



مروری بر نقش عبور عرضی متانول در پیل سوختی متانولی

جواد احمدپور^{۱*}، سید علی اصغر قریشی^۲

دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، دانشکده مهندسی شیمی

Email: j_ahmadpour@yahoo.com

چکیده

پیل‌های سوختی متانولی (DMFCs) کاربردهای جذاب بیشماری دارند، با اینحال، موانعی زیادی وجود دارند که مانع تجاری سازی آن می‌گردد. یکی از مشکلات اصلی در مورد پیل سوختی متانولی عبور عرضی متانول از غشاء پلیمری نافیبونی می‌باشد. نفوذ متانول از آند به سمت کاتد منجر به کاهش راندمان مصرف سوخت و افت عملکرد پیل سوختی می‌گردد. بخاطر عبور عرضی متانول اکثر پیل‌های سوختی متانولی باید در غلظت‌های پایین متانول کار کنند، اما غلظت پایین متانول باعث عملکرد ضعیف پیل می‌گردد. بنابراین یافتن شرایط عملیاتی بهینه غلظت متانول و سایر پارامترهای عملیاتی بسیار مهم می‌باشد. عبور عرضی متانول با اندازه‌گیری غلظت متانول در سمت کاتد تعیین می‌گردد. با اندازه‌گیری میزان عبور عرضی متانول در شرایط عملیاتی مختلف، رابطه میان عبور عرضی متانول و دانسیته جریان نیز تعیین می‌گردد. این مقاله به مرور و بررسی شرایط عملیاتی مختلف تاثیر گذار بر روی عبور عرضی متانول و راه‌های کاهش آن در غشاء پلیمری پرداخته است.

واژه‌های کلیدی: پیل سوختی متانولی، عبور عرضی متانول، شرایط بهینه عملیاتی

۱- مقدمه

بخاطر افزایش سریع تقاضای برای تولید انرژی و تلاش برای کاهش استفاده از سوخت‌های هیدروکربنی و همچنین کاهش ذرات آلاینده در هوا، نیاز به استفاده از پیل سوختی در صنایع نیروگاهی، حمل و نقل و کاربردهای قابل حمل رشد چشمگیری پیدا کرده است. با افزایش عمومیت استفاده از تجهیزات قابل حمل نظیر تلفن همراه، لپ‌تاپ، نیاز به منابع انرژی قابل حمل با طول عمر بالا، در محدوده توان چندصد میلی‌وات تا چندصد وات رشد شدیدی پیدا کرده است. در حال حاضر این نیاز با انواع باتری‌ها پاسخ داده می‌شود، اما اغلب این باتری‌ها هم‌گران هستند و هم طول عمرشان پایین می‌باشد. پیل‌های سوختی متانولی بخاطر داشتن مزایای برجسته‌اش، نظیر دانسیته انرژی بالای متانول، راندمان تبدیل انرژی بالا در این نوع پیل سوختی، دارا بودن دمای عملکرد نزدیک به دمای محیط، ذرات معلق پایین در خروجی، تولید متانول از منابع سوختی تجدید شونده مانند سوخت‌های زیستی، یک تکنولوژی عالی جهت جایگزینی این باتری‌ها می‌باشند [۱-۳].

این پیل‌ها در محدوده دمایی ۵۰ تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، آزمایش شده‌اند. این دمای کم کارکرد و عدم نیاز به مبدل سوخت، این پیل را نمونه خوبی برای کاربردهای کوچک و متوسط مثل تلفن‌های همراه و دیگر محصولات نظیر آن همچون مولد برق اتومبیل معرفی می‌کند. پیل‌های سوختی متانولی می‌تواند ۱۰ برابر باتری‌های پیشرفته انرژی الکتریکی در اختیار ما قرار دهند و نیاز به شارژ مجدد نخواهند داشت. فقط لازم است که کارتریج حاوی سوخت در این نوع پیل‌های سوختی تعویض

۱- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی

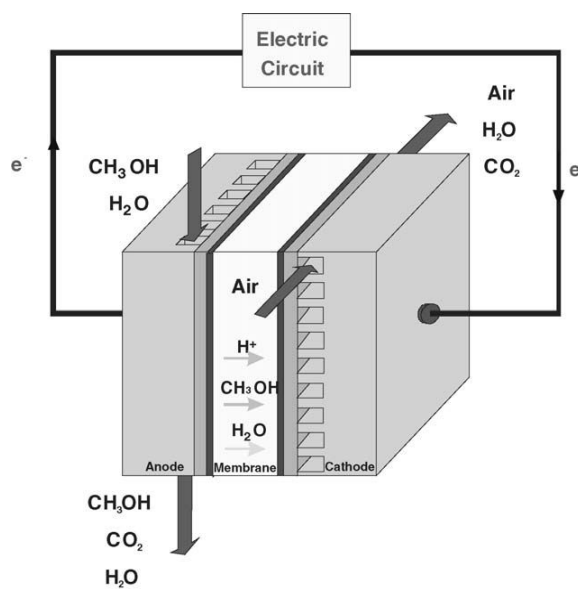
۲- دانشیار مهندسی شیمی



شود. دمای پائین این پیل‌ها سبب می‌گردد تا فرایند اکسیداسیون متانول به یون هیدروژن و دی‌اکسیدکربن به مقادیر بیشتری از کاتالیست با فعالیت بهتر نیاز داشته باشد که همین موضوع موجب گرانتز شدن این پیل‌ها می‌گردد [۱، ۴، ۵].
اساس کار DMFC به این صورت است که در قسمت آند پیل، متانول مایع با آب اکسید شده و دی‌اکسید کربن، شش پروتون هیدروژن و شش الکترون به ازای هر مولکول متانول تولید می‌کند، واکنش (۱). پروتون های هیدروژن ($6H^+$) تولید شده در آند، برای شرکت در معادله واکنش کاتد (۲) در طول الکتروولیت به سمت کاتد مهاجرت می‌کنند، در حالیکه الکترونها ($6e^-$) بعنوان جریان الکتریسته از طریق مدار الکتریکی خارجی از آند به کاتد منتقل شده تا در نهایت در کاتد اکسند با پروتون ها و الکترون های موجود واکنش داده و آب تولید گردد که مقداری از این آب تولید شده جهت مصرف به سمت آند ارسال می‌گردد. واکنش هایی شیمیایی که در پیل سوختی متانولی رخ می دهند به صورت زیر می باشند [۳]:



