

بسمه تعالیٰ



دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

موضوع پایان نامه :

شبیه سازی عددی جریان دوفازی در کانال انتقال گاز

پیل سوختی پلیمری

جهت اخذ درجهٔ کارشناسی ارشد
در مهندسی مکانیک-گرایش تبدیل انرژی

اساتید راهنمای:

دکتر مهرزاد شمس

دکتر مجید قاسمی

نگارش:

سیدحسین مسرووری سعادت

تاریخ:

زمستان ۱۳۹۰

سال جهاد اقتصادی

تقدیم به:

مادرم، مادرم، مادرم و پدرم.

و تقدیم به روح متعالی دانشمندان شهید:

- دکتر مصطفی چمران
- سردار حسن طهرانی مقدم
- دکتر مجید شهریاری
- مهندس مصطفی احمدی روشن
- دکتر علی محمدی
- مهندس داریوش رضایی نژاد

“

جوان مردان شهید هشت سال دفاع مقدس

و شهدای انقلاب بیداری جهان اسلام.

حمد و شکر مخصوص ذات مقدس اوست.

با تشکر فراوان از:

- خانواده عزیز به خصوص مادر بزرگوار و صبورم.
- جناب آقایان دکتر مهرزادشمس و دکتر مجید قاسمی استادید گرامی راهنمای.
- جناب آقای دکتر همایون کنعانی دوست و مشاور محترم.
- دوستان خوبم دردانشگاه های صنعتی بابل و صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

چکیده:

در جهان امروز برای غلبه بر معضل کاهش منابع سوختهای فسیلی و نیز مشکلات زیست محیطی ناشی از آن فناوری‌های جایگزینی معرفی شده‌اند. در میان این فناوری‌ها، پیل‌های سوختی به عنوان گزینه‌ای جدی برای تامین انرژی در مقیاسی وسیع و طولانی مدت مطرح می‌باشد. از این میان، پیل سوختی پلیمری که تنها با ترکیب اکسیژن و هیدروژن و تولید آب، انرژی آزادشده در طی فرایند را به برق تبدیل می‌کند، به عنوان انرژی پاک بسیار مورد توجه می‌باشد. مهم‌ترین موانع در راستای تجاری‌سازی این فناوری، مشکلات مربوط به کترول میزان آب تولیدی و مدیریت آن در پیل سوختی، مدیریت گرما و غیره می‌باشد. برای حل مشکل مدیریت آب در پیل سوختی، روش‌های مختلفی پیشنهاد شده است که بخش مهمی از آن شامل بهبود طراحی میدان‌های جریان می‌باشد؛ که البته در بیشتر موارد با افت فشار زیاد در کanal همراه می‌باشد. برای کاستن از مشکل افت فشار زیاد در کanal و نیز بهبود انتقال واکنش‌دهنده‌ها، شب‌دار نمودن کanal می‌باشد که سبب ایجاد جابجایی اجباری در محیط متخلخل نیز می‌گردد. ضمن اینکه به علت ابعاد هندسی کوچک، اثرات نیروهای کشش سطحی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌شوند. در این تحقیق با استفاده از نرم افزار دینامیک سیالات محاسباتی فلوئنت و استفاده از قابلیت تعریف توابع کاربر، جریان دو فاز گاز-مایع در کanal با اعمال تابع هافمن برای زاویه تماس دینامیک و روش حجم سیال برای مدل دوفاز، برای کanal های مستقیم و شب‌دار، و سپس جریان دوفاز قطرات، در میدان جریان کanal‌های موازی به همراه منیفولد‌های ورودی و خروجی متداول و اصلاح شده شبیه‌سازی شده است. در قسمت اول، اثر سرعت‌های مختلف جریان هوای ورودی و اندازه ظهور قطرات مایع بر روی سطح به عنوان شرایط مختلف کاری پیل سوختی پلیمری در هندسه‌های مستقیم و شب‌دار، بر مدت زمان خروج، افت فشار کلی و گذرای کanal‌ها، دینامیک و مکانیزم‌های غالب در حرکت قطرات بررسی شده‌اند و سپس به بررسی وضعیت میدان جریان موازی در حضور قطرات مایع و اصلاح طرح متداول و پیشنهاد طرحی جدید برای آن به منظور بهبود مدیریت آب در کanal پرداخته است.

كلمات کلیدی: پیل سوختی پلیمری، مدل جریان دوفاز دوبعدی، میدان جریان موازی کanal-های کاتد، مدل زاویه تماس دینامیک، منیفولد.

فهرست مطالب

۶	فهرست علائم و اختصارات
۷	چکیده
۸	فصل اول :
۹	مبانی پیل سوختی پلیمری
۹	۱-۱- پیل سوختی پلیمری (PEMFC)
۱۰	۱-۱-۱- مبانی، ساختار و اصول عملکرد پیل سوختی پلیمری
۱۶	۱-۲-۱- مزایای پیل سوختی پلیمری
۱۷	۱-۳-۱- معاایب پیل سوختی پلیمری
۱۷	۲-۱- اجزاء پیل سوختی پلیمری، ویژگی‌ها و وظایف آنها
۱۷	۲-۲- غشاء (الکترولیت)
۲۱	۲-۲-۱- لایه‌ی کاتالیستی (الکترود)
۲۱	۲-۲-۲-۱- ساختار فیزیکی لایه‌ی کاتالیستی
۲۴	۲-۲-۲-۱- جنس کاتالیست در پیل سوختی پلیمری
۲۵	۳-۲-۱- لایه‌ی نفوذ گاز
۲۸	۴-۲-۱- صفحات دوقطبی
۲۸	۱-۴-۲-۱- ساختار و وظایف صفحات دوقطبی
۳۰	۲-۴-۲-۱- الگوهای میدان جریان در صفحات دوقطبی
۳۵	۳-۱- مدل‌سازی ریاضی پیل سوختی پلیمری و پیشینه‌ی تحقیقات در این زمینه
۳۵	۳-۱-۱- وضعیت کنونی مدل‌سازی ریاضی و آینده‌ی آن
۳۸	۳-۱-۲- روش‌های بررسی و پیشینه‌ی تحقیقات انجام شده در زمینه‌ی کانال‌های جریان
۳۹	۱-۲-۳-۲- روش‌های آزمایشگاهی و تجربی
۴۴	۲-۲-۳-۲- روش نیمه‌تجربی و تحلیلی مکانیستیک
۴۶	۳-۲-۳-۲- روش‌های مبتنی بر دینامیک سیالات محاسباتی
۵۰	فصل دوم :
۵۰	تصویف، فیزیک، روابط حاکم، روش سبیه‌سازی و حل مساله
۵۱	۱-۲- پارامترهای کاری و هندسی موثر بر عملکرد پیل سوختی پلیمری
۵۱	۱-۱-۲- پارامتر دما
۵۲	۱-۲-۲- پارامتر فشار
۵۲	۱-۳- دمی و نسبت استوکیومتری گازهای واکنش‌دهنده
۵۳	۱-۴- رطوبت گازهای واکنش‌دهنده
۵۳	۱-۵- هندسه‌ی کانال جریان

