اکسیدان ایجاد می‌کند. انتخاب الگوی زمینه جریان با در نظر گرفتن افت فشار در کانال‌های جریان، مدیریت مناسب آب و حرارت و نیز شرایط عملیاتی پیل سوختی صورت می‌گیرد.

مراجع

- [1] H.Tawfik, Y.Hung, D.Mahajan, "Metal bipolar plates for PEM fuel cell-A review", Journal of Power Sources Vol.163, pp.755-767 (2007).
- [2] A.Hermann, T.Chaudhuri, P.Spagnol, "Bipolar plates for PEM fuel cells: A review", International Journal of Hydrogen Energy Vol.30, pp.1297-1302 (2005).
- [3] Vielstich, W., Lamm, A., Gastieger, H., "Handbook of Fuel Cells Fundamentals Technology and Applications", John Wiley & Sons, Ltd., (2003).
- [4] Coolen, S. Spigel, "Designing and Building fuel cells", McGraw-Hill companies, (2007)
- [5] Mehta, Viral and J.S.Copper, "Review and Analysis of PEM Fuel Cell Design and Manufacturing." Journal of Power Sources. Vol. 114, pp. 32-53 (2003).
- [6] P.H.Mahashwari, R.B.Mathure, T.L.Dhami, "Fabrication of high strength and a low weight composite bipolar plate for fuel cell application", Journal of Power Sources. Vol. 173, pp. 394-403 (2007)
- [7] Y.Wang, D.O.Northwood, "An investigation into TiN-coated 316L stainless steel as a bipolar plate material for PEM fuel cells", Journal of Power Sources Vol.165, pp.293-298 (2007)
- [8] R.J. Tian, J.C. Sun, L. Wang, "Effect of plasma nitriding on behavior of austenitic stainless steel 304L bipolar plate in proton exchange membrane fuel cell", Journal of Power Sources Vol.163, pp.719-724 (2007)
- [9] A.Pozio, F.Zara, A.Masci, R.F.Silva, "Bipolar plates for PEMFC: A conductivity and stability study", Journal of Power Sources Vol.179, pp.631-639 (2008)
- [10] Vielstich, W., Lamm, A., Gastieger, H., "Handbook of Fuel Cells Fundamentals Technology and Applications", John Wiley & Sons, Ltd., (2003).
- [11] Y.J. Ren, C.L. Zeng, "Effect of conducting composite polypyrrol/polyaniline coating on the corrosion resistance of type 304 stainless steel for bipolar plates of proton-exchange membrane fuel cell", doi:10.1016/j.jpowsour.2008.04.056.
- [12] S.T.Myung, M.Kumagai, R.Asaishi, Y.K.Sun, H.Yashiro, "Nanoparticle TiN-coated 316S stainless steel as bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cell", Electrochemistry Communication Vol.10, pp.480-484 (2008).
- [13] K.Feng, Y.Shen, J.Mai, D.Liu, Xun Cai, "An investigation into nickel implanted 316L stainless steel as a bipolar plate for PEM fuel cell", Journal of Power Sources. Vol. 182, pp. 145-152 (2008).
- [14] S.A.Abo El-Enin, O.E.Abdel-Salam, H.El-Abd, A.M.Amin, "New electroplated aluminium bipolar plate for PEM fuel cell", Journal of Power Sources. Vol. 177, pp. 131-136 (2008).
- [15] S.H.Liao, C.H.Hung, C.C.Ma, C.Y.Yen, Y.F.Lin, C.C.Weng, "Preparation and properties of carbon nanotube-reinforced vinyl ester/nanocomposite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells", Journal of Power Sources. Vol. 176, pp. 175-182 (2008)
- [16] S.H.Liao, C.H.Hung, C.C.Ma, C.Y.Yen, Y.F.Lin, C.C.Weng, "Preparation and properties of carbon nanotube/polypropylene nanocomposite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells", J. Power Sources (2008), doi:10.1016/j.jpowsour.2008.06.097
- [17] J.Larminie and A.Dicks, "Fuel Cell Systems Explained", Oxford Book University, 2003
- [18] J.K.Kuo, C.K.Chen, "A novel Nylon-6-S316L fiber compound material for injection molded PEM fuel cell bipolar plate", J. Power Sources Vol.162, pp.207-214 (2006)



- [19] L.Peng ,X.Lai ,D.Liu,P.Hu ,J.Ni , "Flow channel shape optimum designe for hydroformed metal bipolar plate in PEM fuel cell" , Journal of Power Sources. Vol. 178,pp. 223–230 (2008)
- [20] X.Li , "Principles of Fuel Cells" ,Taylor & Francis ,2006
- [21] X. Li and I.Sabir, " Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs", International Journal of Hydrogen Energy Vol.30,pp. 359-371 (2005)
- [22] X.Li, I.Sabir, J.Park, "Aflow channel designe procedure for PEM fuel cells with effective water removal" , Journal of Power Sources. Vol. 163,pp. 933–942 (2007)
- [23] L.Wang, H.Liu, "Performance studies of PEM fuel cell with interdigitated flow field" , Journal of Power Sources. Vol. 134,pp. 185–196 (2004)
- [24] Biyikoglu.A , " Review of proton exchange membrane fuel cell models " , International Journal of Hydrogen Energy.Vol.30,pp.1181-1212 (2005)