در این پیل سوختی بخاطر نفوذ پذیری غشاء نسبت به متانول، بخشی از متانولی که باید در آند اکسید شود در غشاء نفوذ کرده و به سمت کاتد منتقل می‌گردد و در آنجا طی واکنش معادله (۳) با عامل اکسند (اکسیژن) مستقیماً و بدون تولید الکترون واکنش داده و به آب و دی‌اکسید کربن تبدیل می‌گردد.



شکل ۱- شمای کلی یک پیل سوختی متانولی به همراه عبور عرضی متانول از غشاء

عبور عرضی متانول از غشاء باعث کاهش عملکرد پیل و راندمان مصرف سوخت می‌گردد. برای بهبود عملکرد پیل سوختی متانولی، لازم است عبور عرضی متانول حذف گردد یا حداقل کاهش یابد. به همین دلیل تحقیقات برروی الکتروولیت‌هایی که میزان عبوردهی کمتری دارند متمرکز شده است [۱-۵].



شرایط عملیاتی زیادی نظیر، دمای پیل، غلظت متانول در آند، دبی خوراک دهی متانول، و ... روی عبور عرضی متانول از غشا تاثیر گذار هستند. لذا کار حاضر به مرور و بررسی شرایط عملیاتی مختلف روی عملکرد پیل و رابطه میان شرایط عملیاتی و عبور عرضی متانول از غشاء برای یافتن شرایط عملیاتی بهینه می پردازد [۶، ۷].

۲- عبور عرضی متانول از غشاء

نفوذ متانول از آند به سمت کاتد منجر به کاهش راندمان مصرف سوخت^۱ و افت عملکرد^۲ پیل سوختی می گردد. راندمان کلی یک پیل سوختی متانولی با ولتاژ پیل و راندمان فاراده ای مصرف متانول تعیین می گردد. راندمان فاراده ای پیل سوختی متانولی عمدتاً تحت تاثیر عبور عرضی متانول قرار دارد. اگر میزان عبور عرضی متانول از غشاء برحسب دانسیته جریانی که طی واکنش نامطلوبی که در کاتد رخ می دهد بیان گردد، راندمان فاراده ای سوخت از رابطه زیر تعیین می گردد:

$$\eta_{fuel} = \frac{I_{cell}}{I_{cross-over} + I_{cell}} \quad (۴)$$

در شدت عبور عرضی متانول در محدوده ۲۰۰-۱۰۰ mA/cm²، راندمان مصرف سوخت به زیر ۵۰٪ می رسد. این در حالی است که راندمان مصرف سوخت در پیل سوختی هیدروژنی بخاطر نفوذ پذیری پایین هیدروژن در غشاء پلیمری به ۹۹٪ می رسد [۸].

افت راندمان مصرف سوخت با نفوذ متانول از آند به کاتد افزایش می یابد، زیرا بخشی از متانولی که باید در واکنش اکسیداسیون متانول در آند مصرف شده و الکترون مورد نیاز برای حرکت در طول مدار خارجی را تامین می کرد، بخاطر نفوذ متانول به کاتد به هدر می رود. متانول رسیده به کاتد، ممکن است در داخل اکسنده (اکسیژن) تبخیر گردد یا اینکه روی الکتروکاتالیست کاتد اکسید گردد. در حالت کلی وقتی متانول با عبور عرضی از غشا از آند به سمت کاتد منتقل می گردد دو اثر نامطلوب مهم در کاتد رخ می دهد: اولاً، راندمان احیاء اکسیژن در کاتد، بخاطر اینکه کاتالیست های موجود در کاتد اکسیداسیون متانول را راحت تر از احیاء اکسیژن انجام می دهند، کاهش می یابد. زیرا سایت های فعال در دسترس برای احیاء اکسیژن کاهش می یابد. دوماً واکنش اکسیداسیون متانول با اکسیژن در کاتد کامل نبوده و می تواند منجر به تولید مونوکسیدکربن گردد. مونوکسیدکربن تولید شده نیز باعث مسمومیت سایت های فعال کاتالیست و در نتیجه افت فعالیت کاتالیست های کاتد گردد [۹].

