

اصلاح لایه‌های نفوذ گازی پیل‌های سوختی تبادل

یون پروتون با استفاده از نانولوله کربنی

مجتبی نوراللهی^۱، سوسن روشن‌ضمیر^{۱*}، محمدحسن ایکانی^۳

۱- آزمایشگاه پیل سوختی پژوهشکده سبز دانشگاه علم و صنعت ایران

۲- دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه علم و صنعت ایران

۳- پژوهشکده صنایع شیمیایی، پژوهشگاه فناوری‌های نوین، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران

پیام‌نگار: rowshanzamir@iust.ac.ir

چکیده

لایه‌های نفوذ گاز شامل یک لایه نفوذ گاز و یک لایه میکرو متخلخل می‌باشند. کربن فعال به طور گسترده در لایه‌های میکرو متخلخل مورد استفاده قرار گرفته است. عملکرد اصلی لایه نفوذ گاز عبارتست از: توزیع واکنشگرها بر روی جایگاههای فعال الکتروود، مدیریت آب و بهبود تماس الکتریکی بین الکتروود و صفحات دو قطبی. در این تحقیق، نانولوله‌های کربنی در لایه میکرو متخلخل نفوذ گاز مورد استفاده قرار گرفته‌اند. لایه‌های نفوذ گاز با ترکیب درصدی متفاوتی از کربن فعال و نانولوله کربنی و مقادیر مختلفی از PTFE، با دو روش میکرو افشانه و پوشش دهی چرخان، اصلاح شدند. لایه‌های نفوذ گاز اصلاح شده تحت آنالیزهای زاویه تماس، توزیع اندازه حفرات و تصویر میکروسکوپ الکترونی قرار گرفتند. در نهایت، با استفاده از بهترین لایه نفوذ گاز اصلاح شده، مجموعه (الکتروود- غشاء) آماده شد و در دستگاه پیل سوختی، منحنی‌های پلاریزاسیون به دست آمد. با استفاده از نتایج توزیع اندازه حفرات و مقایسه دو روش پوشش دهی مشاهده گردید که پوشش دهی با استفاده از میکرو افشانه در مقایسه با پوشش دهی چرخان دارای حفرات ریزتر، توزیع اندازه حفرات مناسبتر و تخلخل بیشتری است که در نتیجه سبب بهبود خواص توزیع گاز و مایع و در نتیجه سبب افزایش عملکرد پیل سوختی می‌شود. تصویر میکروسکوپ الکترونی لایه‌های نفوذ گاز اصلاح شده، الگوی توزیع یکنواخت و بدون شکاف از پودرهای کربنی در میکرو لایه متخلخل را نشان داد. اصلاح لایه نفوذ گاز با استفاده از مخلوط ۵۰ درصد وزنی نانولوله کربنی و ۵۰ درصد وزنی کربن فعال، عملکرد بهتری در مقایسه با لایه نفوذ گاز اصلاح شده با استفاده از مخلوط ۱۰۰ درصد وزنی نانولوله کربن از خود نشان می‌دهد. با استفاده از مواد نانو، لایه‌های میکرووی، نازک‌تر ساخته شد. همچنین، لایه‌های میکرووی جدید دارای عبورپذیری گازی بالاتر، هدایت الکتریکی بهتر همراه با مدیریت آب و عملکرد بالاتر بودند.

کلمات کلیدی: پیل سوختی غشاء تبادل پروتون، لایه نفوذ گازی، میکرو لایه متخلخل، نانو لوله‌های کربنی

۱- مقدمه

هستند که همچنین آب تولیدی در پیل سوختی (به صورت مایع و بخار) را خارج می‌کنند. گرچه به نظر می‌رسد که GDL یک جزء کوچک در پیل سوختی است اما GDL یکی از مهم‌ترین اجزاء در پیل سوختی PEM نیز هست [۱]. درک اهمیت عملکرد GDL در

لایه‌های نفوذ گاز^۱ (GDL) در پیل‌های سوختی غشاء تبادل پروتون^۲ (PEM)، تأمین‌کننده گازهای واکنشگر برای لایه کاتالیزگر

1. Gas Diffusion Layers (GDLs)
2. Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)

عملکرد الکترودهای نفوذ گازی برای PEMFC با استفاده از الکترولیت‌های هیبرید (آلی/غیرآلی) توسط نیشیکاوا^{۱۱} و همکاران با موفقیت بهبود یافت. افزودن دوده بدون کاتالیزگر (u-CB)^{۱۲} به داخل لایه کاتالیزگر کاتد موجب بهبود عملکرد در ناحیه چگالی جریان بالا گردید که ناشی از افزایش سرعت نفوذ گاز بود [۷]. آنگ^{۱۳} و همکاران از نانولوله‌های کربنی (CNTs)^{۱۴} به‌عنوان پایه کربن ثانوی لایه کاتالیزگر برای ساخت الکترودهای نفوذ گازی استفاده کرد. عملکرد الکترودها با پایه دوتایی بهتر از الکترودها تک پایه بود و بهترین عملکرد با نسبت جرمی (۵۰/۵۰) نانولوله کربنی و کربن فعال به‌دست آمد [۸]. جریان آب از میان پارچه کربنی و ورقه کربنی برای پیل‌های سوختی غشاء الکترولیت بسیاری که با تفلون ظمل آوری شده بودند توسط بنزایجر^{۱۵} و همکاران اندازه‌گیری شد [۹].

هان^{۱۶} و همکاران لایه نفوذ گازی پر شده از کربن را ساختند و اثر بارگیری کربن و مقدار تفلون در پایه الکترودها را روی هدایت الکترونیکی، مصرف پلاتین، ریزساختار و عملکرد پیل مورد مطالعه قرار دادند [۱۰].

وانگ^{۱۷} و همکاران از یک لایه چندسازه با تخلخل میکرو در GDL برای بهبود نفوذ گازی و ایجاد ساختار حفره‌ای دو کاره^{۱۸} استفاده کردند [۱۱-۱۲]. کتن^{۱۹} و همکاران از کربن Pureblack® به‌عنوان یک ماده بهتر برای ساخت لایه متخلخل میکرو برای لایه نفوذ گاز در مقایسه با (Vulcan-XC72R) استفاده کردند [۳].

