

Polymerization
Quarterly, 2021
Volume 10, Number 4
Pages 3-15
ISSN: 2252-0449

A Review of Polymer Fuel Cells

Jamal Mohammadian¹ and Behzad Shirkavand Hadavand^{2*}

Department of Chemical Engineering, Islamic Azad University, P.O. Box 63178-666,
Abadan, Iran

Department of Resin and Additives, Institute for Color Science and Technology,
P.O. Box 16765-654, Tehran, Iran

Received: 7 December 2019, Accepted: 6 May 2020

Abstract

Exhaustion of fossil fuels, their environmental pollution, and human dependence on this type of fuel have made the production of clean and sustainable energy, one of the greatest issues in providing human energy in the future. This has led many researchers to seek new clean and sustainable sources of energy. In addition to solar, wind, geothermal and biomass energy, fuel cell energy is also become very important. Fuel cells are a new technology for generating energy that produces high-efficiency electrical energy through direct reaction between fuel and oxidizer without creating environmental and noise pollution. Currently, the most popular fuel cell is the hydrogen type, which is produced water, heat, and electricity by the reaction between hydrogen and oxygen. Fuel cells consist of three main parts: a cathode, an anode, and an electrolyte. Electrolytes play an important role in the fuel cell and allow ions to pass through the cell with the necessary selectivity. In recent years, polymers have been used as electrolytes in the manufacture of conventional hydrogen fuel cells, known as polymer fuel cells. Given the advances made in the field of polymer fuel cells and the specific polymers used in them, this paper intends to address the general structure of hydrogen fuel cells with emphasis on the polymer structure.

Key Words

energy production,
clean energy,
hydrogen fuel cell,
polymer fuel cell,
polymer electrolyte

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: shirkavand@icrc.ac.ir

مروری بر پیل‌های سوختی پلیمری

جمال محمدیان^۱، بهزاد شیرکوند هداوند^{۲*}

۱- آبادان، دانشگاه آزاد اسلامی، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۶۶۶-۶۳۱۷۸

۲- تهران، پژوهشگاه رنگ، گروه رزین و افزودنی‌ها، صندوق پستی ۶۵۴-۱۶۷۶۵

دریافت: ۱۳۹۸/۱۰/۶، پذیرش: ۱۳۹۹/۲/۱۷

پایان یافتن سوخت‌های فسیلی، آلاینده‌های زیست‌محیطی آن‌ها و وابستگی شدید بشر به این نوع از سوخت‌ها باعث شده تا تولید انرژی پاک و پایدار به یکی از مهم‌ترین مسائل در تأمین انرژی آینده بشر تبدیل شود. این مسئله پژوهشگران بسیاری را بر آن داشته است که به دنبال جست‌وجوی منابع جدید و پایدار انرژی باشند. در کنار انرژی‌های خورشیدی، بادی، زمین‌گرمایی و زیست‌توده، انرژی حاصل از پیل‌های سوختی نیز اهمیت فراوانی یافته است. پیل‌های سوختی فناوری جدیدی برای تولید انرژی هستند که بدون ایجاد آلودگی‌های زیست‌محیطی و صوتی، از ترکیب مستقیم بین سوخت و اکسنده، انرژی الکتریکی با بازدهی زیاد تولید می‌کنند. در حال حاضر معروف‌ترین پیل سوختی، نوع هیدروژنی است که در آن از واکنش بین هیدروژن و اکسیژن، آب، گرما و جریان برق تولید می‌شود. پیل‌های سوختی شامل سه بخش اصلی کاتد، آنود و الکترولیت هستند. الکترولیت‌ها نقش مهمی در پیل سوختی دارند و اجازه عبور یون‌ها را با گزینش‌پذیری لازم در پیل می‌دهند. در سال‌های اخیر، استفاده از پلیمرها به عنوان الکترولیت در ساخت پیل‌های سوختی هیدروژنی متداول شده است که به پیل‌های سوختی پلیمری معروف هستند. با توجه به پیشرفت‌های انجام‌گرفته در زمینه پیل‌های سوختی پلیمری و پلیمرهای خاص به‌کاررفته در آن‌ها، این مقاله قصد دارد به ساختار کلی پیل‌های سوختی هیدروژنی با تأکید بر ساختار پلیمری بپردازد.

چکیده



جمال محمدیان



بهزاد شیرکوند هداوند

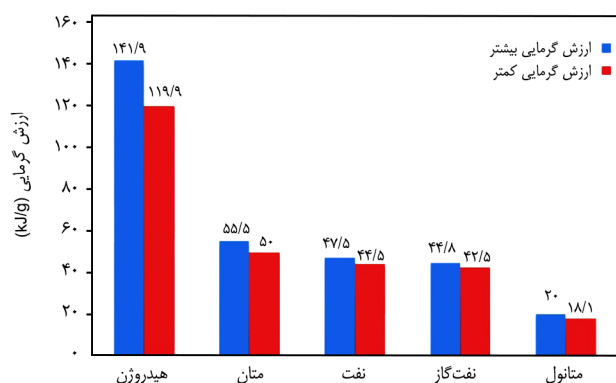
واژگان کلیدی

تولید انرژی،
انرژی پاک،
پیل سوختی هیدروژنی،
پیل سوختی پلیمری،
الکترولیت پلیمری

مقدمه

امروزه انواع مختلفی از سوخت‌های جدید در حال توسعه هستند. از این میان، فناوری پیل سوختی هیدروژن (hydrogen fuel cell) به دلایل مختلف مانند بازده بیشتر، آلاینده‌گی کم و ارزش گرمایی زیاد (high calorific value) هیدروژن نسبت به سایر سوخت‌ها، توجه بسیاری از پژوهشگران حوزه انرژی را به خود جلب کرده است. به عنوان مثال، در حالی که ارزش گرمایی متان و نفت به ترتیب ۵۵/۵ و ۴۷/۵ kJ/kg بوده، مقدار آن برای هیدروژن ۱۴۱/۹ kJ/kg است [۱]. در تعریف ارزش گرمایی سوخت دو معیار ارزش گرمایی کم و زیاد وجود دارد. ارزش گرمایی کم سوخت، که به عنوان کالری خالص نیز شناخته می‌شود، به مقدار گرمای آزادشده در اثر احتراق مقدار مشخصی سوخت، بدون در نظر گرفتن گرمای نهان تبخیر آب تعریف می‌شود. ارزش گرمایی زیاد سوخت به عنوان مقدار کالری ناخالص یا انرژی ناخالص شناخته شده است که مقدار گرمای نهان تبخیر آب در نظر گرفته می‌شود. شکل ۱ مقدار ارزش گرمایی زیاد و کم را برای سوخت‌های رایج نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است، ارزش گرمایی هیدروژن نسبت به سایر سوخت‌ها بسیار بیشتر است [۱].

امروزه، پیل‌های سوختی هیدروژنی کاربردهای متفاوتی دارند. به طور کلی، می‌توان کاربرد آن‌ها را به سه بخش نیروگاه‌ها، باتری‌ها و صنعت حمل و نقل تقسیم‌بندی کرد [۲]. پیل سوختی یک پیل الکتروشیمیایی است که انرژی حاصل از یک واکنش شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. اساس کار این پیل‌های شیمیایی واکنش‌های اکسایش-کاهش است. در آند این پیل‌های هیدروژن دچار اکسایش شده و در کاتد، اکسیژن دچار کاهش می‌شود. واکنش‌های (۱) تا (۳) به ترتیب واکنش‌های آندی،



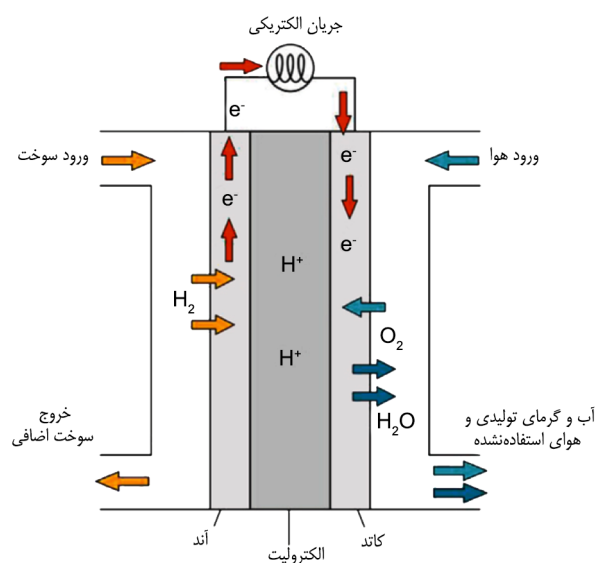
شکل ۱- نمودار مقایسه مقدار ارزش گرمایی برای سوخت‌های مختلف [۱].

