



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



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



## بررسی عملکرد پیل سوختی متانولی با واکنشگرهای مختلط (CMR)

جواد احمدپور<sup>۱\*</sup>، مجید تقی زاده<sup>۲</sup>

دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، دانشکده مهندسی شیمی

Email: [j\\_ahmadpour@yahoo.com](mailto:j_ahmadpour@yahoo.com)

### چکیده

پیل سوختی با واکنشگر-مختلط (CMR) یک ایده جدید می باشد، که در آن مخلوط سوخت و اکسیژن (یا هوا) مستقیماً در طول یک مجموعه متخلخل آند-الکتروود-کاتد جریان می یابد. این مجموعه می تواند به صورت تک سل یا مجموعه ای از سل های موازی در یک ساختار صفحه ای، لوله ای یا شکل های دیگر ساخته شود. گزینه پذیرای الکتروکاتالیست های CMR ها برای حداقل کردن پتانسیل ترکیبی در الکترودها، که باعث کاهش ولتاژ پیل و راندمان سوخت می گردد، ضروری می باشد. از آنجائیکه در پیل های سوختی مختلط نیازی به ایزوله کردن سل و استفاده از صفحات دوقطبی وجود ندارد، CMR یک راه حل موثر برای کاهش هزینه ها در طراحی پیل سوختی عرضه می باشد. در سالهای اخیر، پیشرفت های قابل توجهی در CMR هایی متانولی حاصل شده است. این مقاله به مرور و بررسی ساختار یک پیل سوختی متانولی مختلط و مقایسه آن با پیل سوختی متانولی متداول می پردازد.

واژه های کلیدی: CMR، پیل سوختی، واکنشگر مختلط، جریان مختلط، الکتروکاتالیست های گزینشگر

### ۱- مقدمه

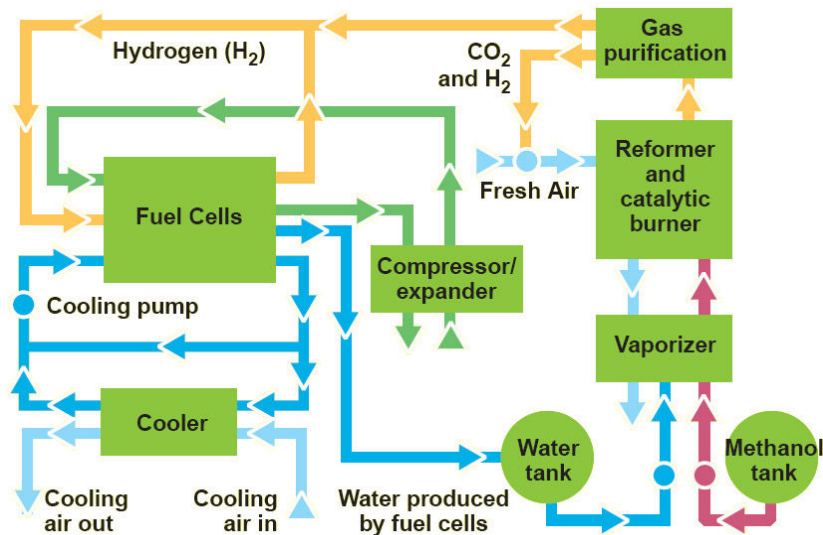
پیل های سوختی متانولی بخاطر داشتن مزایای برجسته اش، نظیر دانسیته انرژی بالای متانول، راندمان تبدیل انرژی بالا، دارا بودن دمای عملکرد نزدیک به دمای محیط، ذرات معلق پایین در خروجی، تولید متانول از منابع سوختی تجدید شونده مانند سوخت های زیستی، یک تکنولوژی عالی جهت جایگزینی با باتری ها می باشند [۱-۳]. یکی از مشکلات مهم در پیل سوختی متانولی DMFC، عبور عرضی متانول از غشاء می باشد که نقش مهمی در کاهش راندمان و عملکرد پیل دارد. برای حل این مشکل در برخی موارد از غشاهایی استفاده می گردد که نسبت به عبور پروتون گزینه پذیر بوده و اجازه عبور متانول از غشاء را نمی دهند. با اینحال در این روش امکان اینکه عبور عرضی متانول از غشاء به صفر برسد، وجود ندارد و همواره بخشی از متانول از آند به سمت کاتد منتقل می گردد و در آنجا با مصرف اکسیژن موجود در کاتد باعث هدر رفتن سوخت و اکسیژن، تولید محصولات نامطلوب مسموم کننده و افت فعالیت کاتالیست های کاتد در اثر آن، و در نهایت کاهش راندمان پیل می گردد. بنابراین برای کاهش تلفات سوخت در اکثر پیل های سوختی متانولی متداول، محلول آبی متانول را در محدوده ۱-۱۰٪ رقیق کرده و با استفاده از جریان برگشتی سوخت حول آند، غلظت خوراک رقیق شده را در محدوده کنترل شده حفظ می کنند [۴، ۵].

۱- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی

۲- دانشیار مهندسی شیمی



متاسفانه، با وجود اینکه رقیق سازی و سیرکولاسیون متانول، میزان هدر رفتن متانول در اثر عبور عرضی متانول از غشاء را کاهش داده و مشکل پایین بودن مصرف یک یار گذر سوخت را حل می کند، اما بطور قابل توجهی باعث افزایش پیچیدگی سیستم، اندازه و وزن پیل سوختی متانولی می گردد (شکل ۱). همچنین لوله گذاری اضافی و نصب پمپ سیرکولاسیون، سنسور متانول و سیستم های تزریق متانول برای حفظ غلظت خوراک آبی متانول در محدوده معین، جداکننده های دی اکسیدکربن برای حذف حباب ها در جریان برگشتی و سایر تجهیزات دیگر منجر به بالا رفتن بالانس کارخانه<sup>۱</sup> و در نهایت افزایش هزینه و بالا رفتن قیمت تمام شده پیل سوختی می گردد. علاوه بر این، لزوم استفاده از خوراک رقیق شده نیازمند استفاده از یک مخزن متانول غلیظ و یک مخزن رقیق سازی در خارج سیستم می باشد که خود نیازمند تجهیزات اضافی برای جمع آوری و بازیابی آب و انتقال خوراک رقیق شده به سیستم پیل می باشد. این تجهیزات اضافی علاوه بر افزودن پیچیدگی و وزن دستگاه، با مصرف انرژی تولیدی پیل طی عملیات سیرکولاسیون و سایر مراحل، منجر به کاهش انرژی خالص پیل سوختی نیز می گردند [۶].