۵۴	۲-۲- فرضیات، هندسه مسئله.
۵۴	۱-۲-۲- فرضیات شبیه‌سازی.
۵۸	۲-۲-۲- ناحیه‌ی حل و هندسه‌ی مورد بررسی
۶۱	۳-۲- معادلات حاکم
۶۱	۱-۳-۳- معادله‌ی بقای جرم
۶۱	۲-۳-۳- معادلات بقای ممنوم
۶۱	۴-۲- روش حل عددی
۶۴	۵-۲- شرایط مرزی
۶۶	فصل سوم :
۶۶	بررسی نتایج حاصل از شبیه‌سازی
۶۷	۱-۳- بررسی استقلال حل عددی از شبکه
۶۹	۲-۳- اعتبارسنجی شبیه‌سازی دو بعدی پیل سوختی پلیمری
۷۰	۳-۳- بحث و بررسی نتایج حالت پایه
۷۱	۱-۳-۳- پروفیل سرعت در کانال‌های کاتند و آند
۷۳	۲-۳-۳- حرکت قطرات و وضعیت جریان در کانال گاز پیل سوختی پلیمری
۷۴	۱-۲-۳-۳- دینامیک جریان مایع در کانال ساده
۹۴	۲-۲-۳-۳- اثر شیبدار کردن کانال انتقال گاز بر دینامیک جریان
۱۱۷	۳-۲-۳-۳- مقایسه زمان خروج مایع در کانال‌های ساده و شیبدار
۱۱۹	۳-۳-۳- توزیع فشار
۱۲۶	۴-۳- نتایج منیفولد و میدان جریان کانال‌های مستقیم
۱۲۷	۱-۴-۳- نتایج مربوط به حرکت یک قطره در میدان اولیه
۱۲۹	۲-۴-۳- نتایج مربوط به حرکت پنج قطره در میدان اولیه
۱۳۰	۳-۴-۳- وضعیت جریان در میدان اصلاح شده
۱۳۴	فصل چهارم :
۱۳۴	جمع‌بندی نتایج و ارائه‌ی پیشنهاد
۱۳۵	۱-۴- جمع‌بندی نتایج
۱۳۸	۲-۴- ارائه‌ی پیشنهاد
۱۳۹	مراجع
۱۴۳	ABSTRACT

فهرست علائم	كميت	واحد
ρ	چگالی	kg/m^3
t	زمان	s
C	کسر حجمی	-
u	سرعت	m/s
p	فشار	Pa
F	نیرو	N
σ	کشش سطحی	N/m
k	انحنا	$1/m$
μ	لزجت دینامیک	$Pa.s$
θ_D	زاویه تماس دینامیک	deg
θ_D	زاویه تماس تعادلی	deg

فصل اول :

مبانی پل سوختی پلیمری

۱-۲- پیل سوختی پلیمری (PEMFC)

پیل‌های سوختی پلیمری اولین بار در دهه‌ی ۱۹۶۰ در برنامه‌ی جمینی^۱ ناسا مورد استفاده قرار گرفتند. این نوع پیل سوختی از نقطه‌نظر طراحی و کاربرد یکی از جذاب‌ترین انواع پیل سوختی محسوب می‌شود. در پیل‌های سوختی پلیمری، دما و فشار اثرات قابل ملاحظه‌ای روی بازدهی سیستم دارند. محدوده‌ی فشار عملیاتی در این نوع از پیل‌ها بین ۱ تا ۸ اتمسفر می‌باشد. دمای مناسب کارکرد در این نوع پیل سوختی نیز در حدود ۶۰-۸۰ درجه‌ی سانتیگراد است.

پیل سوختی پلیمری دارای غشاء پلیمری جامد، نازک و انعطاف‌پذیری به عنوان الکتروولیت است که هدایت یون‌های هیدروژن را عهده‌دار می‌باشد. جامد و انعطاف‌پذیر بودن الکتروولیت در این نوع پیل سوختی امکان شکستن یا ترک خوردن را در آن کاهش می‌دهد. جامد بودن الکتروولیت مزیت‌های دیگری نیز دارد از جمله می‌توان به ساده‌تر شدن ساختار آن نسبت به پیل‌های سوختی دارای الکتروولیت مایع اشاره نمود چرا که برخلاف این نوع پیل‌های سوختی که مجبور به کنترل واکنش‌ها در ناحیه‌ای سه‌فازی هستند، واکنش‌ها در ناحیه‌ای دوفازی روی می‌دهد. همچنین، وجود دو فاز گاز و جامد در کنار یکدیگر مسائل مربوط به خوردگی و مدیریت الکتروولیت را کاهش می‌دهد. این ویژگی در پیل‌های سوختی پلیمری در حالی است که سایر انواع پیل‌های سوختی دارای الکتروولیت جامد در دماهای بالا و حدود ۱۰۰۰ درجه‌ی سانتیگراد کار می‌کنند. از آنجا که بمنظور تبادل بهینه‌ی یون‌ها لازم است غشاء همواره اشباع از آب (هیدراته) باشد، لذا مدیریت آب در غشاء پلیمری برای رسیدن به حداکثر بازده از اهمیت زیادی برخوردار است.

