

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده شیمی

بررسی نقش اجزای لایه کاتالیست در تشکیل ریزساختار و عملکرد الکتروود نفوذی گازی

در پیل سوختی پلیمری

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی فیزیک

محسن کیوان نژاد

استاد راهنما

دکتر محمد ژبانی

زمستان ۱۳۹۲



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک آقای محسن کیوان نژاد
تحت عنوان

بررسی نقش اجزای لایه کاتالیست در تشکیل ریزساختار و عملکرد الکتروود نفوذی گازی در پیل
سوختی پلیمری

در تاریخ ۱۳۹۲/۱۰/۲۵ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

دکتر محمد ژبانی

۱- استاد راهنمای پایان نامه

پروفسور بیژن نجفی

۲- استاد داور

دکتر پیمان صاحب سرا

۳- استاد داور

دکتر علیرضا نجفی

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

تقدیر و شکر

پاس خدایی را که اول است بی آنکه پیش از او اولی باشد، و آخر است بی آنکه پس از او آخری باشد. خدایی که دیده‌های بینندگان از دیدنش فرومانده و اندیشه‌های توصیف‌کنندگان از وصفش عاجز شده‌اند. خدایا، داده‌هایت را، نداده‌هایت را و گرفته‌هایت را دوست می‌دارم که داده‌هایت نعمت، نداده‌هایت حکمت و گرفته‌هایت وسیله‌ای ست برای امتحان.

صمیمانه‌ترین پاس‌ها را بنام حامیان زندگیم، پدر و مادر و خانواده مهربانم می‌کنم و می‌دانم که هرگز جبران این بزرگواری را نتوانم. والاترین سرور و نیکی را از خداوند برای آنها خواستارم....

از استاد راهب‌های بزرگووارم، جناب آقای دکتر محمد ثانی که همواره در مراحل انجام پژوهش از راهب‌هایی‌های ارزنده ایشان بهره‌مند بودم، نیابت شکر و پاس را دارم. آرزو مندم که ایشان در تمامی مراحل زندگی موفق و سربلند باشند. همچنین از جناب آقای پروفیسور شیرین نجفی و دکتر پیمان صاحب‌سرا که زحمت مطالعه و داوری پیمان‌نامه را بر عهده گرفتند شکر و قدر دانی را دارم.

بر خود لازم می‌دانم از زحمات آقای محمد محمدی که همواره از تجارب ارزنده ایشان در تمامی مراحل انجام این پژوهش استفاده نمودم، شکر و قدر دانی نمایم و همچنین از خانم مجیدی به خاطر کمک‌های بی‌دریغش نیز شکر را دارم.

در پایان از تمامی دوستانی که در این مدت روزهای خوشی باهم داشتیم و بدون آن‌ها می‌سودن این راه میسر نبود، شکر ویژه دارم و برای بگی در تمامی مراحل زندگی آرزوی موفقیت و شادکامی دارم.

... اگر قدر نیستی خودت را بالا ببری همانند سبب باش تا با افتادنت اندیشه‌ای را بالا ببری....

محسن کیوان نژاد، زمستان ۱۳۹۲

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات
و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این پایان‌نامه
متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

به پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه می ایثار و از خودگذشتگی،
به پاس عاطفه سرشار و گرمای امید بخش وجودشان که در این سردترین روز کاران بهترین پشتیبان است،
به پاس قلب های بزرگشان که فریادس است و سرگردانی و ترس در پناهشان به شجاعت می گراید،
و به پاس محبت های بی درنشان که هرگز فروکش نمی کند،

این مجموعه را به

پدرم به استواری کوه و مادرم به زلالی چشمه

تقدیم می کنم اگر چه از این اوراق بی بهاستغینند.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست مطالب	هشت
فهرست شکل‌ها	ده
فهرست جدول‌ها	دوازده
چکیده	۱

فصل اول مقدمه

۱-۱ مقدمه	۲
۲-۱ پیل سوختی با غشاء تبادل کننده پروتون یا پیل سوختی پلیمری (PEMFC)	۳
۳-۱ غشاء تبادل کننده پروتون (PEM)	۵
۴-۱ لایه نفوذ گازی	۶
۵-۱ لایه کاتالیست	۷
۱-۵-۱ اندازه ذرات کاتالیست	۸
۲-۵-۱ میزان بارگذاری کاتالیست	۸
۳-۵-۱ ضخامت لایه کاتالیست	۹
۴-۵-۱ بستر کاتالیست	۱۰
۵-۵-۱ میزان نفیون در لایه کاتالیست	۱۱
۶-۵-۱ تخلخل لایه کاتالیست	۱۴
۶-۱ ارزیابی لایه کاتالیست و MEA در پیل سوختی پلیمری بوسیله دستگاه تست پیل سوختی	۱۷
۷-۱ منحنی پلاریزاسیون	۱۸
۸-۱ اهداف پروژه	۲۰

فصل دوم مواد و روش‌ها

۱-۲ مقدمه	۲۲
-----------	----

۲۳	دستگاه‌های مورد نیاز	۲-۲
۲۳	مواد و محلول‌های مورد نیاز	۳-۲
۲۳	ساخت الکترودهای نفوذی گازی	۴-۲
۲۳	ساخت الکتروود کاتد و آند	۱-۴-۲
۲۵	فرایند آماده سازی غشاء نفیون	۵-۲
۲۶	آماده سازی مجموعه الکتروود-غشاء	۶-۲
۲۷	ارزیابی پیل در شرایط عملیاتی مختلف	۷-۲