شکل ۱- پیچیدگی های سیستم یک پیل سوختی متانولی

مشکلات فراوان ناشی از عبور عرضی متانول در پیل سوختی متانولی و ناکارآمد بودن روش های پیشنهادی برای حل آن، این فکر را به ذهن محققان خبره این فن متبادر ساخت که چگونه می توان با یک روش کارآمد و بدون افزودن وزن، اندازه و پیچیدگی های اضافی سیستم، افت راندمان و عملکرد پیل در اثر عبور عرضی متانول را کاهش داده و در صورت امکان حذف نمود.

با توجه به مطالعات انجام شده، راه های کاهش یا جلوگیری از عبور عرضی متانول را می توان در ۳ روش خلاصه کرد:

- ۱- استفاده از غشاء گزینشگر، همانگونه که قبلاً اشاره گردید، هیچ وقت نمیتوان با این روش عبور عرضی متانول را به صفر رساند.
- ۲- استفاده از آند گزینشگر
- ۳- استفاده از کاتد گزینشگر

<sup>1</sup> - Balance Of Plant (BOP)



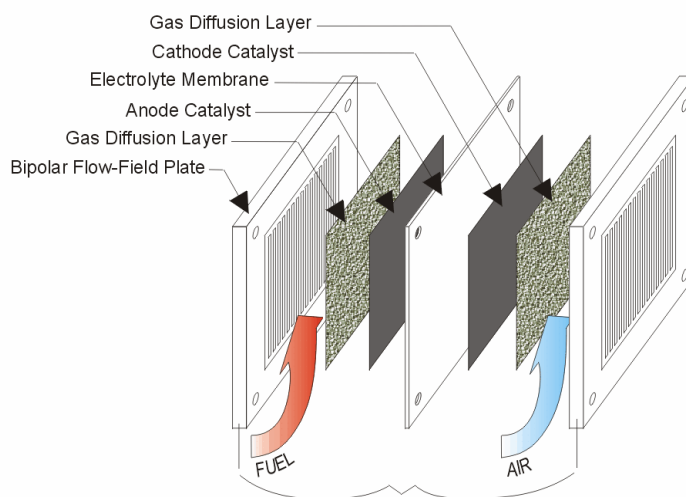
۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸  
October 28 & 29, 2009  
سومین سمینار پیل سوختی ایران  
H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>  
3<sup>rd</sup> Fuel Cell Seminar of Iran



استفاده از آند و کاتد گزینشگر [۷،۸]، این اطمینان را ایجاد خواهد نمود که حتی در صورت عبور متانول از غشاء امکان واکنش آن در کاتد وجود ندارد. استفاده از آند و کاتد گزینشگر و اطمینان از عدم رخ دادن واکنش های نامطلوب در آند و کاتد، فصل نوینی از روند توسعه ای پیل سوختی را رقم زده و ایده استفاده از جریان مختلط سوخت و هوا و تزریق آن از یک طرف پیل ( معمولاً آند) مورد توجه محققان قرار گرفت. در این کار جنبه های مختلف این تکنولوژی جدید مورد بررسی قرار می گیرد.

## ۲- پیل سوختی واکنشگر-مختلط<sup>۱</sup>

در یک پیل سوختی متداول، از هر گونه ای، سوخت و هوا از دو سمت متفاوت پیل وارد هر سل می گردند (شکل ۲). در طراحی معمول یک پیل سوختی هیدروژنی<sup>۲</sup> با یک مجموعه الکترود- غشاء<sup>۳</sup> مسطح، هوا از سمت کاتد و سوخت از سمت آند وارد می گردد. در یک پیل سوختی اکسید جامد<sup>۴</sup> با یک شکل مشابه یا با شکل لوله ای، سوخت در داخل لوله و هوا در خارج لوله جریان دارد. در همه این موارد سوخت و هوا توسط یک الکترولیت از یکدیگر جدا می گردند. در نمونه های محدودی که در آنها سوخت متانول و هوا از یک طرف پیل وارد آن می گردد، نتایج خوبی حاصل نشده است و همواره باعث تشدید پدیده عبور عرضی متانول از غشاء در پیل سوختی متانولی می گردد. در پیل سوختی هیدروژنی نیز، واکنش مستقیم هیدروژن و اکسیژن روی کاتالیست علاوه بر هدر رفتن سوخت، باعث افزایش دمای پیل نیز می گردد [۹، ۱۰].



CELL REPEAT UNIT ~ 2 mm

شکل ۲- ساختار یک پیل سوختی متداول

در سال ۲۰۰۰ کمپانی CMR Fuel Cell انگلستان [۷-۱۲]، یک گونه متفاوت پیل سوختی را ارائه کرد که در آن مخلوط سوخت و هوا از یک طرف وارد MEA متخلخل پیل می گردید. دیدگاه ارائه شده توسط این کمپانی و تولید پیل سوختی CMR، اندازه، وزن و هزینه های ساخت یک پیل سوختی متانولی را تا ۸۰٪ کاهش می دهد. محققان این کمپانی معتقدند ایده استفاده از جریان مختلط سوخت و هوا منحصر به پیل سوختی متانولی نبوده و در پیل های سوختی دیگر نظیر پیل سوختی اکسید جامد، آلکالی، بیولوژیکی و حتی پیل سوختی هیدروژنی نیز قابل استفاده می باشد [۹، ۱۰].