پارک^{۲۰} و همکاران از مواد نانو کربنی در لایه‌های نفوذ گاز در پیل‌های سوختی PEM استفاده کردند. لایه‌های نفوذ گازی متشکل از لایه نفوذ گاز (پارچه کربنی یا ورقه کربنی) و لایه‌های میکرو بودند. از انواع دوده (نظیر Vulcan XC 72) به‌طور گسترده‌ای برای لایه‌های میکرو استفاده شد. آنها از نانوفیبرهای کربنی و نانولوله‌های کربنی نیز در لایه میکرو نفوذ گازی استفاده کردند. با استفاده از مواد نانو،

بهینه‌سازی عملکرد پیل سوختی بسیار ضروری است [۲]. GDL ایده‌آل بایستی دارای خواصی نظیر ضریب نفوذ گازی خوب با استحکام خمشی بهینه، تخلخل، زاویه تماس سطحی، نفوذ بخار آب، هدایت (الکترونیکی/الکترونی)، ریخت‌شناسی سطحی بدون شکاف، یکپارچگی مکانیکی بالا و پایداری اکسایشی پیشرفته با دوام در شرایط عملیاتی مختلف، مثل یخ‌زدگی، باشند [۲].

معمولاً یک الکتروده نفوذ گازی^۱ (GDE) در PEMFC از یک لایه نفوذ گاز (GDL) و یک لایه کاتالیزگر^۲ (CL) تشکیل شده است. در الکتروده، یک ورقه رسانای الکترونیکی با تخلخل ماکرو نظیر ورقه کربنی نبافته^۳ یا پارچه کربنی نبافته^۴ به‌عنوان پایه یا با یک لایه میکرومتخلخل^۵ (MPL) نازک دوده ترکیب شده با پلی‌تترافلورواتیلن^۶ (PTFE) می‌باشد. پایه با تخلخل ماکرو، پشتیبان الکتروده نامیده می‌شود زیرا GDL ایجادکننده مسیر هادی بین CL و جمع‌کننده‌های جریان^۷ نظیر صفحات گرافیتی، و همچنین، یک محمل فیزیکی برای قرار گرفتن لایه کاتالیزگر (CL) است [۳].

آنتولینی^۸ و همکاران عملکرد پیل سوختی PEM را با استفاده از مشخصات پودر کربن در لایه نفوذ گازی کاتد با پایه پارچه کربنی مورد بررسی قرار دادند [۴]. لیم و وانگ^۹ اثرات مقدار بسیار آب‌گریز اتیلن‌پروپیلن فلئورینه (FEP) در لایه نفوذ گازی از جنس ورقه کربنی را برای پیل‌های سوختی (هیدروژن/هوا) به‌طور جامع مورد بررسی قرار دادند. اندازه‌گیری‌های زاویه تماس نشان داد که میزان آب‌گریزی در بین GDL‌های تلقیح شده با مقادیر مختلف FEP در محدوده بین ۱۰ تا ۴۰ درصد وزنی حاصل، یکسان هستند [۵].

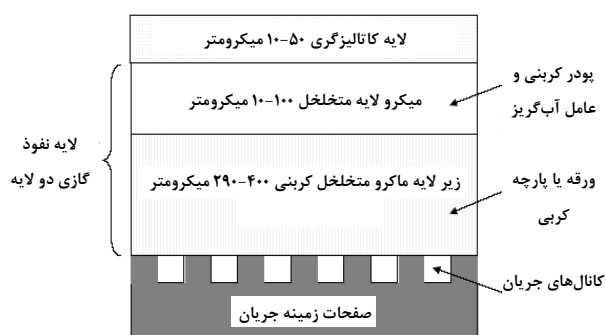
چن^{۱۰} و همکاران یک GDL جدید از طریق پوشش‌دهی یک لایه چندسازه بر روی GDL متداول نظیر ورقه کربنی با استفاده از یک فرایند خشک ساختند. چندسازه از توزیع پودر پلی‌تترافلورواتیلن داخل دوده در اندازه نانو تهیه شده بود. عملکرد پیل سوختی با این نوع GDL مورد ارزیابی قرار گرفت [۶].

11. Nishikawa
12. Uncatalyzed Carbon Black (u- CB)
13. Huang
14. Carbon Nanotubes (CNTs)
15. Benziger
16. Han
17. Wang
18. Bi-functional Pore Structure
19. Kannan
20. Park

1. Gas Diffusion Electrode (GDE)
2. Catalyst Layer (CL)
3. Non-woven Carbon Paper
4. Woven Carbon Cloth
5. Micro-porous Layer (MPL)
6. Polytetrafluoroethylene (PTFE)
7. Current Collectors
8. Antolini
9. Lim and Wang
10. Chen

برای یک پیل سوختی بهترین حالت وقتی است که در چگالی جریان بالا برای رسیدن به بالاترین توان خروجی کار کند. برای رسیدن به چگالی جریان بالا، شار^۷ بالایی از گاز مورد نیاز است و این امر نیازمند داشتن یک لایه نفوذ گازی ایده‌ال برای انتقال مؤثر گاز به سطح کاتالیزگر است. [۱]

لایه‌های نفوذ گازی به طور عمومی ساختار متخلخل بر مبنای کربن دو لایه دارند، طرح اجمالی لایه نفوذ گازی بین زمینه جریان و لایه کاتالیزگر در شکل (۱) نشان داده شده است. لایه^۸ اول، لایه نفوذ گازی، یک ساختار کربنی ماکرو متخلخل با پارچه‌های کربنی و یا ورقه‌های کربنی است. ساختار ماکرو متخلخل به عنوان جمع‌کننده جریان عمل می‌کند.



شکل ۱- طرح اجمالی یک لایه نفوذ گازی دو لایه [۱۸]

دومین لایه، لایه میکرو متخلخل نازکی است که شامل پودر کربن و برخی عوامل آب‌گریز^۹ است. این لایه در تماس با لایه کاتالیزگر است. این میکرو لایه متخلخل از بروز طغیان در لایه نفوذ گازی جلوگیری می‌کند و تماس الکتریکی بین سطح و لایه کاتالیزگر را افزایش می‌دهد. [۱۸]

خواص مختلفی از میکرو لایه‌های متخلخل در محدوده اشباع توسط محققان مختلف آزمایش شده است. پلی تترا فلورو اتیلن^۹ (PTFE) اغلب موارد به عنوان عامل آب‌گریز به لایه نفوذ گازی افزوده می‌شود. تأثیر مقدار پلی تترا فلورو اتیلن بر این عملکرد مطالعه شده است. با افزایش مقدار پلی تترا فلورو اتیلن، در نتیجه افزایش مقاومت انتقال اکسیژن، تخلخل کاهش می‌یابد. با وجود این، وقتی مقدار پلی تترا فلورو اتیلن کم است، توانایی و بازیابی آب کافی نیست [۱۸].