فصل سوم بحث و نتایج

۲۸	مقدمه	۱-۳
۲۸	اثر بستر الکتروود بر عملکرد پیل	۲-۳
۳۹	بررسی ساختار کاتالیست بکار رفته	۳-۳
۴۲	اثر میزان نفیون لایه کاتالیست بر عملکرد پیل	۴-۳
۴۶	اثر تخلخل بر عملکرد پیل	۵-۳
۵۰	اثر بارگذاری پلاتین بر عملکرد	۶-۳
۵۱	نتیجه گیری	۷-۳
۵۱	آینده نگری	۸-۳
۵۲	مراجع	

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱ پیل سوختی پلیمری و نحوه کارکرد آن ۴
- شکل ۲-۱ مجموعه الکتروود-غشاء و دیگر اجزای پیل سوختی پلیمری ۵
- شکل ۳-۱ نمایی ساده از یک الکتروود ۶
- شکل ۴-۱ بستر لایه نفوذ الف) ورقه کربنی، ب) پارچه کربنی ۷
- شکل ۵-۱ منحنی جریان- دانسیته توان MEA های با درصد پلاتین مختلف ۱۰
- شکل ۶-۱ نمایش یک ناحیه سه فازی ۱۱
- شکل ۷-۱ منحنی پلاریزاسیون الکتروود با میزان بارگذاری پلاتین 0.1 mg.cm^{-2} و درصد مختلف نفیون ۱۳
- شکل ۸-۱ منحنی پلاریزاسیون الکتروود با میزان بارگذاری پلاتین 0.2 mg.cm^{-2} و درصد مختلف نفیون ۱۳
- شکل ۹-۱ منحنی پلاریزاسیون الکتروود با میزان بارگذاری پلاتین 0.5 mg.cm^{-2} و درصد مختلف نفیون ۱۳
- شکل ۱۰-۱ تخلخل لایه کاتالیست تابعی از بارگذاری پلاتین ۱۵
- شکل ۱۱-۱ لایه کاتالیست (N/C) با نسبت ۰/۳ ۱۵
- شکل ۱۲-۱ لایه کاتالیست (N/C) با نسبت ۱/۰ ۱۶
- شکل ۱۳-۱ لایه کاتالیست (N/C) با نسبت ۳/۰ ۱۶
- شکل ۱۴-۱ تصویر شماتیک از سیستم تست پیل سوختی ۱۸
- شکل ۱۵-۱ منحنی پلاریزاسیون پیل سوختی پلیمری ۱۹
- شکل ۱-۲ جوهر کاتالیست ساخته شده ۲۴
- شکل ۲-۲ مراحل آماده سازی غشاء ۲۵
- شکل ۳-۲ مراحل تهیه مجموعه الکتروود-غشاء ۲۶
- شکل ۴-۲ یک نمونه MEA ساخته شده ۲۶
- شکل ۱-۳ منحنی‌های پلاریزاسیون پیل، بستر کربنی بالارد (Ballard) در دمای مختلف کاتد الف) $T_{An}/T_{cell}/T_{Ca} = 80/70/45 \text{ } ^\circ\text{C}$ ، ب) $T_{An}/T_{cell}/T_{Ca} = 80/70/55 \text{ } ^\circ\text{C}$ در فشارهای (bar) $1/0.4/35$ و $1/72$ ۲۹
- شکل ۲-۳ منحنی پلاریزاسیون پیل، بستر کربنی بالارد (Ballard) در شرایط $T_{An}/T_{cell}/T_{Ca} = 80/70/70 \text{ } ^\circ\text{C}$ در فشارهای (bar) $1/0.4/35$ و $1/72$ ۳۰
- شکل ۳-۳ نمودار میله‌ای ماکزیمم دانسیته توان پیل بر حسب فشار عملیاتی (MEA-Ballard) ۳۱