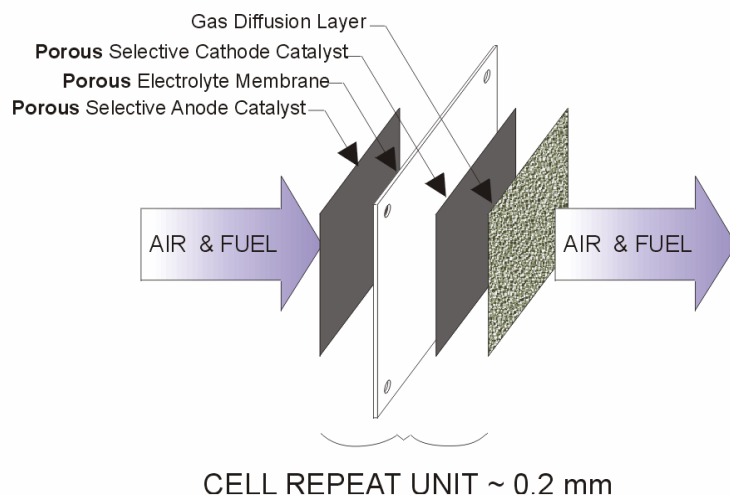
<sup>۱</sup> - Mixed Reactant Fuel Cell (MRFC)

<sup>۲</sup> - PEMFC

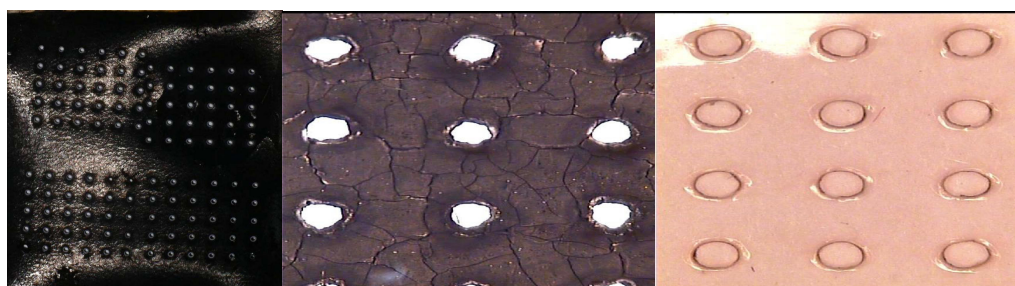
<sup>۳</sup> - Membrane Electrode Assembly (MEA)

<sup>۴</sup> - Solid oxide fuel cell

یک پیل سوختی با جریان مختلط (شکل ۳) دارای یک الکتروکاتالیست فعال و گزینشگر نسبت به واکنش اکسیداسیون سوخت در سمت آند و یک الکتروکاتالیست فعال و گزینشگر نسبت به واکنش احیاء عامل اکسنده در سمت کاتد می باشد. بنابراین زمانیکه مخلوط سوخت و اکسنده به هر یک از دو طرف پیل (آند یا کاتد) تزریق گردد، در آند تنها واکنش اکسیداسیون سوخت (متانول) انجام می گیرد و اکسیژن موجود در هوا بدون مصرف شدن در آند پس از عبور از غشاء متخلخل (شکل ۴)، به کاتد منتقل گردیده و روی الکتروکاتالیست کاتد احیاء می گردد. به عبارت دیگر الکتروکاتالیست های آند نسبت به واکنش احیاء سوخت غیر فعال و الکتروکاتالیست های کاتد نسبت به واکنش اکسیداسیون غیرفعال می باشند. لذا میزان عبور عرضی متانول در این پیل سوختی بسیار ناچیز خواهد بود و سوخت و هوا را می توان قبل از ورود به پیل با یکدیگر مخلوط نمود. مخلوط کردن سوخت و هوا و تزریق آن از یک طرف پیل، در صورت استفاده از الکتروکاتالیست گزینشگر در آند و کاتد و استفاده از غشاء متخلخل برای عبور جریان سوخت و هوا در طول پیل سوختی، نه تنها مشکلی در کار پیل ایجاد نمی کند بلکه بطور قابل توجهی باعث کاهش پیچیدگی سیستم پیل سوختی و ساده تر شدن آن می گردد [۹، ۱۲].



شکل ۳- ساختار یک پیل سوختی CMR



شکل ۴- مجموعه الکتروود و غشاء سوراخ شده مورد استفاده در پیل سوختی CMR

بخاطر ناچیز بودن عبور عرضی متانول در پیل سوختی مختلط، نیازی به صفحات جداکننده برای جلوگیری از مخلوط شدن سوخت و هوا و ایزوله کردن مجموعه الکتروود و غشاء در هر سل مانند پیل سوختی متداول، وجود ندارد. حذف یکی از اجزای لاینفک پیل سوختی متداول در پیل سوختی با جریان مختلط، علاوه بر کاهش هزینه تمام شده پیل سوختی تا ۸۰٪،

باعث کاهش ضخامت هر سل تا ۱۰ برابر می گردد. به همین خاطر این پیل سوختی، پیل سوختی مختلط متراکم<sup>۱</sup> نامیده شده است. بنابراین در یک حجم معین می توان از تعداد سل های بیشتری استفاده نموده و توان خروجی پیل را افزایش داد. یا با یکسان در نظر گرفتن تعداد سل ها در دو حالت، حجم اضافی موجود را به مخزن سوخت اختصاص داد (شکل ۵). با افزایش حجم مخزن سوخت می توان از زمان عملیاتی<sup>۲</sup> پیل را افزایش داد. این امر بخصوص در تجهیزات همراه مانند لپ تاپ ها و تلفن های همراه که نیازمند منبع تغذیه با زمان عملیاتی بالا می باشند مورد توجه زیادی قرار گرفته است. لذا در صورت استفاده از پیل سوختی CMR بعنوان منبع تغذیه یک لپ تاپ، با صرف هزینه کمتر (در حد هزینه یک باطری) می توان زمان بیشتری از آن در یک بار سوخت گیری استفاده نمود [۹].



