

## تبدیل مستقیم انرژی II

### پیل سوختی - FUEL CELL

نوشته

تقی ابتکار (Ph. D.)

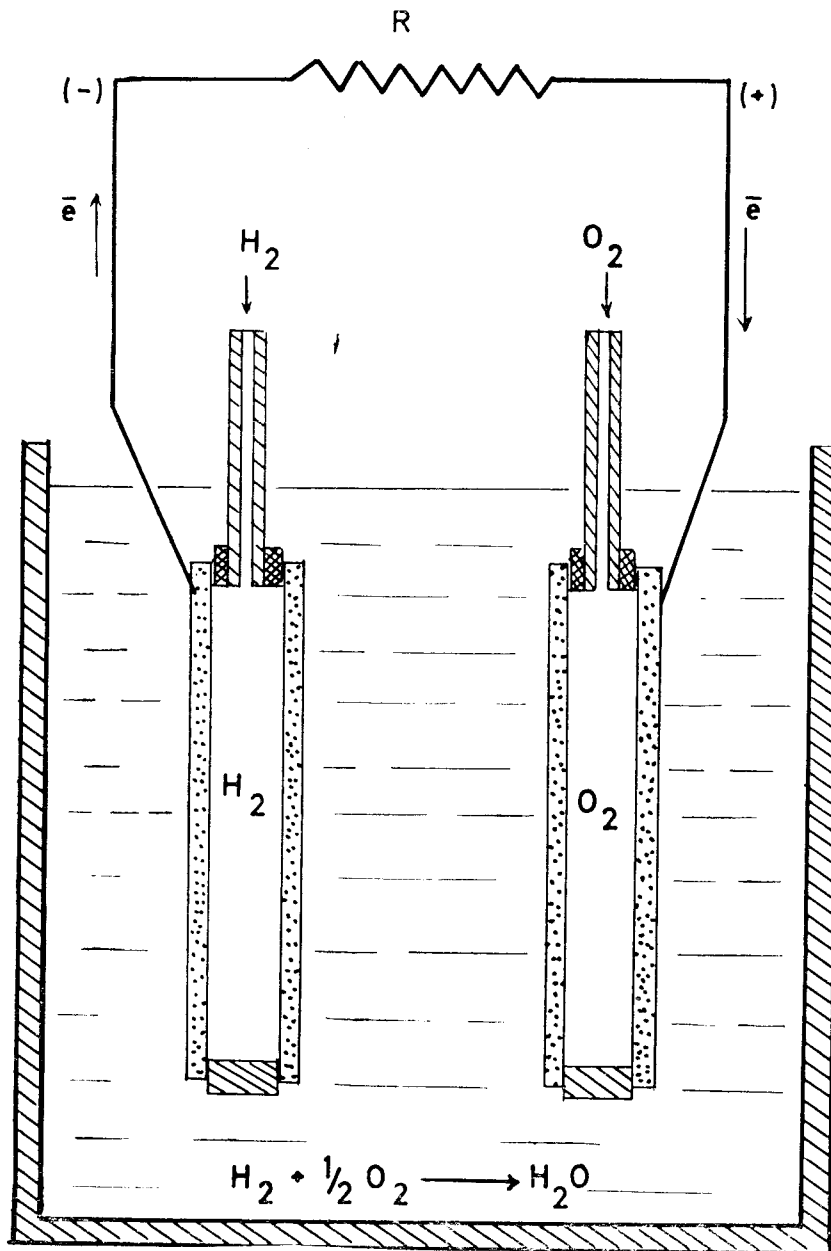
دانشکده فنی

#### ۱- تعریف پیل سوختی :

پیل سوختن یک باتری الکتروشیمیایی است که بطور مداوم انرژی شیمیایی سوخت را بتوسط یک ماده اکسیدکننده به انرژی الکتریکی تبدیل می کند . فعل و انفعال ایزوتروم است و ضمن عمل جنس الکترودها و الکترولیت تغییر نمی کند . در شکل شماره ۱ قسمت‌های اصلی یک پیل سوختی اکسیژن و هیدروژن نشان داده شده است . گازهای هیدروژن و اکسیژن به داخل الکترودهای متخلخل که بتوسط یک کاتالیزور به حالت فعالی درآمده اند فرستاده میشوند . الکترودهیدروژن عبارتست از قطب منفی (کاتد) و الکتروده اکسیژن عبارتست از قطب مثبت (آند) .

گازهای جذب شده بتوسط جدار متخلخل الکترودها بصورت یونیزه در می آیند - این عمل بلافاصله پس از بسته شدن مدار خارجی بصورت یک پدیده الکتروشیمیایی انجام می پذیرد (جریان  $e^-$ ) . انرژی شیمیایی سوخت (هیدروژن) پس از ترکیب با ماده اکسیدکننده (اکسیژن) بصورت انرژی الکتریکی آزاد شده و نتیجه فعل و انفعال شیمیایی تولید آب است . در تمام انواع پیل های سوختی نتیجه عمل باید ماده ای باشد که بتوان آنرا بدون برهم زدن کار سیستم از دستگاه خارج کرد . با این مقدمه خواص اصلی پیل سوختن بدینقرار است: دستگاهی است که بطور مداوم در آن سوخت و جسم اکسیدکننده وارد میشود و از طرف دیگر محصول فعل و انفعال شیمیایی خارج می گردد و مقداری انرژی الکتریکی تولید میشود . از این نظر شباهتی بین پیل سوختی و یک سیستم موتور و ژنراتور وجود دارد یعنی تا هنگامیکه سوخت و هوا وارد سیستم میشود انرژی الکتریکی تولید خواهد . اما باید دانست که فرق بزرگی بین این دو دستگاه وجود دارد و آن اینست که پیل سوختی از سیکل کارنو پیروی نمی کنند بنابراین باید انتظار داشت که بازده چنین دستگاهی