7. Flux
8. Hydrophobic- 8
9. Poly Tetra Fluore Ethylene (PTFE)

لایه‌های میکرو نازک‌تر ساخته شدند [۱۳]. یک لایه میکرو چندسازه با استفاده از نانوکربن، Pureblack، نانوفیبر کربنی در لایه نفوذ گازی برای پیل سوختی PEM برای اولین بار توسط کِن و موناکاتلا^۱ ارائه گردید [۱۴]. یان^۲ و همکاران، اثرات فرایندهای ساخت الکتروود و پارامترهای مربوط به مواد را بر روی عملکرد پیل سوختی PEM مورد بررسی قرار دادند. افزودن یک لایه با تخلخل میکرو به لایه نفوذ گازی متداول موجب بهبود مدیریت آب شد و بنابراین موجب رسیدن به عملکرد بهتر و چگالی جریان حدی^۳ بیشتر شد [۱۵].

جرتین^۴ و همکاران یک لایه نفوذ گازی جدید ارائه کردند که در نتیجه، انتقال آب مایع از الکتروود به کانال‌های گاز بهبود یافت و بنابراین تلفات ناشی از انتقال جرم اکسیژن از میان لایه متخلخل کمتر شد [۱۶]. یک لایه متخلخل فلزی جدید با هدایت‌های حرارتی و الکتریکی بالاتر و تخلخل قابل کنترل براساس فناوری (میکرو/نانو) برای کاربرد در پیل سوختی PEM توسط زنگ^۵ و همکاران توسعه داده شد. آنها از یک فویل (ورقه نازک) مسی در داخل لایه متخلخل استفاده کردند و آن را جایگزین متداول نمودند [۱۷].

در این تحقیق، ترکیب‌های مختلف از نانولوله کربنی و کربن فعال برای ساخت لایه‌های میکرو استفاده شده است. نقش لایه‌های میکرو در GDL ها با استفاده از آنالیز ریخت‌شناسی سطحی و اندازه‌گیری‌های ترشوندگی^۶، توزیع اندازه حفرات و منحنی‌های قطبش مورد ارزیابی قرار گرفته است. مشاهده شده است که استفاده از این نوع لایه‌های میکرو موجب بهبود عملکرد الکتروشیمیایی پیل سوختی شده است.

۲- نظریه

در پیل سوختی غشاء تبادل پروتون، ضروری است که لایه کاتالیزی آند و کاتد الکتریکی با جمع‌کننده جریان تماس داشته باشند، این جمع‌کننده‌های جریان، لایه نفوذ گازی نامیده می‌شوند که جزء کلیدی برای دستیابی به عملکرد بالا در پیل سوختی غشاء تبادل پروتون است.

1. Kannan and Munukutla
2. Yan
3. Limiting Current Density
4. Gerteisen
5. Zhang
6. Wetting

ورقه‌های کربنی، پارچه‌های کربنی، فلزات سینتر شده و نیز نانو مواد شامل فیبرهای نانو کربنی و نانو لوله‌های کربنی به طور گسترده در ساخت لایه‌های نفوذ گازی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در طراحی و ساخت لایه‌های نفوذ گازی، خواص لایه‌های نفوذ گازی مورد توجه قرار می‌گیرد. مهم‌ترین خواص لایه‌های نفوذ گازی یک پیل سوختی عبارتند از:

۱. نفوذپذیری مناسب گاز و هوا (سوخت و اکسیدکننده): تهیه واکنش‌دهنده گازی از کانال‌های زمینه جریان به سطح کاتالیزگر
۲. نفوذپذیری محصولات: فراهم کردن مسیر مناسب برای حذف آب و محصولات تولیدی از لایه کاتالیزگر به کانال‌های زمینه جریان
۳. هدایت الکتریکی بالا و فراهم کردن هدایت الکترونی مورد نیاز از صفحات دو قطبی^۳ به لایه کاتالیزگر
۴. هدایت حرارتی: فراهم کردن مؤثر حذف حرارت از مجموعه (غشاء- الکتروود) به صفحات دو قطبی که توسط کانال‌های سردکننده انجام می‌شود.
۵. مدیریت آب مناسب
۶. ریخت‌شناسی سطح^۴ بدون شکاف^۵
۷. افزایش پایداری اکسایشی
۸. مقاومت و کشش مکانیکی: فراهم کردن حمایت مکانیکی مجموعه (غشاء- الکتروود) در فشارهای مختلف واکنش‌دهنده‌ها بین کانال‌های گازی آندی، کاتدی و لایه کاتالیزگر
۹. محافظت از لایه کاتالیزگر در مقابل خوردگی و فرسایش
۱۰. حذف آب و حرارت تولیدی از مجموعه پیل سوختی
۱۱. افزایش تماس الکتریکی بین الکتروود و صفحات دو قطبی
۱۲. توزیع مناسب واکنش‌دهنده‌ها بر روی سطح فعال الکتروود

[۴-۵، ۱۸]

۴- روش‌های اصلاح لایه‌های نفوذ گازی

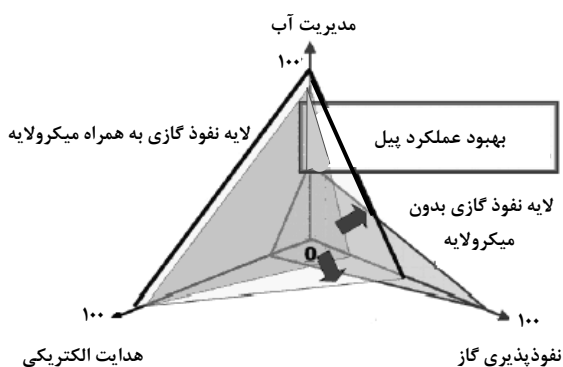
لایه‌های نفوذ گازی یکی از مهم‌ترین اجزای پیل‌های سوختی با غشاء الکتروولیت بسپاری هستند، که تأثیر بسزایی بر عملکرد پیل‌های سوختی با غشاء الکتروولیت بسپاری دارند. در نتیجه طراحی

3. Bipolar Plate
4. Surface Morphology
5. Crack Free

با گسترش فناوری نانو، استفاده از فناوری نانو در همه زمینه‌ها مورد توجه محققین قرار گرفته است. دانش پیل سوختی و به خصوص لایه‌های نفوذ گازی نیز از این قاعده مستثنی نبوده‌اند.