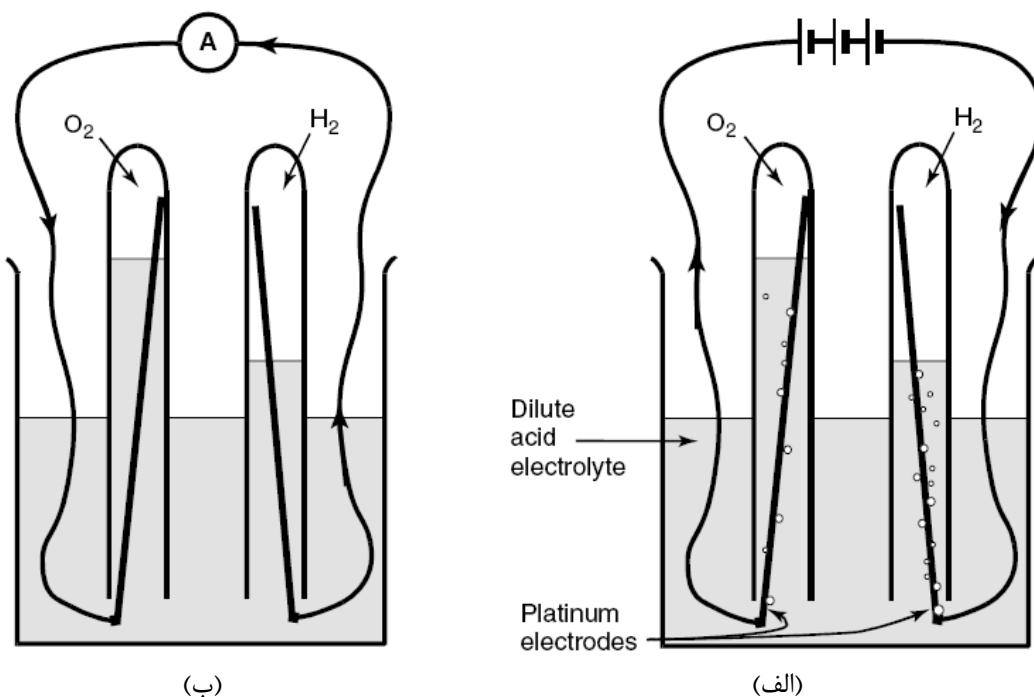
کاتالیست مورد استفاده در این نوع پیل سوختی اغلب از جنس پلاتین است. با توجه به اینکه در پیل سوختی پلیمری واکنش احیاء اکسیژن کنترل از واکنش اکسید شدن هیدروژن صورت می‌گیرد، لذا میزان کاتالیست مصرفی در الکترودهای این نوع پیل سوختی زیاد بوده بطوری که بیش از سایر انواع پیل سوختی می‌باشد. البته میزان چگالی توان این نوع پیل سوختی نیز بیشتر از انواع دیگر پیل سوختی است، و محدوده‌ی آن بین $\frac{mW}{cm^2}$ ۳۵۰-۶۰۰ می‌باشد. بازده الکتریکی این نوع پیل سوختی در حدود ۴۵-۵۰ درصد است [۸]. طول عمر پیش‌بینی شده برای پیل سوختی پلیمری بیش از ۴۰۰۰ ساعت است. به علت واکنش ناخواسته‌ی میان مونواکسید کربن و پلاتین، در این نوع پیل سوختی نیز CO سبب سمی شدن کاتالیست می‌شود [۸]. در نتیجه در پیل سوختی پلیمری نیاز به هیدروژن خالص به عنوان سوخت مصرفی می‌باشد. لذا مبدل سوختی در خارج پیل سوختی جهت تهیه‌ی هیدروژن خالص لازم است.

^۱ Gemini

این نوع پیل سوختی به دلیل دمای عملکرد پائین و در نتیجه زمان کوتاه راهاندازی و نیز به دلیل چگالی توان بالا به عنوان بهترین گزینه برای جایگزینی موتورهای احتراق داخلی دیزلی و بنزینی مطرح می‌باشد. این مزایا همچنین باعث کاربرد گسترده‌ی پیل سوختی پلیمری در صنایع دیگر از جمله مولدهای خانگی و نیروگاهی کوچک و نیز صنایع نظامی شده است. هم‌اکنون، واحدهای ۵۰ کیلوواتی پیل سوختی پلیمری مورد استفاده بوده و واحدهای تا توان ۲۵۰ کیلووات نیز در دست توسعه می‌باشند.

۱-۱-۱-مبانی، ساختار و اصول عملکرد پیل سوختی پلیمری

نحوه‌ی کار پیلهای سوختی هیدروژنی بسیار ساده است. همانصور که در فصل پیش عنوان شد، این نوع پیل سوختی نخستین بار توسط ویلیام گرو^۱ در سال ۱۸۳۹ ساخته شد. شکل ۱-۲ - الف آزمایش الکترولیز آب را نشان می‌دهد که در آن بوسیله‌ی مولد قدرت، آب به اکسیژن و هیدروژن تجزیه می‌گردد.



شکل ۱-۲ (الف) آزمایش الکترولیز آب (ب) آزمایش تولید جریان الکتریکی [۷]

همانطور که در شکل ۱-۲ - ب نشان داده شده است، اساس کار پیل سوختی هیدروژنی عکس عمل الکترولیز آب است که در آن هیدروژن و اکسیژن با یکدیگر ترکیب شده و حاصل این کار جریان الکتریکی می‌باشد. بعارت دیگر، سوخت هیدروژن تحت واکنش ساده زیر می‌سوزد:



^۱ William Grove

که در این فرآیند بجای آزاد شدن گرما، انرژی الکتریکی تولید می‌گردد. آزمایش بالا اصول اولیه پل سوختی هیدروژنی را نشان می‌دهد. اما جریان تولید شده با این روش ناچیز می‌باشد. مهمترین دلایل برای کم بودن جریان حاصل عبارتند از:

۱. سطح تماس کم میان گاز، الکترود و الکتروولیت که فقط در حلقه‌ی کوچکی، الکترود با الکتروولیت در تماس است.
۲. فاصله‌ی زیاد مابین الکترودها و الکتروولیت نیز در برابر شارش جریان الکتریکی از خود مقاومت نشان می‌دهد.

برای مقابله با این مشکلات می‌باشد که در اغلب موارد الکترودها را تخت و با لایه‌ی نازکی از الکتروولیت می‌سازند. همچنین، ساختار الکترودها را متخلخل در نظر می‌گیرند، طوری که الکتروولیت از یک سو و گاز از سوی دیگر بتوانند به داخل آن نفوذ نمایند و بدین طریق بیشترین سطح تماس بین الکترود، الکتروولیت و گاز ایجاد گردد.