خیلی بیشتر باشد از بازده ماشینی حرارتی کارنو. درباره این مطالب بعداً بحث خواهد شد. اغلب دستگاه‌های پیل سوختی فعلی دارای پتانسیل مدار باز برابر یک ولت می‌باشند. میزان شدت جریان تولیدی بستگی به نوع پیل خواهد داشت. از نظر فنی یک پیل سوختی باید قادر باشد از هر سانتیمتر مربع سطح



ش ۱

یک پیل سوختی اکسیژن - هیدروژن با الکترودهای متخلخل

الکتروود باری در حدود ۰ تا ۱ آمپر تولید کند و هنگام بستن مدار خارجی نباید افت پتانسیل با مقایسه یا مدار باز از ۰.۲٪ بیشتر باشد.

## ۲- تاریخچه مبدل الکتروشیمیایی :

به سال ۱۸۰۲ دیوی (S. H. DAVY) توانست بوسیله کربن و اسید نیتریک یک نوع پیل سوختی بسازد. گرو (Grove) در سال ۱۸۳۹ برای اولین بار یک پیل سوختی اکسیژن و هیدروژن ساخت. درجه حرارت کار دستگاه برابر درجه حرارت آزمایشگاه بود جنس الکترودها از پلاتین انتخاب شد. بعدها در سال ۱۹۱۰ بار ((Baur)) برای اولین بار توانست پیل سوختی با درجه حرارت زیادتری را عرضه نماید. کارهای تحقیقاتی از سال ۱۹۴۰ تا کنون متوجه پیل هائی است که در حرارت کم و متوسط کار می کنند و مخصوصاً در آنها از گازهای ئیدروژن و اکسیژن (هوا) استفاده میشود.

## ۳- انواع مبدلها مختلف سوختی :

بطرق مختلف می توان این مبدلها را طبقه بندی کرد که ذیلاً باختصار به آنها اشاره میشود :

### ۳-۱ طبقه بندی مبدلها بر اساس درجه حرارت :

- الف - مبدل در حرارت زیاد ( $1000^{\circ}\text{C} - 4000^{\circ}\text{C}$ ) مثال مبدل هیدروکربون - کربونات - هوا.
- ب - مبدل در درجه حرارت متوسط ( $200^{\circ}\text{C} - 1000^{\circ}\text{C}$ ) مثال مبدل هیدروژن و  $\text{KOH}$  - و اکسیژن.
- ج - مبدل با حرارت کم (حرارت اتاق تا  $100^{\circ}\text{C}$ ) مثال مبدل هیدروژن - اکسیژن  $\text{KOH}$  -

### ۳-۲ طبقه بندی بر حسب حالات مواد بکار رفته :

ممکن است مبدلها را بر حسب حالت مواد وارد شونده در فعل و انفعال نیز طبقه بندی کرد که عبارت میشود از :

- الف - مبدل های گازی - مثال : مبدل اکسیژن (هوا) و ئیدروژن و مبدل پروپان و اکسیژن (هوا) و مبدل آمونیاک و اکسیژن.
  - ب - مبدل های مایع . مثال الکل و هیدرازین (Hydrazine) و غیره .
  - ج - مبدل های جامد مانند مبدل کربن و هوا و غیره .
- طبقه بندی های دیگر نیز وجود دارد که از آنها صرف نظر میشود برای اطلاع بیشتر به منابع مقاله مراجعه شود.

## ۴- مطالعات نظری

### ۴-۱- ترمودینامیک مبدل الکتروشیمیایی

اختلاف پتانسیل برگشتنی - برای یک مبدل برگشتنی ایدال نیروی الکتروموتوری از تغییرات انرژی آزاد  $\Delta G$  بدست می آید. برای شرایط متفاوتی داریم :

$$\Delta G = -nF\Delta E \quad [1]$$

در این رابطه  $n$  عبارتست از تعداد الکترون که وارد فعل و انفعال شیمیائی میشود  $F$  ثابت کارادی (۹۶۵۰۰) و  $\Delta E$  عبارتست از حداکثر ولتاژ تولیدی مبدل در شرایطی که دارای حداکثر بهره است.

میزان  $\Delta G$  از روی رابطه عمومی ترمودینامیک بدست می‌آید.

$$[2] \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

که در آن  $\Delta H$  عبارتست از تغییر آنتالپی در فعل و انفعال پیل و  $T$  درجه حرارت مطلق و  $\Delta S$  تغییر آنتروپی است.

#### ۴-۲- محاسبه بهره سیستم

بهره مبدل الکتروشیمیایی برگشتنی از روی پارامترهای فوق بتوسط رابطه زیر بدست می‌آید.

$$[3] \quad \eta_{\text{ایدالی}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}$$

$\Delta S$  ممکن است مثبت یا منفی یا صفر باشد این بستگی دارد به نوع فعل و انفعال شیمیایی ولی مشاهدات تجربی نشان داده است که در تبدلهائی که عملاً از آنها استفاده میشود میزان  $\Delta S$  در مقام مقایسه با  $\Delta H$  بسیار ناچیز است و رابطه [۳] نشان می‌دهد که باین ترتیب بهره نزدیک صد درصد خواهد بود.