از فیبرهای نانو کربنی و نانو لوله‌های کربنی امروزه به طور گسترده‌ای در ساخت میکرو لایه متخلخل استفاده می‌شود. با استفاده از نانو مواد، میکرو لایه‌های ضخیم‌تری ساخته می‌شود، و در نتیجه با افزایش نفوذ پذیری گاز و رسانش الکتریکی بالاتر، سبب بهبود در عملکرد پیل سوختی می‌گردد. فیبرهای نانو کربنی و نانو لوله‌های کربنی بسیار مناسب هستند، زیرا رسانش الکتریکی آنها ۱۰ مرتبه بزرگی^۱ بالاتر از دوده‌های^۲ معمولی است. [۴، ۱۳]

با توجه به شکل (۲)، محیط نفوذ گازی بدون میکرو لایه متخلخل، فقط نفوذپذیری خوبی در مقابل هوا دارد، اما مدیریت آب و هدایت الکتریکی آن ضعیف است. با افزودن میکرو لایه متخلخل به محیط نفوذ گازی، هدایت الکتریکی و توانایی مدیریت آب افزایش می‌یابد. در این شکل، مساحت هر مثلث، به عملکرد پیل نسبت داده می‌شود. با افزودن میکرو لایه متخلخل، مساحت مثلث که به عملکرد پیل نسبت داده می‌شود، افزایش قابل توجهی پیدا می‌کند. [۱۳]



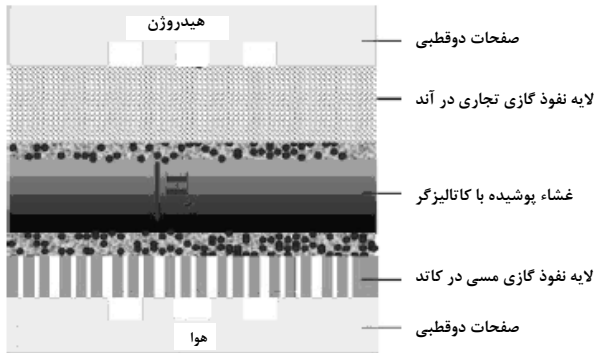
شکل ۲- تأثیر میکرو لایه متخلخل در لایه نفوذ گازی [۱۳]

۳- خصوصیات لایه‌های نفوذ گازی

با توجه به توضیحاتی که ارائه شد، مشاهده گردید که لایه‌های نفوذ گازی نقش بسیار مهمی در بهبود عملکرد یک پیل سوختی دارند.

1. 10 Order Of Magnitude
2. Carbon Black

مسی با قرص سیلیکون^{۱۰} است. برای بهبود پایداری پوشش، چسبندگی و مقاومت شیمیایی، نمونه به مدت ۱۰ دقیقه و در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس حرارت می‌بیند. سپس قرص و فویل مسی، به درون مس قلمه زده شده، در دمای اتاق فرو برده می‌شود. در نهایت، لایه نفوذ گازی فویل مسی آزاد شده و سپس کاملاً با آب بدون یون شسته شده و خشک می‌شود.



شکل ۳- طرح اجمالی پیل سوختی با استفاده از لایه نفوذ گازی مسی در کاتد [۱۷]

یک چالش مهم، پایداری لایه نفوذ گازی این مواد است. مواد فلزی خاصیت خوردندگی داشته و یک فیلم بی اثر و خنثی در سطح تشکیل می‌دهند. انحلال یون‌های فلزی می‌تواند تحت شرایط راه‌اندازی پیل سوختی انجام شود، به خصوص در ولتاژهای بالا در کاربردهای اتوموبیل افزون بر این، غشاء به شدت به مسمومیت با یون‌های فلزی حساس است و عملکرد پیل می‌تواند کاهش یابد. [۱۷]

۵- آزمایش‌ها

لایه‌های نفوذ گازی با مقادیر متفاوتی از نانو لوله‌های کربنی (PlasmaChem GmbH)، چنددیواره، تعداد دیواره‌ها ۳-۱۵، طول ۱-۱۰ میکرون (و کربن فعال (مرک) در میکرو لایه اصلاح می‌شوند. میکرو لایه شامل کربن فعال خالص، نانو لوله کربنی خالص و مخلوطی با درصد وزنی یکسان از کربن فعال و نانو لوله می‌باشد. به منظور ساختن میکرو لایه، مخلوط پودرهای کربنی به همراه PTFE را در مخلوطی از آب بدون یون و ایزوپروپانول (Qualigens ۹۹٪) به نسبت حجمی ۲۰ به ۸۰ را آماده می‌کنیم. سپس این مخلوط به

و اصلاح خواص آنان، یک عامل مهم و کلیدی روی عملکرد پیل‌های سوختی با غشاء الکترولیت بسیاری دارد. دو روش برای اصلاح لایه‌های نفوذ گازی در مراجع آمده است، اصلاح لایه‌های نفوذ گازی با استفاده از پودرهای کربنی و اصلاح لایه‌های نفوذ گازی با استفاده از نانو ذرات مس.

۴-۱ اصلاح لایه نفوذ گازی با استفاده از پودرهای کربن

معمولاً از ورقه‌ها و پارچه‌های کربنی به عنوان ساختار اولیه استفاده می‌شود که میکرو لایه متخلخل روی این ورقه قرار می‌گیرد؛ زیرا این مواد کربنی، هدایت الکتریکی بالا و تخلخل قابل قبولی دارند. مهمترین مرحله اصلاح یک لایه نفوذ گاز، ساخت میکرو لایه متخلخل است. برای اصلاح خواص لایه نفوذ گاز، میکرو لایه متخلخل را آماده می‌کنند و سپس میکرو لایه متخلخل معمولاً به روش پاششی^۱ روی ورقه یا پارچه کربنی، قرار می‌گیرد. [۴، ۵، ۱۰، ۱۳]