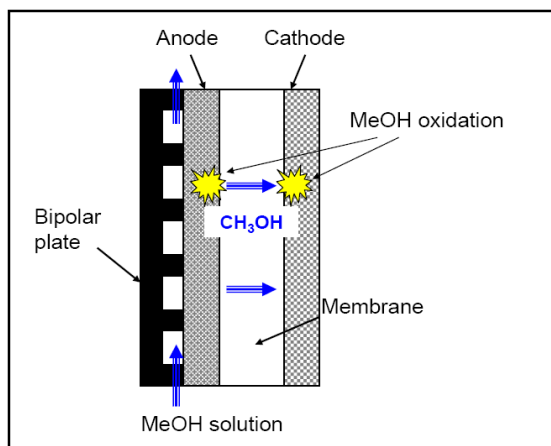
عملکرد یک پیل سوختی برحسب ولتاژ خروجی از پیل سوختی در یک دانسیته جریان معین یا برعکس تعریف می گردد. به عبارت دیگر ولتاژ بالاتر در یک دانسته جریان معین یا دانسیته جریان بالاتر در یک ولتاژ معین بیانگر عملکرد بهتر پیل سوختی می باشد. نفوذ متانول از آند به کاتد منجر به کاهش عملکرد پیل سوختی نیز می گردد. اکسیداسیون متانول در کاتد توسط اکسیژن میزان غلظت اکسیژنی که در کاتد باید احیاء گردد را کاهش می دهد. علاوه بر این متانول واکنش نکرده در کاتد نیز با مرطوب کردن ساختار کاتد هم باعث غیر فعال شدن کاتالیست های کاتد می گردد و هم با پر کردن حفره های موجود در الکتروود میزان دسترسی اکسیژن به سایت های فعال را کاهش می دهد. این اثرات نامطلوب عبور عرضی متانول زمانی که جریان هوای محدود در فشار محیط برای سادگی و کاهش وزن تجهیزات مجهز به پیل سوختی متانولی قابل حمل استفاده می گردد، بیشتر مشهود است. عوامل ذکر شده در نهایت باعث کاهش ولتاژ پیل در یک شدت جریان مشخص یا کاهش شدت جریان پیل در یک ولتاژ معین (عملکرد پیل) می گردند [۹، ۱۰].

¹ - Fuel efficiency

² - Performance

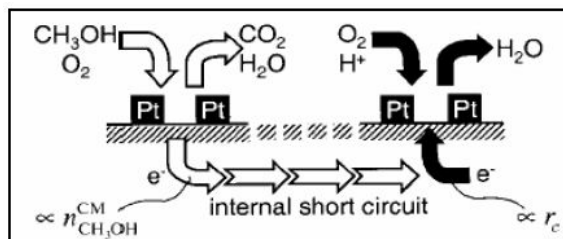
۳- مکانسیم عبور عرضی متانول از غشاء

بخاطر وجود گروه هیدروکسیل متانول و ویژگی‌های آبدوستی آن، متانول با سایت‌های غشاء برهمکنش پیدا کرده و توسط یون هیدرونیوم موجود در غشاء حمل می‌گردد. متانول عبوری از غشاء مستقیماً با اکسیژن موجود در کاتد واکنش می‌دهد (شکل ۲). علاوه بر این، از آنجائیکه متانول به هر نسبتی در آب حل می‌شود و نافینون، غشاء پلیمری مورد استفاده در اکثر پیل‌های سوختی، به آسانی متانول را جذب می‌کند، اختلاف غلظت متانول در دو طرف غشاء باعث نفوذ متانول از آند به کاتد می‌گردد [۱۱].



شکل ۲- پدیده عبور عرضی متانول

بخاطر اینکه کاتالست‌های کاتد توانایی کاتالیز کردن واکنش اکسیداسیون متانول و واکنش احیاء اکسیژن را دارا می‌باشد، وجود متانول در کاتد باعث می‌شود که واکنش اکسیداسیون متانول و احیاء اکسیژن در کاتد بطور همزمان رخ دهد. همزمانی این دو نیم واکنش الکتروشیمیایی باعث می‌شود که الکترون‌های تولید شده طی واکنش اکسیداسیون متانول بلافاصله و بدون حضور در مدار خارجی توسط اکسیژن موجود در کاتد مصرف گردند و به اصطلاح پیل سوختی دچار اتصال کوتاه داخلی گردد؛ که این امر موجب افت جریان تولیدی در پیل می‌گردد، (شکل ۳) [۱۱].



شکل ۳- اتصال کوتاه داخلی توسط عبور عرضی متانول

در حالت کلی عبور عرضی متانول از آند به کاتد توسط نیروهای محرکه گرادیان غلظت، گرادیان فشار و نیروی الکترو اسمزی ایجاد می‌گردد [۶].

$$Q = \frac{D\Delta c}{t} + \frac{c_2 K \Delta P}{t} + \frac{\lambda_m}{nF} I \quad (5)$$



که در آن جمله اول بخاطر گرادیان غلظت، جمله دوم گرادیان فشار، و جمله سوم بخاطر نیروی الکترو اسمزی می باشد. در معادله (۵)، D، ضریب نفوذ موثر متانول در غشاء؛ t، ضخامت غشاء؛ ΔC، اختلاف غلظت در عرض غشاء، C₂، غلظت متانول در سطح مشترک بین لایه کاتالیستی آند و غشاء پلیمری نافون؛ K، یک ثابت وابسته به نفوذپذیری هیدرولیکی موثر؛ λ_m، ضریب درگ الکترواسمزی متانول λ_w = X_{c|ac/m} λ_w؛ تعداد مولکول های آب درگ شده توسط پروتون H⁺؛ X_{c|ac/m}، جزء مولی متانول در سطح مشترک بین لایه کاتالیستی آند و غشاء می باشد [۶].

زمانیکه غلظت متانول پایین باشد، فرمولاسیون زیر برای محاسبه جزء مولی متانول در سطح مشترک بین لایه کاتالیستی آند و غشاء ارائه گردیده است که در آن دانسیته متانول ۷۹۴/۴۴۹۲۱ Kg m⁻³ در نظر گرفته شده است [۶].

$$X_{c|ac/m} = \frac{c_2}{18[1000 - (c_2 \times 32 \times 1000) \times 794.44921]} \quad (6)$$

وقتیکه متانول به کاتد می رسد، اکثر آن با اکسیژن واکنش داده و به CO₂ تبدیل می گردد و تنها بخشی کوچکی از آن به محصولات واسطه نظیر CH_xO_y و CO تبدیل می گردد. جریان خروجی کاتد شامل CO₂ و بخار متانول - CH₃OH(v)، متانول مایع - CH₃OH(l)، CO₂، CO، و CH_xO_y می باشد. میزان متانولی که به CH_xO_y و CO تبدیل می شود ناچیز می باشد.