جدول زیر میزان درجه حرارت کار و بهره ایدال و نیروی الکتروموتوری چندین مبدل را نشان می‌دهد:

نیروی الکتروموتوری EMF	بهره ایدال	درجه حرارت کار	نوع فعل و انفعال شیمیایی
۱٫۱۹	۰٫۹۵	۲۵°C	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$
۱٫۰۰	۰٫۷۸	۷۰۰°C	» »
۰٫۷۱	۱٫۲۴	۲۵°C	$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$
۱٫۰۳	۱٫۰۰	۲۵°C	$C + O_2 \rightarrow CO_2$
۱٫۰۳	۱٫۰۰	۷۰۰°C	» » »
۱٫۰۴	۰٫۹۲	۲۵°C	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

در مقام مقایسه ملاحظه میشود که در اثر سوختن یک ماده شیمیایی در ماشین حرارتی فقط جزئی از آنتالپی تولیدی  $\Delta H$  را می‌توان بصورت کار مفید مکانیک مصرف کرد و بهره این ماشین چنانکه می‌دانیم بتوسط مدار کارنو محدود میشود:

$$\eta_{\text{کارنو}} = 1 - \frac{T_0}{T}$$

$T$  درجه حرارت منبع گرم و  $T_0$  درجه حرارت منبع سرد است این دو منبع باید وجود داشته باشد تا ماشین حرارتی مفهوم پیدا کند. مثلاً اگر  $T = 500^\circ C$  باشد و  $T_0 = 30^\circ C$  بهره‌مزیور  $\eta = 93\%$  میشود عملاً در توربین‌های بخار بهره تا  $40\%$  و در موتورهای دیزل تا  $30\%$  و در موتورهای بنزینی تا  $20\%$  پائین می‌آید.

این نکته جالب توجه است که در ماشین های حرارتی چنانکه می دانیم اگر اختلاف درجات حرارت های منابع سرد و گرم زیاد شود چنانکه می دانیم بهره مدار بالا می رود اما در مورد مبدل پیل سوختی معمولاً این برعکس است.

از روی روابط فوق دیده میشود که ممکن است بهره حرارتی مزبور را بصورت زیر نشان داد.

$$[4] \quad \eta_{\text{حرارتی}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{-\eta F \Delta E}{\Delta H}$$

گاهی عملاً بهره مبدل را از روی ولتاژ تولیدی تعریف می کنند بشکل زیر:

$$[5] \quad \eta_{\text{ولتاژ}} = \frac{\Delta V_{\text{مبدل}}}{\Delta E}$$

مبدل  $\Delta V$  عبارتست از اختلاف پتانسیل الکتریکی که عملاً مبدل تولید می کند با در نظر گرفتن حالت برگشتنی مبدل و  $\Delta E$  نیروی الکتروموتوری ایده آل باتری مزبور است. عملاً این دو مقدار با هم متفاوت می باشد.

بهره کلی مبدل از ضرب بهره های جزئی بدست می آید.

$$[6] \quad \eta = \eta_{\text{مصرف}} \cdot \eta_{\text{ولتاژ ایدال}} \cdot \eta_{\text{کلی}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \cdot \frac{\Delta V_{\text{مبدل}}}{\Delta E} \cdot \eta$$

$\eta_{\text{مصرف}}$  یعنی بهره ای که در اثر کار نکردن قسمتی از الکترودها باید بحساب آید و این موقعی اتفاق می افتد که روی الکترودها حباب هائی تشکیل میشود و بهره را پائین می آورد. مثال - دریک مبدل سوختی هیدروژن و اکسیژن معادله شیمیائی زیر صادق است.



در این فعل و انفعال

$$-\Delta G = 11380 \text{ ژول} = 474600 \text{ کالری}$$

و

$$-\Delta H = 136 \text{ و } 280 \text{ کالری}$$

و

$$F = 96000$$

و تعداد الکترونها از معادله مزبور میشود  $n = 4$  پس:

$$474600 = (4) (96000) \Delta E$$

از آنجا

$$\Delta E = 1223 \text{ ولت}$$

از معادله [۴]

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{113360}{136280} = 0.83$$

تحت شرایط مخصوص کار کردن اگر ولتاژ حرارتی پیل ۰.۹۰ ولت باشد از معادله [۵]

$$\eta = \frac{0.9}{1.23} = 0.76$$

اگر فرض کنیم تلفات گاز روی الکتردها ۰.۳ است یعنی:

$$\eta = 0.97$$

مصرفی

بهره کلی پیل میشود:

$$\eta_{\text{کلی}} = 0.83 \times 0.76 \times 0.97 = 0.61$$

### ۴-۳- پتانسیل الکترود

الف - بستگی پتانسیل الکترود به درجه حرارت

تغییرات نیروی الکترودموتوری یک پیل برگشتنی بصورت تابعی از درجه حرارت بتوسط رابطه گیبس

هلمهولتز داده میشود

$$\Delta G = \Delta H + T \left( \frac{\partial nEF}{\partial T} \right)_{P=C} \quad [۸]$$