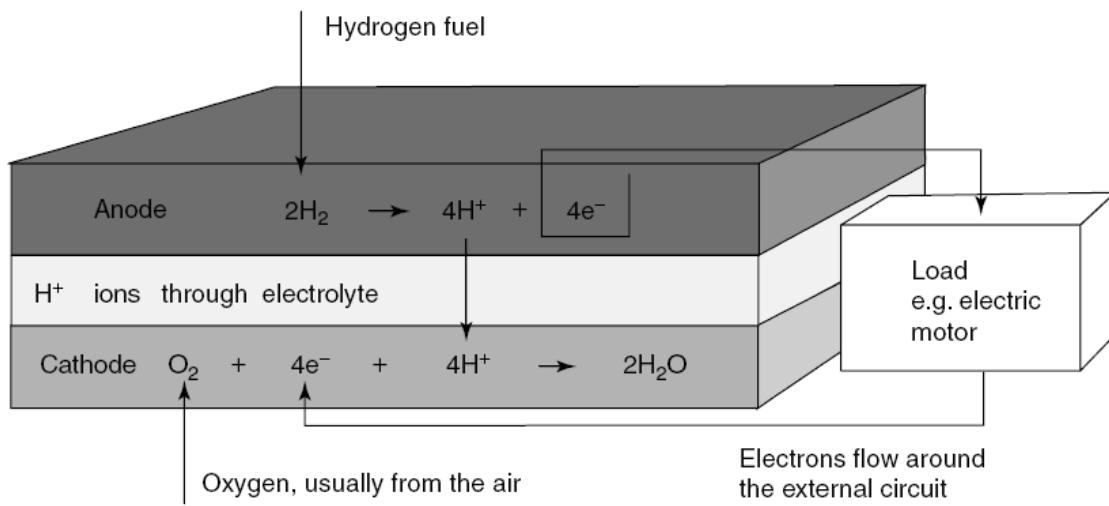
برای فهم بهتر چگونگی ایجاد جریان الکتریکی از واکنش میان اکسیژن و هیدروژن در آزمایش انجام گرفته و اینکه الکترون‌ها از کجا بوجود می‌آیند، باید واکنش‌هایی جدا از هم را در سطح هر الکترود در نظر بگیریم. در آند پل سوختی، گاز هیدروژن در حضور کاتالیست و در اثر واکنش اکسیداسیون یونیزه شده و الکترون و پروتون آزاد می‌شود:



این واکنش همراه با آزادسازی انرژی است. در کاتد، اکسیژن نیز در حضور کاتالیست و الکترون‌های وارد شده از الکترود کاهیده شده و در اثر واکنش با یون‌های انتقالی H^+ که از الکتروولیت می‌آیند، آب تشکیل می‌گردد:



برای تداوم این واکنش‌ها، الکترون‌های تولید شده در آند باید از طریق مدار الکتریکی و یون‌های H^+ نیز باید از طریق الکتروولیت به کاتد بروند. شکل ۲-۲، نمای شماتیک پل سوختی پلیمری را به همراه نوع واکنش‌های انجام شده در آند و کاتد و نیز مسیر حرکت یون‌ها و الکترون‌ها در آن نشان می‌دهد.



شکل ۲-۲ نوع واکنش‌ها و مسیر حرکت یون‌ها و الکترون‌ها در پیل سوختی پلیمری [۷]

در قلب پیل‌های سوختی پلیمری، غشاء‌ای پلیمری به نام غشاء مبادله‌کننده‌ی پروتون^۱ وجود دارد. این غشاء‌ها، در برابر گازهای واکنش‌دهنده نفوذناپذیر بوده اماً پروتون‌ها را از خود عبور می‌دهند. همانطور که پیشتر گفته شد، غشاء‌های پلیمری که نقش الکتروولیت را ایفا می‌کنند، میان دو ناحیه‌ی هم‌تلخ‌ال‌کاتالیستی قرار می‌گیرند که الکترودهای هادی جریان الکتریسیته می‌باشند. این متخلخل از جنس کربن قرار می‌گیرند که الکترودهای هادی جریان الکتریسیته می‌باشند. این الکترودها را معمولاً از پوشش‌های کربن یا صفحات فیبر کربنی می‌سازند. بین الکترود متخلخل و غشاء پلیمری، لایه‌ای کربنی با روکشی از بسته‌های کاتالیستی، که معمولاً از جنس پلاتینیوم می‌باشد، قرار می‌گیرد که در واقع محل واکنش‌های شیمیایی در پیل سوختی است.

از لحاظ فنی، لایه‌ی کاتالیستی بسته به فرایند تولیدش، می‌تواند بخشی از الکترود یا غشاء محسوب شود. مجموعه‌ی غشاء قرار گرفته بین الکترودها را MEA^۲ می‌نامند. مجموعه‌ی MEA و الکترودها به نوبه‌ی خود مابین دو صفحه قرار می‌گیرند که این صفحات، علاوه بر جمع آوری الکترون‌ها از سطح الکترودها و هدایت آنها به مدار خارجی، در یک سری جداکننده‌ی جریان گازها در دو سلول مجاور یکدیگر نیز می‌باشند. این صفحات را صفحه‌های جمع‌کننده^۳ می‌گویند. علاوه بر این، صفحات جمع‌کننده اتصال فیزیکی و الکتریکی آند و کاتد دو سلول مجاور را نیز فراهم می‌نمایند، لذا این صفحات را دو قطبی^۴ نیز می‌نامند. این صفحات همچنین دارای مسیرهایی برای جریان گازهای واکنش‌دهنده و پخش بر روی سطح الکترودها و نیز دارای مسیرهای جداگانه‌ی دیگری برای جریان سیال خنک‌کننده در طول توده‌ی پیل سوختی می‌باشند. صفحات دوقطبی نقش