کاتدی و واکنش کلی انجام گرفته در این پیل‌ها را نشان می‌دهند [۳]:



این واکنش‌ها در نگاه اول ساده به نظر می‌آیند، اما انجام آن‌ها نیازمند مراحل اولیه است. ابتدا، مولکول‌های هیدروژن که به شکل طبیعی H_2 هستند، باید در آند شکسته شده و اتم‌های هیدروژن را ایجاد کنند. همچنین، مولکول‌های اکسیژن نیز باید به اتم‌های آن شکسته شوند. در مرحله آخر، یون‌های هیدروژن با یون‌های اکسیژن طی یک واکنش گرمازا ترکیب شده و مولکول آب تشکیل می‌شود. این واکنش‌ها در دمای محیط غیرخودبه‌خود هستند، زیرا شکستن مولکول‌های اکسیژن و هیدروژن نیازمند مقدار درخور توجهی انرژی است. شکست این مولکول‌ها در دمای بین ۸۰۰ °C تا ۱۰۰۰ °C انجام می‌گیرد. بنابراین، برای اینکه واکنش‌ها آغاز شوند، نمی‌توان این انرژی را به وسیله یک جرقه تأمین کرد. بدین دلیل در پیل‌های با دمای کم، این مقدار انرژی اولیه برای شروع واکنش‌ها با به کارگیری کاتالیزگر جبران می‌شود. شکل ۲ ساختار کلی این پیل‌ها و جریان‌های ورودی و خروجی را نشان می‌دهد [۴].

در یک پیل سوختی هیدروژن و اکسیژن با یکدیگر مخلوط نمی‌شوند و به وسیله یک الکترولیت از یکدیگر جدا شده‌اند. الکترولیت نسبت به گازهای هیدروژن و اکسیژن نفوذناپذیر است و تنها به یون‌های مثبت هیدروژن اجازه عبور به سمت کاتد



شکل ۲- ساختار کلی پیل‌های سوختی هیدروژن [۴].

را می‌دهد تا با یون‌های منفی اکسیژن واکنش دهند. الکترون‌های حاصل از اکسایش گاز هیدروژن در آند نیز نمی‌توانند از الکترولیت بگذرند، بلکه از راه مدار خارجی به سمت کاتد می‌روند تا یون‌های اکسیژن را کاهش دهند. امروزه، انواع مختلفی از پیل‌های سوختی با ویژگی‌ها و کاربردهای متفاوت وجود دارند. با توجه به نقش بسیار مهم الکترولیت در این پیل‌ها، آن‌ها را بر حسب نوع الکترولیت به کاررفته تقسیم‌بندی می‌کنند. پیل قلیایی (AFC)، پیل پلیمری (PEMFC)، پیل فسفریک اسید (PAFC)، پیل کربنات مذاب (MCFC)، پیل اکسید جامد (SOFC) و پیل متانولی مستقیم (DMFC) از مهم‌ترین پیل‌های سوختی هستند. در جدول ۱ ویژگی‌های مهم انواع مختلف پیل‌های سوختی رایج مقایسه شده است [۱،۳،۴].

امروزه نوع دیگری از این پیل‌ها با نام پیل‌های سوختی میکروبی در حال توسعه بوده و پژوهش در این زمینه ادامه دارد. در این پیل‌ها، جریان الکتریکی به کمک ریزاندامگان تولید می‌شود. پیل‌های سوختی میکروبی که در دما و فشار محیط کار می‌کنند، از دو محفظه هوازی و بی‌هوازی تشکیل شده‌اند که به وسیله یک غشای تبادل یون از هم جدا شده و برای انواع مختلف آن‌ها بازدهی بین ۷٪ تا ۵۷٪ برای آن‌ها گزارش شده است [۵]. از آنجا که شکستن مولکول‌های هیدروژن و اکسیژن به اتم‌های سازنده آن‌ها نیازمند مقدار درخور توجهی انرژی است، در برخی انواع پیل‌های سوختی از دمای زیاد برای انجام این کار استفاده می‌شود. اما با استفاده از کاتالیزگر، می‌توان این واکنش‌ها را در دمای حدود ۱۰۰ °C انجام داد. فلز پلاتین از بهترین کاتالیزگرهایی است که در این زمینه استفاده

می‌شود. این کاتالیزگر باعث جذب هیدروژن و اکسیژن در سطح آن و انجام واکنش می‌شود. اما استفاده از پلاتین مشکلاتی نیز دارد که گران بودن، یکی از مشکلات عمده این فلز است. از راه حل‌های کاهش هزینه، استفاده از نانوذرات پلاتین در بستری از اتم‌های کربن است که سطح زیادی را نیز برای انجام واکنش فراهم می‌کند. البته حساسیت زیاد نسبت به ناخالصی‌های همراه هیدروژن نظیر کربن مونواکسید و گازهای گوگردی نظیر هیدروژن سولفید و گوگرد دی‌اکسید که به اصطلاح باعث مسموم شدن کاتالیزگر می‌شوند، از جمله معایب دیگر آن است که باعث شده تا پژوهشگران در اندیشه روش‌های جایگزین باشند. این ناخالصی‌ها معمولاً با گاز طبیعی همراه هستند و گاز طبیعی یکی از منابع اصلی تهیه هیدروژن است. یک راه حل آن است که این ناخالصی‌ها پیش از ورود هیدروژن به سامانه به طور کامل از آن جدا شوند. راه حل دیگر، تهیه هیدروژن از راه آبکافت آب و تزریق آن به پیل است تا عاری از هر گونه ناخالصی باشد. راه حل جایگزین دیگر به کارگیری پیل در دماهای بیشتر است که خود نیز مشکلاتی برای پلیمر در پی دارد [۴]. امروزه بیشترین کاتالیزگر استفاده شده در کاتد و آند، پلاتین یا پلاتین آلیاژ شده با رتنیم (Ru) یا مولیبدن (Mo) است [۳].

پیل سوختی پلیمری

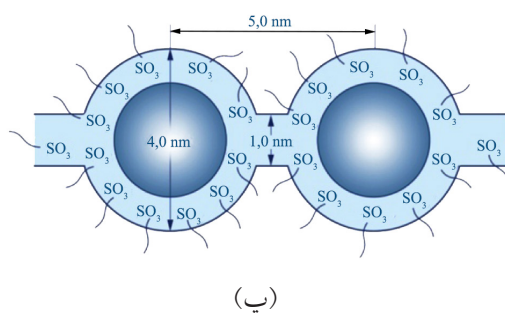
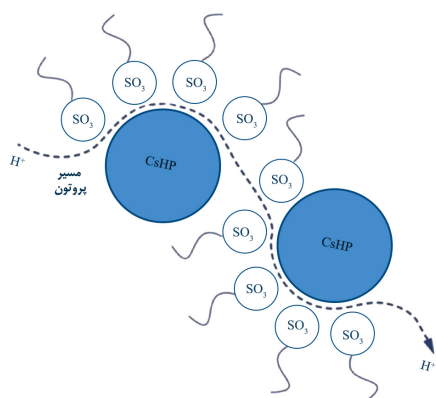
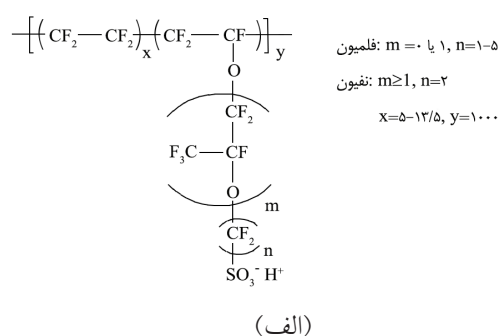
نخستین بار در سال ۱۹۷۰ میلادی، پیل‌های سوختی غشایی الکترولیتی پلیمری (polymer electrolyte membrane fuel cell, PEM) به طور جدی با پلیمری به نام نفیون (Nafion) استفاده شدند. مهم‌ترین کاربرد پیل پلیمری در صنعت حمل و نقل، در خودروهاست و تاکنون وسایل نقلیه متعددی با این فناوری ساخته و

جدول ۱- مقایسه انواع پیل‌های سوختی رایج [۱،۳،۴].