در این رابطه  $\frac{\partial (nEF)}{\partial T}$  عبارتست از اندازه تغییرات آنتروپی  $\Delta S$  و  $\Delta H$  در این حال خیلی به درجه حرارت

بستگی ندارد. در وضع ساده می توان نوشت:

$$\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\Delta S}{n23000} \quad \left( \frac{\text{سیلی ولت}}{\text{درجه}} \right)$$

مثلاً میزان  $\Delta S$  برای  $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$  عبارتست از:  $\left( \frac{\text{کالری}}{\text{مول درجه}} \right) - 39$

$$\frac{\partial E}{\partial T} = -0.8 \left( \frac{\text{سیلی ولت}}{\text{درجه}} \right) \text{ و}$$

باید توجه داشت که بعکس فعل و انفعال فوق فعل و انفعال  $CO \rightarrow C + \frac{1}{2} O_2$  دارای آنتروپی مثبت و زیادتری است.

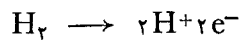
ب - بستگی پتانسیل الکترود به فشار

اثر تغییر فشار روی اختلاف سطح الکتریکی الکترودهای گازی بتوسط رابطه نرنست (Nernst)

بیان میشود.

$$[9] \quad \Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{P_1}$$

$P_1$  عبارتست از فشار اولیه محیط و  $P$  فشار متغیر و  $\frac{RT}{R}$  برای درجه حرارت  $25^\circ\text{C}$  عبارتست از  $0.058$ .  
مثلاً برای نیم واکنش:



اگر فشار هیدروژن در یک پیل سوختی از فشار اتمسفریک ( $P_1 = 1$ ) به فشاری نظیر  $1$  اتمسفر افزایش یابد میزان پتانسیل الکترود هیدروژن برای  $n=2$  میشود.

$$\Delta E = 0.029 \ln 1 = 0.029 \text{ ولت}$$

ج - بستگی پتانسیل الکترود به غلظت یونها

در این مورد رابطه شبیه رابطه نرست می‌توان نوشت بجای نسبت فشار نسبت یونهای فعال

شرکت کننده در فعل و انفعال وارد میشود  $\left(\frac{a_1}{a_2}\right)$  یعنی داریم:

$$[10] \quad \Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

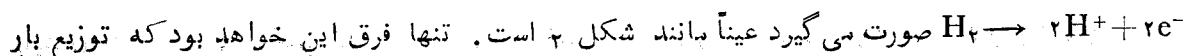
## ۵- توزیع بارالکتریکی در الکترودها

### ۵-۱- لایه دوگانه الکتریکی

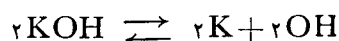
اگر سطح الکترود جامد در مجاورت مایع الکترولیت قرار گیرد یک توزیع بار الکتریکی در روی سطح مزبور پدید می‌آید در این حال توزیع باری با علامت مخالف در صفحه آنطرف جدار حفاصل ایجاد خواهد شد. سطح الکترود پلاریزه شده و یونها را بشدت جذب می‌کند و تشکیل سطح داخلی هلمهولتز را می‌دهد (شکل ۲) در مجاورت این سطح، سطح خارجی هلمهولتز با بار مخالف تشکیل خواهد شد. نتیجه عمل نیروهای الکتریکی نفوذ یونها در سرحد فوق الذکر و پیدایش یک گرادین بار الکتریکی است.

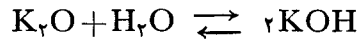
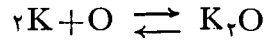
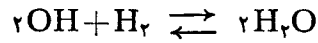
شکل ۲ لایه دوگانه الکتریکی را روی یک الکترود فلزی که بطور مثبت پلاریزه شده نشان می‌دهد

طرز کار پیل سوختی که در آن الکترود از جنس پلاتین (داخل آن کربن) و در آن فعل و انفعال-

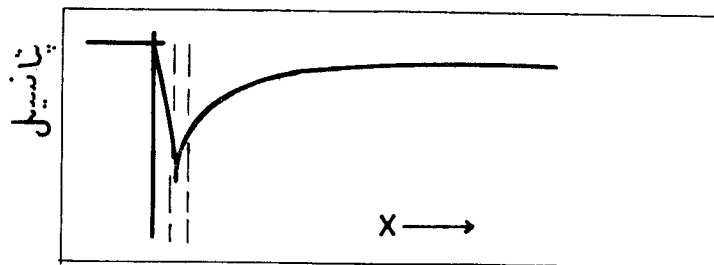
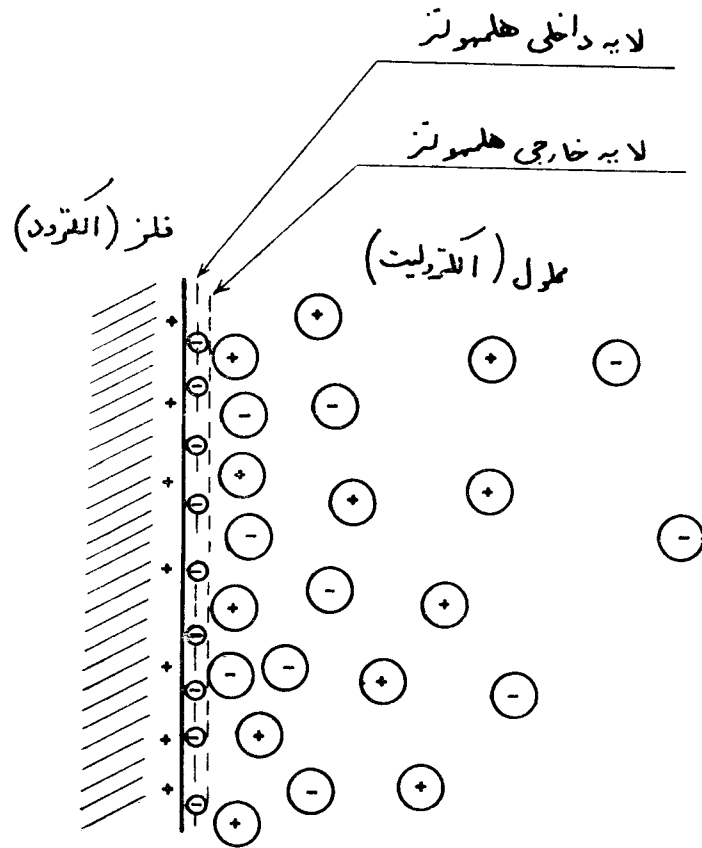