شار متانول متانول عبوری از غشاء به ازای سطح فعال از رابطه زیر تعیین می شود.

$$N_m = \frac{QX_{CO_2}}{6 \times 10^{-4} vA} \quad (7)$$

که در آن N_m، شار مولی متانول (mmol cm⁻² min⁻¹)؛ A، سطح فعال پیل (cm²)؛ Q، دبی جریان کاتد (sccm)؛ X_{CO₂}، جزء مولی دی اکسیدکربن در جریان خروجی از کاتد؛ Q = Q_{O₂} + Q_{CO₂} + Q_{H₂O}؛ Q_{O₂}، دبی جریان اکسیژن (sccm)؛ Q_{CO₂}، دبی جریان دی اکسیدکربن (sccm)؛ Q_{H₂O}، دبی جریان بخار آب (sccm)؛ v، حجم مولی ویژه گاز، v = RT/P؛ T، دما بر حسب K در منطقه سنسور می باشد [۶].

۴- روش های اندازه گیری عبور عرضی متانول

چندین روش برای اندازه گیری عبور عرضی متانول وجود دارد:

- ۱- روش طیف سنجی جرمی^۱ [۱۲]
- ۲- روش کروماتوگرافی گازی^۲ [۱۳، ۱۴]
- ۳- روش آنالیزگر گازی^۳ [۱۵]
- ۴- روش آشکارسازی CO₂ به وسیله یک سنسور دی اکسید کربن [۱۶، ۱۷].

همه این روش ها میزان متانول عبوری از غشاء را با اندازه گیری همه یا بخشی از CO₂، CH₃OH، CO موجود در جریان خروجی از کاتد مشخص می کنند. اکثر متانول نفوذ کرده به کاتد با اکسیژن واکنش کرده و به دی اکسید کربن تبدیل می گردد. روش های بر پایه طیف سنجی جرمی و کروماتوگرافی گازی بدقت میزان CH₃OH، CO₂ و CO موجود در جریان خروجی کاتد را اندازه گیری می کنند، اما این روشها خیلی گرانقیمت، زمان نبر هستند. بنابراین در اکثر مطالعات از روش آشکارسازی میزان CO₂ بوسیله سنسور دی اکسیدکربن استفاده می شود. زیرا نفوذ دی اکسید کربن از آند به کاتد بسیار ناچیز می باشد و میزان متانول واکنش نکرده در داخل دی اکسید کربن تنها درصد اندکی از کل متانول نفوذ کرده به کاتد می باشد.

¹ - Mass spectroscopy method

² - Gas chromatogography method

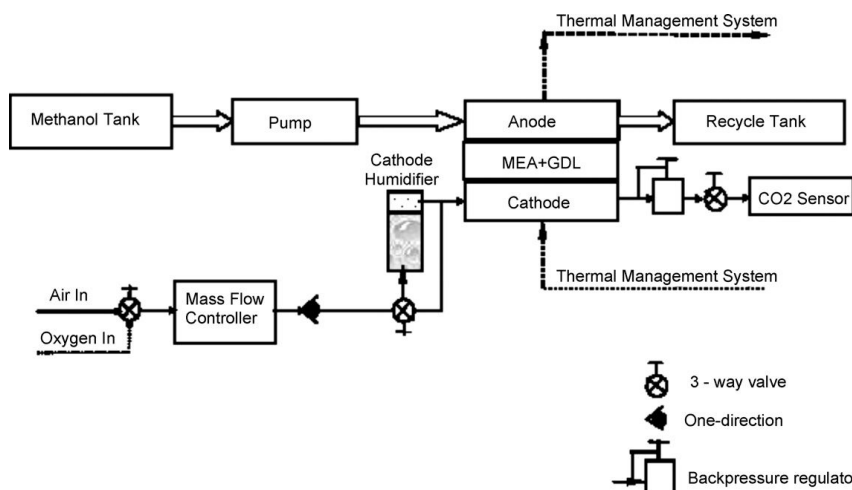
³ - Gas analyzer method

⁴ - CO₂ detection method

روش آشکارسازی میزان CO_2 بوسیله سنسور دی اکسید کربن دقت قابل قبولی در انجام آزمایشات دارد. علاوه بر این، این روش بسیار آسان بوده و برای تعیین میزان عبور عرضی متانول در حالت پیوسته و لحظه ای نیز توانا می باشد [۶].

۵- اثر شرایط عملیاتی بر روی عبور عرضی متانول

درک روابط بین عبور عرضی متانول و شرایط عملیاتی پیل در تعیین شرایط عملیاتی پیل بسیار مهم می باشد. شرایط عملیاتی زیادی روی فرایند عبور عرضی متانول تاثیرگذار هستند، مانند دمای پیل، غلظت متانول در آند، دبی سوخت رسانی متانول و غیره. با توجه به اهمیت عبور عرضی متانول روی عملکرد DMFC، اثرات آن تحت شرایط عملیاتی متفاوت در مقالات مورد بررسی قرار گرفته است. در ادامه مروری بر اثر پارامترهای عملیاتی روی عبور عرضی متانول ارائه می گردد. نمودار جریانی یک مجموعه پیل سوختی مجهز به سنسور دی اکسید کربن در جریان خروجی از کاتد در شکل ۴ نشان داده شده است [۶].

