



بررسی تجربی عملکرد پیل سوختی اتانولی غیرفعال

سید فرید حسینی زاده^۱، مرتضی قنبری پور^۲، حامد ابراهیم نژاد^۳

دانشکده مکانیک دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل

Hosseinizadeh@nit.ac.ir

چکیده

در پژوهش حاضر، یک پیل سوختی اتانولی غیرفعال بصورت تجربی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. کاتالیست، سوخت مصرفی و دمای پیل جهت مطالعه تاثیر آنها در کارایی و پایداری سیستم در شرایط کاری مختلف تحت مطالعه قرار گرفته است. در این بررسی‌ها جهت کارکرد بهتر سیستم با سوخت اتانول در دماهای پایین از یک کاتالیست Pt:Ru استفاده گردید که در این حالت ماکزیمم چگالی توان بدست آمده با سیستم تغذیه بخار، معادل $2/58 \text{ mW/cm}^2$ بوده است. همچنین از منظر پایداری در یک جریان ثابت (5 mA/cm^2) و برای ۱۰ ساعت عملکرد سیستم با تغذیه از بخار اتانول، $\text{Pt}_3\text{:Sn}$ بعنوان بهترین کاتالیست انتخاب گردید، بطوریکه بالاترین مصرف اتانول را به میزان ۲/۰۱٪ به‌مراه داشته است.

واژه‌های کلیدی: پیل سوختی، کاتالیست، اتانول، لایه نفوذ گازی

۱. مقدمه

پیل‌های سوختی اتانولی (DEFC) دارای پتانسیل بالایی برای داشتن چگالی انرژی بالاتر، زمان کارکرد بلندمدت‌تر و نیز شارژ آنی در مقایسه با باتری‌های رایج می‌باشند. همچنین در مقایسه با DEFCها به سبب مقدار گرمای کمتر (MJ/kg) $28/865$ برای اتانول و $19/937$ MJ/kg برای متانول) DEFCها انرژی پتانسیل بالاتری را دارا می‌باشند. نکته جالب توجه دیگر، قابلیت ذخیره‌سازی آسان و نیز غیرسمی بودن اتانول در دمای اتاق بوده که منجر به تبدیل آن به سوختی پر کاربرد شده است [۱]. اما همانند DMFCها بزرگترین مانع بر سر راه توسعه DEFCها سوختی است که از آند به کاتد گذر می‌کند [۲ و ۳] که این مسئله منجر به کاهش سوخت و نتیجتاً کارایی و اثربخشی سیستم می‌شود [۴]. و همچنین در DEFC نیز به مانند DMFC پایین بودن نیروی محرکه در واکنش‌های الکترو اکسیداسیون بعنوان نکته‌ای منفی مطرح می‌باشد، که یک علت برای این موضوع آنست که در اینجا پیوند کربن-کربن باید شکسته شود که نسبت به متانول که فقط دارای یک کربن است امری دشوارتر می‌باشد. از سویی دیگر کاتالیست مناسبی برای پیل‌های سوختی اتانولی شناخته شده نیست و پیل‌ها باید در دمای بالای 60°C عمل کند تا بتواند توان خروجی قابل استفاده و مناسبی را ارائه دهد. در واقع می‌توان گفت که یک DEFC ایزاری الکتروشیمیایی است که انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند که این امر توسط اکسیداسیون اتانول صورت می‌پذیرد. اکسیداسیون کامل اتانول نیازمند اتانول و آب بوده و دی‌اکسیدکربن و یون‌های هیدروژن و 12 الکترون در این فرایند