روی الکترود منفی است و بنابراین  $\text{H}^+$  تشکیل لایه داخلی هلمهولتز را می‌دهد و  $\text{OH}^-$  و  $\text{K}^+$  لایه خارجی هلمهولتز را خواهند ساخت وجود  $\text{KOH}$  در الکترولیت باعث وجود چندین فعل و انفعال مقدماتی زیر میشود:





و فعل انفعال کامل از جمع آنها بدست می آید  $\text{H}_2 + \text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  و  $\text{KOH}$  اولیۀ دو مرتبه تشکیل



(شکل ۲)

نقشه شماتیک لایه دوگانه الکتریکی

میشود بنابراین نتیجه فعل و انفعال ایجاد مقداری آب خواهد بود. الکترون های مبادله شده بتوسط بار خارجی از یک الکتروود به دیگری میرود (شکل ۱) و وضع تعادل شیمیائی متناسب بامیزان قلیای مزبور تغییر خواهد کرد. در شکل شماره ۲ تغییرات پتانسیل بر حسب فاصله از سطح الکتروود نیز نشان داده شده است.



## ۵-۲- دیاگرام تغییرات اختلاف سطح و جریان الکتریکی مبدل

دیاگرام نمایش تغییرات جریان و ولتاژ یک پیل عبارتست از ترکیب منحنی‌های پتانسیل آنود و کاتود و افت پتانسیل خطی مقاومت داخلی پیل.

بدوناً باید دانست که عموماً الکترودها حتی در وضع مدار باز تولید پتانسیل غیربرگشتنی می‌نمایند و این باعث میشود که پتانسیل الکترودها همیشه از وضع پتانسیل برگشتنی با اندازه معینی که ما آنرا به  $\eta$  نشان می‌دهیم کمتر شود.

دو عامل در این مسئله دخیل است اولین عامل باعث تسریع حل شدن اجزاء الکترودها میشود که آنرا به  $(M)$  نشان می‌دهیم عامل دیگر باعث از بین رفتن یونهای تولید شده می‌گردد  $(M^{z+})$  و بنابراین این دو در جهت مخالف کار خواهند کرد میزان سرعت واکنش (reaction rate) را می‌توان از روی توزیع ماکسول بدست آورد:

$$[11] \quad V_1 = K_1 e^{-\left(\frac{\Delta G_1}{RT}\right)} \quad (\text{برای یونیزه شدن } M)$$

$$[12] \quad V_r = K_r e^{-\left(\frac{\Delta G_r}{RT}\right)} \quad (\text{برای تخلیه } M^{z+})$$

این معادلات برای شرایط کاملاً بازگشتنی نوشته شده‌اند  $\Delta G$  عبارتست از انرژی آزاد که در معادلات [۴] و [۸] داده شده اگر  $\alpha$  کسری از یک مقدار واحد از سیستم باشد که در جهت یونیزه شدن  $M$  قرار گرفته پس با اندازه  $(1-\alpha)$  از سیستم مزبور باید در جهت تخلیه  $(M^{z+})$  باشد از آنجا مقدار دبی عکس‌عملی (reaction rate) را برای دو مورد فوق می‌توان چنین نوشت:

$$[13] \quad V_1' = V_1 e^{-\left[\frac{\alpha Z \eta F}{RT}\right]}$$

$$[14] \quad V_r' = V_r e^{-\left[\frac{(1-\alpha) Z \eta F}{RT}\right]}$$

اعداد ثابت معادلات فوق  $Z$  و  $F$  و  $R$  هستند که در ترمودینامیک و فیزیک بهمین صورت تعریف شده‌اند. از این معادلات می‌توان معادله پولاریزاسیون را با در نظر گرفتن اینکه  $V_1$  و  $V_r$  در دو جهت مخالف هستند نتیجه گرفت.

$$[15] \quad i = i_0 e^{\left[\frac{\alpha Z \eta F}{RT}\right]} - i_0 e^{\left[-\frac{(1-\alpha) Z \eta F}{RT}\right]}$$

$i_0$  عبارتست از شدت جریان در حالیکه  $\eta=0$  است (برگشتنی) آنرا جریان تبدیل می گویند. (exchange Current) در انتها این قسمت دو حالت مهم از معادله ۱۵ را در نظر می گیریم:

**حالت ۱-** اگر حالت برگشتنی الکتروود کم باشد ( $\eta < 20$  میلی ولت) از معادله [۱۵] نتیجه میشود

$$[16] \quad i = (i_0 \frac{ZF}{RT}) \eta$$

یعنی شدت جریان با افت پتانسیل  $\eta$  رابطه مستقیم و خطی دارد. پلاریزاسیون الکتروود هیدروژن معمولاً کوچک است بنابراین در مورد این الکتروود معادله [۱۶] با تقریب کافی برای آند پیل سوختی ( $O_2$  و  $H_2$ ) صادق است.