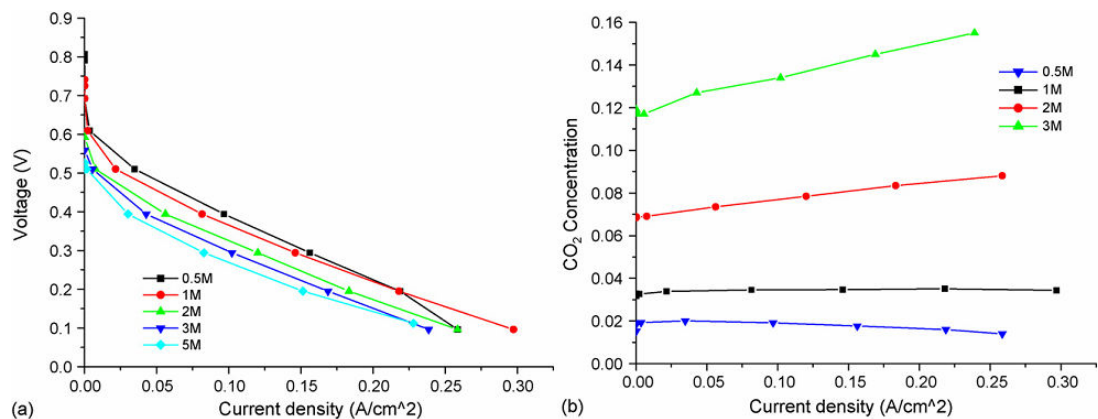


شکل ۴- نمودار جریانی یک مجموعه پیل سوختی مجهز به سنسور دی اکسید کربن در جریان خروجی از کاتد

۵-۱- اثر غلظت متانول

غلظت محلول آبی متانول در پیل سوختی متانولی در محدوده $3 - 0.5 \text{ mol/liter}$ قرار دارد. در غلظت های به اندازه کافی بالا، دانسیته جریان به بزرگی 500 mA/cm تولید می گردد. از آنجاییکه عبور عرضی متانول باعث کاهش ولتاژ پیل می گردد، افزایش غلظت متانول در سمت آند، بخاطر افزایش شدت انتقال متانول در طول غشاء، باعث کاهش بیشتر ولتاژ پیل می گردد. در واقع، ولتاژ مدار باز پیل با افزایش غلظت متانول کاهش می یابد. عملکرد پایین تر پیل در غلظت های بالاتر متانول بخاطر پدیده عبور عرضی متانول می باشد. علاوه بر این مشاهده شده است که عملکرد الکتروکاتد بطور قابل ملاحظه ای در غلظت های بالای متانول کاهش می یابد. در غلظت های پایین تر از 0.5 mol/liter دانسیته جریان پیل به کمتر از 100 mA/cm محدود می شود که باعث کاهش عملکرد پیل می گردد. این پدیده بخاطر اثرات قطبش پذیری غلظتی^۱ رخ می دهد [۱۸]. بنابراین دستیابی به یک غلظت بهینه متانول تحت شرایط عملیاتی پیل سوختی ضروری می باشد. در شکل ۵، این نتایج بوضوح نشان داده شده است. عملکرد بهینه پیل سوختی زمانی حاصل می شود که منحنی عبور عرضی متانول (غلظت CO_2) برحسب دانسیته جریان بصورت خط افقی در آید، که این حالت بهینه در غلظت $1M$ دیده می شود (شکل ۵- ب) [۶].

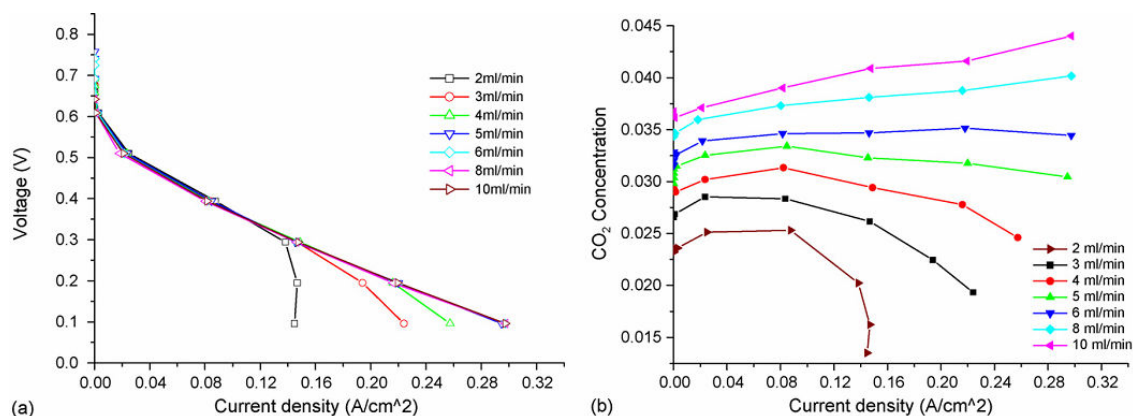
^۱ - Concentration polarization effects



شکل ۵- (الف) منحنی پلاریزاسیون در غلظت های متفاوت متانول، (ب) شدت عبور عرضی متانول در غلظت های متفاوت برحسب دانسیته جریان

۵-۲- اثرات دبی متانول

در بسیاری از کاربردهای DMFCs نیاز به یک منبع تغذیه با جریان الکتریسته قابل تغییر برای تنظیم جریان الکتریکی ورودی به مصرف کننده، وجود دارد. از طرفی بین میزان جریان الکتریکی خروجی از پیل و میزان متانول مصرفی یک رابطه مستقیمی برقرار است. لذا با تغییر دبی متانول ورودی به پیل سوختی می توان میزان جریان الکتریکی پیل را تغییر داد. با اینحال، افزایش بیش از حد دبی متانول ورودی باعث اثرات نامطلوبی نظیر افزایش میزان عبور عرضی متانول از غشاء، اتلاف بخشی از سوخت و کاهش راندمان و عملکرد پیل در نتیجه آن، افزایش میزان متانول واکنش نکرده و نیاز به سیستم جریان برگشتی، که باعث افزایش مصرف انرژی در پیل می گردد، می گردد. دبی های پایین متانول نیز باعث توزیع نامناسب متانول در سطوح فعال کاترود و غشاء و در نتیجه توزیع نامناسب دانسیته جریان می گردد. لذا به منظور مطالعه اثرات دبی متانول ورودی به پیل، عملکرد پیل در دبی های مختلف در غلظت ۱M بررسی گردید که نتایج آن در شکل ۶ آمده است [۶].