^۱ استادیار مهندسی مکانیک

^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل

^۳ دانشجوی کارشناسی مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



تولید خواهد شد [۵]. در سال‌های اخیر پژوهش‌های زیادی جهت افزایش سرعت واکنش الکترو اکسیداسیون در کاتالیست برای پیل سوختی اتانولی غیرفعال صورت پذیرفته است. براساس این پژوهش‌ها می‌توان گفت که کاتالیست‌های پایه Pt معمولاً بعنوان بهترین کاتالیست‌های دما پایین برای پیل‌های سوختی پذیرفته شده‌اند. تاکنون کاتالیست‌های ارتقا یافته پایه Pt زیادی جهت افزایش کارایی پیل‌های سوختی اتانولی غیرفعال مورد بررسی قرار گرفته است [۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰]. زوات و همکارانش [۱۱] توانستند با معرفی اکسیدها به کاتالیست، فعالیت کاتالیست را افزایش دهند. آنها نشان دادند که Pd/C فعالیت کاتالیزی بالاتری نسبت به Pt/C داشته و همچنین کارایی حالت پایدار بهتری برای DEFCها دارد. حداکثر فعالیت کاتالیزی در نسبت وزنی دو به یک Pt/Pd به 25 mA/cm^2 به CeO_2 شش به یک Pt/Pd به Nio رخ می‌دهد. چگالی جریان در حالتی که سلول در $0/37$ - قرار داده شده بود، بدست آمده و ثبت گردیده است. ژنگ و همکارانش [۱۲] نیز از یک کاتالیست Pd استفاده نمودند. آنها بجای تقویت آن با کربن، از مواد تقویت کننده متنوع دیگری شامل کربن سیاه، فیبر کربن فعال و نانو لوله‌های کربنی استفاده نمودند. یافته‌های آنها نشان داد که کاتالیست Pd در نانو لوله‌های کربنی چند دیواره، Pd/MWCNT، دارای بالاترین فعالیت برای اکسیداسیون اتانول در مقایسه با کاتالیست‌های Pd تقویت شده با سایر مواد می‌باشد. در ولتاژ $0/15$ - ولت، چگالی جریان برای Pd/MWCNT تقریباً به 25 mA/cm^2 رسید که معادل 15 mA/cm^2 بیشتر از حالت تقویت شده توسط لایه‌های کربن سیاه بوده است. کلماتی و همکارانش [۱۳] از کاتالیست‌های Pt:Ru و Pt_3Sn جهت افزایش نرخ اکسیداسیون اتانول در دماهای بالا و پایین استفاده نمودند. پژوهش آنها نشان داد که در دماهای پایین اکسیداسیون اتانول برای کاتالیست Pt:Ru بهترین عملکرد را داراست. علت این امر آنست که کاتالیست Pt_3Sn نیازمند انرژی فعالساز بالاتری می‌باشد. همچنین یک افزایش خطی در چگالی توان با افزایش دما برای هر دو کاتالیست با استفاده از سوخت اتانول مشاهده گردید. امتیاز دیگر این کاتالیست شامل شکستن پیوند کربن-کربن در پتانسیل پایین‌تری نسبت به کاتالیست‌های Pt و Pt:Ru می‌باشد. بیشترین چگالی توان بدست آمده برای کاتالیست Pt_3Sn و Pt:Ru در دمای 100 درجه سانتی‌گراد بترتیب 22 mW/cm^2 و 18 mW/cm^2 بوده است. در پژوهشی دیگر، ژو و همکارانش [۱۴] کاتالیست‌های Pt و Pt:Ru و Pt:Sn را برای DMFC و DEFC مورد آزمایش و بررسی قرار دادند. آنها دریافتند که Pt کاتالیستی ضعیف برای هر دو سوخت اتانول و متانول بوده و افزودن Ru و یا Sn افزایش چشمگیری در فعالیت کاتالیست برای هر دو سوخت را منجر می‌شود. بهترین عملکرد کاتالیست Pt:Ru با سوخت متانول در دمای 90 درجه سانتی‌گراد معادل 130 mW/cm^2 ثبت گردیده است. پژوهش بعدی صورت گرفته توسط ژو و همکارانش [۱۵] در بردارنده بررسی کاتالیست‌های پایه Pt با فلزات دوگانه و سه‌گانه بوده است. نتایج بررسی آنها نشان داد که Ru، Sn و W منجر به افزایش الکترو اکسیداسیون به ترتیب مقابل خواهد بود. ($PtSn/C > PtRu/C >$) آنها همچنین اثر ترکیبات مختلف Pt:Sn را در DEFC بررسی نمودند. یافته‌های آنها حاکی از آن بود که در دمای 60 درجه سانتی‌گراد کاتالیست Pt_3Sn_2/C دارای بالاترین عملکرد معادل 30 mW/cm^2 را داراست. همچنین در دماهای بالاتر، 75 درجه سانتی‌گراد، Pt_2Sn/C نیز توان ماکزیمم مشابهی معادل 40 mW/cm^2 را بدست می‌دهد. ترکیب دیگر مورد استفاده Pt_3Sn/C بوده که چگالی توان 22 mW/cm^2 را در 60 درجه سانتی‌گراد و 30 mW/cm^2 را در 75 درجه سانتی‌گراد ارائه می‌دهد. ویجیر و همکارانش [۱۷] کاتالیست‌های $Pt:Mo$ ، $Pt:Ru$ ، $Pt:Sn$ و Pt و یک کاتالیست کاتد $Pt/XC72$ 40 درصد از شرکت E-TEK را در یک سیستم فعال با محلول ۱M اتانول تست نمودند. نتایج بررسی‌ها نشان داد که کاتالیست Pt:Sn در دماهای بالا (110 درجه سانتی‌گراد) بسیار موثر بوده است. همچنین حداکثر چگالی توان برای Pt:Sn، Pt:Mo، Pt:Ru و Pt بترتیب ۷، ۵، ۱۲ و ۲۶ میلی‌وات بر سانتی‌متر مربع بوده است. اما در دماهای پایین چگالی توان با افت قابل ملاحظه‌ای همراه بوده است (کمتر از 5 mW/cm^2). ولی با این حال کاتالیست Pt:Sn هنوز عملکرد بهتری نسبت به سایر کاتالیست‌ها از خود نشان داد. در ادامه و در بررسی سه غشا نفیون (۱۱۲، ۱۱۵ و ۱۱۷)، نفیون ۱۱۷ عملکرد موثرتری را نسبت به سایرین دارا بوده و چگالی توان بالاتری را از خود نشان داد.



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



3rd Fuel Cell Seminar of Iran



پژوهش حاضر بر عملکرد یک DEFC غیرفعال با سوخت اتانول شده است. در این بررسی یک پیل غیرفعال که توسط فقری و گاو [۱۸ و ۱۹] مورد استفاده قرار گرفت، بکار برده می‌شود. از دو کاتالیست Pt:Ru/C و Pt₃:Sn/C برای لایه کاتالیست آند استفاده شده و همچنین الکتروود نفوذ گاز پیش ساخته در شرکت E-TEK با بارگذاری Pt:Ru/C با کاتالیستی دست ساز مورد مقایسه قرار خواهد گرفت. در مجموع سه پیل با ویژگی‌های متفاوت لایه کاتالیستی آند ساخته شده است (جدول ۱). منحنیهای پلاریزاسیون تحت تغذیه مایع و تغذیه بخار و عملکرد طولانی مدت با سیستم تغذیه بخار مورد بررسی و مطالعه خواهد گرفت. همچنین چگالی توان، بکارگیری سوخت و عملکرد هر سه پیل برای سوخت اتانول در این پژوهش تحت بصورت تجربی ثبت و تحلیل می‌گردد.

