فصلنامه مهندسی شیمی و کنترل آلاینده ها
https://mshca.science-journals.ir
جلد ۱، شماره ۱، پاییز ۱۴۰۰، ص ۲۵ – ۳۸

پیل سوختی اسیدفرمیک

رقیه رنجبری[۱]، سید فخرالدین طاهرزاده موسویان[۲]

۱. کارشناسی ارشد شیمی

۲. کارشناسی ارشد مهندسی مخازن هیدروکربوری

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۷/۲۵ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۸/۲۰

چکیده

در این مقاله هدف بررسی پیل های سوختی *PEM* به عنوان کاندیدهای موفقی برای جایگزینی باتری‌ها در وسایل پرتابل است. عموما پیل‌های سوختی *PEMFCs* و متانول مستقیم *DMFCs*، بهترین انتخاب‌ها هستند. اگرچه برخلاف تحقیقات زیاد در سالهای گذشته درمورد این تکنولوژی محدودیت های اساسی هنوز باقی مانده است.

واژگان کلیدی: پیل سوختی اسیدفرمیک، باتری، متانول

مقدمه

پیل های سوختی PEM عموما به عنوان کاندیدهای موفقی برای جایگزینی باتری‌ها در وسایل پرتابل در نظر گرفته می شوند. عموما پیل‌های سوختی PEMFCs و متانول مستقیم DMFCs، بهترین انتخاب‌ها هستند.اگرچه برخلاف تحقیقات زیاد در سالهای گذشته درمورد این تکنولوژی محدودیت های اساسی هنوز باقی مانده است.

PEMFC به وسیله هزینه بالای مخازن هیدروژن کوچک شده، داشتن پتانسیل خطر در انتقال و استفاده از هیدروژن و دانسیته انرژی فازگاز پایین محدود شده است. برای DMFCs، متانول مایع دانسیته انرژی موثری (تقریبا $4900 Wh\ L^{-1}$) دارد اما نرخ اکسیداسیون الکتروکاتالیستی آن نسبت به H_2 بسیار پایین است. سازگاری محدود متانول با غشاهای نافیون اجازه می دهد که تنها غلظت های پایین (معمولا ۲M-۱) به عنوان خوراک به DMFC تزریق شود. این محدودیت باعث می شود که نرخ بالایی از سوخت از غشا عبور کند که به طور همزمان منجر به کاهش مصرف سوخت و بازده پیل می شود. به علاوه سمی بودن متانول به ویژه در فازبخار مسائلی را برای تجاری سازی پیل های سوختی DMFC ایجاد کرده است. این محدودیت های متانول و هیدروژن در سالهای اخیر گرایش به پیل های سوختی فرمیک اسید مستقیم (DFAFCs) را افزایش داده است. [1]

فرمیک اسید در دمای اتاق مایع است و کاملا به عنوان یک ماده بی خطر شناخته شده است. فرمیک اسید شار عبوری کوچکی نسبت به متانول از میان نافیون دارد و اجازه می دهد که خوراکی با غلظت بالا و غشای نازکتری در DFAFCs تعبیه شود. s DFAFC نیروی محرکه الکتریکی بالایی نسبت به پیل های سوختی هیدروژن یا متانول مستقیم دارند. گستره دمایی فعالیت DFAFC 18-70 °C می باشد. [2]

در تحقیقات در زمینه DFAFCs، این نوع پیل سوختی فعالیت اکسیداسیون الکتروکاتالیستی بالایی نسبت به DMFCs و در بعضی از عملکردها نسبت به پیل سوختی H_2-PEM از خود نشان می دهد. از مهم ترین معایب فرمیک اسید به عنوان یک سوخت دانسیته انرژی حجمی آن است که فقط $۲۱۰۴\ Wh\ L^{-1}$ می باشد که این مقدار کمتر از متانول خالص می باشد. این عیب می تواند از طریق استفاده از غلظت بالای فرمیک اسید به عنوان خوراک خنثی شود. بنابراین برای خیلی از سیستم ها به ویژه سیستم های انرژی کوچک فواید DFAFC می تواند نسبت به رقیب پیشین خود در پیل های سوختی مایع مستقیمDMFC، ارجح باشد. [1]

در رابطه با پتانسیل احیای اکسیژن تئوری در همان الکترولیت، از $\Delta G=-68.2\ kcal.mol^{-1}$، نیروی الکتروموتیو تئوری فرمیک اسید_اکسیژن در ۲۵° C یعنی همان E=1480 mV می باشد. در جدول۱ مقادیر ΔG و E برای متانول، فرمالدهید و هیدروژن داده شده است. مشاهده می شود که پیل سوختی فرمیک اسید مستقیم، EMF بیشتری از هیدروژن یا پیل های سوختی متانول مستقیم دارند. علاوه بر این سنتیک‌های سریع پیل های سوختی فرمیک اسید را قادر می سازند که در گستره وسیعی از شرایط عملیاتی کارکنند به ویژه در شرایط عملیاتی با دمای پایین. نرخ عبور کم و کنترل شده در پیل سوختی باعث بالارفتن میزان بازدهی پیل می شود در نتیجه این تاثیر می تواند کمبود دانسیته انرژی پایین فرمیک اسید ($2140\ WhL^{-1}$) که یکی از مهمترین معایب استفاده از آن می باشد را در مقایسه با متانول ($4900\ WhL^{-1}$) و اتانول ($6280\ WhL^{-1}$) را جبران کند. [3]

جدول۱. پتانسیل تئوری پیل‌های سوختی مختلف [3]

Fuel	Reaction	ΔG°/kcal mol^{-1}	E°/mV
Formic acid	$HCOOH + 1/2O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	−68.2	1480
Methanol	$CH_3OH + 3/2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	−166.77	1210
Formaldehyde	$CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	−124.7	1350
Hydrogen	$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$	−56.69	1230

۲- اسیدفرمیک

اسید فرمیک (جوهر مورچه) یا متانوئیک اسید، ساده‌ترین عضو گروه کربوکسیلیک اسیدها است. فرمول شیمیایی آن HCOOH بوده و در طبیعت در نیش حشراتی مانند مورچه و زنبور یافت می‌شود. ریشه لغوی فرمیک اسید از نام لاتینی مورچه (Formica) گرفته شده‌است. زیرا این ترکیب اولین بار از تقطیر تخریبی مورچه بدست آمد.