**حالت ۲-** اگر حالت برگشتنی الکتروودها زیاد باشد ( $\eta > 50$  میلی ولت) از معادله [۱۵] نتیجه میشود

$$[17] \quad \eta = 2.303 \frac{RT}{aZF} \text{Ln} i_0 + 2.303 \frac{RT}{aZF} \text{Ln} i$$

این همان معادله مشهور تافل است (Tafel) که بفرم ساده زیر نیز نوشته شده

$$[18] \quad \eta = a + b \text{Ln} i$$

$a$  و  $b$  مقادیر ثابت مشخصه واکنش پیل هستند. بعضی از الکتروودهای اکسایشنی با الکتروولیت قلیائی یک منحنی تخلیه دارند که تقریباً بتوسط معادله [۱۸] قابل بیان می باشد.

در شکل ۳ تغییرات ولتاژ و بار برای یک پیل  $O_2$  و  $H_2$  نشان داده شده و در همین شکل اشل

دانستینه جریان  $\frac{\text{میلی آمپر}}{\text{سانتیمتر مربع}}$  نیز نشان داده شده.

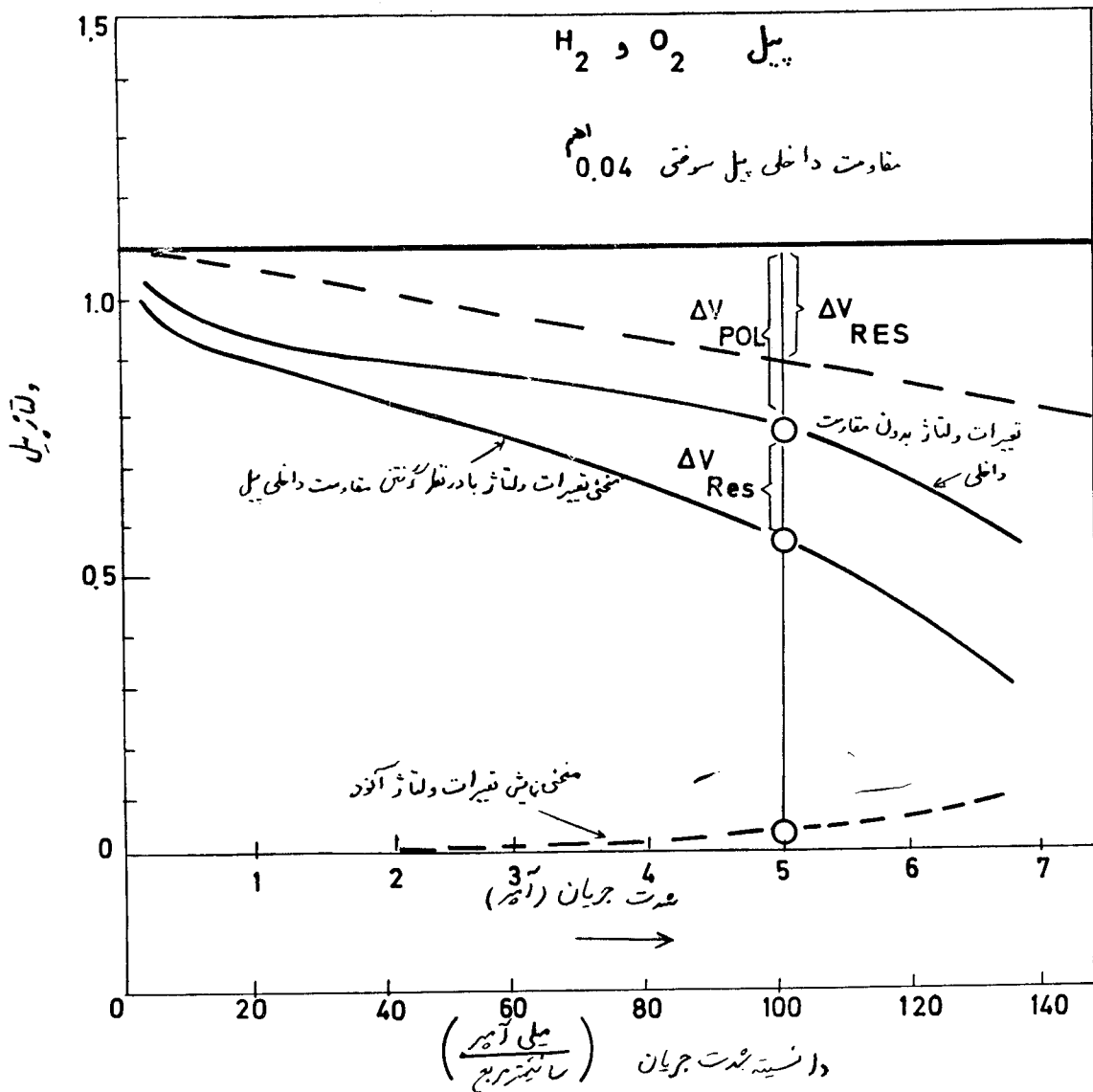
در شکل تغییرات خطی افت پتانسیل مربوط مقاومت داخلی پیل سوختی بصورت خطی (در بالا بشکل خط چین) نشان داده شده. اگر از خط افقی نشان دهنده تغییرات پتانسیل بازگشتنی پیل میزان افت پتانسیل مربوط به پلاریزاسیون کم شود ( $\Delta V_{POL}$ ) منحنی تغییرات پتانسیل برحسب شدت جریان برای هنگامیکه مقاومت داخل در نظر گرفته نشده بدست می آید و اگر از این منحنی اثر افت پتانسیل مربوط به مقاومت داخلی کم شود منحنی نمایش تغییرات شدت جریان و ولتاژ پیل بدست می آید. شکل نشان میدهد