۲. مراحل تجربی

در این بخش به توضیح مراحل ساخت و راه اندازی مدل آزمایشگاهی و مراحل تست آن خواهیم پرداخت. پیل‌های بکار رفته، پیل‌های DEFC با سطح موثر 9 cm^2 می‌باشد. در این بررسی، چگالی توان، تاثیر نوع سوخت‌رسانی و انرژی برای نمونه‌های مختلف مورد آزمایش قرار خواهد گرفت. نحوه همگذاری پیل‌ها مطابق پژوهش صورت گرفته توسط فقری و گائو [۲۰ و ۲۱] بوده است. MEA شامل غشا نفیون ۱۱۷ و الکتروود آند و کاتد نفوذ گازی (GDE) می‌باشد. این لایه‌ها تحت پرس گرم برای شکل‌گیری MEA به یکدیگر متصل شده‌اند. همچنین از GDL با لایه میکرو-تخلخل در سمت کاتد جهت مدیریت آب استفاده شده است و از یک ساختار پنجره‌ای دنده‌دار جهت نگه داشتن لایه‌های پیل در کنار یکدیگر استفاده می‌گردد. برای سوخت اتانول از دو کاتالیست مختلف در این پژوهش استفاده شده است. که شامل $Pt:Ru \text{ mg/cm}^2$ در نسبت ۳:۱ برای آند و $Black Pt \ 5 \text{ mg/cm}^2$ برای کاتد بوده است. همچنین مقایسه‌ای بین کاتالیست‌های ساخته شده در آزمایشگاه با کاتالیست مشابه تجاری از شرکت E-TEK صورت پذیرفته است. کاتالیست با جوهری که با آن ترکیب شده آماده گشته است. این جوهر سپس بر روی صفحه‌ای تفلونی تا زمانی که به بارگذاری مورد نظر 4 mg/cm^2 تا 5 mg/cm^2 نائل آیمیم برای کاتالیست اتانولی چاپ می‌گردد. صفحه تفلونی با پوشش کاتالیست تحت پرس گرم با غشا نفیون در دمای 130°C درجه سانتی‌گراد برای ۵ دقیقه تحت بار 2000 lb قرار می‌گیرد. بعد از پرس گرم، لایه تفلون از غشا کنده شده، بطوریکه یک لایه کاتالیست نازک باقی خواهد ماند. سپس GDL های آند و کاتد با غشا و لایه کاتالیستی آند، تحت پرس گرم قرار می‌گیرد تا MEA شکل بگیرد.

۳. راه اندازی مدل تجربی و مراحل تست

پارامترهایی که در خلال این پژوهش آزمایشگاهی اندازه‌گیری می‌شود شامل خواص الکتریکی پیل مانند مقاومت، ولتاژ، جریان و توان می‌باشد که توسط ابزار ویژه تست پیل سوختی انجام می‌پذیرد. دمای آند و کاتد و بخار محصور شد نیز توسط ترموکوپل‌های K-type اندازه‌گیری می‌شود. جهت شروع تست، در ابتدا لازم است که پیل راه اندازی گردد که این امر با خیساندن آن در آب DI برای حداقل ۲ تا ۴ ساعت، بعد از آنکه مقاوت پیل به ثبات رسیده و به کمتر از 100 mOhm برسد. سپس یک محلول ۱ مول برکیلوگرم سوخت به محفظه بخار اضافه شده و پیل در ولتاژ بین 0.2 تا 0.3 برای ۲ تا ۴ دیگر کار میکند که با تکمیل مراحل فوق پیل آماده شروع بکار جهت عملیات تست‌گیری می‌گردد. پلاریزاسیون مایع جهت تایید صحت عملیات در این قدم مورد استفاده قرار گرفته است. سه محلول ۱، ۳ و ۵ مول بر کیلوگرم جهت پلاریزاسیون مورد آزمایش قرار گرفت. عملیات تست‌گیری شامل خواندن ولتاژ پیل با تغییر دانسیته جریان بوده است. چگالی جریان از صفر آغاز گشته و فوراً افزایش می‌یابد تا جایی که ولتاژ پیل به زیر 0.1 ولت افت نماید. در هر قدم، چگالی جریان برای یک دقیقه ثابت نگه داشته شده و ولتاژ متوسط ثبت می‌گردد. تست تغذیه بخار صورت گرفته شامل پلاریزاسیون و تست طول‌مدت بوده است.



۷ و ۸ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



3rd Fuel Cell Seminar of Iran



پلاریزاسیون بخار مشابه پلاریزاسیون مایع صورت می‌پذیرد. به سوخت اجازه داده می‌شود که کاملاً در محفظه بخار اشباع گردد و ولتاژ، در حالی که جریان از صفر در آغاز فوراً افزایش می‌یابد تا ولتاژ به زیر ۰/۱ ولت افت کند و یا دما بالغ بر ۵۰ درجه سانتی‌گراد گردد، ثبت و ضبط می‌گردد. لازم به ذکر است که دما و ولتاژ جهت محافظت از پیل باید در محدوده مشخصی قرار داشته باشد. تست بلند مدت شامل عملکرد سیستم در یک جریان ثابت و نیز کنترل تغییرات ولتاژ پیل سوختی در یک بازه مشخص است، بطوریکه حداکثر دما در پیل باید کمتر از ۵۰ درجه سانتی‌گراد باشد. همچنین مصرف سوخت و آب به مانند دمای آند و کاتد و بخار ثبت می‌گردد. لازم به ذکر است که هر کاتالیستی که توسط سوخت اتانول مورد آزمایش قرار می‌گیرد، ابتدا بصورت مایع و سپس بخار تغذیه می‌گردد.

۴. بررسی نتایج

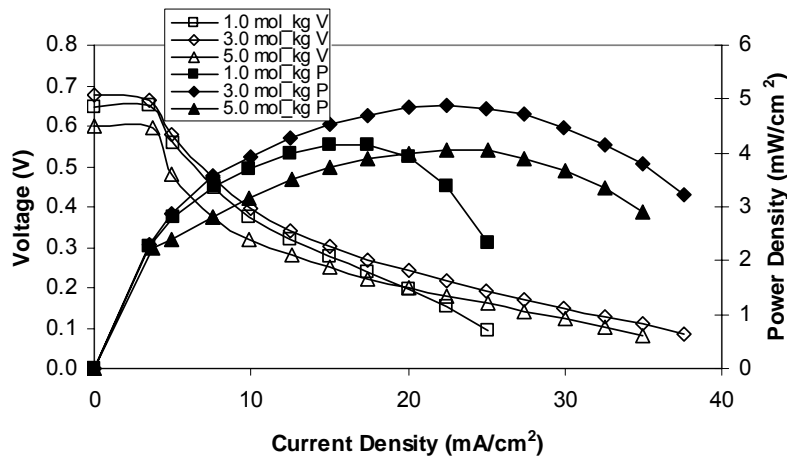
همانگونه که پیش تر به آن اشاره گردید در پژوهش حاضر سه پیل با ویژگی های متفاوت مطابق جدول ۱ مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در پیل شماره ۱ از GDE های شرکت E-TEK برای هر دو سمت آند و کاتد استفاده شده است. اما در پیل‌های شماره ۲ و ۳ از کاتالیست‌های آند آماده شده در آزمایشگاه استفاده گردیده است. در سمت کاتد از Black Pt استفاده شده ولی در سمت آند کاتالیست‌های Pt:Ru و Pt₃:Sn بکار گرفته شده است. در ادامه به شرح هر یک از این سه بخش از عملیات تست‌گیری خواهیم پرداخت.