اسید فرمیک به خوبی با آب و بیشتر حلالهای آلی قطبی مخلوط می‌شود. در هیدروکربن‌ها هم تا حدی حل می‌شود. اسید فرمیک در فاز گازی و در هیدروکربن‌ها به صورت دیمرهایی است که با پیوند هیدروژنی به هم متصل شده‌اند. در فاز گازی پیوند هیدروژنی میان مولکول‌های اسید فرمیک باعث انحراف از قانون گازهای ایده‌آل می‌شود. اسید فرمیک در حالت مایع و جامد شامل شبکه‌ای نامحدود از مولکول‌هایی است که با پیوند هیدروژنی به هم متصل هستند. بیشتر خواص اسید فرمیک همانند خواص سایر اسیدهای کربوکسیلیک می‌باشد اما نمی‌تواند آسیل کلرید ایجاد کند. در صورت تشکیل هریک ازاین ترکیبات، تجزیه شده و مونواکسید کربن ایجاد می‌کنند. حرارت دادن اسید فرمیک باعث تجزیه آن به CO می‌شود. اسید فرمیک به آسانی احیاء شده و به فرمالدئید تبدیل می‌شود. اسید فرمیک تنها کربوکسیلیک اسیدی است که توانایی شرکت در واکنش‌های افزایشی به همراه آلکن‌ها را دارد. اسید فرمیک و آلکن‌ها به آسانی با هم واکنش داده و استرهای فرمات ایجاد می‌کنند. از خواص فیزیکی اسیدفرمیک می توان به موارد زیر اشاره کرد: بیرنگ است و در آب حل می شود. وزن مولکولی آن $46.03\ g.mol^{-1}$ و دانسیته آن 1.22 g/ml است. [4]

۳- اصول شیمی DFAFC و مکانیسم الکترواکسیداسیون فرمیک اسید

همانند همه پیل های سوختی بر پایه غشای الکترولیتی پلیمری، پیل سوختی فرمیک اسید مستقیم نیز در کاتد از هوا استفاده می کند. احیای اکسیژن از طریق واکنش ۴ الکترون در کاتد معمولا به وسیله کاتالیستی از پلاتین تسهیل می شود. در آند اکسیداسیون مستقیم فرمیک اسید دو الکترون بر واحد مولکول آزاد می کند.

$$\text{Anode}: \quad HCOOH \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^-,$$
$$E^0 \sim -0.25\ V(vs.SHE)$$

$$\text{Cathode}: \quad 1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O, \quad E^0 = 1.23\,V(vs.SHE)$$

$$\text{Overall}: \quad HCOOH + 1/2O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O, \quad OCV \sim 1.48\,V$$

پیل سوختی فرمیک اسید مستقیم نیروی محرکه الکتریکی (EMF) بالایی دارد و ولتاژ مدارباز آن حدود 1.48 Vمی باشد. دانسیته انرژی تئوری فرمیک اسید مطابق رابطه زیر تعیین می شود:

$$2F \times OCV \times (MW)^{-1}$$

فرمیک اسید دانسیته انرژی درونی به اندازه $1725\ Wh\ kg^{-1}$ دارد، با در نظر گرفتن دانسیته این مایع ($1.22\ kg\ L^{-1}$)، دانسیته انرژی تئوری فرمیک اسید می تواند $2104\ Wh\ L^{-1}$ نیز بیان شود. اکسیداسیون مستقیم با واکنش هیدروژن زدایی بدون تشکیل CO به عنوان یک ماده واسطه رخ می دهد:

$$\text{Pathway1}: \quad HCOOH \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^-$$

در واکنش دوم، کربن مونواکسید به عنوان یک ماده واسطه به وسیله هیدروژن زدایی تشکیل می شود:

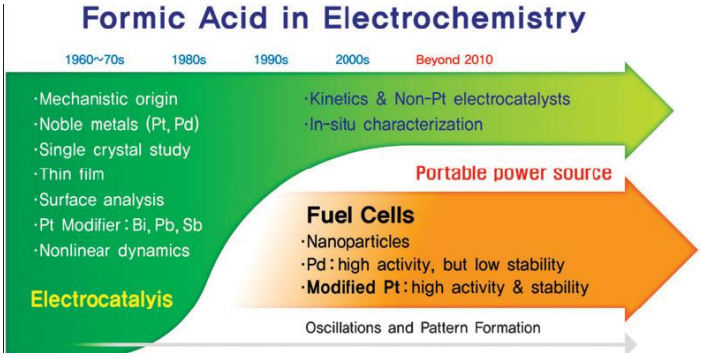
$$\text{Pathway 2}: \quad HCOOH \rightarrow -CO_{ads} + H_2O \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^-$$

در واکنش دوم فرمیک اسید ابتدا روی سطح کاتالیست جذب می شود و گونه های واسطه CO تشکیل می شوند که سپس به گاز CO_2 به عنوان محصول نهایی اکسید می شوند. برای پیل سوختی فرمیک اسید مستقیم، هیدروژن زدایی یک واکنش مطلوب جهت افزایش بازده کلی پیل و اجتناب از مسمومیت کاتالیست می باشد.[1]

۴- کاتالیست های آند تاثیرگذار

با توجه به دانسیته انرژی بالا و سنتیک های اکسیداسیون سریع در سوخت‌های مایع، کاربرد هوشمندانه و ساده از هماهنگ سازی سیستم های قدرتی، پیل های سوختی مایع مستقیم (DLFCs) منابع انرژی نویدبخشی برای کاربردهای دستگاه‌های پرتابل می باشند. این پتانسیل با پیشرفت قابل توجه در تحقیقات DLFC و جنبه های مهندسی در سالهای اخیر به دست آمده و تکنولوژی DLFC را قادر ساخته تا به عنوان ابزار در دستگاههای حقیقی استفاده شود. اگرچه تبدیل آن به صورت تجاری در مقیاس وسیع به وسیله مسایل چالشی از قبیل مازادپتانسیل کاتد و آند بالا، نرخ عبور آب و سوخت از میان غشای الکترولیت پلیمری به میزان زیاد، اتلاف انرژی به صورت غیرمعمول و پایداری نامعین هر یک از اجزای پیل سوختی، محدود شده است.[3]

در میان سوختهای مایع مختلف، فرمیک اسید به عنوان یک منبع نویدبخش به دلیل سنیتیک های اکسیداسیونی بهتر آن، پتانسیل ترمودینامیکی تئوری بالا و کمترین عبور سوخت، پدیدار شده است.