شکل ۶- (الف) منحنی پلاریزاسیون در دبی های متفاوت متانول در سمت آند، (ب) شدت عبور عرضی متانول در دبی های متفاوت متانول با غلظت ۱M در سمت آند برحسب دانسیته جریان

با توجه به شکل، ۶-ب سه حالت خاص از منحنی عبور عرضی متانول (غلظت CO_2) برحسب دانسیته جریان قابل مشاهده می باشد: منحنی سهمی شکل، منحنی افقی و منحنی افزایشی یکنواخت.

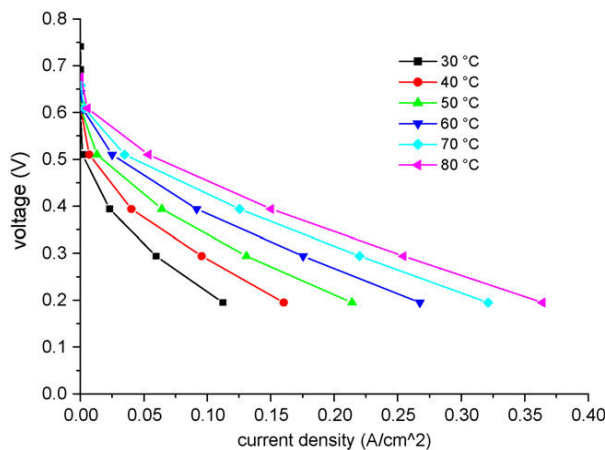
۱. در حالت سهمی شکل، میزان عبور عرضی متانول با افزایش دانسیته جریان پیل افزایش یافته و در یک مقدار معین به ماکسیمم خود می رسد و سپس با افزایش جریان پیل کاهش می یابد.
۲. در حالت افزایشی یکنواخت، میزان عبور عرضی متانول با افزایش دانسیته جریان پیل بطور یکنواخت افزایش می یابد.

۳. در حالت افقی، میزان عبور عرضی متانول پیل تقریباً ثابت می ماند و با افزایش دانسیته جریان پیل تغییر قابل ملاحظه در آن ایجاد نمی شود. این حالت در واقع حد واسط بین دو حالت منحنی سمی شکا و منحنی افزایشی یکنواخت می باشد.

با مقایسه منحنی های عبور عرضی متانول با منحنی های پلاریزاسیون متناظر در شکل ۶- الف، می توان نتیجه گرفت که زمانیکه منحنی عبور عرضی متانول از غشا به حالت حد واسط، منحنی افقی، نزدیک می گردد، پیل سوختی به عملکرد بهینه خود نزدیک می گردد. هر گونه افزایش در دبی خوراک ورودی به پیل سوختی نه تنها عملکرد پیل را افزایش نمی دهد، بلکه باعث افزایش عبور عرضی متانول و کاهش عملکرد پیل سوختی می گردد. همچنین زمانیکه منحنی های عبور عرضی متانول زیر منحنی بهینه قرار بگیرند، حالت منحنی سهمی شکل، نشان دهنده این است که میزان متانول در دانسیته جریان بالا به اندازه کافی نیست؛ در حالیکه در حالت افزایشی یکنواخت اینگونه استنباط می شود که میزان متانول ورودی به پیل بیش از اندازه زیاد است. بنابراین نتایج فوق نشان می دهد که دبی های بالای متانول همواره مطلوب نمی باشد و منحنی حالت افقی متناظر با دبی بهینه متانول در سمت آند می باشد [۶].

۵-۳- اثرات دما

با افزایش دما در یک شرایط عملیاتی ثابت، عملکرد پیل سوختی افزایش می یابد (شکل ۷). زیرا با افزایش دما مقاومت اهمی و غلظتی کاهش و در نتیجه ولتاژ مدار باز پیل و به تبع آن عملکرد پیل افزایش می یابد [۶].



شکل ۷- منحنی پلاریزاسیون در دماهای مختلف

باوجود اینکه افزایش دما منجر به افزایش عملکرد پیل می گردد، اما باعث افزایش عبور عرضی متانول نیز می گردد. زیرا با افزایش دما، ضریب نفوذ متانول در طول غشا و در نتیجه عبور عرضی متانول در طول غشا افزایش می یابد. همانطور که قبلاً اشاره گردید، عبور عرضی متانول در غشاء در صورت یکسان بودن فشار در دو طرف غشا، شامل دو جمله نفوذ متانول بخاطر