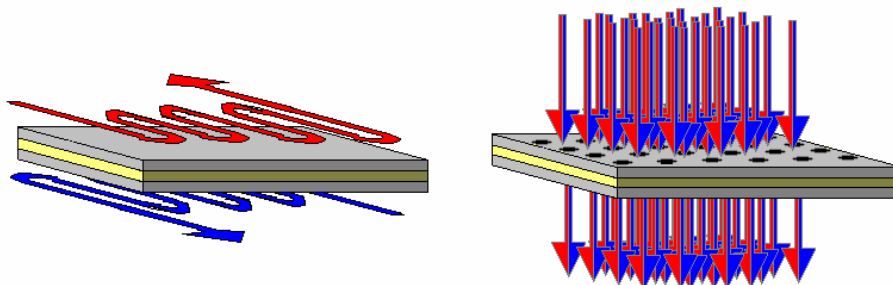
پیل سوختی متداول

پیل سوختی CMR

شکل ۵- مقایسه مخزن سوخت پیل سوختی CMR و پیل سوختی متداول در یک لپ تاپ

خصوصیات بی همتا و جذاب پیل سوختی متانولی CMR، نظیر کاهش وزن، اندازه و دانسیته انرژی بالا باعث شده است که این تکنولوژی مورد توجه وزارت دفاع آمریکا قرار بگیرد. ارتش آمریکا در سال ۲۰۰۴، برای مجهز کردن سربازان خود به یک منبع تغذیه سبک، کوچک با دانسیته انرژی بالا، برای حداقل ۳ روز نبرد، مطالعه و ساخت پیل سوختی متانولی CMR با توان خروجی پایدار ۲۰ وات را در دستور کار قرار داد [۱۳].

در پیل سوختی متانولی متداول، جریان سوخت و هوا بصورت موازی با صفحات آند و کاتد، با حرکت درون کانال های موجود در صفحات دو قطبی، از دو سمت وارد پیل می گردد، در حالیکه در پیل سوختی CMR با حذف صفحات جداکننده و استفاده از MEA متخلخل، مخلوط سوخت و هوا بصورت عمود بر پیل از یک طرف وارد پیل می گردد. استفاده از این MEA متخلخل باعث کاهش افت فشار ایجاد شده در پیل سوختی نسبت به پیل سوختی متداول می گردد. در شکل ۶، الگوهای جریان پیل سوختی متداول و پیل سوختی CMR را نشان می دهد. در پیل سوختی با الگوی جریان موازی، ۷۵٪ از سطح فعال MEA و در پیل سوختی CMR با الگوی جریان عمودی، ۹۷٪ سطح فعال MEA مورد استفاده قرار می گیرد [۱۴، ۱۵].



شکل ۶- مقایسه الگوی جریان پیل سوختی متداول و پیل سوختی CMR

<sup>1</sup> - Compact Mixed Reactant Fuel Cell (CMR FC)

<sup>2</sup> - Run time

یکی دیگر از معایب پیل سوختی متانولی متداول که باعث افزایش قیمت تمام شده آن می گردد، استفاده از فلز گرانبهای پلاتین بعنوان کاتالیست مورد استفاده در آند و کاتد می باشد. این افزایش قیمت در پیل سوختی متانولی بخاطر استفاده بارکاتالیست<sup>۱</sup> بیشتر ( $2-4 \text{ mg/cm}^2$ ) در الکترودهای آن نسبت به پیل سوختی هیدروژنی ( $0.2-0.5 \text{ mg/cm}^2$ ) چشمگیرتر است [۱۵]. در پیل سوختی CMR سعی شده است علاوه بر استفاده از کاتالیستهای گزینشگر، از الکتروکاتالیستهایی استفاده شود که میزان پلاتین موجود در آنها کمتر بوده و یا از فلزات و ترکیبات ارزان تری بجز پلاتین در آن استفاده شده باشد. برای الکتروکاتالیست کاتد، علاوه بر پلاتین خالص بر پایه کربن کاتالیستهای فعال متنوع دیگری با پایه کربنی نظیر روتنیوم-سلنیوم (Ru-Se)، Ru-S، Ru-Mo-S، تترامتوکسی فنیل پروفیرین<sup>۲</sup> آهن (Fe-TMPP) و کبالت (CO-TMPP) و یا مخلوط آهن و کبالت (FeCO-TMPP) وجود دارند که توانایی انجام واکنش احیاء اکسیژن را دارند و در عین حال نسبت به متانول بی اثر می باشند. در بین این کاتالیست ها، کاتالیست Ru-Se بیشترین فعالیت و گزینشگری نسبت به احیاء اکسیژن را دارد که نسبت بهینه Se در آن برابر ۱۳٪ تعیین شده است. در آند نیز از کاتالیستهای Pt-Ru، Pt-Ir، Pt-Os استفاده می گردد که در میان آنها کاتالیست Pt-Ru با نسبت وزنی ۵۰/۵۰ که نسبت به واکنش احیاء اکسیژن کاملاً بی اثر می باشد از بقیه فعال تر می باشد. برای افزایش فعالیت Ru-Se، فلزات Ir و Os بعنوان پروموتور به آن اضافه می گردند [۱۵-۱۸].