۴-۲ اصلاح لایه نفوذ گازی با استفاده از نانو ذرات فلزی

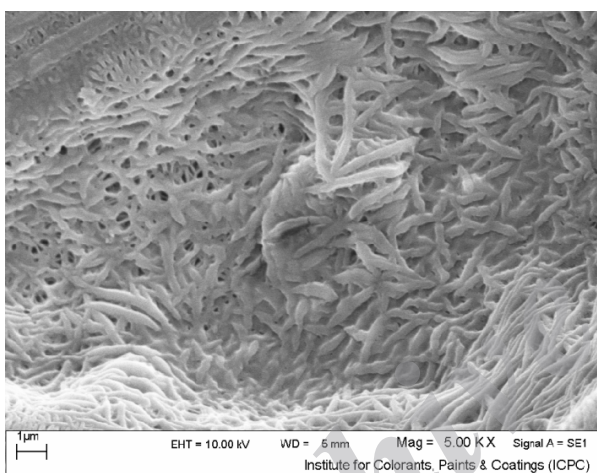
با توسعه سریع نانو فناوری روش‌هایی برای بهبود هدایت حرارتی و الکتریکی و انتقال جرم و توزیع پذیری لایه‌های نفوذ گازی حاصل گردید. مزایای زیادی مثل دقت^۲، قابلیت تکرار پذیری^۳ خوب و تولید ناپیوسته^۴ توسط نانو فناوری حاصل می‌شود. افزون بر این، تجهیزات ساخت نانو به آسانی با کیفیت بالا بر روی فلز با هدایت حرارتی و الکتریکی بالا قلمه زنی^۵ می‌شود. قلمه زنی مرطوب^۶ روش کم‌هزینه‌تری است. در این روش، یک فویل مسی^۷ در داخل یک محیط متخلخل ساخته شده و عملکرد آن ارزیابی می‌شود. طرح اجمالی پیل سوختی با استفاده از لایه نفوذ گازی مسی در شکل (۳)، ارائه شده است.

محیط نفوذ گازی با ضخامت ۱۲/۵ میکرو متر با استفاده از فویل مسی ساخته می‌شود. این فرایند شامل طراحی پوشش^۸، توسعه^۹ و قلمه‌زنی در دمای اتاق است. مرحله اول شامل تشکیل پیوند فویل

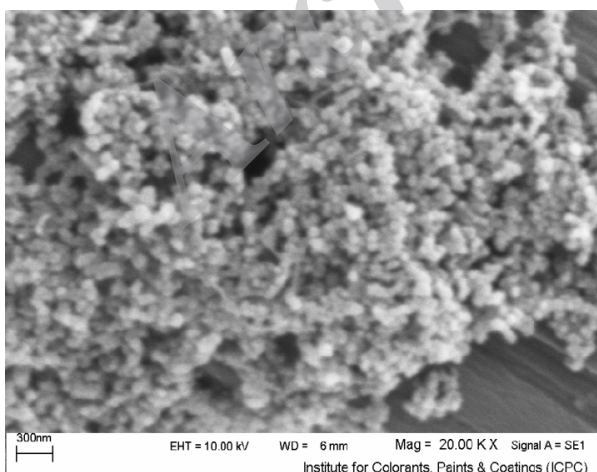
1. Spray
2. Precision
3. Repeatability
4. Batch - Production
5. Etching
6. Wet Etching
7. Copper Foil (CU 110)
8. Mask Design
9. Pattern Development

10. Silicon Wafer

میکرو لایه، مساحت سطحی به شدت افزایش می‌یابد. افزایش مساحت سطحی سبب می‌شود که توزیع مناسبی از گاز روی لایه‌های نفوذ گازی انجام شود و در نتیجه با کاهش مقاومت انتقال جرم، سبب افزایش عملکرد می‌شود. ریخت‌شناسی سطحی لایه‌های نفوذ گازی اصلاح شده که در ساختار میکرو لایه آنها از نانو لوله کربنی استفاده شده است (شکل‌های (۴) - (الف)) و (۵))، چسبندگی بیشتر و توزیع یکنواخت‌تر و کامل‌تری در مقایسه با لایه نفوذ گازی بدون نانو لوله کربنی (شکل (۴) - (ب)) از خود نشان می‌دهد؛ زیرا همان‌طور که قبلاً اشاره کردیم با افزودن نانو لوله به میکرو لایه، استحکام مکانیکی میکرو لایه و قدرت چسبندگی میکرو لایه، در مقایسه با ماکرو لایه، افزایش می‌یابد.



(الف)



(ب)

شکل ۴- ریخت‌شناسی سطحی لایه نفوذ گازی اصلاح شده:
(الف) نانو لوله کربنی، (ب) کربن فعال

مدت ۲ ساعت در معرض چرخش همزن مغناطیسی قرار می‌گیرد و در مرحله بعد به مدت ۳۰ دقیقه با همگن‌ساز فراصوت همزده می‌شود. به این طریق میکرو لایه متخلخل آماده می‌گردد. میزان بارگذاری PTFE (آلدریج ۵۵ میکرون) ۳۰ درصد وزنی، و مقدار بارگذاری کربن (3 mg/cm^2) است. میکرو لایه متخلخل به روش پاششی یا پوشش دهی چرخان روی ورقه کربنی (EC-TP1-060T, ElectroChem, TORARY) قرار می‌گیرد و مجموعه حاصل به مدت ۱ ساعت در هوا و در دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس حرارت می‌بیند تا عمل سینتر شدن انجام شود.

سپس سه لایه نفوذ گازی جدید با درصد وزنی یکسان از کربن فعال و نانو لوله و مقادیر متفاوت PTFE اصلاح می‌شوند. نسبت PTFE در این سه لایه به ترتیب ۲۰، ۳۰ و ۵۰ درصد وزنی می‌باشند. مجموعه (الکتروُد - غشاء) را به روش فیلم نازک آماده می‌کنیم [۱۴، ۹-۶، ۳].

ریخت‌شناسی سطحی نمونه‌های اصلاح شده با استفاده از آنالیز SEM و توسط دستگاه LEO1455VP به دست می‌آید. زاویه تماس نمونه‌ها با استفاده از دستگاه Contact Angle Measuring G10 (Mark Kruss) اندازه‌گیری می‌شود. توزیع اندازه ذرات لایه‌های نفوذ گازی اصلاح شده با استفاده از دستگاه Thermo sinnigan pascal 140 series در حالت فشار پایین و pascal 440 series در حالت فشار بالا و با استفاده از نفوذپذیری جیوه، اندازه‌گیری می‌شود.

۶- نتایج و بحث

شکل (۴) ریخت‌شناسی سطحی لایه‌های نفوذ گازی اصلاح شده را نشان می‌دهد. در شکل (۴) - (الف)) ریخت‌شناسی سطحی لایه نفوذ گازی اصلاح شده با استفاده از نانو لوله کربنی و در شکل (۴) - (ب)) ریخت‌شناسی سطحی لایه نفوذ گازی اصلاح شده با استفاده از کربن فعال و در شکل (۵) ریخت‌شناسی سطحی لایه نفوذ گازی اصلاح شده با استفاده از مخلوط ۵۰٪ کربن فعال و ۵۰٪ نانو لوله کربنی نشان داده شده است.