۷ و ۸ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



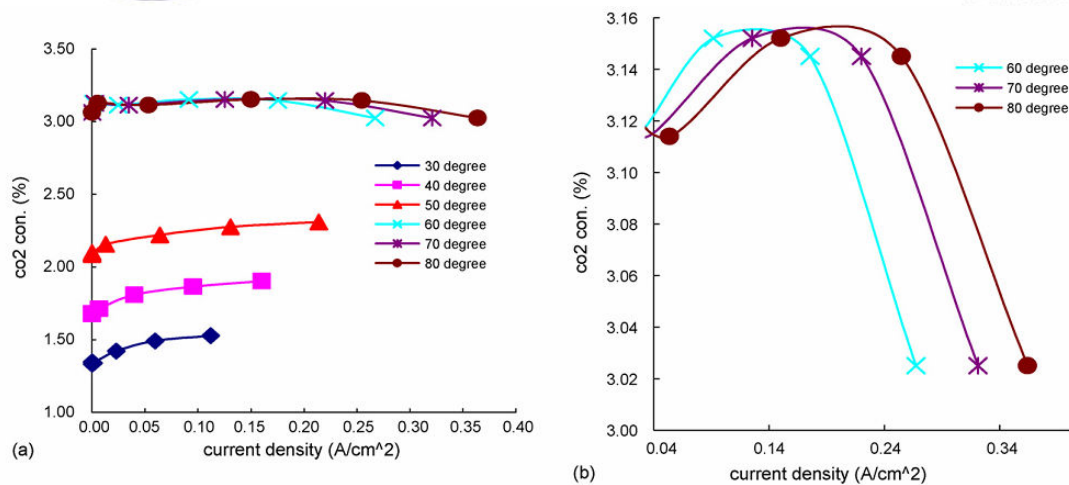
3rd Fuel Cell Seminar of Iran



گرادیان غلظت و انتقال مولکولی و جمله حاصل از نیروی کشش الکترواسمزی می باشد. نیروی کشش الکترواسمزی تابعی از حرکت پروتون‌ها در طول غشاء می باشد و با افزایش دانسیته جریان افزایش می یابد. نفوذ متانول ایجاد شده توسط گرادیان غلظتی در سطح مشترک آند و غشاء بطور غیر مستقیم به دانسته جریان وابسته است. در منحنی پلاریزاسیون، زمانیکه سرعت ورود واکنشگرها کمتر از سرعت واکنش الکتروشیمیایی باشد، محدودیت نفوذی رخ خواهد داد و باعث کاهش عملکرد پیل می گردد. بنابراین اگر الکتروکاتالیست آند به اندازه کافی برای اکسایش الکتروشیمیایی متانول به CO_2 فعال باشد و سرعت واکنش در مقایسه با سرعت ورود متانول به پیل بیشتر باشد، گرادیان غلظتی در سطح مشترک الکتروکاتالیست/ غشاء به سمت صفر کاهش می یابد. لذا محققان برای بررسی جامع اثرات دما روی عملکرد پیل تغییرات عبور عرضی متانول برحسب دانسیته جریان در دماهای مختلف مورد بررسی قرار دادند (شکل ۷) [۶].

همانگونه که در شکل ۷ مشاهده می گردد، در دماهای زیر $60^\circ C$ عبور عرضی متانول با افزایش دانسته جریان افزایش می یابد و برای دماهای بالای $60^\circ C$ تغییرات عبور عرضی متانول برحسب دانسیته جریان محدب می باشد: در ناحیه دانسیته پایین، با افزایش دانسیته جریان، عبور عرضی متانول افزایش یافته و در یک دانسیته جریان خاص به ماکزیمم مقدار خود می رسد و پس از آن با افزایش بیشتر دانسیته جریان کاهش می یابد. این ویژگی سهمی شکل منحنی عبور عرضی متانول برحسب دانسیته جریان با نتایج مدلسازی ارائه شده توسط Ge و Liu همخوانی دارد [۱۹]. در توجیه این پدیده می توان گفت که با توجه به این حقیقت که عبور عرضی متانول در صورت عدم وجود اختلاف فشار در دوطرف غشاء، ترکیبی از نفوذ مولکولی $(-\frac{D\Delta c}{t})$ و کشش الکترواسمزی ناشی از حرکت پروتون ها $(\frac{\lambda_m}{nF} I)$ می باشد، هر یک از این دو جمله با تغییرات دانسته جریان اثر متفاوتی روی عبور عرضی متانول دارند. نفوذ عرضی ناشی از پدیده نفوذ مولکولی $(-\frac{D\Delta c}{t})$ ، با افزایش دانسیته جریان، کاهش می یابد؛ در حالیکه عبور عرضی ناشی از کشش پروتونی $(\frac{\lambda_m}{nF} I)$ در صورت ثابت ماندن غلظت متانول در سطح مشترک لایه کاتالیستی آند و غشاء، با افزایش دانسیته جریان افزایش می یابد. با اینحال، در دانسیته های جریان بالا غلظت متانول در سطح مشترک لایه الکتروکاتالیستی آند و غشاء کاهش می یابد که این امر منجر به کاهش λ_m و در نتیجه کاهش عبور عرضی متانول حاصله از کشش پروتونی می گردد [۶].

زمانیکه دمای عملیاتی پیل پایین است، برای مثال $30^\circ C$ ، سرعت واکنش کمتر است. لذا غلظت متانول در سطح مشترک لایه الکتروکاتالیستی آند و غشاء تغییر چندانی نخواهد کرد. بنابراین عبور عرضی متانول بخاطر نفوذ مولکولی با تغییرات دانسیته جریان تغییر چندانی نخواهد کرد؛ در حالیکه کشش پروتونی با افزایش دانسیته جریان تقریباً بصورت خطی افزایش می یابد. در دمای عملیاتی بالا، برای مثال $60^\circ C$ ، سرعت واکنش بالا بوده و عبور عرضی متانول بخاطر نفوذ مولکولی و کشش پروتونی با هم یکسان می باشند، که مجموع اثرات این دو باعث ایجاد حالت سهمی شکل منحنی عبور عرضی برحسب دما مشابه شکل ۸-ب می گردد [۶].