که برای دانستینه جریان  $(100 \frac{MA}{Cmt^2})$  یا ۱۰۰ آمپر اختلاف پتانسیل الکتریکی عبارتست از ۰.۴ ولت. مقاومت

داخلی پیل در این حالت خاص عبارتست از  $\epsilon$ . ر. اهم و مطابق شکل افت پتانسیل مربوط به این مقاومت  $\epsilon$ . ر. ولت است ( $\Delta V_{ReS}$ )

در شکل ۳ منحنی تغییرات ولتاژ آند نیز در زیر نشان داده شده واضح است که از کم کردن این

منحنی از منحنی ولتاژ پیل می توان منحنی تغییرات ولتاژ کاتود را همیشه پیدا کرد. (این در شکل نشان داده نشده است).



(شکل ۳)

منحنی های پلاریزاسیون پیل  $H_2$  و  $O_2$

دیاگرام نشان می دهد که افت پتانسیل الکتریکی بیشتر مربوط است به اتلاف پلاریزاسیون کاتودی (الکتروکسیدان)

## ۶- پدیده انتقال جرم

### ۶-۱- نفوذ گاز

در داخل پیل عملاً در هنگام کار مداوم یک حالت پایداری بین گاز و جدار جامد الکتروکاتود و مایع الکترولیت وجود دارد برای یک میزان معینی پتانسیل الکتریکی پیل وضع پایدار فقط در هنگامی میسر است که باید اوره مصرفی سوخت بطور مداوم گاز با فشار معینی به سیستم وارد شود. گاز باید بتواند از جدار الکتروکاتود

به داخل الکترولیت نفوذ کند و هرچه مقاومت جدار متخلخل الکترود کم باشد اختلاف فشار  $\Delta P$  گاز کمتر خواهد شد. انتقال گاز ممکن است بصورت زیر انجام پذیرد :

### الف - نفوذ خطی

نفوذ گاز هنگامی بصورت خطی انجام میگردد که منافذ الکترود بزرگ باشد در این حال از فرمول خطی فیک (Fick) می توان استفاده نمود :

$$[19] \quad \frac{i}{nF} = D \cdot \frac{q}{l} (P_g - P_e)$$

که در آن  $D$  عبارتست از ضریب تصحیح نفوذ و  $q$  عبارتست از سطح مقطع و  $l$  عبارتست از فاصله بین قسمت گاز و محلی که عکس العمل در آنجا اتفاق می افتد و  $P$  نمایش دهنده فشار در نقاط مزبور است. فرمول زیر برای حالت تمرکز بیشتر گاز در داخل الکترود پیشنهاد شده :

$$[20] \quad i = - \frac{C \cdot P}{l} \ln \frac{P-p}{P-X}$$

که در آن  $C$  عبارتست از عدد ثابتی و  $P$  عبارتست از فشار کلی و  $l$  ضخامت دیواره الکترود. برای یک الکترود داده شده  $\frac{C \cdot P}{l} \equiv K$  مقدار ثابتی است (اگر فشار  $P$  ثابت باشد)  $p$  عبارتست از فشار جزئی گاز فعال در قسمت گاز  $X$  عبارتست از فشار جزئی گاز در قسمتی که عکس العمل انجام میگیرد. اگر  $P=1$  آتمسفر باشد و  $X=0$  از معادله فوق میزان شدت جریان حد  $I_{lim}$  بدست می آید

$$[21] \quad I_{lim} = -K \ln(1-p)$$

یعنی شدت جریان حد متناسب است با  $\ln(1-p)$  اگر این جریان بوسیله اندازه گیری شود از روی این معادله می توان  $K$  را محاسبه نمود با داشتن  $K$  در معادلات بالا می توان  $X$  را در هر موردی اندازه گیری کرد و مسائل و متدهای خیلی دقیقی برای اندازه گیری شدت جریان مزبور وجود دارد که ذکر آنها باعث طولانی شدن این مقاله خواهد شد. بهر حال در طرح پیل این قسمت دل اساسی دارد.