نوع پیل سوختی	نوع الکترولیت	یون‌های موجود در الکترولیت	دمای عملکردی (°C)	اندازه عملیاتی (kW)	نوع سوخت
قلیایی (AFC)	محلول KOH	OH ⁻	۶۰-۸۰	۱-۱۰۰	هیدروژن
پلیمری (PEMFC)	پلیمر	H ⁺	۶۰-۱۰۰	۱-۱۰۰	هیدروژن
فسفریک اسید (PAFC)	فسفریک اسید	H ⁺	۱۸۰-۲۲۰	۵-۴۰۰	هیدروژن
کربنات مذاب (MCFC)	Li ₂ CO ₃ -CO ₃ /LiAlO ₂	CO ₃ ²⁻	۶۰۰-۶۶۰	۳۰۰-۳۰۰۰	هیدروژن
اکسید جامد (SOFC)	ZrO-Y ₂ O ₃	O ²⁻	۶۰-۱۰۰۰	۱-۱۰۰۰	هیدروژن
متانولی مستقیم (DMFC)	پلیمر	H ⁺	۶۰-۱۰۰	۱-۱۰۰	متانول

این تفاوت که یک گروه سولفونات اسیدی به زنجیر پلیمری متصل شده و با نام‌های تجاری نفیون، فلمیون (Flemion) و آسیپلکس (Aciplex) شناخته می‌شوند.

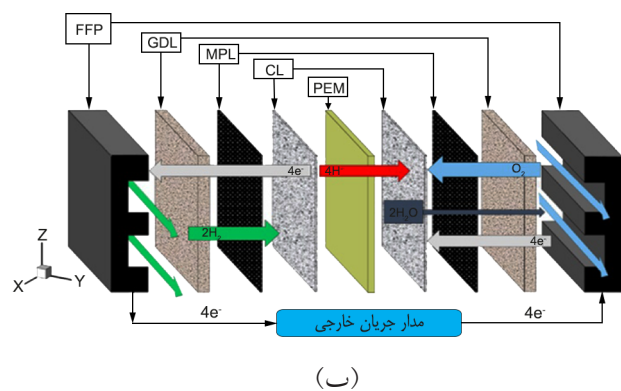
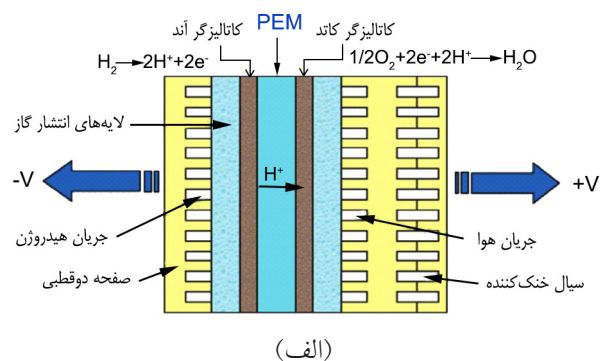
در شکل ۴-الف، فرمول ساختاری نفیون، فلمیون و آسیپلکس نشان داده شده است. همان گونه که از این شکل مشخص است، سه بخش اصلی در ساختار نفیون شامل زنجیر اصلی تترافلوئورواتیلن، زنجیرهای جانبی -O-CF₂-CF-O-CF₂-CF₂- که کار آن‌ها اتصال گروه‌های جانبی به زنجیر اصلی است و خوشه‌های حاوی یون‌های سولفونیک وجود دارد. قطر خوشه‌های سولفونیک در حدود ۴ nm است و تقریباً به طور یکنواخت در شبکه زنجیر اصلی



شکل ۴- (الف) فرمول ساختاری نفیون، فلمیون و آسیپلکس، (ب) نحوه حرکت پروتون‌ها در طول نفیون و (پ) ساختار خوشه‌ای نفیون [۱،۷].

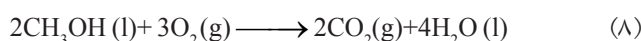
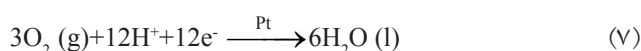
تجاری شده‌اند. تا به امروز، شرکت‌های متعددی خودروهایی را با این فناوری تولید و به بازار عرضه کرده‌اند. شرکت تویوتا به تنهایی تاکنون حدود ۴۰۰۰ خودرو برپایه این فناوری تولید و روانه بازار کرده است [۶]. در این پیل‌ها نیز هیدروژن در آند در مجاورت کاتالیزگر پلاتین اکسایش می‌یابد و یون‌های مثبت ایجادشده آن با حرکت از درون غشای پلیمری به سمت کاتد می‌روند. این یون‌ها در کاتد با یون‌های منفی اکسیژن ترکیب می‌شوند و مولکول‌های آب را پدید می‌آورند. شکل ۳-الف ساختار کلی این پیل‌ها را همراه با واکنش‌های آن‌ها نشان می‌دهد و در شکل ۳-ب اجزای مختلف به کاررفته در آن‌ها نشان داده شده است.

الکترولیت به کاررفته در پیل‌های سوختی پلیمری اسیدی است. ویژگی منحصر به فرد پلیمر مزبور آن است که اجازه عبور الکترون‌ها را از آند به کاتد نمی‌دهد و فقط نسبت به یون‌های مثبت هیدروژن نفوذپذیر است. پلیمر به کاررفته در این غشای پلیمری، پلی‌فلوئوروکربن سولفونات است که ترکیبی شبیه تفلون دارد، با



شکل ۳- پیل سوختی پلیمری هیدروژن: (الف) ساختار و واکنش‌های انجام گرفته در آن، (ب) اجزا و صفحه‌های به کاررفته در پیل شامل بخش‌های ساختاری مختلف، PEM پلیمر الکترولیت، کاتالیزگر، CL لایه متخلخل، GDL لایه نفوذ گاز و FFP صفحات جریان انتهایی [۶،۸].

راحت و چگالی جریان زیاد از جمله ویژگی‌های این پیل بوده که باعث شده است، به‌ویژه برای استفاده در تجهیزات الکترونیکی قابل حمل، نظیر باتری‌ها و صنعت خودروسازی، مناسب باشد [۱۰]. ساختار کلی این پیل شبیه به پیل پلیمری است با این تفاوت که در آند متانول مایع به‌عنوان سوخت همراه با آب وارد پیل می‌شود و در یک واکنش تبدیل (reforming)، گاز هیدروژن تولید می‌کند. گاز هیدروژن با اکسایش و ازدست‌دادن الکترون، یون‌های هیدروژن تولید می‌کند که این یون‌ها از درون غشای پلیمری به سمت کاتد مهاجرت می‌کنند. در کاتد نیز مولکول‌های اکسیژن با الکترون‌های تأمین شده به‌وسیله مدار بیرونی، کاهش می‌یابند، با پروتون‌ها واکنش می‌دهند و مولکول‌های آب تولید می‌کنند. برای افزایش سرعت واکنش‌ها از کاتالیزگر استفاده می‌شود. در آند از پلاتین همراه با روتینیم و در کاتد تنها از پلاتین استفاده می‌شود. ساختار کلی و شرایط عملکردی این پیل در شکل ۵ نشان داده شده است، همچنین، واکنش‌های شیمیایی (۶) تا (۸) به ترتیب واکنش‌های آندی، کاتدی و واکنش کلی پیل متانولی را نشان می‌دهند [۱۱، ۱۲]:



رایج‌ترین پلیمر استفاده‌شده در پیل‌های متانولی، نفیون است [۱۳، ۱۴]. البته این پلیمر در پیل مزبور مشکلاتی دارد. گذر متانول از درون غشای پلیمری به سمت کاتد از مشکلات اصلی این پلیمر

توزیع شده‌اند. میان آن‌ها کانال‌هایی به قطر ۱ nm وجود دارد که گذرگاهی برای عبور پروتون‌هاست. پروتون‌ها هنگام گذر از این کانال‌ها ۳ تا ۵ مولکول آب را از آند به کاتد منتقل می‌کنند [۱۵، ۱۷]. در شکل ۴-ب ساختار این مدل و نحوه گذر پروتون‌ها و در حالت ۴-پ نیز ساختار خوشه‌ای پلیمر نشان داده شده است. در حالت عادی این پلیمر رسانا نیست، اما هنگامی که با آب اشباع شود، گروه‌های اسیدی متصل به آن شروع به آزادسازی پروتون کرده و باعث رسانندگی آن می‌شوند. از آنجا که عملکرد این پلیمر به مقدار آب حساس است، باید دمای آن زیر ۸۰ °C یعنی زیر دمای جوش آب باقی بماند تا رسانندگی آن حفظ شود. از طرفی، چون در کاتد آب تولید می‌شود، این آب اضافی باید تخلیه و از تجمع آن جلوگیری شود. بدین منظور در کاتد هوای اضافی وارد می‌شود تا آب اضافی را تخلیه کند. همچنین به دلیل امکان اختلال در عملکرد پلیمر، پیل نباید به‌طور کامل از آب تخلیه شود و بدین دلیل جریان ورودی به پیل همواره همراه با رطوبت است [۴].