شکل۴-۱:نگاهی اجمالی به تحقیقاتی در زمینه فرمیک اسید در الکتروشیمیایی، از نظر الکترواکسیداسیون تا کاربرد آن در پیل های سوختی[3]

شکل۴-۱ یک جدول زمانی مختصری برای فرمیک اسید در تحقیقات الکتروشیمی و کاربردهای آن در پیل سوختی نشان می دهد. تلاش های ابتدایی در زمینه توسعه الکتروکاتالیست هایی برای اکسیداسیون فرمیک اسید و بررسی مکانیسم و سنتیک های واکنش روی سطح یک کاتالیست کریستالی به صورت گسترده انجام شده است. اگرچه تحقیقات مشخص نکرده اند که چرا مواد مختلف در فعالیت یا عملکردهای پیل سوختی اختلافاتی با هم دارند. به عبارت دیگر تلاش های مطالعات وسیع در کاهش مسمومیت سطوح کاتالیست فلزات بی اثر توسط موادی مانند CO اصلاح یافته است و توسعه الکتروکاتالیست های بر پایه بدون پلاتین صورت گرفته است در حالیکه دیگران بر مطالعه نوسانی و الگوها در الکترواکسیداسیون فرمیک اسید تمرکز کرده اند. هنوز یک تقاضای بزرگ در رابطه با شناخت اینکه چگونه از نظر ساختاری، مورفولوژی و ویژگی های فیزیک و شیمیایی یک الکترود می تواند در عملکرد پیل سوختی تاثیر بگذارد. کوشش های زیادی اخیرا برای بهبودی فعالیت و پایداری الکتروکاتالیست مورد استفاده در پیل سوختی با استفاده از نانومواد، کاتالیست های برپایه پلاتین و کاتالیست‌های پلاتین اصلاح شده، صورت گرفته است. با این وجود باید توجه داشت که مطالب مربوط به ویژگی های انتقال جرم فرمیک اسید به خوبی سنتیک و مکانیسم های اکسیداسیون فرمیک اسید در شکل های پیل های سوختی عملی هنوز باقی مانده اند تا در آینده حل شوند.

در ادامه استراتژی های عقلانی برای توسعه پایداری و تاثیرات بیشتر ساختار آند در پیل های سوختی فرمیک اسید مستقیم (DFAFC)، تحقیقات وسیعی در زمینه طراحی مواد جدید، سنتز الکتروشیمی و ویژگی های مواد، توسعه ابزارهای تشخیصی برای ارزیابی پیل سوختی، همچنین طراحی مطلوب برای سیستم های MEA و DFAFC صورت گرفته است. [3]

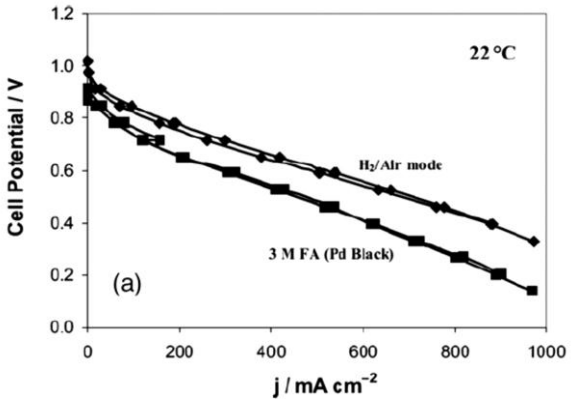
مطالعات وسیعی در زمینه کاتالیست های برپایه پلاتین صورت گرفته است. کاتالیست های دوفلزی همانند Pt-M (که M می تواند هر فلزی به جز پلاتین باشد) برای DFAFCs به شدت توسعه یافته است. با توجه به اینکه فلز دوم استفاده از پلاتین را کاهش نمی دهد اما می تواند فعالیت کاتالیست ها را برای اکسیداسیون فرمیک اسید بهبود بخشند. Pt/Ru , Pt/Pd, Pt/Au و Pt/Pb اخیرا به عنوان کاتالیست های آند در DFAFCs شناخته شده اند. [1]

توسعه کاتالیست های جدید در زمینه تحقیقاتی الکتروکاتالیست های آند به علت بهبود عملکرد کاتالیست و مقاومت علیه مسمومیت ، ضروری می باشد. به دلیل فعالیت بالای کاتالیست در واکنش های مختلف، Pt و Pd سرسخت ترین فلزاتی هستند که اجزای فلزات اصلی در یک گستره وسیع آلیاژهای دوفلزی می باشند. در حالیکه به خوبی مشخص است که واکنش بین مولکول های فرمیک اسید با اتمهای Pt و Pd کاملا متفاوت است. Pd یک گرایش طبیعی به شکستن پیوندهای O-H از مولکول HCOOH را در تمامی منطقه پتانسیلی دارد در حالیکه به نظر می رسد Pt یک میل باطنی به شکستن C-O و/ یا C-H (در مازاد پتانسیل پایین) و پیوند O-H (در مازاد پتانسیل بالا) دارد. در نتیجه اکسیداسیون فرمیک اسید روی سطوح Pd منحصرا در مراحل واکنش هیدروژن زدایی پیشرفت می کند، در حالیکه روی سطوح Pt مسیر هیدروژن زدایی در پتانسیل های پایین غالب است. باید توجه داشت که یکی از عمده ترین مشکلات اکسیداسیون فرمیک اسید، تشکیل گونه های واسطه در طول الکترواکسیداسیون HCOOH به دلیل مسمومیت کاتالیست می باشد. این گونه های واسطه اغلب می توانند CO باشند که برهم کنش قوی با مکان های فعال روی سطح الکترود دارد و مازاد پتانسیل بیشتری را برای اکسیداسیون نیاز دارد. ترکیبات زیادی برای غلبه بر این مشکل مسمومیت کشف شده است، که برخی از آنها در جدول 4-1 آورده شده اند.