- شکل ۳-۴ منحنی پلاریزاسیون پیل، بستر کربنی توری (TGP) در دمای $80/70/45^{\circ}\text{C}$ در $T_{\text{An}}/T_{\text{cell}}/T_{\text{Ca}} = 80/70/45^{\circ}\text{C}$ فشارهای (bar) ۰/۳۵، ۱/۰۴ و ۱/۷۲ ۳۳
- شکل ۳-۵ منحنی‌های پلاریزاسیون پیل، بستر کربنی توری (TGP) در دمای مختلف کاتد الف) $T_{\text{An}}/T_{\text{cell}}/T_{\text{Ca}} = 80/70/55^{\circ}\text{C}$ ، ب) $T_{\text{An}}/T_{\text{cell}}/T_{\text{Ca}} = 80/70/70^{\circ}\text{C}$ در فشارهای (bar) ۰/۳۵، ۱/۰۴ و ۱/۷۲ ۳۴
- شکل ۳-۶ نمودار میله‌ای ماکزیمم دانسیته توان پیل بر حسب فشار عملیاتی (MEA-TGP) ۳۵
- شکل ۳-۷ مقایسه منحنی پلاریزاسیون پیل، دو بستر بالارد و توری تحت فشار bar ۰/۳۵، $T_{\text{An}}/T_{\text{cell}}/T_{\text{Ca}} = 80/70/45^{\circ}\text{C}$ ۳۶
- شکل ۳-۸ مقایسه منحنی پلاریزاسیون پیل، با دو بستر بالارد و توری تحت فشار bar ۰/۳۵ الف) $T_{\text{An}}/T_{\text{cell}}/T_{\text{Ca}} = 80/70/55^{\circ}\text{C}$ ، ب) $T_{\text{An}}/T_{\text{cell}}/T_{\text{Ca}} = 80/70/70^{\circ}\text{C}$ ۳۷
- شکل ۳-۹ تصویر SEM، نانو کاتالیست پلاتین ۲۰٪ ۳۹
- شکل ۳-۱۰ تصویر SEM، نانو کاتالیست پلاتین ۳۰٪ ۳۹
- شکل ۳-۱۱ الگوی پراش پرتو ایکس کاتالیست ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درصد پلاتین ۴۰
- شکل ۳-۱۲ الگوی پراش پرتو ایکس کاتالیست ۳۰ درصد پلاتین ۴۰
- شکل ۳-۱۳ منحنی پلاریزاسیون پیل دو کاتالیست در رطوبت نسبی ۵۰ درصد کاتد ۴۱
- شکل ۳-۱۴ منحنی پلاریزاسیون پیل H_2/O_2 با درصدهای وزنی مختلف نفیون لایه کاتالیست الف) bar ۰/۳۵ و ب) bar ۱/۷۲ $T_{\text{An}}/T_{\text{cell}}/T_{\text{Ca}} = 80/75/54^{\circ}\text{C}$ ۴۲
- شکل ۳-۱۵ منحنی پلاریزاسیون پیل H_2/air با درصدهای وزنی مختلف نفیون لایه کاتالیست الف) bar ۰/۳۵ و ب) bar ۱/۷۲ $T_{\text{An}}/T_{\text{cell}}/T_{\text{Ca}} = 80/75/54^{\circ}\text{C}$ ۴۳
- شکل ۳-۱۶ تصویر SEM، برش عرضی الکتروود نفوذی گازی با بستر بالارد با بزرگنمایی ۶۰ برابر ۴۶
- شکل ۳-۱۷ تصویر SEM، برش عرضی الکتروود نفوذی گازی با بستر بالارد با بزرگنمایی ۵۰۰ برابر ۴۶
- شکل ۳-۱۸ نمودار تأثیر اجراء (کربن، پلاتین و نفیون) بر تخلخل لایه کاتالیست در الکتروود نفوذی گازی ۴۷
- شکل ۳-۱۹ نمودار رابطه بین درصد تخلخل با میزان تغییر نفیون و اثر آن بر عملکرد پیل H_2/O_2 ، در فشار (bar) الف) ۰/۳۴ و ب) ۱/۷۲ ۴۸
- شکل ۳-۲۰ نمودار رابطه بین درصد تخلخل با میزان تغییر نفیون و اثر آن بر عملکرد پیل H_2/air ، در فشار (bar) الف) ۰/۳۵ و ب) ۱/۷۲ ۴۹

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱ ویژگی پیل‌های سوختی مختلف ۳
- جدول ۲-۱ بررسی عملکرد پیل سوختی با درصد مختلف پلاتین ۱۰
- جدول ۳-۱ مقادیر تخلخل و ضخامت لایه کاتالیست ۱۷
- جدول ۱-۲ اطلاعات الکترودهای برای بررسی اثر بستر الکتروود ۲۴
- جدول ۲-۲ مشخصات الکترودها برای بررسی اثر نفیون ۲۴
- جدول ۱-۳ مقادیر دانسیته جریان در پتانسیل‌های مختلف با فشارهای مختلف در دمای 45°C کاتد (MEA-Ballard) ۳۲
- جدول ۲-۳ مقادیر دانسیته جریان در پتانسیل‌های مختلف با فشارهای مختلف در دمای 55°C کاتد (MEA-Ballard) ۳۲
- جدول ۳-۳ مقادیر دانسیته جریان در پتانسیل‌های مختلف با فشارهای مختلف در دمای 70°C کاتد (MEA-Ballard) ۳۲
- جدول ۴-۳ مقادیر دانسیته جریان در پتانسیل‌های مختلف با فشارهای مختلف در دمای 45°C کاتد (MEA-TGP) ۳۵
- جدول ۵-۳ مقادیر دانسیته جریان در پتانسیل‌های مختلف با فشارهای مختلف در دمای 55°C کاتد (MEA-TGP) ۳۵
- جدول ۶-۳ مقادیر دانسیته جریان در پتانسیل‌های مختلف با فشارهای مختلف در دمای 70°C کاتد (MEA-TGP) ۳۶
- جدول ۷-۳ مقایسه خصوصیات دو بستر بالارد و توری ۳۸
- جدول ۸-۳ مقادیر دانسیته جریان در ولتاژهای مختلف پیل H_2/O_2 بر اساس درصد نفیون در فشار 0.35 bar ۴۴
- جدول ۹-۳ مقادیر دانسیته جریان در ولتاژهای مختلف پیل H_2/O_2 بر اساس درصد نفیون در فشار 1.72 bar ۴۴
- جدول ۱۰-۳ مقادیر دانسیته جریان در ولتاژهای مختلف پیل H_2/air بر اساس درصد نفیون در فشار 0.35 bar ۴۵
- جدول ۱۱-۳ مقادیر دانسیته جریان در ولتاژهای مختلف پیل H_2/air بر اساس درصد نفیون در فشار 1.72 bar ۴۵
- جدول ۱۲-۳ محاسبه میزان تخلخل لایه کاتالیست در الکتروود نفوذی گازی ۴۷

چکیده

به دلیل سینتیک کند واکنش احیاء الکتروشیمیایی اکسیژن در پیل‌های سوختی و وابستگی آن به ریز ساختار، نوع و اندازه ذرات تشکیل دهنده لایه کاتالیست و بهینه سازی این لایه مهم از پارامترهای موثر بر عملکرد پیل سوختی پلیمری می‌باشد. لایه کاتالیست از نانو ذرات پلاتین بر روی بستر کربنی و نانو ذرات نفیون تشکیل شده است. اکسیژن با عبور از فضاهای خالی لایه کاتالیست به سطح پلاتین می‌رسد و واکنش احیاء صورت می‌گیرد. بنابراین بهینه سازی حجم فضای خالی که از میکرو و نانو حفرات فراوانی تشکیل شده است، در بهبود عملکرد پیل سوختی نقش بسزایی دارد. همچنین اثر بستر الکتروود در ایجاد فضای مناسب برای انجام واکنش الکتروشیمیایی در الکتروود مهم می‌باشد.