از عوامل مهم در عملکرد پیل پلیمری، توزیع غلظت مواد پلیمری و کاتالیزگرها در صفحات پیل بوده که مطالعات زیادی در این زمینه انجام گرفته است. به‌عنوان مثال، غلظت زیاد نفیون از یک سو باعث بهبود فعالیت پروتونی می‌شود، اما از سوی دیگر، فضای خالی و حفره‌های کاتالیزگر را پر می‌کند و باعث افزایش مقاومت انتقال جرم می‌شود. مطالعات نشان می‌دهند، نفیون با ۳۵٪ وزنی عملکرد بهتری نسبت به سایر غلظت‌ها دارد [۸]. ولتاژ نظری ایجادشده به‌وسیله این پیل‌ها را می‌توان با معادله (۴) و ولتاژ کلی پیل را با معادله (۵) به دست آورد [۹]:

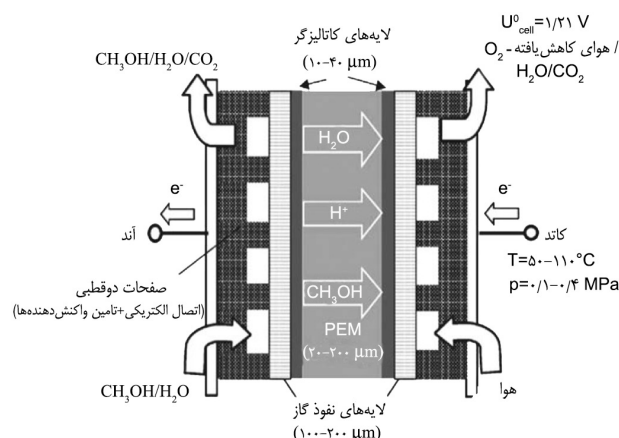
$$V_{th} = 1.482 - 0.0008445 \times T + 0.0000431 \times T \times \ln(P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}) \quad (۴)$$

$$V_{cal} = V_{th} - \frac{RT}{\alpha F} \left(\frac{i}{i_0} \right) - iR_i \quad (۵)$$

در این معادله‌ها، T دما، P فشار گاز، R ثابت گازها، F عدد فارادی، α ضریب مربوط به انتقال بار الکتریکی، i شدت جریان و R_i مقاومت در برابر جریان است. همچنین برای محاسبه ولتاژ، باید ولتاژ به دست آمده از تعداد زیادی پیل متصل به هم را در تعداد پیل‌ها ضرب کرد [۹].

پیل متانولی

پیل متانولی از مهم‌ترین پیل‌های سوختی بوده که امروزه توجه زیادی به آن جلب شده است. اندازه کوچک، ساختار ساده، سوخت‌گیری



شکل ۵- ساختار و نحوه عملکرد پیل متانولی [۱۱].

پلیمرهای قابل استفاده به عنوان الکترولیت

پلیمرهای مختلفی قابلیت استفاده در پیل پلیمری را دارند که به طور کلی در سه گروه پلیمرهای فلئوئوردار و بی فلئوئور و کمپلکس‌های اسید-باز جای می‌گیرند [۹-۲۱].

پلیمرهای فلئوئوردار

یونومرهای فلئوئوردار، نظیر پرفلوئوروسولفونیک اسید (PFSA)، پرفلوئوروسیکلوآلکن (PFCA)، پرفلوئوروسولفونیل آمید (PFSI) موضوع اصلی پژوهش‌ها و گزینه اصلی به کارگیری شده در پیل‌های سوختی پلیمری قابل حمل هستند که از پایداری شیمیایی و مقاومت مکانیکی خوبی برخوردارند. این پلیمرها حاصل ترکیب یک زنجیر پلیمری پلی تترافلوئورواتیلن با گروهی از اتم‌های فلئوئور و عامل‌های اسیدی نظیر SO_3H ، PO_4H_2 و COOH هستند و به دو دسته کلی پلیمرهای فلئوئوردار و پلیمرهای جزئی فلئوئوردار شده تقسیم می‌شوند. پلیمرهای جزئی فلئوئوردار شده نظیر تری فلئوئورواستیرن-g-پلی (تترافلوئورواتیلن)، PTFE-g-TFS، نسبت به پلیمرهای فلئوئوردار مانند نفیون از مقاومت شیمیایی زیادی برخوردار هستند، اما سرعت تخریب آن‌ها بیشتر است [۱۹-۱۷]. به طور کلی، پلیمرهای فلئوئوردار به دلیل شعاع اتمی کوچک و الکترون‌گاتیوی زیاد اتم فلئوئور دارای قطبیت زیادی هستند. این پلیمرها به دلیل مقاومت گرمایی و اسیدینگی گروه‌های سولفونیک ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) در فرایند کلرآلکالی و ساخت الکترولیت پیل‌های سوختی به کار گرفته می‌شوند [۲۱]. نفیون و فلیمون جزء این دسته از پلیمرها هستند. هزینه زیاد، فرایند سنتز پیچیده، واسطه‌های سمی، از دست دادن آب و آب زدایی پلیمر در دمای زیاد از معایب این پلیمرهاست [۲۲].

پلیمرهای بی فلئوئور

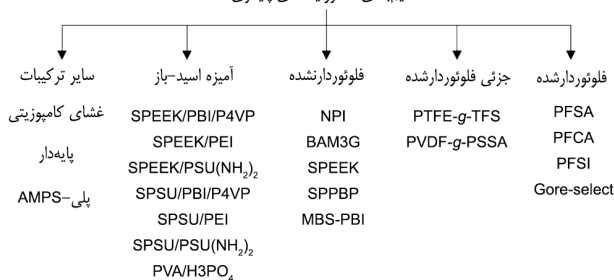
پلیمرهای بی فلئوئور با زنجیر هیدورکربنی آلیفاتیک یا آروماتیک دارای حلقه بنزن، گروه دوم هستند. این پلیمرها نسبت به دسته نخست، ارزان‌تر بوده و بیشتر در دسترس هستند و به طور گسترده در ابررساناها و میکروقطعات انعطاف‌پذیر استفاده می‌شوند [۲۰، ۲۱]. ساختار آن‌ها امکان افزودن گروه‌های قطبی را فراهم می‌کند، این پلیمرها قابلیت جذب آب زیادی در محدوده وسیعی از دما را دارند. آب جذب شده به وسیله زنجیرهای پلیمری جذب و محدود می‌شود و به راحتی با روش‌های موجود قابلیت بازیابی دارند. به منظور افزایش مقاومت گرمایی این پلیمرها در دماهای مختلف، ترکیبات آروماتیک یا گروه‌های حجیم را به زنجیر اصلی

است. متانول در هنگام ورود به کاتد، ضمن واکنش با اکسیژن، باعث مسموم شدن کاتالیزگرهای کاتد می‌شود که از این پدیده به اتصال کوتاه شیمیایی یاد می‌شود. همچنین حباب‌های گاز CO_2 تولید شده در آند، بخشی از ناحیه انتقال جرم متانول را از آند به لایه کاتالیزگر مسدود می‌کنند. این کار باعث اثر منفی بر عملکرد سلول می‌شود، بنابراین حذف و کنترل CO_2 در این ناحیه اهمیت زیادی دارد [۱۵].