جدول ۱. اجزای تشکیل دهنده پیل سوختی

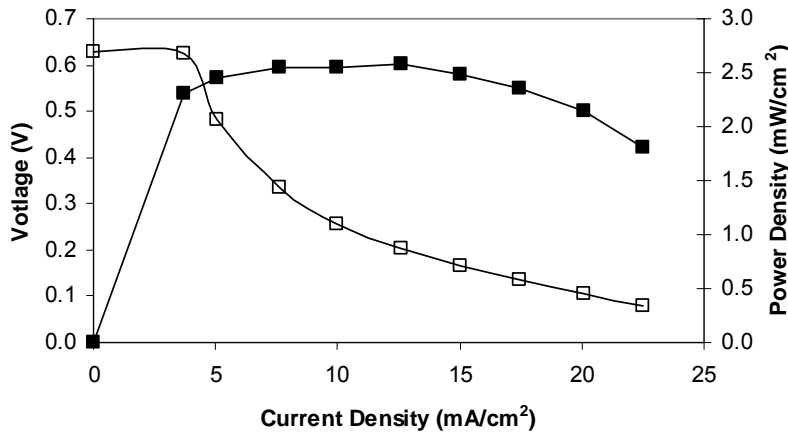
| Cell | GDEs | Anode Catalyst | Anode Loading | Membrane | Cathode Catalyst | Cathode Loading | Fabrication |
|------|----------|---------------------|--------------------------|------------|------------------|--------------------------|-------------|
| #1 | E-TEK | Pt:Ru | 5.0 mg cm ⁻² | Nafion 117 | Pt | 5.00 mg cm ⁻² | Pre-Made |
| #2 | In House | Pt:Ru | 4.01 mg cm ⁻² | Nafion 117 | Pt | 5.59 mg cm ⁻² | Hot-Pressed |
| #3 | In House | Pt ₃ :Sn | 5.0 mg cm ⁻² | Nafion 117 | Pt | 5.49 mg cm ⁻² | Hot-Pressed |

۵. پیل شماره ۱

پیل شماره ۱ ساخته شده از GDE شرکت E-TEK دارای کاتالیست آند و کاتد Pt:Ru و Black Pt می‌باشد. پیل بعد از فعالسازی مقاومت درونی بین ۵۵ تا ۶۰ میلی‌اوم را از خود نشان می‌دهد. جهت تست اتانول بر روی پیل شماره ۱ منحنی‌های پلاریزاسیون با استفاده از محلول مایع ۱، ۳ و ۵ مول بر کیلوگرم مطابق شکل ۱ الف بدست آمده است که برای محلول ۳ مول بر کیلوگرم، چگالی توان به ۲۲ mW/cm² رسید. همچنین محدودیت انتقال جرم در چگالی جریان‌های بسیار پایین، بین ۳۵ تا ۴۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌مترمربع رخ می‌دهد. همچنین منحنی‌های پلاریزاسیون از الگوی استاندارد افزایش چگالی توان با افزایش غلظت پیروی نمی‌کند.



(الف)



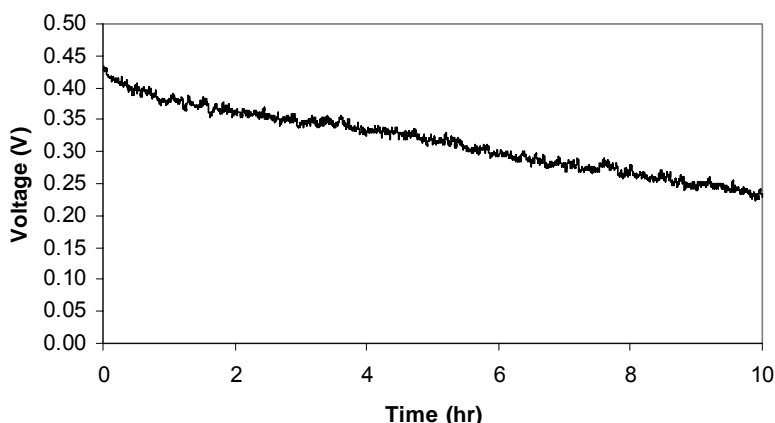
(ب)

شکل ۱. منحنی پلاریزاسیون پیل شماره ۱ با دمای ۲۱-۲۳ درجه سانتی‌گراد و در غلظت ۱، ۳، ۵ مول برکیلوگرم برای

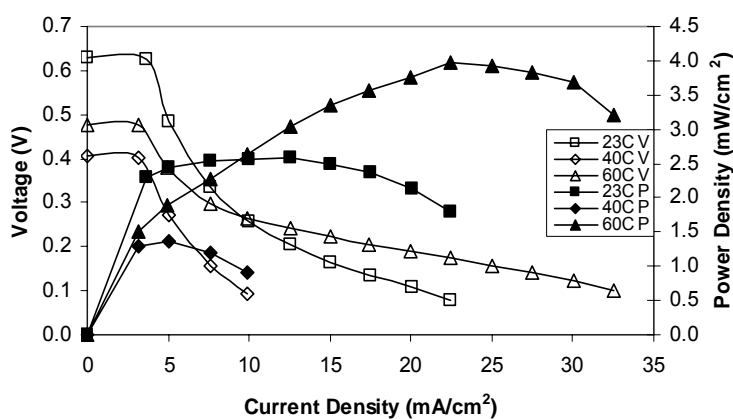
الف) سیستم تغذیه اتانول مایع ب) سیستم تغذیه بخار اتانول