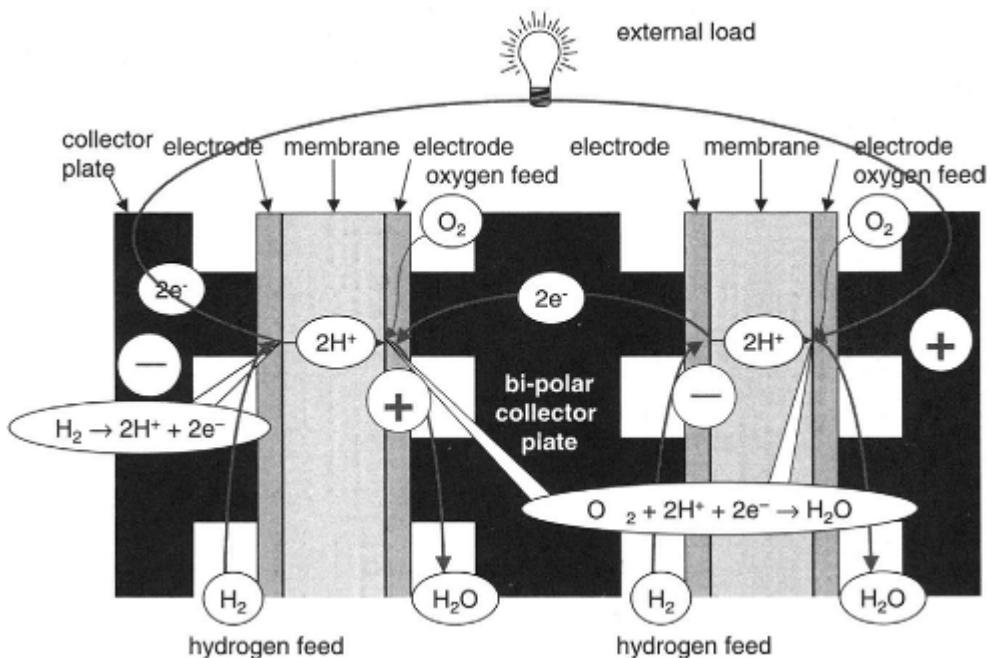
¹ Proton Exchange Membrane

² Membrane electrode assembly

³ Collector

⁴ Bipolar

نگه‌دارنده و ثابت‌کننده مجموعه‌ی MEA و الکتروودها را نیز عهده‌دار هستند. شکل ۳-۲ نحوه اتصال دو سلول مجاور توسط صفحات دوقطبی و تشکیل مدار الکتریکی را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۲ نحوه اتصال دو سلول مجاور توسط صفحات دوقطبی و تشکیل مدار الکتریکی [۲]

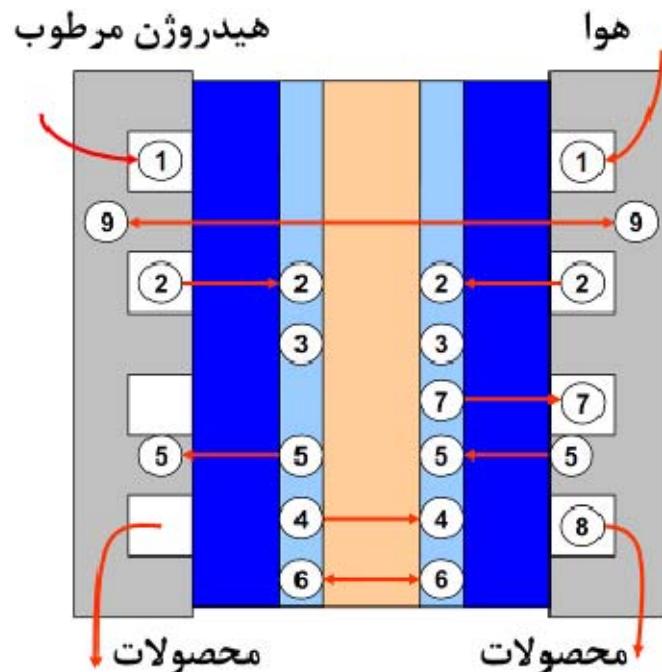
بطورکلی، فرآیندهای انتقالی که درون یک پیل سوختی روی می‌دهد را می‌توان به صورت زیر خلاصه نمود:

۱. شارش گاز درون کanal گازها که بخشی از آن تحت تاثیر جابجایی وارد لایه‌ی متخلخل می‌گردد.
۲. نفوذ گاز در ناحیه متخلخل.
۳. واکنش‌های الکترو شیمیایی در لایه‌ی کاتالیستی.
۴. انتقال پروتون تولید شده در لایه‌ی کاتالیستی آند به سمت کاتد از طریق غشاء.
۵. هدایت الکترون‌ها از طریق بخش‌های رسانای سلول.
۶. انتقال آب میان آند و کاتد از طریق غشاء پلیمری ناشی از درگ الکترواسمزی^۱ و نفوذ معکوس.^۲
۷. خروج آب از لایه‌ی کاتالیستی به سمت کanal گازها.
۸. جریان گاز و آب.
۹. انتقال حرارت شامل رسانش از طریق اجزاء جامد سلول و هدایت مابین گازهای واکنش‌دهنده و محیط خنک‌کننده

¹ Electro-Osmotic Drag

² Back Diffusion

شکل ۴-۲ نمایی کلی از فرآیندهای اصلی انتقال در بخش‌های مختلف پیل سوختی پلیمری بر مبنای آنچه در بالا ذکر شده است، ارائه می‌دهد.



شکل ۴-۲ فرآیندهای انتقال اصلی صورت گرفته در بخش‌های مختلف پیل سوختی پلیمری

در جدول ۱-۲ پدیده‌های انتقال صورت گرفته در بخش‌های مختلف پیل سوختی پلیمری بطور دقیق‌تری ارائه شده است.

جدول ۱-۲ پدیده‌های فیزیکی و شیمیایی در لایه‌های پیل سوختی پلیمری [۱۴]

پدیده	لایه
<ul style="list-style-type: none"> انتقال الکترون هدایت حرارتی در فاز جامد 	صفحه‌ی دوقطبی آند/کاتد
<ul style="list-style-type: none"> انتقال جرم و انرژی در فاز گازی انتقال جرم و انرژی در فاز مایع تبخیر و چگالش آب 	کانال جریان گاز آند/کاتد
<ul style="list-style-type: none"> انتقال جرم و انرژی در فاز گازی انتقال جرم و انرژی در فاز مایع تبخیر و چگالش آب انتقال الکترون 	لایه‌ی نفوذ گاز آند/کاتد
<ul style="list-style-type: none"> هدایت حرارتی در فاز جامد جریان در محیط متخلخل 	لایه‌ی کاتالیستی آند/کاتد

غشاء پلیمری

- انتقال جرم و انرژی در فاز مایع
- تبخیر و چگالش آب
- انتقال الکترون
- هدایت حرارتی در فاز جامد
- انتقال پروتون در الکتروولیت
- تولید و مصرف الکترون، یون و گونه‌های گازی و مایع
- جریان در محیط متخلف
- انتقال جرم و انرژی در فاز گازی
- انتقال جرم و انرژی در فاز مایع
- هدایت حرارتی در فاز جامد
- انتقال پروتون در الکتروولیت
- تعادل اسیدی
- جریان در محیط متخلف

۲-۱-۲- مزایای پیل سوختی پلیمری

برخی از مهم‌ترین مزایای استفاده از پیل سوختی پلیمری عبارتند از :