تلاش‌های زیادی برای جایگزینی نفیون به‌ویژه با پلیمرهای آروماتیک انجام شده است. از پلیمرهای آروماتیکی که توجه زیادی به آن شده، پلی‌آریل اترکتون سولفون سولفوندار شده (SPAEEK) است. این پلیمر، خواص مکانیکی و شیمیایی خوبی نشان داده و قیمت آن نیز نسبت به نفیون کمتر است. نقطه ضعف این پلیمر نسبت به نفیون هدایت پروتونی کمتر آن است. یک راه برای افزایش رسانندگی پروتونی پلیمرها قراردادن کانال‌هایی در عرض غشا برای عبور پروتون‌هاست. استفاده از گروه‌های آمین و کربوکسیل در این پلیمرها، افزون بر بهبود رسانندگی پروتونی باعث نفوذناپذیری بیشتر پلیمر در برابر متانول می‌شود [۴، ۱۴]. یکی دیگر از مشکلات این پیل‌ها، گران بودن آن‌هاست. از علل گران بودن پیل‌ها به کار بردن پلاتین در آن‌هاست، پلاتین ۵۰٪ هزینه یک پیل را تشکیل می‌دهد. یک راه برای کاهش هزینه استفاده از روش‌های نانوفناوری است که در آن‌ها ذرات پلاتین نانومقیاس بر بسترهای حامل قرار می‌گیرند که عمدتاً کربن هستند [۱۶]. مدیریت آب نیز یکی از مهم‌ترین مسائل این پیل‌هاست، در ساده‌ترین روش، آب با متانول مخلوط شده و به آند وارد می‌شود. آب در کاتد تولید شده با جریان هوای اضافی به صورت بخار آب از سامانه خارج می‌شود. گرچه این شیوه باعث سادگی سامانه شده، اما مانع استفاده از این پیل‌ها در کاربردهای قابل حمل می‌شود. زیرا اختلاط آب و متانول باعث کاهش چگالی انرژی متانول می‌شود. روش جایگزین دیگر، بازگرداندن آب تولید شده در کاتد و استفاده از آن در آند است. انجام این کار با افزودن پمپ، چگالنده و سامانه لوله‌کشی انجام‌پذیر است و باعث پیچیدگی ساختار پیل و کاهش عملکرد آن می‌شود. زیرا این تجهیزات با مصرف انرژی باعث کاهش توان می‌شوند، ولی در مقیاس‌های بزرگ استفاده از این شیوه کاربردی است.

پیل‌های تجاری شده متانولی عمری حدود ۲۰۰۰ h دارند که برای یک باتری تلفن همراه یا لپ‌تاپ کاربردی است، اما برای کاربردهای نیروگاهی کم بوده و مناسب نیستند. بازده این پیل‌ها حدود ۴۰٪ بوده، اما بازده عملیاتی آن‌ها کمتر و حدود ۲۵٪ است که بازده کمی به شمار می‌آید [۴].

تقسیم‌بندی الکترولیت‌های پلیمری



شکل ۶- تقسیم‌بندی کلی انواع الکترولیت‌های پلیمری [۱۹،۲۱].

۴- تبادل یون مخالف سدیم و پروتون در الکترولیت.

شکل ۷- الف واکنش‌های مراحل مختلف این فرایند را نشان می‌دهد [۱۸،۲۴].

نفیون تولیدی با وزن اکی‌والان گرم زیاد کاربرد محدودی دارد، زیرا چگالی توان مصرفی آن زیاد است. چگالی توان مصرفی با واحد وات بر متر مکعب در پیل‌های سوختی و دستگاه‌های تبدیل انرژی اهمیت زیادی دارد. بیست سال بعد در سال ۱۹۸۸ میلادی شرکت شیمیایی Dow توانست با پلیمرشدن تترافلوئورواتیلن با وینیل اتر این مشکل را حل کند. این فرایند نسبت به فرایند تولید نفیون پیچیده‌تر است. شکل ۷-ب مراحل سنتز این فرایند را نشان می‌دهد [۲۴].

پایداری شیمیایی الکترولیت پلیمری یکی از نکات مهم در توسعه این پیل‌های شیمیایی است. شکل‌گیری رادیکال‌های آزاد در فرایند واکنش هیدروژن و اکسیژن از عوامل اصلی تخریب پلیمر است. رادیکال‌ها بیشتر باعث تخریب زنجیرهای آلیفاتیک می‌شوند، بدین دلیل امروزه از زنجیرهای آروماتیک‌دار یا فلوئوردار بیشتر استفاده می‌شود. رادیکال‌های هیدروژن در واکنش با اتم‌های فلوئور باعث ایجاد مولکول‌های هیدروفلوئوریک اسید (HF) می‌شوند و این فرایند موجب شکسته شدن زنجیرهای پلیمر می‌شود. رادیکال‌های هیدروکسیل گونه دیگری از رادیکال‌ها بوده که به ذرات قاتل معروف هستند. این رادیکال‌ها با پروتون‌های گروه سولفون وارد واکنش می‌شوند و رادیکال سولفون ایجاد می‌کنند که باعث قطع زنجیرهای پلیمری می‌شود. یکی از راه‌های حل این مشکل استفاده از یون‌های سریم (Ce³⁺) و یون‌های منگنز (Mn³⁺) است که از آن‌ها به عنوان ذرات محافظ یاد می‌شود. این یون‌ها با رادیکال‌ها واکنش می‌دهند و مولکول‌های آب ایجاد می‌کنند. واکنش (۹)، واکنش یون‌های سریم با رادیکال هیدروکسیل و تولید مولکول آب را نشان می‌دهد [۳]:



این پلیمرها اضافه می‌کنند. این پلیمرها دمای انتقال شیشه‌ای را تا بیش از ۲۰۰ °C افزایش می‌دهند. پلی‌اتر سولفون (PES)، پلی‌اترکتون (PEK) با مقادیر متفاوت گروه‌های عاملی نظیر پلی‌اترکتون (PEEK)، پلی‌استر، پلی‌آمید نمونه‌هایی از ترکیبات پلیمری آروماتیک قابل استفاده هستند [۱۹،۲۱].

کمپلکس‌های اسید-باز

کمپلکس‌های پلیمری اسید-باز دسته دیگری از پلیمرها هستند که می‌توانند به عنوان الکترولیت استفاده شوند. آن‌ها دارای رسانندگی پروتونی زیادی بوده و مشکل ازدست‌دادن آب و آب‌زدایی پلیمر در آن‌ها وجود ندارد. این پلیمرها شامل یک زنجیر قلیایی پلیمری حاوی ترکیبات اسیدی هستند. فسفریک اسید دوپه شده در پلی‌بنزیمیدازول (PBI/H₃PO₄) نمونه‌ای از این ترکیبات است که در پیل‌های پلیمری با دمای زیاد کاربرد دارد. برای این پیل‌ها، قابلیت کاربری تا دمای ۲۰۰ °C در فشار اتمسفری ثبت شده است. مزیت این دسته از پلیمرها در مقایسه با نفیون آن است که نیاز به افزودن رطوبت ندارند. رسانندگی در این پلیمرها به‌طور کلی به مقدار دوپه شدن و دما وابسته است. هر چه مقدار دوپه شدن در زنجیر پلیمری افزایش یابد، فاصله میان خوشه‌های اسیدی کاهش می‌یابد و تحرک پروتون‌ها در زنجیر پلیمری بیشتر می‌شود [۱۷،۲۰]. همچنین، کمپلکس‌های پلیمری نسبتاً ارزان بوده و به شکل فیلم‌های نازک در ساخت نمایشگرهای الکترونیکی، حسگرهای هیدروژن و ابررساناها قابلیت استفاده دارند [۲۰،۲۳].

به‌طور کلی، رایج‌ترین پلیمر استفاده شده در پیل‌ها، امروزه نفیون ساخته شده توسط شرکت Dupont است که کوپلیمری با زنجیر اصلی تترافلوئورواتیلن (PTFE) است. این نفیون مقاومت شیمیایی زیادی دارد و در ۷۵ °C و رطوبت ۱۰۰٪ رسانندگی پروتونی زیادی در حدود ۰/۱۳ Scm⁻¹ و ضخامتی در حدود ۵۰ μm تا ۲۰۰ μm دارد [۶]. شکل ۶ تقسیم‌بندی کلی الکترولیت‌های پلیمری را نشان می‌دهد.