با استفاده از محلول ۳ مول برکیلوگرم ماکزیمم توان و محدودیت انتقال جرم بدست آمد و بعد از آن با استفاده از محلول ۵ مول برکیلوگرم چگالی توان و محدودیت انتقال جرم ثبت گردید. کاهش در چگالی توان بیشتر به سبب عدم خلوص سوخت اتانول بوده است. از آنجا که عملیات تستگیری از غلظت پایین به بالا انجام می‌پذیرد، آلودگی بیشتر در زمانی که از محلول غلظت بالا استفاده شود، مطرح می‌گردد. هنگامی که سیستم سوخت رسانی به تغذیه بخار تغییر یابد، چگالی توان حتی تا $2/5 \text{ mW/cm}^2$ کاهش می‌یابد (شکل ۱.ب). همچنین محدودیت انتقال جرم نیز به $22/5 \text{ mA/cm}^2$ کاهش یافت. در قدم بعدی آزمایش جریان ثابت در چگالی جریان 5 mA/cm^2 انجام پذیرفت (شکل ۲) و پیل توسط سیستم تغذیه بخار اتانول و در ولتاژ ۰/۱ ولت برای ۱۰ ساعت عمل نمود. لازم به ذکر است که با وجود کارکرد ۱۰ ساعتی پیل، پایداری بسیار خوبی مشاهده گردید. همچنین کاهش پیوسته ولتاژ از ۰/۴۳۴ ولت در شروع به ۰/۲۲۸ ولت، به سبب آلاینده‌گی پیوسته آند از سوخت اتانول در خلال تستگیری مشاهده شد. بازده استفاده از سوخت حدود ۱/۸۶ درصد و بازده انرژی در حدود ۱/۰۸ درصد محاسبه گردید. در مرحله بعد پیل در دمای بالاتری مورد آزمایش قرار گرفت. بدین منظور با استفاده از یک گرمکن

الکتریکی نازک جهت افزایش دمای پیل به ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد رسانده شد. نتایج پلاریزاسیون مربوطه در شکل ۳ نمایش داده شده است. نتایج حاکی از افزایش چگالی توان و محدودیت انتقال جرم با افزایش دما بوده است، بطوریکه در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد حداکثر چگالی توان به حدود $2/6 \text{ mW/cm}^2$ و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به 4 mW/cm^2 میرسد. و نیز محدودیت انتقال جرم برای دمای ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب $22/5$ و $32/5$ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع ثبت گردید.



شکل ۲. منحنی ولتاژ در سیستم تغذیه بخار در جریان ثابت 5 mA/cm^2 (با استفاده از هیتر با توان 156 mW) برای پیل شماره ۱

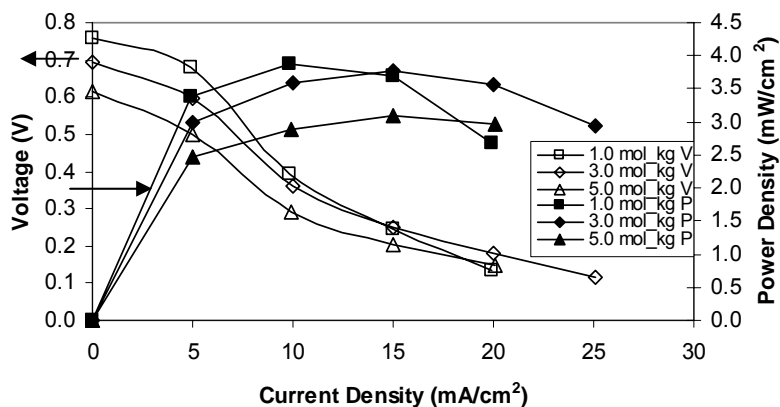


شکل ۳. منحنی پلاریزاسیون تغذیه بخار با دمای ۲۳، ۴۰ و ۶۰ برای پیل شماره ۱

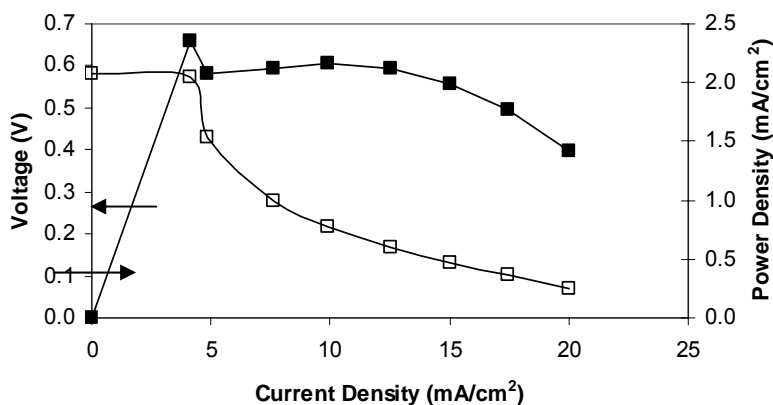
۶. پیل شماره ۲

یک کاتالیست آند بارگزاری شده به میزان $4/01 \text{ mg/cm}^2$ از جنس Pt:Ru برای لایه نفوذ گازی آند و Black Pt تحت بار 5 mg/cm^2 بعنوان کاتد مورد استفاده قرار گرفته است. پیل بعد از فعالسازی دارای مقاومت درونی ۶۵ تا ۷۰ میلی‌اوم بوده است. جهت بررسی عملکرد سوخت اتانول، منحنی پلاریزاسیون استخراج گردید (شکل ۴ الف). نتایج نشان دهنده افتی در چگالی توان و محدودیت انتقال جرم می‌باشد، بطوریکه ماکزیمم چگالی توان بدست آمده تنها 4 mW/cm^2 بوده و محدودیت انتقال جرم در جریانی بین $20-25 \text{ mA/cm}^2$ رخ می‌دهد. نکته قابل ذکر دیگر آنست که غلظت محلول در عملکرد پیل

تأثیری ندارد. شکل ۴ منحنی پلاریزاسیون برای حالتی که از سیستم تغذیه بخار استفاده شده است، را نشان می‌دهد. نتایج استفاده از این سیستم مشابه نتایج حاصل از محلول ۵ مول برکیلوگرم با تغذیه مایع می‌باشد.