در این پروژه با مقایسه دو بستر الکتروود بالارد (Ballard) و توری (TGP) مشاهده شد با افزایش رطوبت الکتروود از ۳۰٪ به ۱۰۰٪، بستر بالارد عملکرد بهتری نشان می‌دهد زیرا قطر حفرات بالارد به دلیل چگالی توده کم، بزرگتر است و در رطوبت بالا انتقال گازها در آن بهتر صورت می‌گیرد.

در این پروژه همچنین اثر مقدار نانو ذرات پلاتین، نفیون و کربن در لایه کاتالیست بر عملکرد پیل سوختی مورد بررسی قرار گرفت. با تغییر مقدار بارگذاری نانو ذرات پلاتین، نفیون و یا کربن حجم فضای خالی لایه کاتالیست در الکتروود محاسبه و اثر آن بر عملکرد الکتروود در پیل سوختی مورد بررسی قرار گرفت. ساختار کریستالی و سایز نانو ذرات پلاتین ۳۰٪ توسط تکنیک پراش پرتو ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت. ریز ساختار لایه کاتالیست نیز توسط تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مطالعه شد. با استفاده از معادلات مربوطه حجم فضای خالی لایه کاتالیست محاسبه شد. با استفاده از تکنیک SEM ضخامت لایه کاتالیست ساخته شده بین ۱۵-۱۷ میکرومتر بدست آمد. با توجه به تکنیک XRD ساختار کریستالی کاتالیست fcc تعیین شد و سایز ذرات پلاتین ۳/۶ نانومتر بدست آمد. با افزایش درصد نفیون از ۲۵٪ به ۳۱٪، حجم فضای خالی لایه کاتالیست از ۲۶/۸٪ به ۱۹/۱٪ کاهش یافت. با تغییر مقدار بارگذاری پلاتین از ۰/۴۸ به ۰/۸۵ (mg.cm^{-2}) حجم فضای خالی لایه کاتالیست تغییر نکرد (۲۶/۸٪). نتایج نشان داد نفیون عامل اصلی در تعیین حجم فضای خالی لایه کاتالیست می‌باشد. به دلیل چگالی بالای پلاتین در بارگذاری‌های مختلف آن حجم فضای خالی لایه کاتالیست تغییر قابل توجهی نمی‌کند.

کلمات کلیدی: پیل سوختی پلیمری، لایه کاتالیست، ساختار، تخلخل لایه کاتالیست، درصد نفیون

فصل اول

مقدمه

۱-۱ مقدمه

مشکلات آلودگی محیط زیست و گرمای کره زمین از یک سو و استفاده از انرژی‌های جدید سازگار با محیط زیست از سوی دیگر، باعث شده است تا محققین به دنبال انرژی‌های نوین و قابل دسترس باشند. پیل سوختی یک گزینه مناسب برای این مهم می‌باشد. پیل سوختی یک وسیله الکتروشیمیایی است که انرژی شیمیایی را مستقیماً به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. علت اقبال پیل سوختی این است که دارای آلودگی بسیار پایین و بازده قابل قبولی می‌باشد. پیل‌های سوختی بر اساس نوع الکتروولیت به پنج گروه تقسیم می‌شوند [۱].

- ❖ پیل سوختی اسید فسفریک (PAFC)^۱
- ❖ پیل سوختی کربنات مذاب (MCFC)^۲
- ❖ پیل سوختی قلیایی (AFC)^۳
- ❖ پیل سوختی اکسید جامد (SOFC)^۴

¹ Phosphoric Acid Fuel Cell

² Molten Carbonate Fuel Cell

³ Alkaline Fuel Cell

⁴ Solid Oxide Fuel Cell

❖ پیل سوختی با غشاء تبادل کننده پروتون یا پیل سوختی پلیمری (PEMFC)^۱

در جدول ۱-۱ تعدادی از خصوصیات پیل های سوختی نشان داده شده است.

جدول ۱-۱ ویژگی پیل های سوختی مختلف [۲]

Fuel cell type	Mobile ion	Operating temperature	Applications and notes
Alkaline (AFC)	OH^-	50–200°C	Used in space vehicles, e.g. Apollo, Shuttle.
Proton exchange membrane (PEMFC)	H^+	30–100°C	Vehicles and mobile applications.
Direct methanol (DMFC)	H^+	20–90°C	Suitable for portable electronic systems of low power, running for long times
Phosphoric acid (PAFC)	H^+	~220°C	Large numbers of 200-kW
Molten carbonate (MCFC)	CO_3^{2-}	~650°C	Suitable for medium- to large-scale CHP systems, up to MW capacity
Solid oxide (SOFC)	O^{2-}	500–1000°C	Suitable for all sizes of CHP systems, 2 kW to multi-MW.