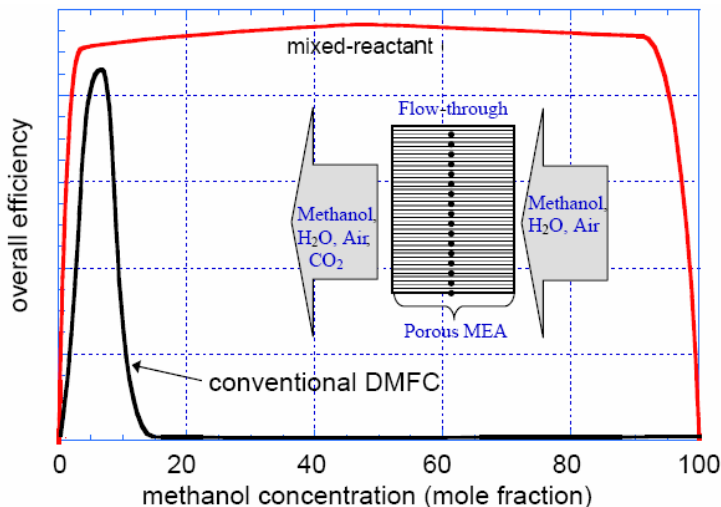
### ۳- اساس کار پیل سوختی مختلط

همانگونه که تاکنون اشاره گردید، یک پیل سوختی CMR دارای یک MEA متخلخل با دو الکتروود گزینشگر کاتد و آند، که کاتالیست موجود در آند تنها توانایی انجام واکنش اکسیداسیون متانول و کاتالیست کاتد فقط توانایی کاتالیز کردن واکنش احیا را دارد، می باشد. بدلیل وجود این الکترودهای گزینشگر، پدیده عبور عرضی متانول و اثرات ناشی از آن که منجر به کاهش عملکرد و راندمان پیل می گردد بطور چشمگیری کاهش یافته و در مواردی به سمت صفر سوق داده شده است. لذا همانند DMFC متداول، نیازی به رقیق کردن سوخت وجود ندارد و از محلول متانول با غلظت بسیار بالا می توان بعنوان سوخت استفاده نمود.

در شکل ۷ نمودار راندمان پیل سوختی با واکنشگرهای مختلط با راندمان پیل سوختی متانولی متداول (DMFC) برحسب غلظت متانول با یکدیگر مقایسه شده است. همانگونه که در این شکل مشاهده می گردد، در DMFC متداول فقط در یک محدوده کوچک و تنها در غلظت های پایین متانول در حدود ۲-۸٪ می تواند با راندمان قابل قبولی کار کند؛ درحالیکه پیل سوختی با واکنشگرهای مختلط، با داشتن کاتالیست های گزینشگر آند و کاتد (با فرض پذیرش پذیری ۱۰۰٪)، در یک محدوده وسیعی از غلظت متانول از ۱-۹۷٪ با راندمان بسیار بالا می تواند کار کند [۶].

<sup>1</sup> - Catalyst loading

<sup>2</sup> - Iron-tetramethoxyphenylprophyrin (Fe-TMPP)



شکل ۷- مقایسه راندمان پیل سوختی با واکنشگرهای مختلط با راندمان پیل سوختی متانولی متداول (DMFC) بر حسب غلظت متانول

بهترین کاتالیست گزینشگر برای آند، کاتالیست Pt-Ru با گزینشگری ۹۵٪ و بهترین کاتالیست گزینشگر برای کاتد، کاتالیست Ru-Se با گزینش پذیرگی ۷۵٪ می‌باشد. البته این گزینشگری با افزودن پروموتورهای خاص هر الکتروود قابل افزایش می‌باشد. بنابراین، بجای استفاده از سوخت رقیق شده در آند و کنترل میزان رقت آن در محدوده مورد نظر، با نصب سنسورهای متانول و استفاده از جریان برگشتی متانول و آب حول الکتروود آند، و تزریق مجزا جریان اکسنده در کاتد، می‌توان سوخت بسیار غلیظ اولیه را از سمت آند اولین سل به توده پیل سوختی تزریق نمود تا با برقراری یک جریان سری در طول سل‌های پیل سوختی کل سوخت مصرف گردیده و فقط دی‌اکسید کربن و آب در جریان خروجی از آخرین سل پیل خارج گردد. واکنش‌هایی شیمیایی که در پیل سوختی متانولی رخ می‌دهند به صورت زیر می‌باشند [۳، ۱۸]:



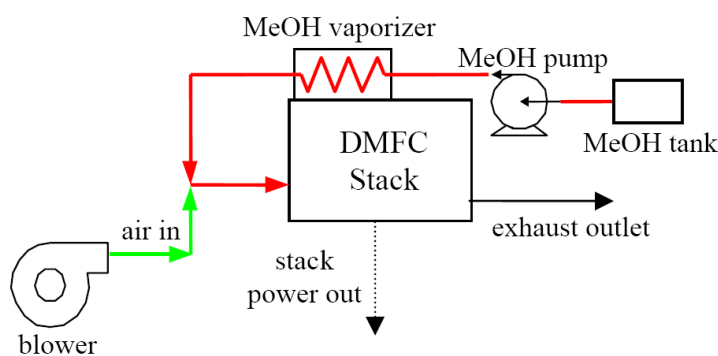
جریان اولیه ورودی به پیل سوختی مختلط، حاوی یک مخلوط بسیار غلیظ متانول با حداقل آب لازم برای انجام واکنش اکسیداسیون متانول به همراه عامل اکسنده برای واکنش در کاتد می‌باشد. چنانچه جریان اولیه واکنشگرهای مختلط وارد اولین سل گردد، بخشی از متانول با آب موجود در آند واکنش داده و مطابق واکنش (۱) به پروتون (H<sup>+</sup>)، الکترون (e<sup>-</sup>) و دی-اکسیدکربن تبدیل می‌گردد. در کاتد نیز بخشی از اکسنده (۳/۲O<sub>2</sub>) با پروتون‌های منتقل شده در طول غشا (H<sup>+</sup>) و الکترون‌های رسیده از طریق مدار الکتریکی (e<sup>-</sup>) واکنش داده و مطابق واکنش (۲) به آب تبدیل می‌گردد [۳، ۶].