جدول ۴-۱: دسته بندی فلزات ثانویه متصل به Pt یا Pd برای کاتالیست‌های آند پیل سوختی فرمیک اسید[3]

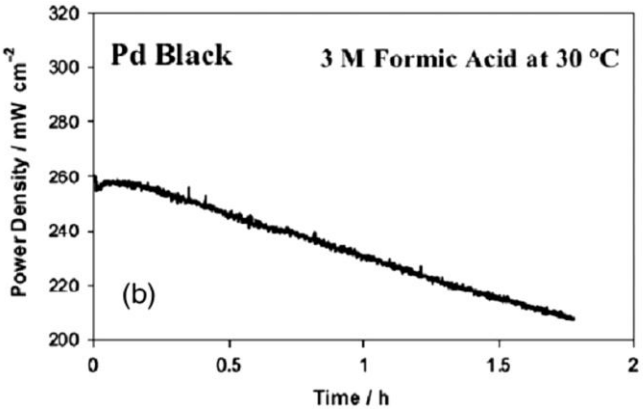
	Elements	Remarks
Group 1	Au, Ir, Pd, Pt, Ru	Precious metals
Group 2	Cr, Cu, Fe, Mo, Nb, V	Transition metals apart from Precious metals
Group 3	Bi, Pb, Sb, Sn	Post-Transition metals

استفاده از کاتالیست Pd خالص به عنوان یک کاتالیست آند اخیرا توسط Masel آزمایش شده است. برخورداربودن از عملکرد اکسیداسیونی بهتر فرمیک اسید فوق العاده خالص DFAFCs در مقایسه با کاتالیست های بر پایه Pt، به علت فعالیت ابتدایی بالای آن حتی در دماهای پایین می باشد.



شکل ۴-۲: منحنی پلاریزاسیون جریان- ولتاژ پیل سوختی فرمیک اسید- هوا و هیدروژن- هوا [3]

اگرچه Pd خالص عیب مشخصی در عملکرد بالای آن دارد و نمی تواند در گستره زمانی طولانی عملیات خود را ادامه دهد، که اکثرا ناشی از آسیب پذیری آن با توجه به گونه های واسطه unrevealed و احتمال حل شدن Pd در محلول های اسیدی می باشد.



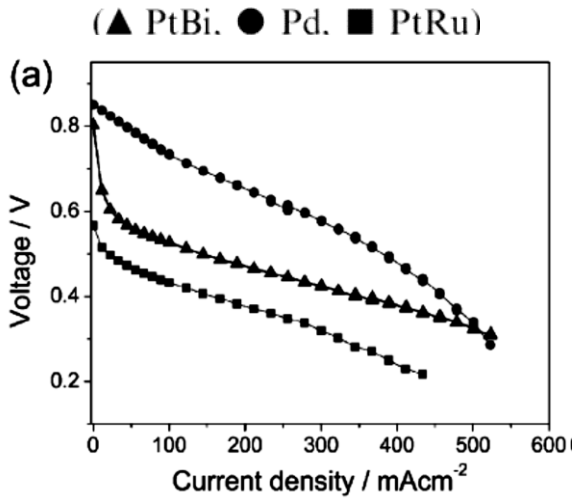
شکل ۴-۳- آزمایش ولتاژ ثابت در پتانسیل 0.4 V در اسیدفرمیک 3 M [3]

اکسیداسیون فرمیک اسید به عنوان یک واکنشی در نظر گرفته می شود که تاثیرات مجموعه نقش مهمی را در آن بازی می کنند. بنابراین کنترل ترکیبات سطح هنگام کاوش سیستم های جدید اهمیت زیادی دارد. مطابق با پیوستگی ترکیبات گروهی با آرایش منحصربفرد گروههای متشکل از گونه های فعال، یکی از نیازمندی ها برای فلز دوم می تواند توانایی جلوگیری از تشکیل گونه های مسموم جذب شده بر روی بیش از یک سطح مکان فعال باشد. در میان گروههای دسته بندی شده در جدول۲، گروه ۱، فلزات گروه پلاتینیوم (PGMs)، اخیرا برحسب افزایش سطوح Pt (یا Pd) و جایگزینی Pt بررسی شده اند. به علاوه از آلیاژهای PGM انتظار می رود که ماندگاری بیشتری را در مقایسه با آلیاژهای فلزات گذار(Transition) از خود نشان دهند. به ویژه ترکیب Pt و Pd می تواند پتانسیل تاثیر همکاری در Pt و افزایش فعالیت هر دو فلز شامل ویژگی یکسان مانند مهار الکترونگاتیویته و توانایی آنها در اکسیداسیون CO و دیگر هیدروکربن های متنوع را فراهم کند. اگرچه عملکرد به دست آمده از ترکیب Pt و Pd خیلی کمتر از حالت Pd خالص است، اما نرخ تخریب نسبتا کاهش می یابد.