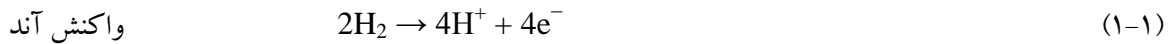
همانگونه که در جدول ۱-۱ مشاهده می شود دمای عملیاتی انواع پیل های سوختی با هم متفاوت است و با توجه به این دما هر کدام کاربردی دارند که در جدول آورده شده است. در این بین، برای کاربرد پیل سوختی در وسایل همراه و نقلیه ای وجود دمای عملیاتی پایین مناسب تر است. لذا پیل سوختی پلیمری یک گزینه کارآمد در این زمینه می باشد. به دلیل توجه به مسئله آلودگی محیط زیست به وسیله وسایل نقلیه ای، بنابراین در ادامه به شرح درباره پیل سوختی پلیمری، ساختار و نحوه کارکرد آن اشاره می شود.

۲-۱ پیل سوختی با غشاء تبادل کننده پروتون یا پیل سوختی پلیمری (PEMFC)

پیل سوختی پلیمری دارای مزایای زیادی از قبیل سبک بودن، نیاز به فضای کم، دمای عملیاتی پایین، شروع به کار سریع، دانسیته توان بالا می باشد. این خصوصیات باعث شده است تا پیل سوختی پلیمری به عنوان وسیله ای مناسب جهت تولید انرژی در کاربردهای مختلف استفاده شود. امروزه به خاطر حجم پایین این ابزار، استفاده از آن در صنایع قابل حمل رو به افزایش است. همچنین استفاده در وسایل نقلیه و ایستگاه های انرژی نیز از دیگر استفاده های این پیل ها می باشد [۳].

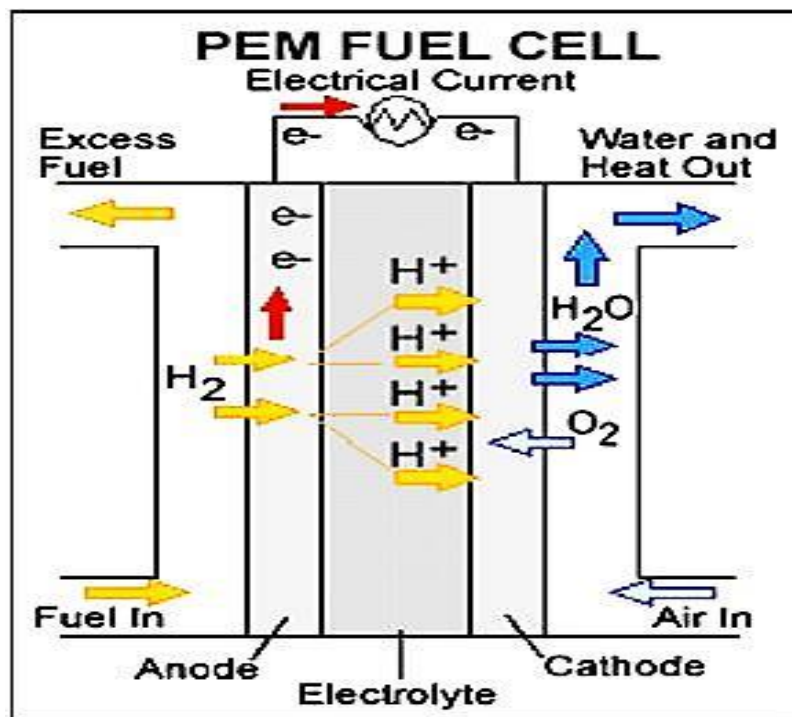
از هیدروژن به عنوان سوخت در پیل سوختی پلیمری استفاده می شود. هیدروژن در آند اکسید شده و به پروتون و الکترون تبدیل می شود. پروتون ایجاد شده بوسیله غشاء به سمت کاتد هدایت می شود. غشاء هادی الکترون نیست و الکترون ها از یک مدار خارجی عبور کرده و جریان الکتریکی تولید می کنند. در کاتد اکسیژن، الکترون ها و پروتون های عبور کرده از غشاء، با هم ترکیب شده و آب را تشکیل می دهند. واکنش کلی پیل ترکیب هیدروژن با اکسیژن و تشکیل آب است. این واکنش ها عبارتند از: [۳].

¹ Proton Exchange Membrane Fuel Cell



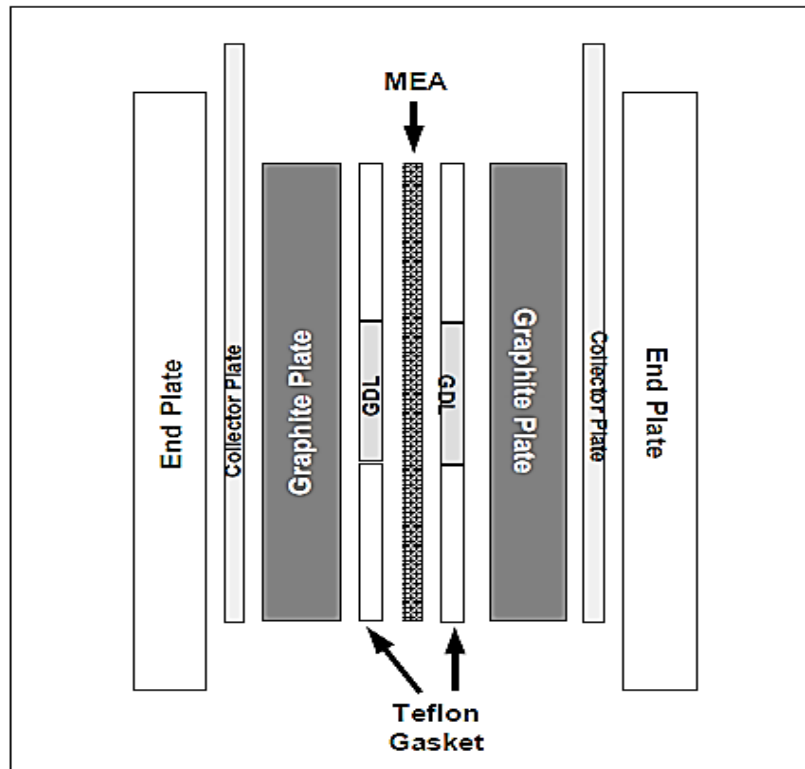
در شکل ۱-۱ پیل سوختی پلیمری و نحوه کارکرد آن نشان داده شده است [۱].