۱. بازده و چگالی توان بالا
۲. الکتروولیت جامد و غیر خورنده
۳. دمای عملکرد پایین
۴. شروع به کار سریع
۵. عدم انتشار آلایندگی
۶. طول عمر زیاد
۷. انعطاف پذیری در کاربرد
۸. محدوده وسیع توان تولیدی
۹. امکان استفاده از هیدروژن یا سوخت‌های تبدیلی
۱۰. تولید آب قابل مصرف

۳-۱-۲- معايب پيل سوختي پلیمری

از معايب اين نوع پيل سوختي مى توان به موارد زير اشاره نمود:

۱. حساسیت به وجود مونواکسید کربن
۲. گران‌قیمت بودن کاتالیست غشاء
۳. بالا بودن میزان نیاز کاتالیست نسبت به انواع دیگر پیل‌های سوختی

۲-۲- اجزاء پیل سوختی پلیمری، ویژگی‌ها و وظایف آنها

۱-۲-۲- غشاء^۱ (الکتروولیت)

الکتروولیت مورد استفاده در پیل سوختی پلیمری از جنس پلیمر با قابلیت هدایت یون H^+ است و پلیمر تجاری که بیشترین کاربرد را در این زمینه دارد، نفیون^۲ می‌باشد. این غشاء اسید سولفونیکی پرفلوئورینه در سال ۱۹۶۰ توسط شرکت دوپونت^۳ توسعه داده شده است. نفیون از یک زنجیره‌ی بلند پلی‌ترافلوبورواتیلن تشکیل شده است که به لحاظ شیمیایی ختنی می‌باشد و شاخه‌های جانبی اسید سولفونیکی (SO_3^-) اضافه شده در انتهای زنجیره، به آن توانایی انتقال پروتون می‌دهند.

ماده‌ی اولیه‌ی آن پلی‌اتیلن می‌باشد که با استفاده از فرآیند پرفلوئوروژین‌سازی، فلوئور به جای هیدروژن جانشین می‌شود. این فرآیند تحت مراحل مختلفی انجام گشته و در نهایت به پلی‌ترافلوبورواتیلن^۴ (PTFE) خواهیم رسید که با نام تجاری تفلون در بازار فروخته می‌شود. این ترکیب تاثیر زیادی بر توسعه‌ی پیل‌های سوختی داشته است. پیوند قوی بین فلوئور و کربن باعث پایداری و مقاومت شیمیایی این ماده شده است. ویژگی مهم دیگر آن خاصیت آب‌گریزی^۵ آن است که آب را به بیرون از غشاء رانده و مانع از سرریز آب و آب‌گرفتگی^۶ در آن می‌شود.

برای ساخت غشاء پلیمری الکتروولیت، PTFE باید سولفوناته^۷ گردد. با این کار یک زنجیره که به اسید سولفونیک (HSO_3^-) ختم می‌شود، ایجاد می‌گردد. هیدروژن در HSO_3^- دارای پیوند یونی می‌باشد و لذا در انتهای زنجیره اضافه شده، عملاً یون‌های SO_3^- و H^+ خواهیم داشت. به همین دلیل ساختار ایجاد شده را یونومر^۸ نیز می‌نامند. شکل ۲-۵ مراحل تولید الکتروولیت نفیون از پلی‌اتیلن و فرمول شیمیایی تولید شده در هر مرحله را نشان می‌دهد.

¹ Membrane

² Nafion

³ Du Pont

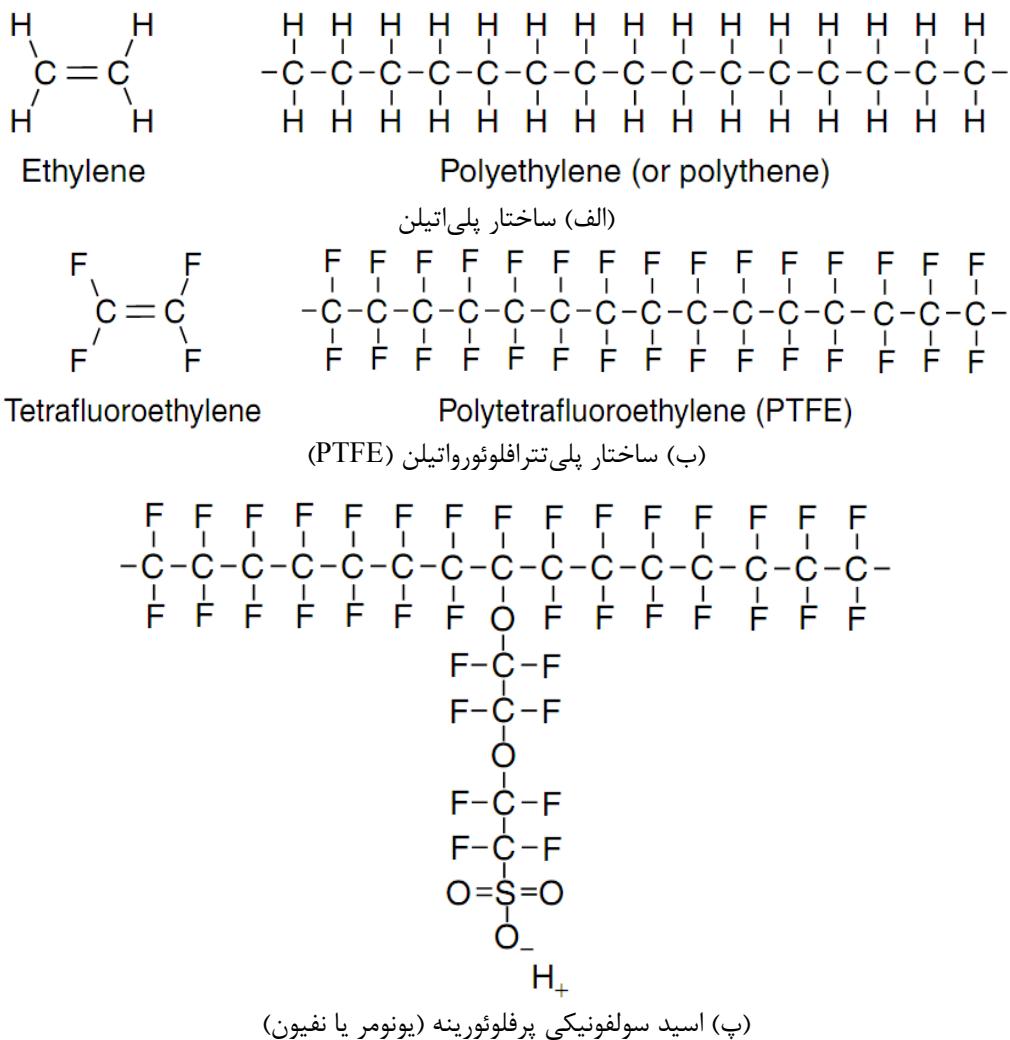
⁴ Polytetrafluoroethylene (PTFE)