تصویر میکروسکوپ الکترونی لایه‌های نفوذ گازی اصلاح شده، الگوی توزیع یکنواخت و بدون شکاف از پودرهای کربنی در میکرو لایه متخلخل را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزودن

جدول ۱- نتایج آنالیز زاویه تماس: الف) نمونه با بارگذاری ۵۰ درصد وزنی PTFE، ب) نمونه با بارگذاری ۲۰ درصد وزنی PTFE

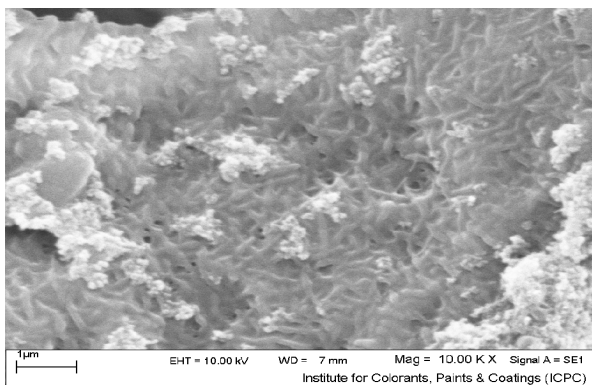
(الف)

شماره آزمایش	زاویه تماس
۱	۱۴۷/۶
۲	۱۴۳/۲
زاویه تماس میانگین	۱۴۵/۴

(ب)

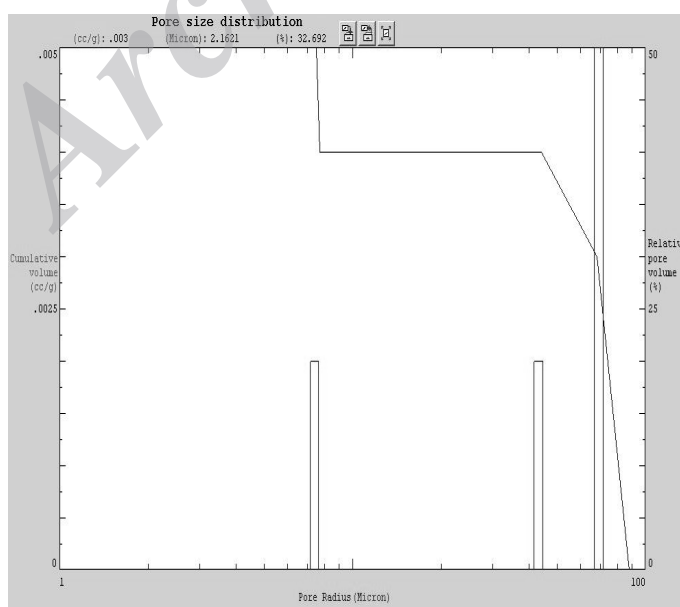
شماره آزمایش	زاویه تماس
۱	۱۴۴/۵
۲	۱۴۷/۹
زاویه تماس میانگین	۱۴۶/۲

به منظور مقایسه و بررسی نوع روش پوشش دهی میکرو لایه بر روی ورقه کربنی، مخلوط ۵۰٪ وزنی کربن فعال و ۵۰٪ وزنی نانو لوله کربنی و ۳۰ درصد وزنی PTFE با بارگذاری $3 \text{ (mg/cm}^2\text{)}$ را به دو روش میکرو پوششی و پوشش دهی چرخان آماده کرده و در دستگاه، آنالیز می کنیم. شکل های (۶) و (۷) داده های توزیع اندازه ذرات اندازه گیری شده با استفاده از روش نفوذ پذیری جیوه را در لایه های نفوذ گازی اصلاح شده نشان می دهد.

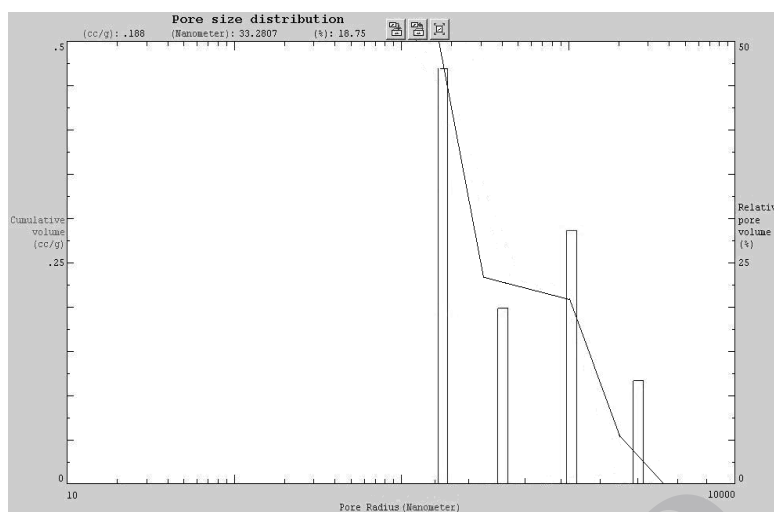


شکل ۵- ریخت شناسی سطحی لایه نفوذ گازی اصلاح شده با استفاده از مخلوط ۵۰ درصد وزنی نانو لوله کربنی و ۵۰ درصد وزنی کربن فعال

به منظور بررسی خواص ترشوندگی و نیز بررسی آبگریزی لایه های نفوذ گازی، دو نمونه از این لایه ها تحت آنالیز زاویه تماس قرار می گیرند. زاویه تماس لایه های نفوذ گازی با درصد های مساوی از کربن فعال و نانو لوله و با بارگذاری ۲۰ و ۵۰ درصد PTFE اندازه گیری شده و نتایج در جدول (۱) ارائه شده اند. با توجه به این که نمونه با بارگذاری ۵۰ درصد وزنی PTFE، زاویه تماس بیشتری نسبت به نمونه با بارگذاری ۲۰ درصد وزنی PTFE دارد (۱۴۶/۲ در مقابل ۱۴۵/۴)، نتیجه می گیریم که با افزایش مقدار PTFE خاصیت آبگریزی افزایش می یابد که در نتیجه شاهد افزایش زاویه تماس هستیم.