قسمت‌های اصلی پیل شامل الکترودها و غشاء می‌باشد که در ادامه به آن‌ها پرداخته می‌شود. به مجموعه الکترودها (آند و کاتد) و غشاء، مجموعه الکترودها-غشاء (MEA^۱) گفته می‌شود. اغلب از مجموعه الکترودها-غشاء به عنوان قلب پیل سوختی پلیمری یاد می‌کنند. این مجموعه معمولاً در ساختار پیل سوختی پلیمری بین دو صفحه دو قطبی قرار می‌گیرد که این صفحات وظیفه جمع‌کننده جریان و جدا کردن کانال‌های گازی را دارند [۳]. در شکل ۲-۱ مجموعه الکترودها-غشاء و دیگر اجزای پیل سوختی پلیمری نشان داده شده است.



شکل ۱-۱ پیل سوختی پلیمری و نحوه کارکرد آن [۱]

^۱ Membrane Electrode Assembly



شکل ۲-۱ مجموعه الکتروود- غشاء و دیگر اجزای پیل سوختی پلیمری [۴]

۳-۱ غشاء تبادل کننده پروتون (PEM)^۱

غشاء مبادله کننده پروتون در پیل سوختی پلیمری باید دارای هدایت پروتون بالا، عایق نسبت به انتقال الکترون و عدم نفوذپذیری نسبت به اکسیژن و هیدروژن داشته باشد. معمولاً شرایط عملیاتی پیل، دمای ۸۰-۱۰۰ درجه سانتیگراد و تحت فشار و رطوبت هوا می‌باشد، بنابراین در این شرایط غشاء باید پایداری شیمیایی و مکانیکی بالایی نیز داشته باشد. امروزه در اغلب موارد از غشاهای پرفلوئوروسولفونیک اسید (PFSA)^۲ استفاده می‌شود. مشهورترین غشاء از این نوع، نفیون است که در اواخر دهه ۱۹۶۰ میلادی توسط والتر گرات^۳ در شرکت دوپانت^۴ برای اولین بار تولید شد. به دلیل ویژگی‌های بارز این غشاء، از آن در پیل سوختی پلیمری به طور وسیعی استفاده می‌شود [۵].

الکترودها

الکترودها از دو قسمت اصلی لایه نفوذ گاز (GDL)^۵ و لایه کاتالیست (CL)^۶ تشکیل شده است. الکترودها محل

^۱ Proton Exchange Membrane

^۲ Perfluorosulfonic acid

^۳ Walther Grot

^۴ DuPont

^۵ Gas Diffusion Layer

^۶ Catalyst Layer

انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی است. در الکتروود سه فرایند مهم انتقال صورت می‌گیرد.

۱- انتقال پروتون از غشاء به کاتالیست

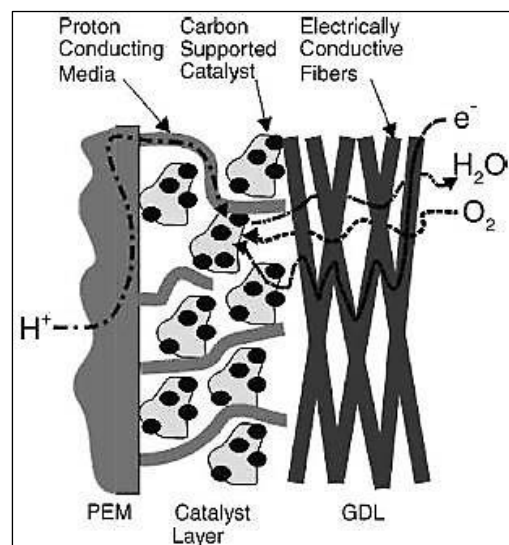
۲- انتقال الکترون از جمع‌کننده به کاتالیست از طریق لایه نفوذ گازی

۳- انتقال واکنشگرها به لایه کاتالیست و خروج محصولات از آن

در شکل ۳-۱ نمایی شماتیک از یک الکتروود که در آن ترتیب قرار گرفتن اجزاء و فرایندهایی که در آن انجام می‌گیرد، نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، انتقال پروتون از طریق غشاء صورت می‌گیرد. انتقال الکترون به وسیله بستر کربنی که هادی الکترون است، انجام می‌گیرد. انتقال واکنشگرها از فضای خالی الکتروود انجام می‌شود [۳].

۴-۱ لایه نفوذ گازی

لایه نفوذ گازی متخلخل در پیل سوختی پلیمری باعث می‌شود تا واکنشگرها به راحتی به لایه کاتالیست برسند.