محصولات واکنش‌های سل اول، در اثر مصرف بخشی از سوخت غلیظ اولیه در آند و بخشی از عامل اکسنده در کاتد، یعنی آب و دی‌اکسیدکربن، به همراه سوخت و اکسنده باقیمانده وارد سل‌های بعدی پیل می‌گردند. بنابراین آب مورد نیاز برای واکنش اکسیداسیون متانول در آند سل‌های بعدی، عمدتاً از آب تولیدی طی احیا اکسیژن در کاتد سل ماقبل تأمین می‌گردد. زیرا، همانگونه که در واکنش (۱) مشاهده می‌گردد، نسبت مصرف مولکولی متانول به مصرف مولکولی آب یک به یک می‌باشد. یعنی به ازای مصرف هر مولکول متانول (CH<sub>3</sub>OH) مصرف شده، یک مولکول آب (H<sub>2</sub>O) مصرف می‌گردد. بنابراین، برای مثال اگر ۳ درصد از سوخت غلیظ اولیه بتواند در اولین سل مصرف گردد، حداقل غلظت آب و متانول موجود در خوراک اولیه باید ۳ و ۹۷ درصد باشد. بنابراین همواره ترجیح داده می‌شود که از سوختی با غلظت بالایی از متانول در ورودی استفاده گردد. میزان

سوخت مصرف شده در هر یک از سل‌ها به متغیرهای زیادی نظیر سطح مقطع آند و کاتد هر سل، غلظت سوخت، گزینشگری کاتالیست و جریان الکتریکی گذرنده از هر سل وابسته می‌باشد. دی‌اکسیدکربن نیز بعنوان محصول جانبی در طول سل‌های متوالی به غلظت آن افزوده می‌شود. بنابراین جریان خروجی از سل اول رقیق‌تر از جریان اولیه می‌باشد، اما هنوز برای مصرف در سل‌های بعدی قابل استفاده می‌باشد. به همین ترتیب، این واکنش‌های در سل‌های متوالی تا آخرین سل رخ داده و با حرکت در طول سل ولتاژ نهایی پیل و میزان دی‌اکسیدکربن و آب خروجی از آخرین سل افزایش می‌یابد؛ بطوریکه محصول خروجی از آخرین سل عمدتاً آب و دی‌اکسیدکربن و اکسنده مصرف نشده می‌باشد. همچنین، حرارت تولید شده در پیل را می‌توان برای تبخیر کردن خوراک متانول در تبخیرکننده مورد استفاده قرار داد. علاوه‌براین سوخت باقیمانده در خروجی نیز سوزانده شده و گرمای تولید شده آن در تبخیر کننده مورد استفاده قرار می‌گیرد [۶].