شکل ۸- عبور عرضی متانول در دماهای مختلف، (ب) عبور عرضی متانول در دماهای مختلف مشابه با حالت الف ولی با مقیاس بزرگتر

۵-۴- اثر فشار عملیاتی

نتایج آزمایشگاهی نشان داده است که با افزایش فشار اکسیژن/هوا اثر قابل توجهی روی عملکرد پیل دارد که توسط معادلات ترمودینامیکی و سینتیکی قابل پیش بینی نیست. Scott و Taama [۲۰] و Scott و همکاران [۲۱] مدلی برای یک پیل سوختی متانولی با در نظر گرفتن عبور عرضی متانول ارائه کردند. این مدل ولتاژ پیل را پایین تر از نتایج آزمایشگاهی پیش بینی می کند و با کاهش فشار اکسیژن در محدوده تقریبی دانسیته جریان بین $350-400 \text{ mA/cm}^2$ کاهش می یابد. این اثر توسط Scott و Cruickshank [۲۲] که اثر افزایش فشار روی کاهش عبور عرضی متانول و در نتیجه افزایش قابل توجه ولتاژ پیل را نشان داده اند، نیز مشاهده گردیده است. Narayanan و همکاران [۱۶] مشاهده کردند که اثر فشار روی ولتاژ در دبی های پایین متانول نسبت به دبی های بالاتر آن قابل توجه تر می باشد. همچنین، دبی متانول اثر کمتری در فشارهای بالاتر روی ولتاژ پیل دارد. اثر فشار عملیاتی اتمسفری روی ولتاژ پیل در دبی های متانول پایین و دماهای پایین به بیشترین مقدار خود می رسد [۷].

۵-نتیجه گیری

عبور عرضی متانول از آند به کاتد یکی از مهمترین محدودیت های تجاری سازی پیل های سوختی متانولی در حال حاضر می باشد. مطالعات شرایط عملیاتی مختلف روی عبور عرضی متانول نشان می دهد که دماهای بالا و فشارهای بالای کاتد باعث کاهش عبور عرضی متانول و بهبود عملکرد پیل سوختی متانولی می گردند. با اندازه گیری عبور عرضی متانول و عملکرد پیل در دبی های متفاوت سوخت در آند و غلظت های متفاوت متانول ورودی سه نوع رفتار متفاوت بین عبور عرضی متانول و دانسیته جریان مشاهده گردیده است: (۱) نوع افزایشی یکنواخت (۲) نوع سهموی (۳) نوع افقی. نتایج نشان می دهد که دبی های بالای متانول همواره مطلوب نمی باشد و منحنی حالت افقی متناظر با دبی بهینه متانول در سمت آند می باشد. در رابطه با اثر غلظت متانول، با وجود اینکه با افزایش غلظت متانول عبور عرضی متانول افزایش می یابد، غلظت های پایین نیز منجر به عملکرد پایین پیل می گردد. لذا یافتن یک غلظت بهینه برای کاهش اثرات عبور عرضی متانول، تحت شرایط عملیاتی پیل سوختی، ضروری است.



۷ و ۸ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار بین‌ساخته ایران



3rd Fuel Cell Seminar of Iran



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.
- 4- Saarinen, V., Himanenb, O., Kallio, T., Sundholm, G., Kontturi, K., A 3D model for the free-breathing direct methanol fuel cell: Methanol crossover aspects and validations with current distribution measurements (2007), *J. of Power Sources* 172, 805–815.
- 5- Oliveira, V.B., Rangel, C.M., Pinto, A.M.F.R., Modelling and experimental studies on a direct methanol fuel cell working under low methanol crossover and high methanol concentrations (2009), *International journal of hydrogen energy*, 1 – 9, In press.
- 6- Han, J., Liu, H., Real time measurements of methanol crossover in a DMFC (2007). *J. of Power Sources* 164, 166–173.
- 7- Heinzl, A., Barragán, 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.
- 8- Aricò, A. S., Srinivasan, S. and Antonucci, V., DMFCs: from fundamental aspects to technology development (2001). *Fuel cells* 1(2), 133-161.
- 9- Chu, D., Jiang, R., US6245707B1.
- 10- Ren, X., Gottesfeld, Sh., US6296964B1.
- 11- Hacquard, A., Improving and Understanding Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) Performance (2005), Msc Thesis, Worcester polytechnic institute.
- 12- Wang, J.-T., Wasmus, S. and Savinell, R.F., Real-Time Mass Spectrometric Study of the Methanol Crossover in a Direct Methanol Fuel Cell (1996). *J. Electrochem. Soc.* 143. 1233–1239.
- 13- Schaffer, T. Hacker, V., Hejze, T., Tschinder, T., Besenhard, J.O. and Prenninger, P., Introduction of an improved gas chromatographic analysis and comparison of methods to determine methanol crossover in DMFCs (2005). *J. Power Sources* 145 pp. 188–198.
- 14- 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.
- 15- Hikita, S., Yamane, K., Nakajima, Y., Measurement of methanol crossover in direct methanol fuel cell (2001). *JSAE Rev.* 22 (2), 151– 156.
- 16- Narayanan, S.R., Kindler, A., Jefferies-Nakamura, B. Chun, W., Frank, H., Smart, M., Valdez, T.I., Surampudi, S. and Halpert, G., Recent advances in PEM liquid-feed direct methanol fuel cells (1996). *Annu. Battery Conf. Appl. Adv.* 11, 113-122.
- 17- Thimas, S.C., Ren, X., Gottesfeld, S. and Zelenary, P., Direct methanol fuel cells: progress in cell performance and cathode research (2002). *Electrochim. Acta*, 47, 3741–3748.
- 18- Surampudi, S., Frank, H.A., Narayanan, S.R., Chun, W., Jeffries-Nakamura, B., Kindler, A., Halpert, G., US7425384B2.
- 19- Ge, J., and Liu, H., Experimental studies of a direct methanol fuel cell (2005). *J. of Power Sources* 142, 56–69.
- 20- Scott, K., and Taama, W., Performance of a direct methanol fuel cell (1998). *J. Appl. Electrochem.* 28, 289-297.
- 21- Scott, K., Taama, W., and Cruickshank, J., Performance and modelling of a direct methanol solid polymer electrolyte fuel cell (1997). *J. Power Sources* 65, 159-171.
- 22- Cruickshank J., and Scott, K., The degree and effect of methanol crossover in the direct methanol fuel cell (1998), *J. Power Sources* 70, 40-47.