شکل ۳-۱ نمایی ساده از یک الکتروود [۳]

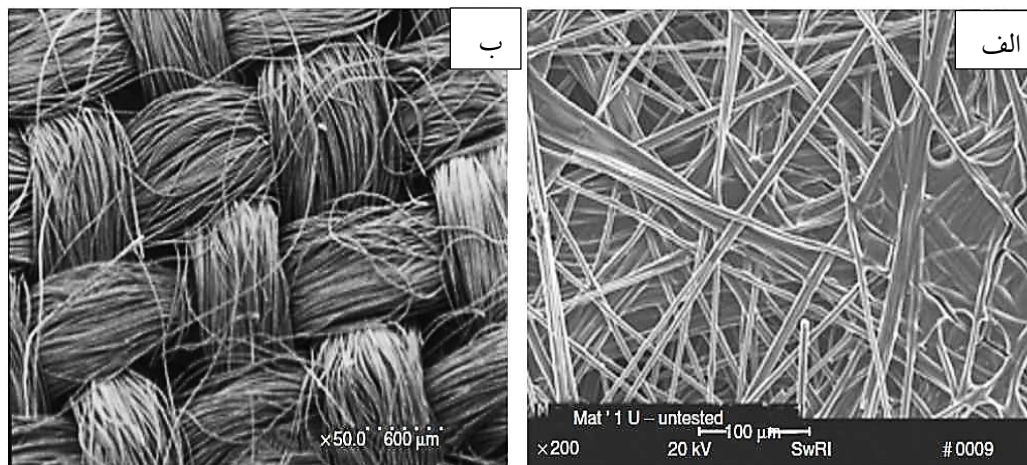
علاوه بر این وظیفه هدایت الکترون‌ها در الکتروود را نیز بر عهده دارد. همچنین این لایه در مدیریت آب نقش مؤثری دارد. معمولاً لایه نفوذ از بستری متخلخل از جنس ورقه‌ی کربنی^۱ یا پارچه کربنی^۲ ساخته شده است و ضخامتی بین ۱۰۰ تا ۳۰۰ میکرومتر دارد. برای جلوگیری از اشباع‌شدگی بر روی آن از ماده‌ای آب‌گریز به نام تفلون یا پلی‌تترافلورواتیلن (PTFE)^۳ استفاده می‌شود [۳]. در شکل ۴-۱ ورقه‌ی کربنی و پارچه کربنی نشان داده شده

^۱ Carbon paper

^۲ Carbon cloth

^۳ Polytetrafluoroethylene

است.



شکل ۱-۴ بستر لایه نفوذ الف) ورقه کربنی، ب) پارچه کربنی [۶]

۵-۱ لایه کاتالیست

لایه کاتالیست از اجزای کلیدی در پیل سوختی پلیمری محسوب می‌شود. این لایه با لایه نفوذ گازی و غشاء در تماس مستقیم قرار دارد. واکنش‌های پیل (آند و کاتد) درون لایه کاتالیست انجام می‌شود. معمولاً در ساخت الکترودها از دو روش عمومی برای طراحی لایه کاتالیست استفاده می‌شود [۳].

۱- اتصال تفلونی^۱: در این روش برای باند کردن نانو ذرات کاتالیست از تفلون استفاده می‌شود. تفلون موجود ضریب پخش و واکنشگرها را افزایش می‌دهد و قدرت آب‌گریزی حفرات را افزایش می‌دهد تا از اشباع شدگی منافذ توسط آب جلوگیری کند. با استفاده از این روش می‌توان به میزان قابل توجهی مقدار کاتالیست را کاهش داد. با وجود این خصوصیات مطلوب، برای این روش یک عملیات حرارتی در ۳۴۰ درجه سانتیگراد نیاز است، که این دمای بالا اغلب باعث اکسید شدن کاتالیست و توده‌ای شدن^۲ کاتالیست‌ها می‌شود [۷]. لذا در سال‌های اخیر کمتر مورد استفاده قرار گرفته است.

۲- ساختار لایه نازک کاتالیست^۳: به جای تفلون در این روش از یونومر آبدوست پرفلوئوروسولفون شده^۴ (نفیون) برای اتصال نانوذرات کاتالیست استفاده می‌شود، تا شرایط انتقال پروتون را درون لایه کاتالیست فراهم کند. به عنوان یک نتیجه در مقایسه با روش اتصال تفلونی، این روش در پیل دانسته توان بالایی تولید می‌کند و امروزه به طور وسیعی از این روش در ساخت الکترودها استفاده می‌شود. همچنین این روش نیازی به عملیات حرارتی برای آماده سازی الکترودها ندارد [۳].

^۱ PTFE-bonded

^۲ Agglomeration

^۳ Thin-film catalyst layers

^۴ Perfluorosulfonate

پلاتین و آلیاژهای پلاتین عمومی‌ترین کاتالیست‌های مورد استفاده در ساخت الکتروود نفوذی گازی می‌باشد. به دلیل سینتیک کند واکنش احیاء اکسیژن، نیاز به کاتالیست بیشتری در کاتد می‌باشد و به همین دلیل ساختار لایه کاتالیست کاتد دارای اهمیت بیشتری است. به خاطر استفاده از پلاتین، هزینه ساخت پیل سوختی پلیمری افزایش می‌یابد. از این رو تحقیقات و روش‌های زیادی که برای افزایش بازده مجموعه الکتروود-غشاء صورت گرفته که عمدتاً بر بهینه کردن ساختار لایه کاتالیست متمرکز است.