⁵ Hydrophobic

⁶ Flooding

⁷ Sulphonated

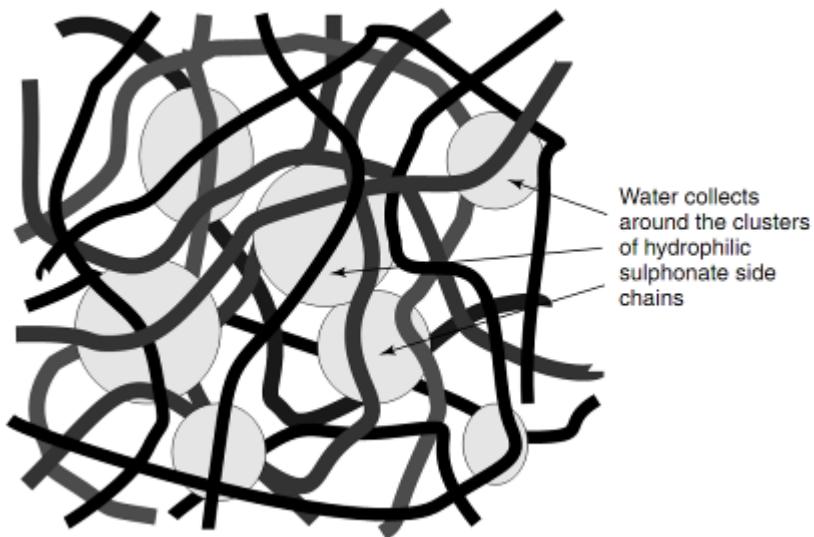
⁸ Ionomer



شکل ۵-۲ مراحل تولید الکتروولیت نفیون از پلی اتیلن و فرمول شیمیایی تولید شده در هر مرحله [۷]

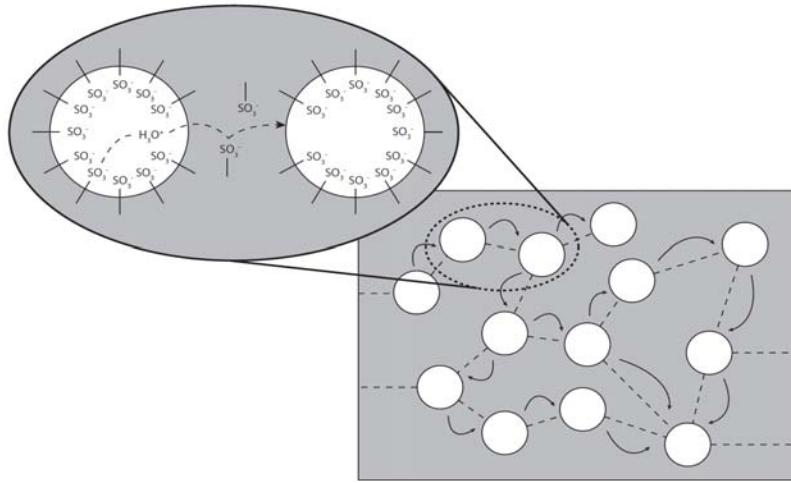
مهمترین ویژگی اسید سولفونیک، قابلیت آب‌دوستی^۱ بالای آن می‌باشد بگونه‌ای که رسانندگی پروتون آن، از هراسید قوی دیگری بیشتر است. بعبارت دیگر، به خاطر طبیعت یونی پیوند هیدروژن، در انتهای شاخه‌های جانبی تمایل زیادی به جذب آب وجود دارد. وجود پایه‌های آب‌دوست اطراف زنجیر سولفوناته شده، موجب جذب زیاد آب شده و در نتیجه وزن خشک آن تا ۵۰٪ افزایش می‌یابد. در نواحی هیدراته شده، یون H^+ اتصال ضعیفی با یون SO_3^- داشته و براحتی می‌تواند جابجا شود. وجود دو خاصیت متضاد آب‌گریزی در زنجیره‌ی PTFE و آب‌دوستی در شاخه‌های سولفوناته سبب ایجاد دو ناحیه مجزا از هم در غشاء پلیمری می‌گردد؛ ناحیه‌ی ساختار آب‌گریز و سخت PTFE و ناحیه‌ی اسید رقیق در داخل آن (شکل ۶-۲).

¹ Hydrophyllic

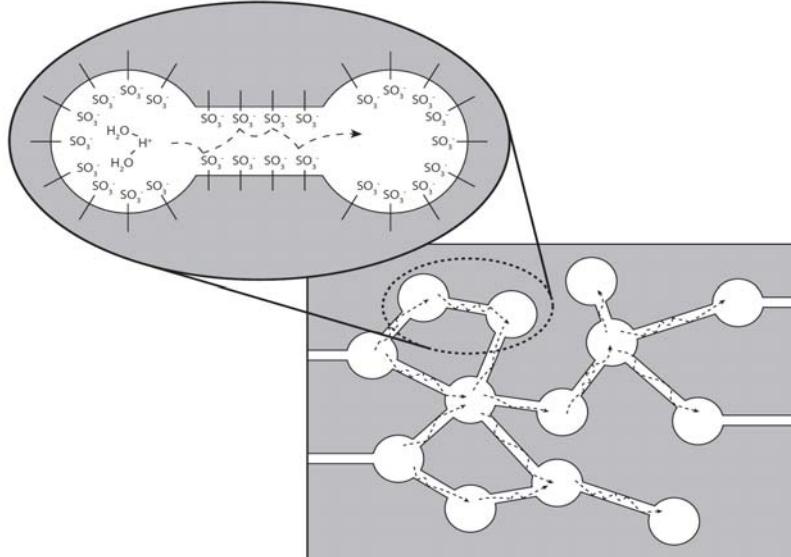


شکل ۶-۲ ساختار مولکول‌های زنجیره‌ای بلند نفیون به همراه مناطق هیدراته در اطراف شاخه‌های سولفونات [۷]