شکل ۶- توزیع اندازه ذرات اندازه گیری با استفاده از روش پوشش دهی چرخان



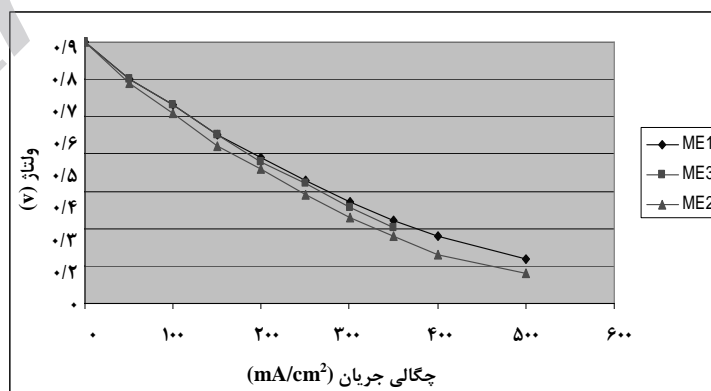
شکل ۷- توزیع اندازه ذرات با استفاده از روش میکرو پاششی

ذرات بسیار کوچکتر بوده و توزیع اندازه ذرات در این روش مناسبتر است و شعاع حفرات به هم نزدیک‌ترند که این دو ویژگی سبب بهبود خواص توزیع گاز و همچنین توزیع مناسب مایع، بدون وقوع پدیده طغیان می‌شود.

شکل (۸) منحنی قطبش مجموعه (الکتروُد- غشاء) با استفاده از لایه‌های نفوذ گازی اصلاح شده (ME₁) و (ME₃) و مجموعه (الکتروُد- غشاء) با استفاده از ورقه‌های کربنی به عنوان لایه نفوذ گازی (اصلاح نشده) (ME₂) را در دمای ۷۰ درجه و فشار ۲ اتمسفر نشان می‌دهد. مشخصات این سه مجموعه در جدول (۲) ارائه شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، ME₁ در محدوده وسیعی از چگالی جریان، عملکرد بهتری دارد.

با یک نگاه کلی متوجه می‌شویم که شعاع حفرات در لایه نفوذ گازی، با استفاده از روش پوشش‌دهی چرخان، بسیار بزرگ می‌باشد، به طوری که توزیع اندازه ذرات در محدوده میکرومتر است. در این حالت ۳ نوع ذره با شعاع‌های ۷/۲، ۴۳ و ۶۹ میکرومتر مشاهده شد. با توجه به این داده‌ها، می‌توان نتیجه گرفت که روش پوشش‌دهی چرخان عملاً روش غیر کارآمدی است. زیرا توزیع اندازه حفرات در محدوده میکرومتر است. حفرات بزرگ و با توزیع اندازه‌های متفاوت، عملاً سبب کاهش خواص توزیع گاز و نیز مایع عبوری از میکرو لایه می‌شود.

چهار نوع ذره با شعاع‌های ۲۰۴۰، ۳۶۸۰، ۵۱۱۰ و ۷۰۰۰ نانومتر مشاهده می‌شود. در مقایسه با روش پوشش‌دهی چرخان، شعاع



شکل ۸- منحنی قطبش مجموعه (الکتروُد‌ها- غشاءها) با استفاده از لایه نفوذ گازی اصلاح شده (ME₁) و (ME₃) و مجموعه (الکتروُد‌ها- غشاءها) با استفاده از ورقه‌های کربنی به عنوان لایه نفوذ گازی (اصلاح نشده) (ME₂) در دمای ۷۰ درجه سلسیوس و فشار ۲ اتمسفر

جدول ۲- مشخصات مجموعه (الکتروُد- غشاءهای) اصلاح شده و اصلاح نشده

لایه نفوذ گازی	غشاء	میزان پلاتین (mg/cm ²)	کاتالیزگر	سطح فعال cm ²	MEA
میکرو لایه + ورقه کربنی (۵۰٪ کربن فعال و ۵۰٪ نانو لوله)	نفیان ۱۱۷	۰/۴	Pt/C, 20%	۵	ME ₁
ورقه کربنی	نفیان ۱۱۷	۰/۴	Pt/C, 20%	۵	ME ₂
میکرو لایه + ورقه کربنی (۱۰۰٪ نانو لوله)	نفیان ۱۱۷	۰/۴	Pt/C, 20%	۵	ME ₃

پوشش‌دهی مشاهده شد که پوشش‌دهی با استفاده از میکروپاشش در مقایسه با پوشش‌دهی چرخان دارای حفرات ریزتر، توزیع اندازه حفرات مناسب‌تر و تخلخل بیشتری است، که در نتیجه سبب بهبود خواص توزیع گاز و مایع و در نتیجه سبب افزایش عملکرد پیل سوختی می‌شود.

۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی لایه‌های نفوذ گازی اصلاح شده، الگوی توزیع یکنواخت و بدون شکاف از پودرهای کربنی در میکرو لایه متخلخل را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود با افزودن میکرو لایه، مساحت سطحی به شدت افزایش می‌یابد.

۴. ریخت‌شناسی سطحی لایه‌های نفوذ گازی اصلاح شده که در ساختار میکرو لایه آنها از نانو لوله کربنی استفاده شده است، چسبندگی بیشتر و توزیع یکنواخت تری نسبت به لایه نفوذ گازی بدون نانو لوله کربنی از خود نشان می‌دهد؛ زیرا همان‌طور که قبلاً اشاره شد با افزودن نانو لوله به میکرو لایه، قدرت چسبندگی میکرو لایه به ماکرو لایه افزایش می‌یابد.

۵. با توجه به منحنی پلاریزاسیون مشاهده می‌شود که در نتیجه اصلاح لایه‌های نفوذ گازی با استفاده از نانو مواد کربنی، نفوذپذیری و توزیع گاز بر روی لایه کاتالیزگر و هدایت الکتریکی افزایش یافته و در نتیجه باعث افزایش عملکرد مجموعه پیل سوختی می‌شود.

۶. چون، با اصلاح لایه‌های نفوذ گازی با استفاده از نانو مواد، مقاومت الکتریکی کاهش می‌یابد، در نتیجه در ناحیه اتلاف مقاومتی، لایه نفوذ گازی اصلاح می‌شود و تلفات کمتری از خود نشان می‌دهد.