در ادامه به بررسی بیشتر ویژگی‌های لایه کاتالیست، عوامل مؤثر بر لایه کاتالیست و جنبه‌های دیگر آن پرداخته می‌شود.

۱-۵-۱ اندازه ذرات کاتالیست

اندازه ذرات کاتالیست از عوامل مؤثر بر فعالیت کاتالیست است. با کاهش اندازه ذرات کاتالیست پلاتین که در نتیجه استفاده از مواد هادی الکترون به عنوان بستر، سطح فعال کاتالیست پلاتین افزایش یافته است. با این روش مقدار پلاتین بکار رفته در لایه کاتالیست کاهش یافته و هزینه‌های مربوط به ساخت پیل نیز کاهش می‌یابد. (یکی از عوامل گران بودن پیل سوختی به کاتالیست آن بر می‌گردد.) از طرفی اگر ذرات خیلی کوچک شود در واکنش احیاء اکسیژن فعالیت کمتری نشان می‌دهد زیرا رقابت مولکول‌ها در جذب سطحی در گوشه‌ها افزایش می‌یابد بدین ترتیب مسیر واکنش احیاء اکسیژن مسدود می‌شود. محدوده بهینه که برای اندازه ذرات کاتالیست گزارش شده، بین ۲-۴ نانومتر است [۸].

۲-۵-۱ میزان بارگذاری کاتالیست

به طور تئوری در یک لایه کاتالیست ایده‌ال، باید همه جایگاه‌های ذرات کاتالیست قابل دسترس برای گازهای واکنش‌دهنده، پروتون و الکترون باشد اما تعداد سایت‌های فعال پلاتین برای انجام واکنش الکتروشیمیایی در لایه کاتالیست متناسب با میزان بارگذاری پلاتین می‌باشد و با افزایش عملکرد پیل بهتر می‌شود. افزایش میزان بارگذاری پلاتین در لایه کاتالیست همچنین سبب افزایش هدایت یونی به دلیل افزایش تماس ذرات Pt/C می‌شود. از طرفی با افزایش میزان پلاتین محدودیت‌های انتقال جرم به دلیل افزایش ضخامت الکتروود افزایش می‌یابد. در واقع با افزایش ضخامت الکتروود، آب درون منافذ باقی می‌ماند و مانع ورود گازهای واکنش‌دهنده به لایه کاتالیست برای انجام واکنش‌های شیمیایی می‌شود که این پدیده را اشباع‌شدگی^۱ یا خفگی الکتروود می‌نامند. همچنین طول مسیر رسیدن گازهای واکنش‌دهنده به سایت‌های فعال کاتالیست در اثر افزایش ضخامت لایه کاتالیست زیاد شده و مانع از رسیدن به موقع گازهای واکنش‌دهنده به سطح آن می‌شود [۹].

^۱ Flooding

پاسوس^۱ و همکارانش [۹] تأثیر میزان بارگذاری پلاتین بر عملکرد الکتروکاتود با محتوای نئیبون ۱۵٪ را بررسی کردند و دریافتند که در دانسیته جریان‌های کم با افزایش میزان بارگذاری پلاتین، عملکرد پیل بهبود می‌یابد که این امر نشان‌دهنده افزایش سطح فعال الکتروشیمیایی با افزایش میزان بارگذاری پلاتین است و در دانسیته جریان‌های متوسط و بالا با افزایش میزان بارگذاری پلاتین فعالیت کاتد افزایش می‌یابد تا اینکه در بارگذاری ۰/۳ میلی‌گرم بر سانتیمتر مربع ماکزیمم در عملکرد حاصل می‌شود و بعد از آن افزایش در میزان بارگذاری پلاتین اثر منفی بر عملکرد را نشان می‌دهد.

۳-۵-۱ ضخامت لایه کاتالیست

در بررسی لایه‌ی کاتالیست با ضخامت‌های مختلف دیده شده که ضخیم شدن این لایه موجب طولانی شدن مسیر رسیدن گازهای واکنش دهنده به سطح کاتالیست و خروج آب از سطح آن می‌شود که این کاهش عملکرد الکتروکاتود را در پی دارد. در ضخامت‌های پایین نیز به علت کاهش سطح تماس الکترولیت و کاتالیست، عملکرد کاهش می‌یابد [۹].

ضخامت لایه کاتالیست عموماً تحت تأثیر مقدار درصد پلاتین یا به عبارتی میزان کربن موجود در ساختار لایه کاتالیست است. با افزایش درصد پلاتین (یا کاهش میزان کربن) در کاتالیست، ضخامت لایه کاتالیست کاهش می‌یابد، اما در Pt/C های با درصد وزنی ۶۰٪ و بالاتر از آن (با مساحت سطح بستر کربنی یکسان)، تجمع ذرات کاتالیست صورت می‌گیرد و سایز ذرات بزرگ می‌شود که این امر باعث کاهش سایت‌های فعال پلاتین خواهد شد. بنابراین در مورد ضخامت باید به مقدار بهینه دست یافت [۹].

علی خان^۲ و همکارانش [۱۰] نیز در بررسی دو MEA با درصدهای متفاوت از پلاتین مشاهده کردند که ۳۰٪ Pt/C دانسیته توان بالاتری نسبت به ۱۰٪ Pt/C با میزان بارگذاری یکسان از پلاتین نشان می‌دهد، که این اختلاف به ضخامت بیشتر لایه کاتالیست در ۱۰٪ Pt/C نسبت داده شده است. جدول ۱-۲ و شکل ۱-۵ نتایج حاصل را نشان می‌دهد.

¹ Passos

² Ali khan