(الف)

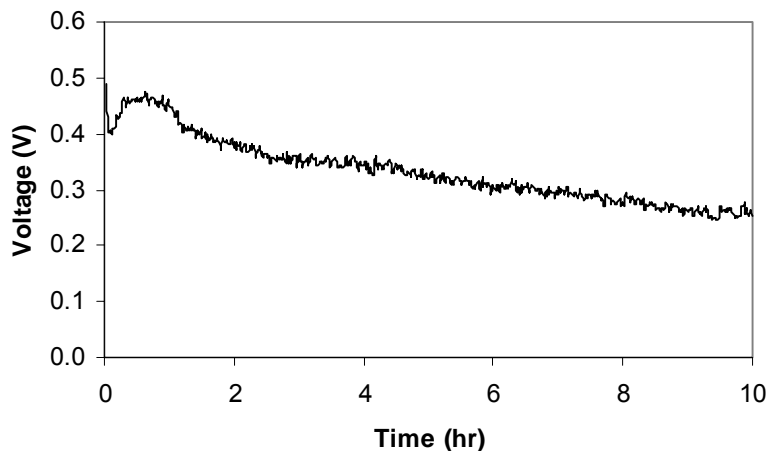


(ب)

شکل ۴. منحنی پلاریزاسیون پیل شماره ۲ با دمای ۲۱-۲۳ درجه سانتی‌گراد و در غلظت ۱، ۳، ۵ مول برکیلوگرم برای

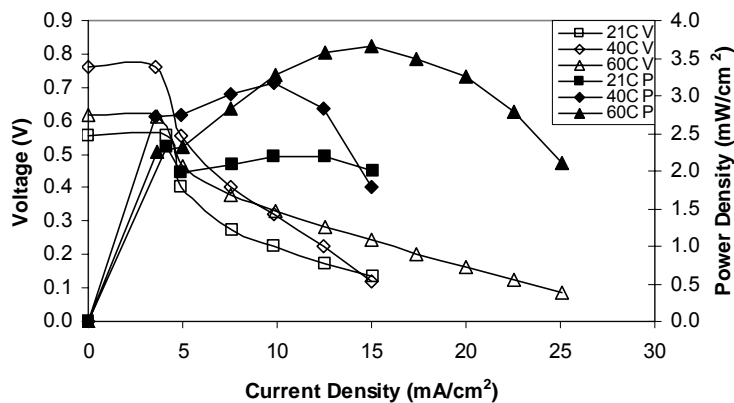
الف) سیستم تغذیه اتانول مایع ب) سیستم تغذیه بخار اتانول

در اینجا با وجود تغذیه بخار هنوز چگالی توان پایین 2 mW/cm^2 ثبت گشته و محدودیت انتقال جرم در 20 mA/cm^2 رخ خواهد داد که هر دو این مقادیر افزایش از خود نشان می‌دهد. در ادامه تست‌گیری جریان ثابت با جریان 20 mA/cm^2 صورت پذیرفت (شکل ۵).



شکل ۵. منحنی ولتاژ در سیستم تغذیه بخار در جریان ثابت 5 mA/cm^2 (با استفاده از هیتر با توان 156 mW) برای پیل شماره ۲

در خلال تست، ولتاژ پیل کاهش یافت، بطوریکه از 0.45 V و آغاز و به 0.25 V و رسید که منحنی مربوطه دارای گرایشی مشابه منحنی پیل شماره ۱ دارد. همچنین آلودگی کاتالیست آند تقریباً مشابه حالت پیل‌های با کاتالیست Pt:Ru می‌باشد. بازده مصرف سوخت و انرژی برای پیل ۲ معادل 0.99% و 0.86% بوده است. در ادامه با افزایش دمای پیل به دمایی بالاتر، پلاریزاسیون بخار مجدداً انجام پذیرفت (شکل ۶)، که این افزایش دما به 40 و 60 درجه سانتی‌گراد با نصب هیتری الکتریکی نازک در سمت کاتد صورت گرفت.



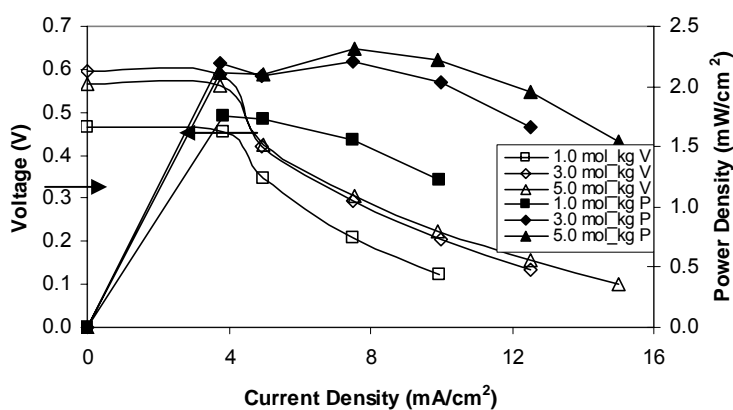
شکل ۶. منحنی پلاریزاسیون تغذیه بخار با دمای 21 ، 40 و 60 برای پیل شماره ۲

برای دمای 40 درجه سانتی‌گراد چگالی توان پیل به 2.85 mW/cm^2 افزایش یافته، در حالی که محدودیت انتقال جرم در 15 mA/cm^2 باقی ماند. اما برای پیل در دمای 60 درجه سانتی‌گراد هر دو مقدار چگالی توان و محدودیت انتقال جرم افزایش یافته و بترتیب معادل 3.3 mW/cm^2 و 25 mA/cm^2 ثبت گردید. نتایج حاصل از این بررسی نشان دهنده تاثیر بالای دمای پیل در عملکرد سیستم دارد.