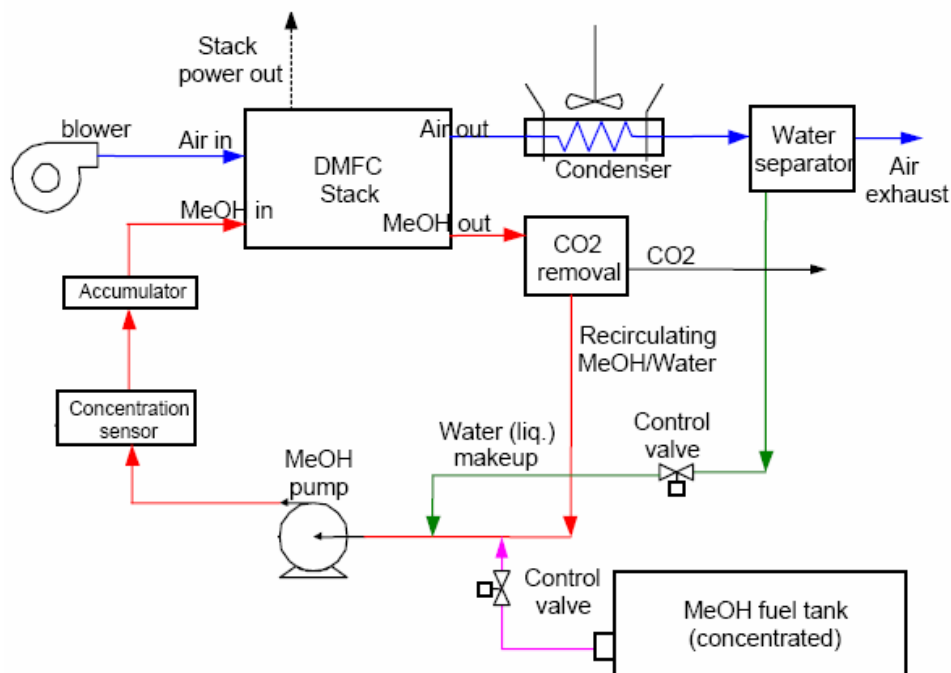
#### ۴- ساختار یک پیل سوختی مختلط

همانگونه که قبلاً اشاره گردید، در طراحی پیل سوختی با واکنشگر مختلط، بطور قابل توجهی از پیچیدگی‌های سیستم پیل سوختی متانولی متداول کاسته می‌شود. نمونه‌ای از چنین سیستمی در شکل ۵ نشان داده شده است. در این سیستم، سوخت متانول از مخزن ذخیره متانول توسط یک پمپ به سمت تبخیرکننده پمپ می‌گردد و در آنجا با هوایی تامین شده توسط دمنده هوا مخلوط گردیده و در نهایت مخلوط گازی سوخت و هوا وارد توده پیل سوختی می‌گردد. سیستم پیل سوختی CMR نشان داده شده در شکل ۸ تنها دارای ۵ جزء مهم شامل توده پیل سوختی، تانک مخزن ذخیره سوخت، پمپ متانول، تبخیرکننده و دمنده هوا و ۱۰ اتصال بوده و در آن هیچ سنسور و شیر کنترلی وجود ندارد. درمقابل، پیل سوختی متانولی متداول نشان داده شده در شکل ۹ با داشتن ۱۱ جزء اصلی بانضمام ۲ سنسور و ۳ شیر کنترل و ۱۴ اتصال بسیار پیچیده می‌باشد. لزوم جداسازی محصولات جانبی تولید شده از متانول مصرف نشده و برگشت متانول بازیابی شده به مجموعه پیل برای حفظ غلظت متانول در محدوده کنترل شده، منجر به افزایش پیچیدگی سیستم می‌گردد. این تجهیزات در پیل سوختی CMR حذف می‌گردد.



شکل ۸، فرایند شماتیک پیل سوختی CMR





شکل ۹- فرایند شماتیکی پیل سوختی متانولی متداول

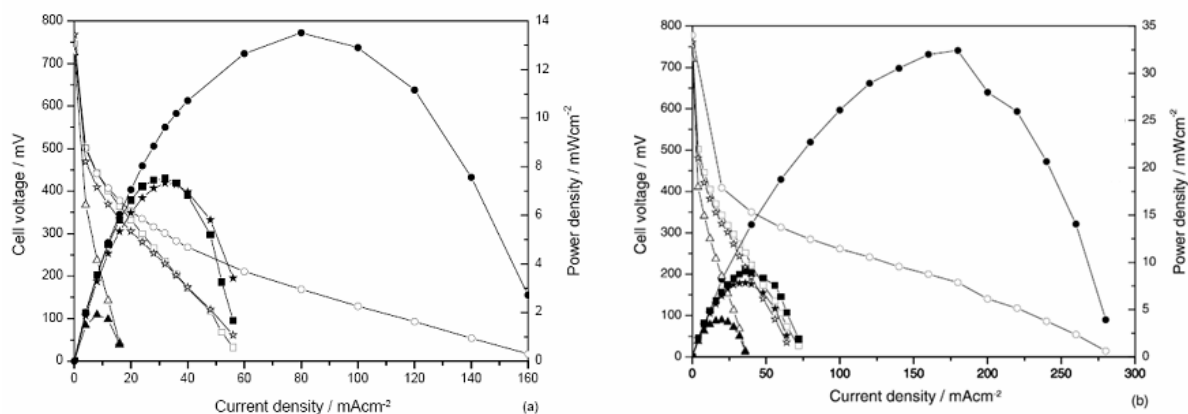
انرژی ویژه (انرژی تولید شده به ازای واحد وزن کل پیل) پیل سوختی CMR خیلی بیشتر از انرژی ویژه پیل سوختی متانولی متداول می باشد. برای مثال، انرژی ویژه سیستم پیل سوختی نشان داده شده در شکل ۸، که برای تولید ۱۴۴۰ وات-ساعت و توان متوسط ۲۰ وات با وزن خشک در حدود ۴۶۰ گرم و وزن همراه با سوخت برابر با ۰/۹ کیلوگرم طراحی گردیده است، برابر با ۱۰۲۱ وات ساعت بر کیلوگرم می باشد. در مقایسه با آن، انرژی ویژه تولید شده توسط DMFC متداول طراحی شده با وزن خشک ۸۶۰ گرم و وزن همراه با سوخت برابر با ۱/۴ کیلوگرم برابر با ۷۱۴ وات ساعت بر کیلوگرم می باشد [۶].

همچنین بخاطر اینکه در طراحی پیل سوختی مختلط همه واکنشگرها و محصولات جانبی به فرم گاز یا بخار می باشند، انرژی مورد نیاز برای پمپ کردن واکنشگرها به مجموعه پیل سوختی کاهش می یابد. در سیستم پیل سوختی DMFC متداول، همانند فرایند نشان داده شده در شکل ۹، مخلوط مایع آب و متانول توسط یک پمپ به مجموعه پیل سوختی وارد می گردد و هوا نیز توسط یک دمنده هوا به پیل تزریق می شود. همانطور که در بالا توضیح داده شد، طی عملیات پیل دی اکسیدکربن در سمت آند و بخارات آب در سمت کاتد تولید می گردد. آب تولید شده در سمت کاتد می توانند سایت های فعال کاتد را مسدود کند. بنابراین لازم است با استفاده از یک جریان هوا با سرعت بالا در یک مسیر کوچک آب تشکیل شده را از روی سطح کاتد حذف نمود. مسلماً چنین جریانی با سرعت بالا باعث ایجاد افت فشار در سمت کاتد (بیشتر از ۵۰۰۰ Pa) می-گردد که برای جبران این افت فشار، توان بالایی در دمنده هوا در سمت کاتد مصرف می گردد. بنابراین استفاده از یک پیل سوختی با جریان مختلط با غلظت سوخت بالاتر نه تنها باعث ساده تر شدن فرایند می گردد بلکه مزایای دیگری نظیر کوچکتر شدن سیستم، کاهش آلودگی صوتی و افزایش راندمان پیل را در پی دارد [۶].