با توجه به این که تنها تفاوت دو MEA، لایه‌های نفوذ گازی آنهاست، در نتیجه، افزایش عملکرد پیل سوختی ناشی از اصلاح لایه‌های نفوذ گازی است. با اصلاح لایه‌های نفوذ گازی با استفاده از نانو مواد، نفوذپذیری و توزیع گاز بر روی لایه کاتالیزگر و هدایت الکتریکی افزایش می‌یابد و در نتیجه باعث افزایش عملکرد مجموعه پیل سوختی می‌شود.

۷- نتیجه‌گیری

این تحقیق به بررسی آزمایشگاهی کاربرد نانو مواد در لایه‌های نفوذ گاز پیل سوختی غشاء تبادل پروتون، اختصاص یافته است. لایه‌های نفوذ گازی با ترکیب درصدهای متفاوتی از کربن فعال و نانولوله کربنی و مقادیر مختلفی از PTFE، با دو روش میکرو پاششی و پوشش دهی چرخان، اصلاح شدند. لایه‌های نفوذ گازی اصلاح شده تحت آنالیزهای زاویه تماس، توزیع اندازه حفرات و تصویر میکروسکوپ الکترونی قرار گرفتند. در نهایت با استفاده از بهترین لایه نفوذ گازی اصلاح شده، مجموعه (الکتروُد- غشاء) آماده شد و در دستگاه پیل سوختی، منحنی‌های قطبش به دست آمد.

نتایج حاصل از بررسی‌های تجربی به شرح زیر است:

۱. با توجه به این که نمونه با بارگذاری ۵۰ درصد وزنی PTFE، زاویه تماس بیشتری نسبت به نمونه با بارگذاری ۲۰ درصد وزنی PTFE دارد (۱۴۶/۲ در مقابل ۱۴۵/۴)، نتیجه گرفته می‌شود که با افزایش مقدار PTFE خاصیت آب‌گریزی افزایش می‌یابد و در نتیجه شاهد افزایش زاویه تماس هستیم.
۲. با استفاده از نتایج توزیع اندازه حفرات و مقایسه دو روش

- [9] Benziger J., Nehlsen J., Blackwell D., Brennan T., Itescu J., "Water flow in the gas diffusion layer of PEM fuel cells", *Journal of Membrane Science*, 261(1-2): 98–106 (2005).
- [10] Han M., Chan S.H., Jiang S.P., "Development of carbon-filled gas diffusion layer for polymer electrolyte fuel cells", *J. of Power Sources*, 159(2):1005–1014 (2006).
- [11] Wang X., Zhang H., Zhang J., Xu H., Zhu X., Chen J., Yi B., "A bi-functional micro-porous layer with composite carbon black for PEM fuel cells", *Journal of Power Sources*, 162: 474–479 (2006).
- [12] Wang X.L., Zhang H.M., Zhang J.L., Xu H.F., Tian Z.Q., Chen J., Zhong H.X., Liang Y.M., Yi B.L., "Micro-porous layer with composite carbon black for PEM fuel cells", *Electrochimica Acta*, 51:4909–4915 (2006).
- [13] Park G.G., Sohn Y.J., Yim S.D., Yang T.H., Yoon Y.G., Lee W.Y., Eguchi K., Kim C.S., "Adoption of nano-materials for the micro-layer in gas diffusion layers of PEMFCs", *Journal of Power Sources*, 163(1): 113–118 (2006).
- [14] Kannan A.M., Munukutla L., "Carbon nano-chain and carbon nano-fibers based gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells", *Journal of Power Sources*, 167(2): 330–335 (2007).
- [15] Yan W.M., Hsueh C.Y., Soong C.Y., Chen F., Cheng C.H., Mei S.C., "Effects of fabrication processes and material parameters of GDL on cell performance of PEM fuel cell", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(17): 4452 – 4458 (2007).
- [16] Gerteisen D., Heilmann T., Ziegler C., "Enhancing liquid water transport by laser perforation of a GDL in a PEM fuel cell", *Journal of Power Sources*, 177(2):348–354 (2008).
- [17] Zhang F.Y., Advani S.G., Prasad A.K., "Performance of a metallic gas diffusion layer for PEM fuel cells", *Journal of Power Sources*, 176(1): 293–298 (2008).
- [18] Escribano S., Blachot J.F., Etheve J., Morin A., Mosdale R., "Characterization of PEMFCs gas diffusion layer properties", *Journal of Power Sources*, 156: 8–13 (2006).
۷. با توجه به این که با اصلاح لایه‌های نفوذ گازی با استفاده از نانو مواد، نفوذ پذیری گاز افزایش و مدیریت آب بهبود می‌یابد، در نتیجه در ناحیه اتلاف غلظتی، لایه نفوذ گازی اصلاح شده، تلفات کمتری از خود نشان می‌دهد.

مراجع

- [1] Jang J.H., Yan W.M., Shih C.C., "Effects of the gas diffusion-layer parameters on cell performance of PEM fuel cells", *J. of Power Sources*, 161(1): 323–332 (2006).
- [2] Cindrella L., Kannan A.M., Lin J.F., Saminathan K., Ho Y., Lin C.W., Wertz J., "Gas Diffusion Layer for Proton Exchange Membrane Fuel Cells – a Review", *Journal of Power Sources*, 194(1):146–160 (2009).
- [3] Kannan A.M., Menghal A., Barsukov I.V., "Gas diffusion layer using a new type of graphitized nano-carbon PUREBLACK® for proton exchange membrane fuel cells", *J. of Power Sources*, 8(5):887–891(2006).
- [4] Antolini E., Passos R.R., Ticianelli E.A., "Effects of the carbon powder characteristics in the cathode gas diffusion layer on the performance of polymer electrolyte fuel cells", *J. of Power Sources*, 109(2):477–482 (2002).
- [5] Lim C., Wang C.Y., "Effects of hydrophobic polymer content in GDL on power performance of a PEM fuel cell", *Electrochimica Acta*, 49(24):4149–4156 (2004).
- [6] Chen J., Matsuura T., Hori M., "Novel gas diffusion layer with water management function for PEMFC", *Journal of Power Sources*, 131(1-2): 155–161 (2004).
- [7] Nishikawa O., Doyama K., Miyatake K., Uchida H., Watanabe M., "Gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells using novel organic/inorganic hybrid electrolytes: effect of carbon black addition in the catalyst layer", *Electrochimica Acta*, 50 (13): 2719–2723 (2005).
- [8] Huang H., Zhang W., Li M., Gan Y., Chen J., Kuang Y., "Carbon nanotubes as a secondary support of a catalyst layer in a gas diffusion electrode for metal air batteries", *Journal of Colloid and Interface Science*, 284(2):593–599(2005).