متناوبا کاتالیست های آلیاژهای Ru اکثرا با Pt به عنوان یکی از بهترین الکتروکاتالیست ها برای مولکول های آلی کوچک براساس مکانیسم bifunctional آنها شامل جذب گونه های OH بر روی Ru که اکسیداسیون کامل CO تا CO_2 را بهبود می دهد؛ گزارش شده اند. اگرچه پیش از این اکسیداسیون فرمیک اسید به وسیله مکانیسم های اکسیداسیون مختلف در مقایسه با اکسیداسیون الکل پیش می رفته است، آلیاژهای Ru (Pt یا Pd) به اندازه کاتالیست های Pt یا Pd خالص تاثیرگذار نیستند. به علاوه Au یا Ir به عنوان آلیاژهای PGM نویدبخش پیشنهاد می شوند که برای افزایش اکسیداسیون فرمیک اسید به وسیله کاهش تشکیل سم که در اصطلاح " تاثیر سومین بدنه " گفته می شود، براساس قاعده فلز دوم (یا adatoms) در انسداد سطوح برای یک واکنش جانبی که گونه های مسموم کننده را تولید می کند یا در ممانعت جذب گونه های بازدارنده که به بیشتر از یک سمت سطح برای جذب نیاز دارند، عمل می کنند. اگرچه تحقیقات فعالیتی اکسیداسیون فرمیک اسید شامل آلیاژها بسیار محدود است زیرا آلیاژهای PGM فواید اصلی مشخصی برای کاهش قیمت کاتالیست ندارند. در نتیجه از نقطه نظر کاتالیستی سنتی، آلیاژهای برپایه Pd یا Pt که حاوی نخستین گونه های d-metal هستند به دلیل خواص ترمودینامیکی جالب آنها توجهات را به خود جلب کرده اند؛ که به عنوان گروه ۲ در جدول ۴-۱ نشان داده شده اند.اگرچه از نقطه نظر الکترو شیمیایی مراقبت خاصی باید صورت بگیرد تا از تفکیک شدن اجتناب ناپذیر گونه های ثانویه ممانعت شود.

پایداری و ماندگاری و بازدهی از مهمترین مسائل در توسعه کاتالیست های پیل سوختی می باشند به علاوه کاهش هزینه، فلزات post-transition یا فلزات ضعیف نظیر Bi, Pb, Sb, Sn (گروه ۳) می توانند کاندیدهای خوبی برای مواد کاتالیستی آند باشند. این مواد ویژگی های منحصربفردی دارند؛ این ویژگی ها عبارتند از under-potential deposition(UPD) که در رسوبدهی الکتریکی یک ماده جاذب روی سطوح الکترود در پتانسیل های مثبت بیشتر از مقدار مورد نیاز برای ته نشینی بالک فلز رخ می دهد. بنابراین سیستم های فلزی Pt-UPD یک پایداری قابل قبول و مشابه نوع Pt در پتانسیل های نسبتا بالا متناسب با پوشش سطوح عناصر، از خود نشان می دهند.

از میان این عناصر، Bi یکی از امیدبخش ترین عناصری است که تلورانس بالایی برای مسمومیت co و فعالیت الکتروکاتالیستی بالا در جهت اکسیداسیون فرمیک اسید ندارد اما پایداری بالایی در گستره وسیعی از پتانسیل ها دارد. به عنوان مثال شکل ۳ منحنی های پلاریزاسیون ولتاژ-جریان و کسب تغییر ولتاژ به عنوان تابع زمان در زمان استفاده از کاتالیست Pt و Bi اصلاح شده برای آند DFAFC را نشان می دهد. عملکرد کاتالیست Bi اصلاح شده با کاتالیست های تجاری Pd و PtRu مقایسه شده است. کاتالیست PtBi عملکرد کاتالیزوری پایین تری در مقایسه با کاتالیست Pd از خود نشان می دهد. [3]



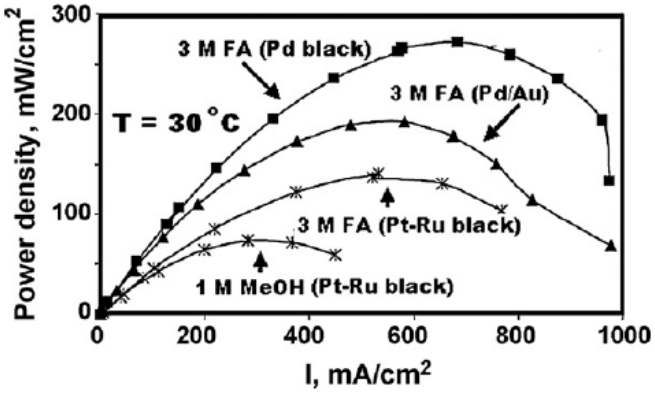
شکل ۴-۴- منحنی پلاریزاسیون پیل سوختی اسیدفرمیک با کاتالیست‌های متفاوت [3]

کاتالیست آند Pt/Pd پتانسیل مدارباز حدود 0.91 V می دهد و دانسیته جریان قابل ملاحظه ای در پتانسیل های بالای 0.5 V دارد. در مقایسه کاتالیست Pt/Ru جریان زیادی را در پتانسیل های زیر 0.3 V تولید می کند.

جدول ۴-۲: مقایسه دانسیته جریان و دانسیته توان DFAFCs با کاتالیست‌های متفاوت [1]

	Current density (mA cm^{-2})		Power density (mW cm^{-2})	
	0.4 V	0.5 V	0.4 V	0.5 V
Pt	37.44	22.02	15.69	10.30
Pt–Ru	60.61	35.14	25.40	16.44
Pt–Pd	67.32	46.39	28.24	21.71

در مقایسه با کاتالیست‌های بر پایه‌ی Pt، Pd-black به طور غیرمعمولی دانسیته توان بیشتری در دمای 22°C و دماهای بالاتر 30-50°C تولید می کند. مقایسه بین Pd black, Pd-Au و Pt-Ru در شکل۴-۵ نشان داده شده است.



شکل ۴-۵- منحنی دانسیته توان برای پیل های سوختی با خوراک متانول 1M، فرمیک اسید 3M و هیدروژن [1]

همچنین تاثیرات دمای عملیاتی و غلظت فرمیک اسید بر روی عملکرد DFAFC با آند Pd و Pt-Ru و پیل سوختی متانول مستقیم با آند Pt-Ru و پیل سوختی H_2/air بررسی شده است که نتایج در جدول زیر آورده شده اند. DFAFC با کاتالیست آند Pd نه تنها دانسیته توان بیشتری نسبت به DFAFC یا DMFC با کاتالیست Pt-Ru تولید می کند بلکه به عملکرد پیل سوختی هیدروژنی PEM نزدیک تر است.