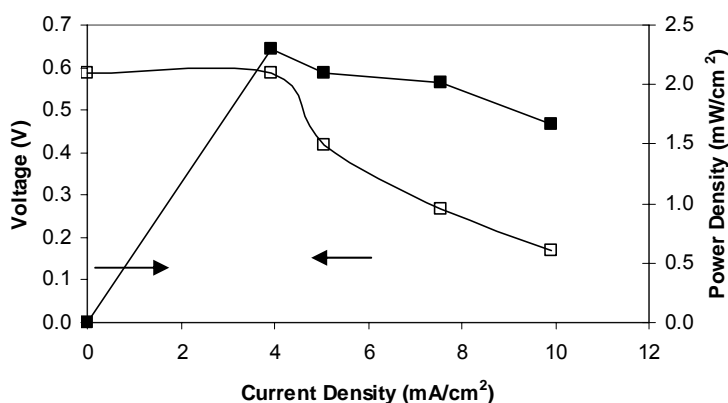


۷. پیل شماره ۳

یک کاتالیست آند بارگزاری شده به میزان 5 mg/cm^2 از جنس $Pt_3:Sn$ برای لایه نفوذ گازی آند و $Black Pt$ تحت بار 5 mg/cm^2 بعنوان کاتد مورد استفاده قرار گرفته است. پیل بعد از فعالسازی دارای مقاومت درونی 65 تا 70 میلی اهم بوده است. جهت بررسی عملکرد سوخت اتانول، منحنی های پلاریزاسیون برای محلول 1 و 3 و 5 مول بر کیلوگرم در شکل ۷ الف آمده است. بررسی عملکرد پیل در شرایط کاری مشخص، نشان دهنده افزایش چگالی توان و محدوده انتقال جرم با افزایش غلظت بوده است. ماکزیمم چگالی توان معادل $2/3 \text{ mW/cm}^2$ ثبت گردید و محدودیت انتقال جرم در 15 mA/cm^2 رخ میدهد. شکل ۷ ب نشان می دهد که پلاریزاسیون بخار نتایج مشابهی با تست تغذیه مایع دارد.



(الف)

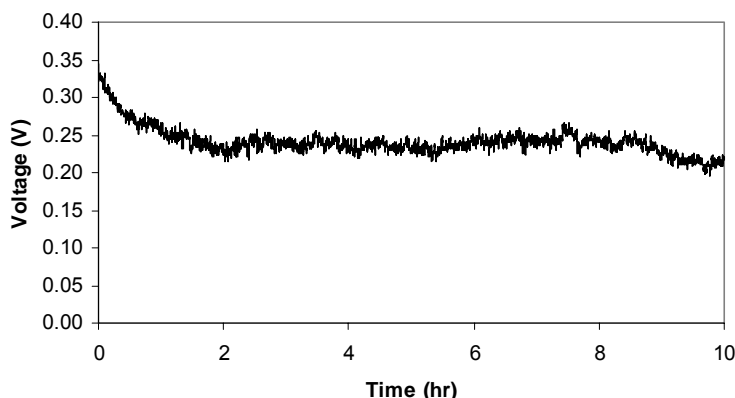


(ب)

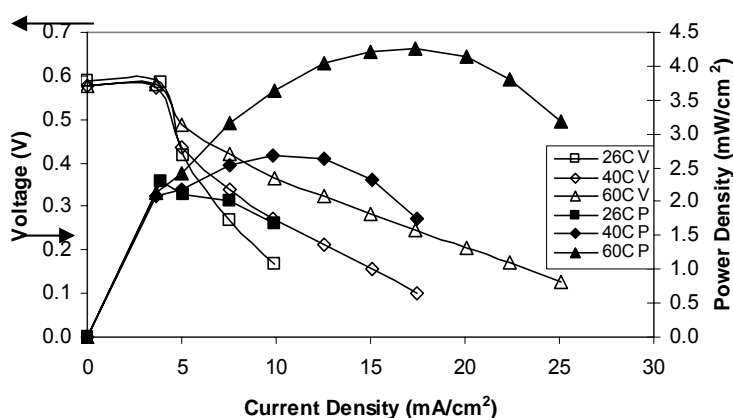
شکل ۷. منحنی پلاریزاسیون پیل شماره ۳ با دمای $23-25$ درجه سانتی گراد و در غلظت 1 ، 3 ، 5 مول بر کیلوگرم برای

الف) سیستم تغذیه اتانول مایع ب) سیستم تغذیه بخار اتانول

ماکزیمم چگالی توان به $2/3 \text{ mW/cm}^2$ رسیده است. در حالی که محدودیت انتقال جرم در 10 mA/cm^2 رخ داده است، این مقدار برای تغذیه بخار 15 mA/cm^2 بوده است. در ادامه عملیات تستگیری، پیل در یک جریان ثابت 5 mA/cm^2 برای ۱۰ ساعت فعالیت نمود (شکل ۸).



شکل ۸. منحنی ولتاژ در سیستم تغذیه بخار در جریان ثابت 5 mA/cm^2 (با استفاده از هیتر با توان 156 mW) برای پیل شماره ۳



شکل ۹. منحنی پلاریزاسیون تغذیه بخار با دمای ۲۴، ۴۰ و ۶۰ برای پیل شماره ۳

مقدار ولتاژ برای دو ساعت نخست کاهش یافته تا به مقدار پایدار $0/236$ ولت برسد. مشاهده گردید که پیل شماره ۳ پایدارترین پیل برای ۱۰ ساعت تست گیری در جریان ثابت بوده است. مصرف سوخت و بازده انرژی در خلال این تست معادل $2/01\%$ و $0/89\%$ محاسبه گردید. به دنبال کارکرد بلند مدت پیل، دمای آن به ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی گراد می‌رسید. همچنین منحنی پلاریزاسیون تغذیه بخار در شکل ۹ نمایش داده شده است. افزایش دمای پیل منجر به ارتقا چگالی توان به $2/68 \text{ mW/cm}^2$ و $4/25 \text{ mW/cm}^2$ برای ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی گراد می‌گردد. همچنین انتقال جرم به $17/5 \text{ mA/cm}^2$ و 25 mA/cm^2 برای ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی گراد می‌رسد. این نتایج قابل مقایسه با نتایج پیل شماره ۱ بوده است. ماکزیمم چگالی توان برای پیل ۱ در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد معادل $3/96 \text{ mW/cm}^2$ و محدودیت انتقال جرم در $32/5 \text{ mA/cm}^2$ رخ داده است.