پلیمر شدن نفیون

در سال ۱۹۶۶ میلادی، نفیون تولید شده توسط شرکت DuPont با فرایند پلیمرشدن چهارمرحله‌ای به دست آمد. چهار مرحله این فرایند عبارتند از:

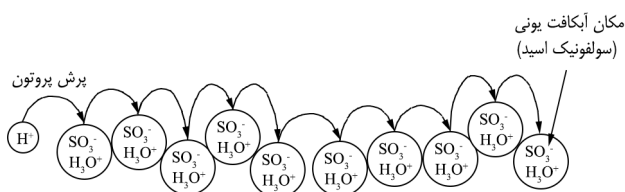
- ۱- واکنش سولفون دارشدن تترافلوئورواتیلن با گروه SO₃،
- ۲- چگالش با کربنات سدیم و کوپلیمرشدن تترافلوئورواتیلن،
- ۳- آبکافت رزین ایجاد شده برای تشکیل پلیمر پرسولفونیک و

به موقعیت دیگر پرش می‌کنند. اما در این سازوکار، پروتون‌ها به یک مولکول حامل متصل می‌شوند. بدین صورت که پروتون‌های ایجاد شده از اکسایش مولکول‌های هیدروژن در آند به مولکول‌های آب می‌چسبند و یون هیدرونیوم ایجاد می‌شود. بدین ترتیب، پروتون‌ها می‌توانند در سطح پلیمر جابه‌جا شوند (شکل ۸-ب). در حقیقت در این سازوکار، نفوذ یون هیدرونیوم بر اثر تفاوت‌های الکتروشیمیایی از راه یک واسطه انجام می‌پذیرد. پروتون‌های متصل شده به مولکول‌های آب $[H^+(H_2O)_x]$ در نتیجه کشش الکتروستاتیک تعداد یک یا بیشتر از مولکول‌های آب را حمل می‌کنند و خود نیز با آن‌ها منتقل می‌شوند. وجود حجم‌ها و فضاهای آزاد در زنجیرهای پلیمری از عوامل اصلی مؤثر بر این سازوکار است. در این سازوکار، رسانندگی بستگی به میزان قدرت نفوذ مولکول حامل دارد [۲۱]. در این سازوکار نسبت به سازوکار Grotthuss انرژی فعال‌سازی بیشتر و تحرک پروتونی کمتری وجود دارد.

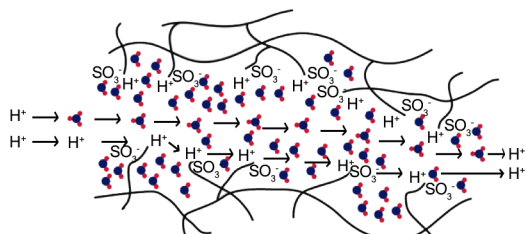
در دمای ثابت، در رطوبت نسبی زیاد پروتون‌ها از راه سازوکار Grotthuss با تحرک زیاد جابه‌جا می‌شوند. در رطوبت کم، پروتون‌ها با تحرک کمتری در سازوکار نفوذ جابه‌جا می‌شوند. با افزایش دما، پیوندهای هیدروژنی ضعیف‌تر می‌شوند و سازوکار نفوذ بر سازوکار Grotthuss برتری پیدا می‌کند [۲۰].

عوامل مؤثر بر عملکرد پیل‌های پلیمری

دما، فشار و رطوبت نسبی (RH) سه عامل مؤثر بر عملکرد پیل‌های

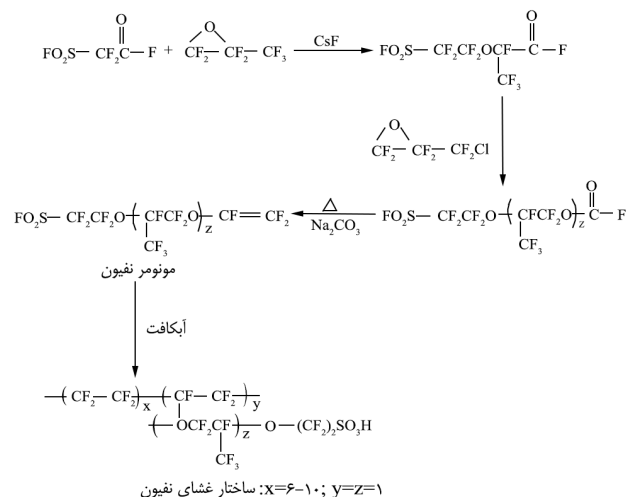


(الف)

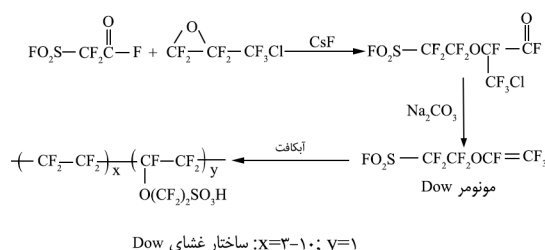


(ب)

شکل ۸- (الف) نحوه حرکت پروتون‌ها در سازوکار Grotthuss و (ب) نحوه جابه‌جایی پروتون‌ها در سازوکار نفوذ [۲۱].



(الف)



(ب)

شکل ۷- مراحل: (الف) سنتز نفیون با روش شرکت DuPont و (ب) پلیمرشدن نفیون با روش شرکت Dow [۲۴].

سازوکارهای هدایت پروتونی در الکترولیت

سازوکار Grotthuss

این سازوکار به حرکت مؤثر پروتون‌ها به هنگام رسانش اشاره دارد. از این سازوکار گاهی به سازوکار پرش پروتون (proton hopping mechanism) نیز یاد می‌شود. در این سازوکار پروتون ایجاد شده از اکسایش هیدروژن پس از اتصال به مولکول آب یک یون هیدرونیوم موقت ایجاد می‌کند. سپس، به وسیله پیوندهای هیدروژنی با مولکول‌های مجاور از ساختار خود جدا شده و به آن‌ها پرش می‌کند. شکل ۸-الف نحوه پرش پروتون در این سازوکار را نشان می‌دهد [۳، ۲۱]. یون هیدرونیوم می‌تواند به شکل‌های H_3O^+ ، $H_5O_2^+$ و $H_9O_4^+$ نیز آبدار شود. انرژی فعال‌سازی کم و تحرک پروتونی زیاد از مشخصه‌های این سازوکار است که در سامانه‌های با پیوندهای هیدروژنی قوی رخ می‌دهد [۲۰].

سازوکار نفوذ

در سازوکار Grotthuss، پروتون‌ها از یک موقعیت $(SO_3^-H_3O^+)$

(SA)، رسانندگی نفیون و جذب آب را افزایش می‌دهد. افزودن این ترکیب به نفیون ۱۱۷، مقدار جذب آب را تا ۶۰٪ و همچنین افزودن ترکیب آلی آروماتیک تیوفن (TH) تا ۴۰٪ بیشتر می‌کند. این در حالی است که مقدار جذب آب نفیون ۱۱۷ حدود ۲۵٪ است [۱۹]. نانولوله‌های کربن (CNT) باعث رسانندگی پروتونی بیشتر در الکترولیت می‌شود. پروسکایت‌ها و زئولیت‌ها نیز به دلیل پایداری شیمیایی خوب و قیمت کمتر نیز از گزینه‌های دیگر هستند. نانوذرات اکسیدی پروسکایتی نظیر BaZrO_3 باعث ایجاد کانال‌هایی برای عبور مولکول‌های آب می‌شوند و رسانندگی پروتونی را افزایش می‌دهند. زئولیت‌ها نیز به دلیل آب‌دوستی، تخلخل و مساحت سطح زیاد می‌توانند باعث بهبود رسانندگی پروتونی در نفیون شوند. در روش دیگر سعی بر استفاده از رطوبت داخلی سامانه است. در این روش، جریان هیدروژن ورودی به آند و جریان اکسیژن ورودی به کاتد در دو جهت مخالف وارد پیل می‌شوند. این کار با ایجاد نیروی محرکه انتقال جرم باعث انتقال آب درون الکترولیت از ناحیه مرطوب به خشک می‌شود. استفاده از لایه‌های متخلخل (MPL) روی الکترولیت نیز در این شیوه می‌تواند به حفظ آب کمک کند [۶].

دما یکی دیگر از عوامل مهم مؤثر بر عملکرد پیل پلیمری است. افزایش دما می‌تواند باعث افزایش عملکرد پیل سوختی شود. اخیراً در به‌کارگیری غشاهای تبادل پروتون دمازیاد (high temperature proton exchange membrane, HT-PEM) در دماهای بیش از 95°C (۲۰۰-۹۵) پیشرفت زیادی انجام گرفته که باعث جلب توجه بسیاری از پژوهشگران به آن‌ها شده است. علت بهبود عملکرد پیل در دمای زیاد به رسانندگی پروتونی بهتر الکترولیت در دمای بیشتر بازمی‌گردد، البته دمای زیاد می‌تواند سبب تخریب الکترولیت شود. نوع پلیمر الکترولیت را باید به پلی‌بنزایمیدازول تغییر داد، زیرا نفیون در دمای بیش از 90°C آب‌زدایی می‌شود [۶، ۷].

فشار یکی دیگر از عوامل مؤثر بر عملکرد پیل پلیمری است. پیل پلیمری در فشارهای مختلف از فشار محیط تا ۵ atm کار می‌کند. فشار زیاد می‌تواند باعث بهبود فرایندهای انتقال جرم شود و عملکرد و ولتاژ پیل را بهبود بخشد. اما در فشار زیاد، توان بیشتری برای تأمین گازهای واکنشگر لازم است که کاهش توان را در پی دارد. فشار مناسب عملکردی بین ۱ atm تا ۳ atm است [۷].