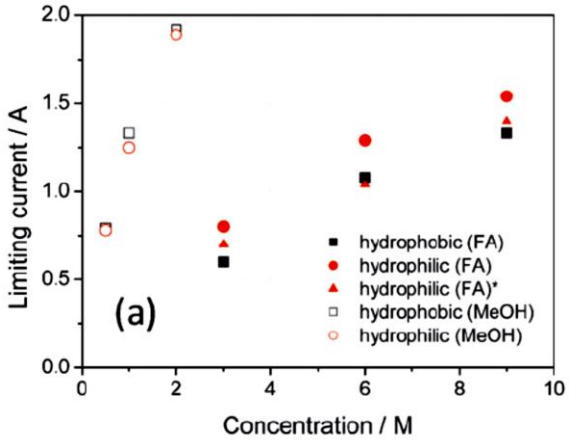
جدول ۴-۳: مقایسه دانسیته توان انواع مختلف پیل سوختی [1]

Fuel cell	Anode catalyst	Temperature(°c)	Fuel concentration(M)	Peak power density
H_2- air	Pd	۲۰	-	۳۲۰
MeOH-air	Pt-Ru	۲۰	۱,۰	۵۰
FA- air	Pt-Ru	۲۰	۳,۰	۸۴
FA- air	Pd	۲۰	۳,۰	۲۵۳
FA- air	Pd	۳۰	۳,۰	۳۰۰
FA- air	Pd	۴۰	۳,۰	۳۵۰
FA- air	Pd	۵۰	۳,۰	۳۷۵
Fuel cell	**Anode catalyst**	**Temperature(°c)**	**Fuel concentration(M)**	**Peak power density**
FA- air	Pd	۲۰	۱۰,۰	۲۵۵
FA- air	Pd	۲۰	۱۵,۰	۲۳۰

۵- انتقال جرم و نرخ عبور سوخت در ساختار پیل سوختی

یکی دیگر از اجزای مهم MEA، محیط نفوذ (DM) و به ویژه محیط نفوذی آند می باشد که ممکن است در پیل سوختی مایع مستقیم (DLFC) نادیده گرفته شود. DM نقش مهمی را در عبور واکنشگرها از لایه کاتالیستی و انتقال محصول آب/حرارت/گاز در جهت کانال های flow field دارد. به علاوه DM مسیری را برای جریان الکترون ها بین صفحات دوقطبی (bipolar plate) و لایه های کاتالیستی فراهم می کند و همچنین به عنوان یک پشتیبان مکانیکی برای لایه کاتالیستی جهت جلوگیری از فرسایش به دلیل جریان یا دیگر فاکتورها می باشد.بررسی های قبلی اغلب بر عملکرد غلظت بالای فرمیک اسید متمرکز بودند زیرا از فواید آن در مدیریت آب برای هماهنگ سازی سیستم استفاده می شود. به علاوه غلظت بالای فرمیک اسید معمولا در سیستم های پیل سوختی فرمیک اسید مستقیم(DFAFC) به دلیل ویژگی آبدوستی آن استفاده می شود اما فرمیک اسید از محدودیت انتقال جرم در مقایسه با سوخت های الکلی مانند متانول رنج می برد. به همین دلیل فرمیک اسید آبدوست نمی تواند از میان محیط نفوذ آندی به آسانی متانول عبور کند؛ اکثرا DM هایی از قبیل carbon paper یا carbon cloth منحصرا برای نفوذ گاز مطلوب و/یا حذف آب در هیدروژن سوختی سیستم های پیل سوختی PEMFC ساخته می شوند.

نرخ نفوذ فرمیک اسید معمولا با اندازه گیری جریان فرمیک اسید در مقایسه با متانول تحت شرایط عملکردی پیل سوختی تخمین زده می شود.طبق این مطالعات نرخ عبور فرمیک اسید معمولا پنج تا ده برابر کمتر از متانول است که اکثرا به دلیل دافعه الکترواستاتیکی آنیونهای فرمات و نداشتن میل ترکیبی با ساختمان تفلون در غشای نافیون می باشد. اگرچه هنگامی که یک پیل سوختی فرمیک اسید ترکیبات آند مشابه پیل سوختی متانول انتخاب می کند، شرایط ابتدایی مختلفی بین دو پیل سوختی مشاهده می شود؛ حتی اگر سوختی با غلظت مشابه استفاده شود. هنگامی که فرمیک اسید نمی تواند از DM آبگریز و لایه کاتالیستی به آسانی که متانول می تواند، عبور کند؛ گرادیان غلظت بیشتری میان آند (محیط نفوذ و لایه کاتالیست) نسبت به متانول رخ می دهد. این نشان می دهد که غلظت های رقیق تر میان لایه کاتالیستی و غشا می توانند پیش بینی شوند. به علاوه محافظت ویژه ای برای انتخاب اجزای آند باید صورت بگیرد زیرا نفوذ فرمیک اسید می تواند به وسیله ویژگی های فیزیکی اجزای آند به جز آبگریزی مثلا ضخامت یا دانسیته محیط کاتالیست تاثیرگذار باشد. شکل 5-1 رابطه بین جریان عبوری و غلظت متانول (یا فرمیک اسید) با محیط نفوذی آند مختلف و لایه های کاتالیست نشان می دهد.کاملا واضح است که نفوذ فرمیک اسید تحت تاثیر ویژگی های اجزای آند می باشد در حالیکه نفوذ متانول به ندرت تحت تاثیر آنهاست. جالب توجه است که عملیات پیل سوختی با فرمیک اسید با غلظت بالا می تواند اجزای MEA و به ویژه غشای الکترولیت پلیمری را خراب کند. [3]



شکل ۵-۱: تاثیرات غلظت خوراک و ویژگی‌های لایه کاتالیستی بر روی جریان محدودکننده از میان غشای نافیون۱۱۵ [3]

۵-۱- عبور فرمیک اسید از غشاهای نافیون

کاهش نرخ عبور فرمیک اسید از غشا دو تاثیر عمده دارد: ۱- بازده کلی پیل را افزایش می دهد و ۲- امکان استفاده از فرمیک اسید با غلظت بالا را ایجاد می کند. در تحقیقات اخیر در زمینه نافیون نشان داده می شود که نافیون مولکول های معینی را بر اساس بار یونی آنها دفع می کند. پلیمر نافیون از ساختاری فلوئورکربن تشکیل شده که در انتهای زنجیره جانبی آن سولفونیک اسید قرار دارد. فرمیک اسید نسبتا به یون فرمات ($HCOO^-$) تفکیک می شود که این یونها توسط گروه سولفونیک در انتهای زنجیره جانبی دفع می شوند. عبور متانول از آند به کاتد یک مشکل مهم برای پیل های DMFC میباشد بنابراین متانول با غلظت کمتری باید به عنوان سوخت استفاده شود. بسبب خاصیت دافعه بین $HCOO^-$ و غشای نافیون، عبور فرمیک اسید از میان غشا به میزان مشخصی کمتر می باشد بنابراین امکان استفاده از سوخت با غلظت بالاتر هست.[5]