مثال : در یک محفظه سوخت الکترود از جنس کربن متخلخل می باشد و شدت جریان حد برابر

است با آمپر  $I_{lim} = 10$  و  $P_{O_2} = 0.21 \text{ at}$  از معادله [21] نتیجه میشود

$$10 = -K \ln 0.79$$

پس  $K = 100$  باین مشخصات می خواهیم میزان فشار جزئی مربوط به اکسیژن را در سطح حد فاصل الکترولیت پیدا کنیم اگر شدت جریان عبور کننده از الکترود مثلاً 5 آمپر باشد از معادله [21] نتیجه میشود

$$5 = -100 \left[ \ln \frac{0.79}{1-X} \right]$$

از آنجا  $X = 0.114$  آتمسفر. ملاحظه میشود که در فاصله عبور از جدار الکتروود فشار اکسیژن (هوا) از ۲.۰۳ به ۱.۱۴. تقلیل یافته است. ضمن این مثال یک فاکتور اصلی در طرح محافظه سوخت مورد بحث قرار گرفت.

### ب - نفوذ نندسون Knudsen

در حالیکه انتقال گاز در داخل الکتروود متداخل از مجاری باریکی (که در حدود راه آزاد متوسط ملکولهای گاز است) (mean free Path) صورت میگیرد گذر جرمی گاز از میزان متوسط فشار مستقل است (اندازه قطر مجاری مزبور در حدود  $10^{-5}$  سانتیمتر پیش بینی میشود).

ولی این گذر جرمی به اختلاف فشار بین دو قسمت بستگی دارد. در این وضع افت فشار لزومی ندارد که تابع خطی ضخامت الکتروود باشد. عیناً مانند فوق در مورد نفوذ گاز در داخل الکتروودیت و میزان پولاریزاسیون مربوطه می توان مطالبی بیان کرد که در اینجا از ذکر آن خودداری میشود و خوانندگان می توانند به منابع این مقاله مراجعه نمایند.

### نتیجه

بوسیله دستگاه محافظه سوخت با استفاده کردن از گازهای مثل اکسیژن و هیدروژن و یا اکسیژن و هیدروکربورها می توان تولید جریان الکتروود نمود. بهره سیستم محدود به بهره کارنو نمی باشد زیرا پیل مزبور ماشین حرارتی نیست و یک سیستم ایدال تبدیل مستقیم انرژی می باشد.

در یک مرکز تولید قدرت (مثل توربین بخار یا توربین گاز) سوخت و هوا وارد سیستم میشود و نتیجه کار در تگاهای داخل سیستم ایجاد مقداری انرژی الکتریک است در این حال و چنانکه میدانیم هر ماشین حرارتی مقداری حرارت اتلافی به منبع سرد خواهد ریخت (برج های خنک کننده) و ضمناً در هر سیستم متداول مقداری اتلاف بصورت (نتایج احتراق) از سیستم خارج میشود (دود کش) ملاحظه میشود برای انجام عمل تبدیل انرژی شیمیائی موجود در سوخت به انرژی الکتریک لازمست تشکیلات عظیمی (که در هر نیروگاه وجود دارد) ایجاد شود. دستگاه محافظه سوخت بآن سادگی ساختمانی که دارد، عملاً با یک اشل کوچکتر همان عملی را انجام می دهد که سیستم مزبور انجام می دهد. چنانکه گفته شد از نظر بهره کلی میزان بهره مبدل محافظه سوخت فعلی از بهره سیستم حرارتی مستعمله بیشتر است.

اسروزه دامنه تحقیقات روی محافظه سوختهای کشیده شده که بجای هیدروژن در آنها از هیدرو- کربونهای مثل متان - پروپان و اتان وغیره استفاده میشود. ندراش Niedrach در جنرال الکتریک در سال ۱۹۶۲ نشان داد که ممکن است از اتیلن در درجه حرارت معمولی بعنوان سوخت در پیل استفاده کرد. این نوع دستگاهها تبدیل مستقیم انرژی در کشور ما که دارای منابع عظیم خدا داد گازهای طبیعی است آینه خرابی خواهد داشت و شایسته است کارهای تحقیقاتی وسیعی هرچه زودتر بتوسط سازمانهای مثل شرکت ملی نفت و یا پتروشیمی روی سیستم های مناسب پیل سوخت آغاز شود.

برای حمل انرژی الکتریک به مناطق دور دست باید مخارج هنگفت وسائل انتقال انرژی الکتریک

را متحمل شد (اعم از پست های فشار قوی و کابل های فشار قوی وغیره) تعجب نخواهد داشت اگر در آینده از برکت وجود تکنولوژی جدید فقط بوسیله یک لوله کشی ساده گازهای طبیعی بتوان خیلی ارزاتر روستاهای دور افتاده را مجهز به نیروی برق نمود .

پایان

در شماره بعد در باره مبدل فتوولتیک بحث میشود

### فهرست منابع این مقاله

- 1- E. C. Potter **Electrochemistry**, Mac Millan, Clever-Hume Press. LTD. London. 1456.
- 2- P. Delahay And, C. W. Tobias **Advances in Blectrochemistry And Electrochemical Engineering** Interscience Publishers, john wiley, Sons, NEW york 1461.
- 3- G. M. Lewis and M. Randall **Thermodynamics** McGraw Hill Co, New york. 1461
- 4- Fuel Cells, Symposium of the Amer. Chem. S. C. 1959 Vol I, Published in 1960
- 5- Fuel Cells. Chem. Tech. Vol I Acadbmic Press. NEW york 1963, W. Mischelled.