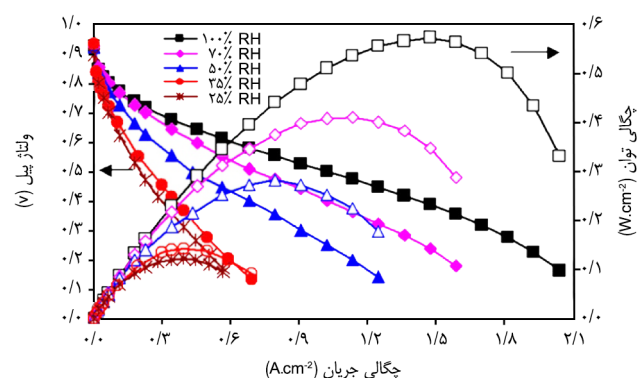
توسعه پیل‌های سوختی با متان

از آنجا که هیدروژن در جو به‌طور آزاد وجود ندارد، یکی از مشکلات پیل‌های هیدورژنی، تأمین هیدروژن برای آن‌هاست.

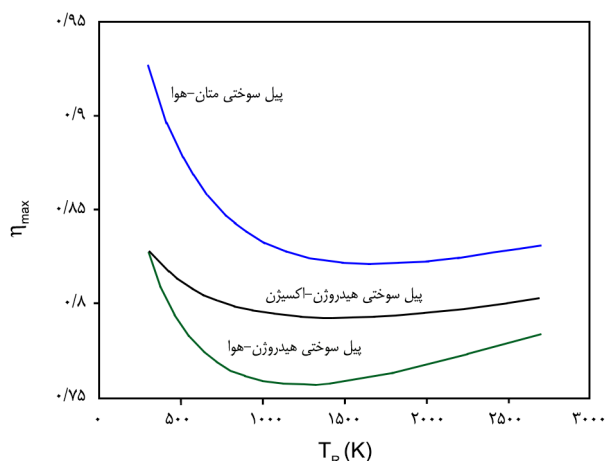
سوختی پلیمری هستند. رطوبت نسبی عامل بسیار مهمی به‌شمار می‌رود، زیرا رسانندگی نفیون بستگی به مقدار رطوبت دارد. بدین دلیل پیش از واکنش، گاز هیدروژن و هوا از میان رطوبت عبور داده می‌شوند تا به هنگام ورود به درون پیل، از رطوبت کافی برخوردار باشند. مقدار رطوبت نسبی نزدیک به اشباع و حدود ۸۰٪ است. شکل ۹ نمودار اثر درجه‌های رطوبت مختلف را بر ولتاژ و چگالی جریان نشان می‌دهد. این نمودار نشان می‌دهد، تغییر رطوبت تا مقدار بهینه‌ای سبب بهبود شرایط عملکردی و افزایش چگالی جریان می‌شود. اما افزایش یا کاهش بیش از حد آن، اثر منفی بر جریان دارد [۷].

معمولاً برای افزایش رطوبت، گازها را به حالت مرطوب وارد پیل می‌کنند. اما، امروزه تلاش بر این است که با روش‌های نوین رطوبت سامانه کنترل شود. دو شیوه برای انجام این کار وجود دارد. در یک شیوه، ساختار الکترولیت‌های پلیمری را با افزودن موادی به آن‌ها برای دستیابی به الکترولیت‌های جدید اصلاح می‌کنند. در این روش، هدف آن است که رسانندگی یونی وابستگی کمتری به آب داشته باشد. این کار با اضافه کردن افزودنی‌هایی نظیر نانوذرات گرافن اکسید یا سایر ذرات انجام می‌دهند. گرافن اکسید قابلیت ذخیره بار الکتریکی را برای چند روز حتی در محیط‌های خشک دارد [۲۵].

تیتانیم دی‌اکسید خواص مکانیکی، گرمایی، آب‌دوستی نفیون و رسانندگی پروتونی را بهبود می‌بخشد. افزودن ذرات سیلیکا به نفیون مقدار جذب آب را نیز افزایش می‌دهد و امکان استفاده از آن را در دمای زیاد در پیل‌های متانولی امکان‌پذیر می‌سازد. افزودن فسفریک اسید جذب آب را تا ۱/۵ برابر بیشتر می‌کند، باعث رسانندگی پروتون زیاد در دمای 200°C می‌شود و عبور متانول را نیز در عرض غشای پلیمری کاهش می‌دهد [۱۹، ۲۶، ۲۷]. افزودن ترکیبات هتروپلی‌اسیدی نظیر سیلیکوتنگستیک اسید



شکل ۹- نمودار اثر مقدار رطوبت بر جریان و ولتاژ پیل سوختی پلیمری [۷].



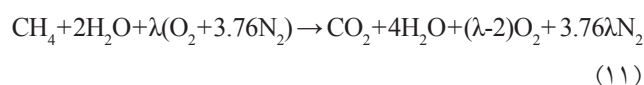
شکل ۱۰- مقایسه بازده پیل‌های سوختی با سوخت‌های مختلف در دماهای متفاوت [۲۸].

مونوکسید کربن و شرایط ویژه نگه‌داری پلیمر، هزینه زیاد تمام شده آن‌هاست. به عنوان مثال، هزینه تولید یک اتوبوس پیل سوختی در سال ۲۰۱۹ حدود یک میلیون دلار آمریکا برآورد شده است. افزون بر این، هزینه‌های دیگری نیز مانند جایگاه‌های سوخت‌گیری هیدروژن و کمپرسورهای هیدروژن نیز وجود دارد [۱۶]. یک راه حل برای کم کردن هزینه تمام شده افزایش توان الکتریکی در این پیل‌هاست. این کار با بهبود فرایندهای الکتروشیمیایی و انتقال جرم ممکن می‌شود. برای تحقق این مسئله و پیش‌بینی فرایندها، مدل‌های عددی زیادی برای لایه‌های کاتالیزگر و GDL ارائه شده‌اند [۲۹]. همچنین، از مشکلات مهم دیگر پیل‌های سوختی، تهیه سوخت هیدروژن است. در حال حاضر، حدود ۹۶٪ تولید جهانی گاز هیدروژن به وسیله سوخت‌های فسیلی انجام می‌شود و استفاده از این سوخت‌ها باعث انتشار بیشتر گازهای گلخانه‌ای می‌شود. بدین دلیل، پژوهشگران به دنبال روش‌های جایگزین برای

جدول ۲- بازده و عمر عملیاتی پیل‌های سوختی مختلف [۱،۴].

نوع پیل سوختی	بازده	متوسط عمر (h)
قلیایی	۴۰-۶۰	۱۰۰۰۰
پلیمری	۴۵-۶۰	۴۰۰۰۰
فسفریک اسید	۳۶-۴۲	۴۰۰۰۰
اکسید جامد	۵۵-۶۵	۴۰۰۰۰
کربنات مذاب	۶۰-۶۵	۴۰۰۰۰
متانولی	۲۵	۲۰۰۰

یکی از راه‌های تولید هیدروژن استفاده از گاز متان است. گاز متان طبق واکنش (۱۰) با آب واکنش داده و گازهای کربن دی‌اکسید و هیدروژن تولید می‌کند. سپس، هیدروژن تولیدشده به آند وارد می‌شود تا با اکسیژن هوای ورودی از کاتد وارد واکنش شود. با ورود هیدروژن، هوا و آب واکنش انجام شده و گازهای کربن دی‌کسید، نیتروژن، اکسیژن و بخار آب از خروجی تخلیه می‌شوند. واکنش (۱۱) واکنش کلی انجام شده را نشان می‌دهد [۲۸]:



مقایسه بازده پیل‌های با سوخت هیدروژن-اکسیژن، هیدروژن-هوا و متان-هوا در دماهای مختلف نشان می‌دهد، بازده پیل‌هایی که با متان کار می‌کنند، بیشتر است. البته روند تغییرات بازده در دماهای مختلف برای هر سه نوع پیل یکسان است. بیشترین مقدار بازده در دمای ۲۹۸/۱۵ K رخ می‌دهد و با افزایش دما بازده کاهش می‌یابد. بیشترین بازده برای پیل‌های متان-هوا، هیدروژن-اکسیژن و هیدروژن-هوا به ترتیب برابر با ۹۲/۷، ۸۲/۷ و ۸۲/۷ است. شکل ۱۰ روند تغییرات بازده را برای این سه نوع سوخت در دماهای مختلف بر حسب کلونین نشان می‌دهد [۲۸].