نرخ عبور متانول از غشا ۶ برابر بزرگتر از عبور فرمیک اسید در یک شرایط عملیاتی مساوی می باشد. برای هر پیل سوختی PEM سوختی که به الکترود منفی (آند) تزریق می شود می تواند از میان غشا نفوذ کرده و به سمت الکترود مثبت (کاتد) برود؛ این پدیده بازده پیل را کاهش می دهد. برای سوخت های مایع نیز این پدیده اتفاق می افتد. یکی از فواید فرمیک اسید برای استفاده در پیل سوختی نرخ عبور پایین آن از میان غشاهای نافیون است اگرچه این معنی را نمی دهد که عبور فرمیک اسید ناچیز باشد و این مسئله هنوز به عنوان یکی از مسائل محدودکننده در عملکرد DFAFCs مشاهده می شود. اخیرا مطالعات زیادی در زمینه عبور فرمیک اسید در DFAFCs انجام شده است. نفوذ فرمیک اسید از میان نافیون ۱۱۲ و ۱۱۷ در دمای اتاق بررسی شده که نتایج آن در جدول 5-1 آورده شده است. [1]

جدول ۵-۱: شار فرمیک اسید (10^{-8} mol.cm^{-2}s) از میان نافیون [1]

	Formic acid concentration (M)			
	1	5	10	20
Nafion® 117	2.03 ± 0.07	12.3 ± 0.3	18.6 ± 1.1	17.0 ± 1.2
Nafion® 112	5.49 ± 9.37	40.6 ± 4.0	45.7 ± 3.9	34.7 ± 2.6

عموما شار فرمیک اسید از غشای نافیون با افزایش غلظت فرمیک اسید و افزایش دما، افزایش می یابد. همچنین نفوذ فرمیک اسید از غشای ۱۱۲ (۵۰ میکرومتر) بیشتر از غشای نافیون ۱۱۷ (۱۸۰ میکرومتر) است. [1]

۶- طراحی DFAFCs

پیل های سوختی اسیدفرمیک مستقیم معمولا جایگزین های مناسبی برای باتری ها در وسایل پرتابل هستند. برای این هدف، اغلب DFAFCs به صورت پیل های سوختی کوچک طراحی می شوند. در سال ۲۰۰۴ پیل سوختی DFAFC بسیار کوچک در اندازه های 1.4×2.4×2 سانتی متر طراحی شد. این پیل سوختی در گستره های وسیعی از غلظت فرمیک اسید و تولید دانسیته جریان بیش از 250 mA cm^{-2} و ماکزیمم دانسیته توان 33 mW cm^{-2} عملکرد بسیار خوبی از خود نشان داده است. پس از آن طی بررسی ها و آزمایشات سه نمونه مختلف از این نوع پیل طراحی شد: ۱- DFAFC فعال ۲- DFAFC فعال air breathing ۳- DFAFC غیرفعال passive air breathing

در DFAFC فعال فرمیک اسید توسط یک پمپ مایع به آند وارد می شود و هوا با استفاده از یک سیلندر گاز متراکم شده به کاتد تزریق می شود. برای DFAFC نوع دوم، کاتد به جای استفاده از فلوفیلد در معرض هوای کافی قرار می گیرد. برای DFAFC غیرفعال، کاتد مطابق حالت دوم است و فلوفیلد آند به وسیله یک منبع سوخت جایگزین شده است. در DFAFC غیرفعال فرمیک اسید از منبع سوخت به لایه کاتالیستی آند به وسیله نفوذ و اثر مویینه ای رسانده می شود.

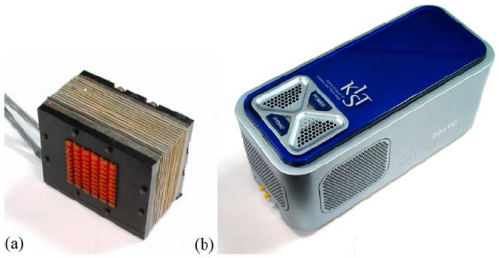
Yeom یک پیل سوختی فرمیک اسید در مقیاس میکرون برپایه سیلیکون را با استفاده از MEA در اندازه میکرون ساخته است. در طراحی این پیل سوختی غشای نافیون بین دو الکترود شبکه ای سیلیکونی که به عنوان پشتیبان کاتالیست و جمع کننده جریان هستند، چسبانده می شود. با این پیل، توانستند دو نمونه از DFAFCs با روش های مختلف هوادهی (اکسیژن دهی) طراحی کنند.

در روش جریان اکسیژن اجباری، پیل ماکزیمم دانسیته توان در حدود $30\ mW\ cm^{-2}$ در دمای اتاق تولید می کند. در روش هوای غیرفعال با هوای ساکن و غیرفعال در سمت کاتد، پیل ماکزیمم توانی در حدود $12.3\ mW\ cm^{-2}$ تولید می کند. [1]

در سال ۲۰۰۶ Chu گزارش کرد که یک سیلیکون با تخلخل در حد نانو می تواند به عنوان مواد سازنده غشای هادی پروتون درMEA برای پیل های سوختی سیلیکون در مقیاس میکرو استفاده شود و به طور موفقیت آمیزی یک غشای سیلیکونی را طراحی کرد. اگرچه در این پیل افزودن مقادیر کوچک سولفوریک اسید(تقریبا 0.5 M) به سوخت فرمیک اسید جهت افزایش هدایت پذیری پروتون ضروری است.Chen گزارش کرد که یک طراحی جدید برای Micro-DFAFC بدون غشا با به کارگیری میکروکانال های صفحه ای انجام داده است. این طراحی نظری بر پایه هیدرودینامیکی سیالات می باشد: جریان های مایع به دو دسته لمینار و توربولنت تقسیم می شوند. هوا (یا اکسیژن) در سمت کاتد باید در محلول های آبی حل شوند برای مثال در طراحی Chen هوا باید در سولفوریک اسید حل شود؛ تا به عنوان یک مایع جریان یابد. پیشنهاد می شود که جریان های مایع سوخت (فرمیک اسید) و هوا (یا اکسیژن) در حالت موازی از میان میکروکانال های صفحه ای جاری می شوند و می توان بدون نیاز به غشا به وسیله کنترل نرخ جریان سیال مایع و شکل و طول میکروکانال ها، دو جریان را از هم جدا نگه داشت.[1]