هنگامی که غشاء هنوز نسبتاً خشک است، با آنکه نواحی هیدراته شده حدوداً مجزا از هم هستند، اما یون‌های H^+ ، به دلیل زنجیره‌ای بودن ساختار مولکولی نفیون و از طریق پایه‌های سولفونات موجود در امتداد آن، همچنان قابلیت انتقال و جابجایی را درون غشاء دارد (شکل ۷-۲). وقتی آب بیشتری توسط غشاء جذب می‌شود خوشه‌های مجزای هیدراته رشد کرده و توسط کانال‌هایی باریک به یکدیگر متصل می‌گردند و یک شبکه خوشه‌ای را ایجاد می‌کنند. در نتیجه این عمل یون‌های H^+ که به طور ضعیفی با پایه‌های SO_4^- اتصال دارند راحت‌تر به مولکول‌های آب وصل شده و در طول غشاء جابجا می‌شوند (شکل ۷-۲). در یک الکتروولیت بخوبی هیدراته شده، اطراف هر یون SO_4^- ، تا ۲۲ مولکول آب قرار خواهد داشت که رسانندگی الکتریکی غشاء را به حدود $S/m \times 10$ می‌رسانند [۱۵]. با کاهش آب، رسانندگی تقریباً بصورت خطی کاهش می‌یابد. به همین علت، برای جلوگیری از افت بازده پیل سوختی باید الکتروولیت همیشه دارای رطوبت کافی باشد تا کاهش رسانندگی، افت ولتاژ اهمی را در غشاء افزایش ندهد. یکی از این راهها مرطوب نمودن گازهای واکنش‌دهنده در ورودی پیل سوختی می‌باشد.



(الف) حرکت انتقالی پروتون‌ها در غشاء خشک



(ب) حرکت توده‌ای پروتون‌ها در غشاء هیدراته

شکل ۷-۲ نمایش مکانیزم‌های انتقال پروتون‌ها در غشاء پلیمری خشک و هیدراته [۱۵]

با توجه به نکات گفته شده، مهمترین مزیت‌های استفاده از نفیون و سایر یونومرهای فلئوروسولفوناتی در پلی سوختی عبارت است از:

۱. دارای مقاومت شیمیایی بالایی هستند. اهمیت این موضوع از بابت آن است که محیط فعالیتشان اسیدی و خورنده می‌باشد.
۲. از لحاظ مکانیکی، موادی مقاوم می‌باشند لذا آنها را می‌توان بصورت فیلم‌های نازک با ضخامت کمتر از $50 \mu m$ ساخت. این موضوع از آن جهت دارای اهمیت می‌باشد که کاهش ضخامت غشاء منجر به کاهش مقاومت غشاء شده و در نتیجه جذب آب را بهبود می‌بخشد. البته باید توجه نمود که میزان نازکی غشاء به علت مشکلات مربوط به پایداری و عبور موازی واکنش‌دهنده‌ها محدود است. امروزه، در کاربردهای عملی ضخامت غشاء را در حدود $50 \mu m$ در نظر می‌گیرند [۱۵].
۳. دارای خاصیت اسیدی هستند.

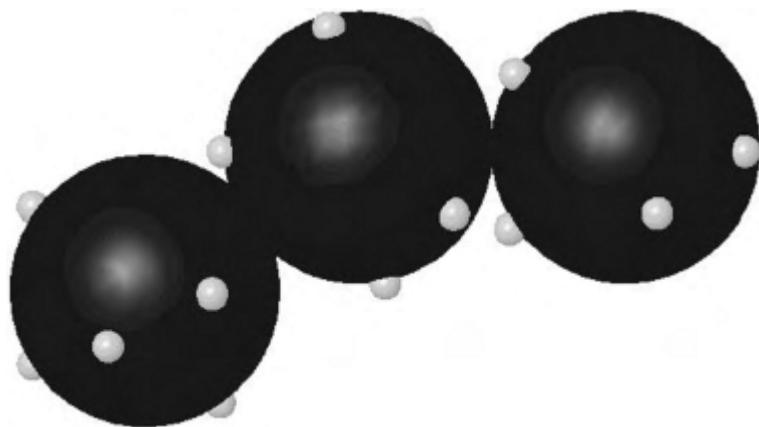
۴. دارای قابلیت جذب مقادیر زیاد آب می‌باشند.

۵. اگر دارای رطوبت مناسب باشند، می‌توانند یون‌های H^+ را به خوبی از خود عبور دهند، لذا رسانای مناسبی برای پروتون به شمار می‌روند.

٢-٢-٣- لایهی کاتالیستی^١ (الکترود)

۲-۲-۱- ساختار فیزیکی لایه‌ی کاتالیستی

ساختار کلی لایه‌ی کاتالیستی در طرح‌های مختلف پیل سوختی هیدروژنی مشابه است. کاتالیست پلاتینیومی از بسته‌های بسیار ریز پلاتینیوم تشکیل شده که بر روی بستری از پودر کربن تثبیت می‌گردند. شکل ۸-۲ حالت ایده‌آل آن را نمایش می‌دهد.



شکل ۸-۲ حالت ایده‌آل ساختار بسته‌های کاتالیستی بر روی پستر کربنی [۷]

واکنش‌های اکسایش و کاهش بر روی لایه‌ی کاتالیستی انجام می‌شوند. این لایه بین غشاء پلیمری و یک لایه متخلخل رسانای الکتریکی به نام لایه‌ی نفوذ گاز قرار دارد. حین انجام واکنش الکتروشیمیایی الکترون‌ها از طریق ساختار الکترود، پروتون‌ها از طریق یونومر (الکتروولیت) و گازهای واکنش‌دهنده و محصولات واکنش نیز فقط از فضاهای خالی محل واکنش (یا حداقل به صورت محلول از میان یک لایه‌ی نازک از الکتروولیت که سطح کاتالیست را پوشانده است) می‌توانند عبور کنند. بنابراین برای انجام پذیری واکنش لازم است اولاً بسته‌های کاتالیستی هم با بستر کربنی خود اتصال الکتریکی مناسبی داشته باشند و هم در تماس نزدیک با یونومر غشاء باشند (شکل ۹-۲)، و ثانیاً لایه‌ی کاتالیستی علاوه بر رسانائی الکتریکی می‌بایستی از تخلخل (فضای میان بسته‌های کاتالیستی) کافی نیز برخوردار باشد تا بتواند گازهای واکنش‌دهنده را به محل انجام واکنش

¹ Catalyst Layer