۸. نتیجه گیری



۷ و ۸ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



3rd Fuel Cell Seminar of Iran



در این پژوهش یک پیل سوختی اتانولی غیر فعال مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. دو کاتالیست Pt:Ru و Pt₃:Sn مورد آزمایش قرار گرفته و عملکرد آنها با یکدیگر مقایسه شده است. نتایج نشان داد که در دمای اتاق بهترین عملکرد سوخت اتانول با کاتالیست Pt:Ru خواهد بود (پیل شماره ۱). با افزایش دمای پیل به ۶۰ درجه سانتی‌گراد، پیل شماره ۳ با کاتالیست Pt₃:Sn ارتقا عملکرد قابل توجهی را نشان می‌دهد و چگالی توان به ۴/۲۵ mW/cm² که نسبت به کاتالیست Pt:Ru با چگالی توان ۳/۹۶ mW/cm² بالاتر است، می‌رسد. پیل شماره ۳ نسبت به دو پیل دیگر منحنی پلاریزاسیون براساس غلظت متعارفی را دارا است. همچنین بهترین پایداری برای عملکرد ۱۰ ساعته پیل در یک جریان ثابت، ۵ mA/cm²، توسط پیل شماره ۳ محقق گردید. بالاترین میزان مصرف سوخت نیز برای اتانول در پیل شماره ۳ و به میزان ۲/۰۱٪ بوده است.

مراجع

- [1] T. Lopes, E. Antolini, F. Colmati, E. R. Gonzalez, (2007) "Carbon supported Pt-Co (3:1) alloy as improved cathode electrocatalyst for direct ethanol fuel cells," J. Power Sources 164 1111-1114.
- [2] S. Song, W. Zhou, J. Tian, Rui Cai, G. Sun, Q. Xin, S. Kontou, P. Tsiakaras, (2005a) "Ethanol crossover phenomena and its influence on the performance of DEFC," J. Power Sources 145 266-271.
- [3] S. Song, G. Wang, W. Zhou, X. Zhao, G. Sun, Q. Xin, S. Kontou, P. Tsiakaras, (2005b) "The effect of the MEA preparation procedure on both ethanol crossover and DEFC performance," J. Power Sources 140 103-110.
- [4] S. Kontou, V. Stergiopoulos, S. Song, P. Tsiakaras, (2006) "Ethanol/water mixture permeation through a Nafion® based membrane electrode assembly," J. Power Sources.
- [5] C. Lamy, E.M. Belgsir, J.-M. Leger, (2001) "Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC)," J. Applied Electro. 31 799-809.
- [6] E.V. Spinacé, A.O. Neto, M. Linardi, (2003) "Electro-oxidation of ethanol on PtRu/C electrocatalysts prepared from (η-C₂H₄)(Cl)Pt(μCl)₂Ru(Cl)(η³,η³-C₁₀H₁₆)," J. Power Sources 124 426-431.
- [7] E.V. Spinacé, A.O. Neto, T. R.R. Vasconcelos, M. Linardi, (2004) "Electro-oxidation of ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process," J. Power Sources 137 17-23.
- [8] J. Bagchi, S. K. Bhattacharya, (2007) "The effect of composition of Ni-supported Pt-Ru binary anode catalysts on ethanol oxidation for fuel cells," J. Power Sources 163 661-670.
- [9] S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy, J.-M. L'eger, (2006) "Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes," J. Power Sources 158 18-24.
- [10] L.V. Mattos, F. B. Noronha, (2005) "Partial oxidation of ethanol on supported Pt catalysts," J. Power Sources 145 10-15.
- [11] C. Xu, P. K. Shen, Y. Liu, (2007) "Ethanol electrooxidation on Pt/C and Pd/C catalysts promoted with oxide," J. Power Sources 164 527-531.
- [12] H.T. Zheng, Y. Li, S. Chen, P. K. Shen, (2006) "Effect of support on the activity of Pd lectrocatalyst for ethanol oxidation," J. Power Sources 163 371-375.
- [13] F. Colmati, E. Antolini, E. R. Gonzalez, (2006) "Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt₃Sn electrocatalysts," J. Power Sources 157 98-103.
- [14] W.J. Zhou, B. Zhou, W.Z. Li, Z.H. Zhou, S.Q. Song, G.Q. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, M. Goul, P. Tsiakaras, (2004a) "Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts," J. Power Sources 126 16-22.
- [15] W.J. Zhou, W.Z. Li, S.Q. Song, Z.H. Zhou, L.H. Jiang, G.Q. Sun, Q. Xin, K. Poulianitis, S. Kontou, P. Tsiakaras, (2004b) "Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells," J. Power Sources 131 217-223.
- [16] W.J. Zhou, S.Q. Song, W.Z. Li, Z.H. Zhou, G.Q. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, P. Tsiakaras, (2005) "Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance," J. Power Sources, 140 50-58.
- [17] F. Vigier, S. Rousseau, C. Coutanceau, J. M. Leger, C. Lamy, (2006) Topics in Catalysis 111-121.
- [18] Z. Guo, A. Faghri, (2006a) "Miniature DMFCs with passive thermal-fluids management system," J. Power Sources 160 1142-1155.
- [19] Z. Guo, A. Faghri, (2006b) "Thermal-fluids management system for direct methanol fuel cells," United States Patent 20060292412.
- [20] Z. Guo, A. Faghri, (2006c) "Development of planar air breathing direct methanol fuel cell stacks," J. Power Sources 160 1183-1194.
- [21] Z. Guo, A. Faghri, (2006d) "Planar fuel cell stack and method of fabrication of the same," United States Patent 20060286436.