۷- استفاده از پیل سوختی فرمیک اسید در ساخت لپ تاپ

در سال های اخیرگستردگی استفاده از وسایل الکترونیکی پرتابل به میزان چشمگیری در حال افزایش است و عملکرد و کاربرد آنها تحت تاثیر تکنولوژی باتری محدود شده است. در حال حاضر استفاده از پیل های سوختی به جای باتری ها به دلیل فواید آنها نسبت به باتری ها در حال افزایش است. در بسیاری از سیستم ها به ویژه سیستم های کوچک فواید DFAFC می تواند با رقیب پیشین خود DMFC ارجح تر باشد.سیستمی که در این مقاله تشریح می شود یک سیستم ترکیبی می باشد. جهت تامین انرژی یک لپ تاپ به یک توده پیل سوختی فعال نیاز است. بنابراین یک پمپ سوخت مایع کوچک و یک کمپرسور هوا و سایر اجزاها مورد نیاز است. اخیرا کمپانی های الکترونیکی سیستم های ترکیبی توسعه یافته ای که همگی به وسیله توده های DMFC ساخته شده اند را اعلام کردند.هدف اینست که سیستم ترکیبی پرتابل انرژی با استفاده از فرمیک اسید ساخته شود.در این راستا طی آزمایشاتی که صورت گرفت، MEA تهیه شد که جنس غشای آن نافیون ۱۱۵، مساحت فعال الکترودها $32.6\ cm^{-2}$ و کاتالیست آند PtRu و کاتالیست کاتد از Pt black می باشد. ۱۵ عدد MEA در یک توده به شکل سری قرار می گیرند و توسط Bipolar plate از هم جدا می شوند. مانیفلدهای توده داخلی هستند و هوا یا فرمیک اسید به صورت موازی به سیستم تزریق می شود. شکل ۷-۱ طراحی یک توده را نشان می دهد. [6]



شکل ۷-۱- نمایی از stack و یک سیستم انرژی ترکیبی [4]

شکل a تصویر یک توده (Stack) را نشان می دهد و شکل b یک سیستم انرژی ترکیبی را نشان میدهد.Bipolar plate از جنس کامپوزیت- گرافیت می باشد و توده در ابعاد 88 mm×70 mm×50mm برای حجم کلی $308\ cm^3$ ساخته شده است و وزن آن 0.65 kgمی باشد.پیش از آنکه توده با فرمیک اسید شروع به کار کند دو مرحله اولیه برای بهبود MEA انجام می شود. ابتدا به وسیله سیرکوله کردن آب گرم در آند و کاتد، MEA را هیدراته می کنند؛ این عملیات برای متانول نیز انجام شده است و بهبود عملکرد DFAFC دیده شده است. توده ای که شرح داده شد به شکل یک بسته (پکیج) درخواهد آمد که شامل مخزن سوخت، لوله و پمپ مایع کوچک، یک کمپرسور هوای کوچک، فن های خنک کننده، یک باتری کوچک و یک صفحه کنترل موقعیت توان (PCB) می باشد که در شکل ۱- (b) نشان داده شده است.

مخزن سوخت با فرمیک اسید غلیظ که به آسانی طی یک حلقه مستقیما به توده سیرکوله می شود، شروع می کند. سوخت از انتهای مخزن سوخت کشیده شده و به آند پمپ می شود. جریان خروجی از آند همراه با CO_2 تولید شده در طول اکسیداسیون الکتروکاتالیزی فرمیک اسید در آند، به بالای مخزن سوخت بازگردانده می شود. یک جداکننده گاز-مایع در بالای تانک سوخت CO_2 را به محیط تخلیه کرده و فرمیک اسید باقیمانده را به تانک باز می گرداند.

هوای کافی با استفاده از یک کمپرسور تامین می شود و هوا خروجی از توده به اتاق بازگردانده می شود. فن های خنک کننده نیز جهت حذف گرمای تولید شده در توده تعبیه شده اند. اگرچه که توده نیاز انرژی لب تاپ را برآورده می سازد با این وجود به یک باتری کوچک در سیستم به عنوان منبع انرژی جهت استارت اولیه نیز نیاز است. پس از آنکه توده به حالت پایا رسید، باتری شارژ مجدد می شود و تمام انرژی مورد نیاز لپ تاپ را تولید می کند. باتری شارژشده در طول عملیات سیستم در آماده سازی انرژی نقش دارد.عملکرد سیستم انرژی ترکیبی بر روی یک لپ تاپ واقعی آزمایش شده است. در ابتدا باتری استاندارد 12 V را از لپ تاپ خارج کرده و با استفاده از سیستمی به حجم $1343\ cm^3$ و وزنی معادل 1.64kg و فرمیک اسید با غلظت 50 wt.% آزمایش آغاز می شود.[6]

منابع و مراجع

[1] Xingwen, Yu., "Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC)", Journal of Power Sources 182, 2008

[2] Yimin, Zhu., " High power density direct formic acid fuel cells", Journal of Power Sources 130, 2004

[3] Sunghyun, Uhm., "Understanding underlying processes in formic acid fuel cells", Physical Chemistry Chemical Physics, 2009

[4] “Formic Acid” in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2002, Wiley-VCH, Weinheim.

[5] Cynthia, Rice., "Characteristics of small formic acid fuel cells"

[6] Craig, M. Miesse., " Direct formic acid fuel cell portable power system for the operation of a laptop computer", Journal of Power Sources162,2006