مزایا و معایب پیل‌های سوختی

بیشترین بازده نظری پیل‌های سوختی حدود ۸۳٪ گزارش شده که این بازده در شرایط عملیاتی کمتر است. بازده فعلی موتورهای پیستونی و توربین‌های گازی به ترتیب حدود ۵۰٪ و ۴۶٪ بوده که از متوسط بازده عملیاتی گزارش شده برای پیل‌های سوختی (حدود ۶۰٪) کمتر است. بنابراین، این پیل‌ها به عنوان گزینه جدید تامین انرژی در آینده نزدیک، از مزیت نسبی برخوردار هستند [۴]. جدول ۲ بازده و عمر انواع مختلف این پیل‌ها را نشان می‌دهد. سرعت راه‌اندازی و پاسخ‌دهی زیاد، فشردگی و اندازه کم، غیرحساس بودن به CO_2 ، دمای عملیاتی کم، توان زیاد به ازای واحد جرم حدود ۱ kW/kg و خطر نشت‌پذیری کم به دلیل استفاده از پلیمرهای جامد، از مزایای پیل‌های پلیمری است. یکی از مهم‌ترین مزایای پیل‌های سوختی از جمله پیل‌های پلیمری، آلایندگی بسیار کم آن‌ها بوده، زیرا ماده تولیدشده در این فرایند آب است. از مشکلات اصلی این پیل‌ها، افزون بر مشکلات مهم حساسیت به گاز

تهیه هیدروژن هستند. هر یک از این روش‌ها معایب خاص خود را دارند، به عنوان مثال در آب‌کافت آب، هیدروژن با درصد خلوص زیادی تهیه می‌شود، اما به دلیل مصرف انرژی در آن بازده کمی به لحاظ اقتصادی دارد [۳۰].

نتیجه‌گیری

مقایسه مشکلات سوخت‌های فسیلی از جمله محدودیت منابع و

آلایندگی بیش از حد آن‌ها با ویژگی‌های پیل‌های سوختی مانند عدم آلایندگی و بازده قابل قبول باعث شده است تا به این پیل‌ها به عنوان یکی از گزینه‌های مهم برای جایگزینی سوخت‌های فسیلی در آینده نزدیک توجه شود. تجاری‌سازی این فناوری‌ها در برخی کشورها نیز بر این حقیقت تاکید دارد که این پیل‌ها، امکان رقابت و جایگزینی با سوخت‌های فسیلی را دارند. اما باید برخی از مشکلات آن‌ها، از جمله قیمت زیاد مواد ساختاری و هزینه احداث جایگاه‌های تولید و سوخت‌گیری هیدروژن کاسته شود و اثر زیست‌محیطی پلیمرها نیز در نظر گرفته شود.

مراجع

1. Abderezzak B., Introduction to Hydrogen Technology, *Introduction to Transfer Phenomena in PEM Fuel Cell*, Elsevier, USA, 1-51, 2018.
2. Wang Y., Chen K.S., Mishler J., Cho S.C., and Adroher X.C., A Review of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: Technology, Applications, and Needs on Fundamental Research, *Appl. Energy*, **88**, 981-1007, 2011.
3. Kreuer K.D., *Fuel Cells*, Springer, New York, Chapter 1, 2013.
4. Breeze P., *Fuel Cells*, Academic, Chapter 3, 23-32, 2017.
5. Das D., *Microbial Fuel Cell*, Springer, Chapter 2, 21-41, 2018.
6. Wang Y., Ruiz Diaz D.F., Chen K.S., Wang Z., and Adroher X.C., Materials, Technological Status, and Fundamentals of PEM Fuel Cells-A Review, *Mater. Today*, **32**, 178-203, 2019.
7. Zhang J., Zhang H., Wu J., and Zhang J., *PEM Fuel Cell Testing and Diagnosis*, Book Aid International, Chapter 1, 1-42, 2013.
8. Xing L., Shi W., Su H., Xu Q., Das P.K., Mao B., and Scott K., Membrane Electrode Assemblies for PEM Fuel Cells: A Review of Functional Graded Design and Optimization, *Energy*, **177**, 445-464, 2019.
9. Matulic N., Radica G., Barbir F., and Nizetic S., Commercial Vehicle Auxiliary Loads Powered by PEM Fuel Cell, *Int. J. Hydrog. Energy*, **44**, 10082-10090, 2019.
10. Wei S., Sun W., Zhang W., Su H., Leung P., Xing L., Xu L. et al., Improving Cell Performance and Alleviating Performance Degradation by Constructing a Novel Structure of Membrane Electrode Assembly (MEA) of Dmfcs, *Int. J. Hydrog. Energy*, **44**, 32231-32239, 2019.
11. Sudhakar Y.N., Selvakumar M., *Biopolymer Electrolytes Fundamentals and Applications in Energy Storage*, Elsevier, 151-166, 2018.
12. Mohan S.V., Varjani S., and Pandey A., *Microbial Electrochemical Technology*, Elsevier, 143-194, 2019.
13. Kilner J.A. and Skinner S.J., *Functional Materials for Sustainable Energy Applications*, Woodhead, 312-369, 2012.
14. Liu C., Wang X., Xu J., Wang C., Chen H., Liu W., Chen Z. et al., PEMs with High Proton Conductivity and Excellent Methanol Resistance Based on Sulfonated Poly (aryl ether ketone sulfone) Containing Comb-Shaped Structures for DMFCs Applications, *Int. J. Hydrog. Energy*, **45**, 945-957, 2020.
15. Yu H., Hebling C., and Revathi S., *Fuel Cells: Microsystems, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 1-13, 2016.
16. Hussain C.M., *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications Micro and Nano Technologies*, Elsevier, 757-761, 2018.
17. Winie T., Arof A.K., and Thomas S., *Polymer Electrolytes Characterization Techniques and Energy Applications*, Wiley-VCH, USA, 2020.
18. Sequeira C. and Santos D., *Polymer Electrolytes Fundamentals and Applications*, Woodhead, Chapter 8, 314-337, 2010.
19. Smitha B., Sridhar S., and Khan A.A., Solid Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Applications-A Review, *J. Membr. Sci.*, **259**, 10-26, 2005.
20. Gao H. and Lian K., Proton-Conducting Polymer Electrolytes and Their Applications in Solid Supercapacitors: A Review,

- RSC Adv.*, **4**, 33091-33113, 2014.
21. Peighambaroust S.J., Rowshanzamir S., and Amjadi M., Review of the Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications, *Hydrog. Energy*, **35**, 9349-9384, 2010.
 22. Paradesi D., Gandhimathi S., Krishnan H., and Jeyalakshmi R., A Novel Proton Conducting Polymer Electrolyte Membrane for Fuel Cell Applications, *High Perform. Polym.*, **30**, 116-125, 2017.
 23. Rikukawa M. and Sanui K., Proton-Conducting Polymer Electrolyte Membranes Based on Hydrocarbon Polymers, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1463-1502, 2000.
 24. Kariduraganavar M.Y., Nagarale R.K., Kittur A.A., and Kulkarni S.S., Ion-Exchange Membranes Preparative Methods for Electrodialysis and Fuel Cell Applications, *Desalination*, **197**, 225-246, 2006.
 25. Vasiliev V. and Smirnov V.A., Electric Charge Accumulation and Storage in Nafion and Graphene Oxide Films, *Chem. Phys. Lett.*, **726**, 99-103, 2019.
 26. Shukla A.K., Pitchumani S., Sridhar P., and Shukla A.K., Nafion and Modified-Nafion Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells: An Overview, *Bull. Mater. Sci.*, **32**, 285-294, 2009.
 27. Teixeira F.C., Sá A., Teixeira A.P.S., and Rangel C.M., Nafion Phosphonic Acid Composite Membranes for Proton Exchange Membranes Fuel Cells, *Appl. Surf. Sci.*, **487**, 889-897, 2019.
 28. Haseli Y., Maximum Conversion Efficiency of Hydrogen Fuel Cells, *Int. J. Hydrog. Energy*, **43**, 9015-9021, 2018.
 29. Chevalier S., Olivier J.C., Josset C., and Auvity B., Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Operating in Stoichiometric Regime, *J. Power Sour.*, **440**, 227100, 2019. doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.227100
 30. Kumar S.S. and Himabindu V., Hydrogen Production by PEM Water Electrolysis-A Review, *Mater. Sci. Energy Technol.*, **2**, 442-454, 2019.