##### ۵- بررسی عملکرد پیل سوختی مختلط

پیل سوختی CMR به خاطر داشتن الکتروکاتالیست های گزینشگر و عدم ایجاد افت ولتاژ ناشی از پدیده عبور عرضی متانول دارای توان خروجی بیشتری نسبت به پیل سوختی متانولی متداول می باشد. از طرفی دانسیته توان هر سل تابعی از

نوع الکتروکاتالیست استفاده شده، شرایط عملیاتی پیل سوختی نظیر دما و غلظت محلول متانول، استفاده از هوا یا اکسیژن و ... می‌باشد. در یک تحقیقی که توسط Scot و همکارانش [۱۶] در دانشگاه نیوکاسل انجام شد، حداکثر توان قابل استحصال بازای هر سل از پیل سوختی CMR در دمای  $90^{\circ}C$  برای هوا و اکسیژن تزریق شده در کاتد به ترتیب  $20 \text{ mW/cm}^2$  و  $50 \text{ mW/cm}^2$  گزارش شده است. در این تحقیق، در یک شرایط عملیاتی تقریباً یکسان که توان خروجی از پیل سوختی متانولی متداول با پیل سوختی متانولی CMR با یکدیگر مقایسه شده است، دانسیته توان هر سل در پیل سوختی متانولی CMR در صورت تزریق اکسیژن در کاتد به مقدار  $32 \text{ mW/cm}^2$  نزدیک شده است، در حالیکه توان خروجی پیل سوختی متانولی متداول حداکثر به  $13 \text{ mW/cm}^2$  رسیده بود (شکل ۱۰).



شکل ۱۰- مقایسه عملکرد پیل سوختی متانولی متداول (a) و پیل سوختی متانولی مختلط (b) در دمای  $90^{\circ}C$  و غلظت ۱M متانول

## ۵- نتیجه گیری

نیاز به دانسیته انرژی بالا، منبع تغذیه با وزن پایین برای تجهیزات همراه، یک زمینه تحقیقاتی جدید در زمینه پیل‌های سوختی ارائه کرده است که می‌تواند اندازه، وزن و پیچیدگی‌های سیستم را کاهش دهد. این فناوری، استفاده از پیل سوختی با جریان واکنشگرهای مختلط می‌باشد که بخاطر داشتن الکتروکاتالیست‌های گزینشگر در آند و کاتد هم می‌توان مخلوط واکنشگرها را از یک طرف پیل وارد ساختار متخلخل آن نمود و هم از سوخت متانول با غلظت‌های بسیار بالا در آن استفاده کرد. بنابراین استفاده از یک پیل سوختی با جریان مختلط با غلظت سوخت بالاتر نه تنها باعث ساده‌تر شدن فرایند می‌گردد بلکه مزایای دیگری نظیر کوچکتر شدن سیستم، کاهش آلودگی صوتی و افزایش راندمان پیل را در پی دارد.

## تشکر و قدرانی

بدینوسیله از زحمات و مساعدت‌های مالی مدیریت پژوهشکده علوم و فناوری دفاعی شمال تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

## مراجع

- 1- Kordesch, K. and Simader, G., (1996). Fuel Cells and their Applications, Wiley-VCH, Weinheim.
- 2- Wang, T., Lin C., Ye, F., Fang, Y., Li, J., Wang, X., MEA with double-layered catalyst cathode to mitigate methanol crossover in DMFC (2008), Electrochemistry Communications, 10, 1261-1263.
- 3- Eccarius, S., Garcia, B.L., Hebling, Ch., Weidner, J.W., Experimental validation of a methanol crossover model in DMFC applications (2008). J. of Power Sources 179, 723-733.



۷ و ۸ آبان ۱۳۸۸  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



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



دانشگاه تهران  
پست الکترونیک: tehran@tehran.ac.ir

- 4- Heinzl, A., Barragan, V.M., A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells (1999). *J. of Power Sources*, 84,70–74.
- 5- Gurau, B. and Smotkin, E.S., Methanol crossover in direct methanol fuel cells: a link between power and energy density (2002). *J. Power Sources* 112, 339–352.
- 6- Martin, J.L., Hovland, V.A., US Patent 2006/0078782 A1.
- 7- Priestnall, M.A., Evans, M.J., Schaffer, M.S.P., US Patent 2004/0058203 A1 (March 2004).
- 8- Priestnall, M.A., Evans, M.J., Schaffer, M.S.P., US Patent 2003/0165727 A1 (September 2003).
- 9- Jollie, D., CMR Fuel Cells: A profile, *Fuel Cell Today*, 10 September 2004, [www.fuelcelltoday.com](http://www.fuelcelltoday.com).
- 10- Priestnall, M.A., Evans, M.J., Schaffer, M.S.P., WO Patent 01/73880 A1 (March 2000).
- 11- Priestnall, M.A., Evans, M.J., Schaffer, M.S.P., WO Patent 01/73881 A1 (March 2000).
- 12- Priestnall, M.A., Kotzeva, V.P., Fish, D.J., Nilsson, E.M., *J. Power Sources* (2002). 106, 21.
- 13- Martin, J., Portable DMFC using mixed-reactants, Army 03-051, <http://www.armysbir.com>.
- 14- Gibbs, Ch., Jouvray, A., Lin, B., Papageorgopoulos, D., Fairless, J., Hogarth, M., Novel Mixed Reactant Flow Through DMFC Stack Employing RuSe ORR Catalyst Designed with Computational Fluid Dynamics (2007), Proceedings 3rd MEA Manufacturing Symposium Dayton, Ohio.
- 15- Fuel cell industry report, (2004), 5 (10), 1-3, [www.fcellreport.com](http://www.fcellreport.com).
- 16- Scott, K., Shukla, A.K., Jackson, C.L., Meuleman, W.R.A., A mixed-reactants solid-polymer-electrolyte direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources* (2004). 126, 67–75.
- 17- Papageorgopoulos, D.C., Liu, F., Conrad, O., A study of RhxSy/C and RuSex/C as methanol-tolerant oxygen reduction catalysts for mixed-reactant fuel cell applications (2007). *Electrochimica Acta* 52, 4982–4986.
- 18- Shukla, A.K., Raman, R.K., and Scott, K., Advanced in mixed-reactant fuel cell (2005), *Fuel cell* 05 (4), 436-447.