

بررسی تبدیل مستقیم فتوکاتالیستی متان به متانول

برای مصرف DMFC

علیرضا مشفق (دانشیار)

دانشکده‌ی فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف

مهرنوش دشتی (دانشجوی کارشناسی ارشد)

دانشکده‌ی مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی شریف

رشد سریع مصرف متانول در ایران در دهه‌ی اول قرن حاضر، نوبدبخش توسعه‌ی فناوری پیل سوختی متانول مستقیم^۱ (DMFC) خواهد بود. در این تحقیق اهمیت و نقش متانول در توسعه‌ی فناوری و فرایندهای شیمیایی، به‌ویژه (DMFC)، بررسی شده است. همچنین، ضمن بیان روش‌های تولید متانول با تأکید بر روش فتوکاتالیستی متان، ساختمان و واکنش‌های الکتروشیمیایی این پیل به تفصیل بررسی شده است. پارامترهای عملیاتی مؤثر این پیل سوختی با ذکر محدوده‌ی مقادیر آنها معین شده و به کاربردهای جدید DMFC اشاره شده است.

مقدمه

متانول برای اولین بار در سال ۱۶۶۱ به میزان تجارتي، و از تقطیر چوب‌های سخت به دست آمد. و به همین علت غالباً آن را «الکل چوب» می‌نامند. در سال ۱۹۲۳ کمپانی BASF در آلمان متانول را از مخلوط CO و H₂ در حضور کاتالیست دوتایی ZnO+Cr₂O₃ تولید کرد.^[۱] مشکل عمده‌ی این کاتالیست بالا بودن فشار (۲۵۰-۳۵۰ bar) و دمای (۲۵۰-۳۵۰ °C) عملیاتی آن بود. متعاقباً کاتالیست جدید Cu ارائه شد. اگرچه این کاتالیست در فشار و دمای پایین‌تر مورد استفاده قرار می‌گرفت، سریعاً سمی شده و فعالیت شیمیایی خود را از دست می‌داد. امروزه از کاتالیست Cu/ZnO/Al₂O₃ با درصد وزنی ۶۰/۳۰/۱۰ در دمای تقریباً ۲۵۰ °C و در محدوده‌ی فشار ۵۰-۱۰۰ bar استفاده می‌شود.

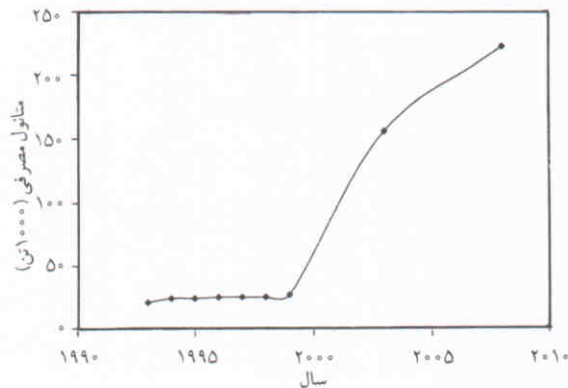
تمایل به استفاده از متانول به‌عنوان یک سوخت، به دلیل سازگاری با مسائل زیست‌محیطی در بسیاری از فرایندهای شیمیایی، به‌ویژه تبدیل انرژی، رو به افزایش است. یکی از عمده‌ترین کاربردهای متانول، که اخیراً مورد توجه بسیاری از محققین انرژی قرار گرفته است، پیل سوختی متانول مستقیم (DMFC) است. در این راستا، توسعه‌ی فناوری تولید متانول با روش‌های نوین و اقتصادی امری الزامی است. در این تحقیق، تهیه‌ی مستقیم متانول از متان به طریق فتوکاتالیستی با استفاده از مبانی علم سطح مورد بررسی قرار می‌گیرد.^[۲]

روش‌های تولید متانول

برای تهیه و سنتز متانول از گاز طبیعی روش‌های متفاوتی وجود دارد. این روش‌ها عبارت‌اند از:
الف) رفورمینگ با بخار آب؛ ب) اکسایش جزئی^۲؛ ج) اکسایش جزئی کاتالیستی^۳؛ د) فتوشیمیایی؛ ه) روش فتوکاتالیستی.^[۳]
به دلیل اهمیت روش فتوکاتالیستی تولید متانول، در زیر به تفصیل آن را شرح خواهیم داد.

روش فتوکاتالیستی تولید متانول

با توجه به آلودگی‌های فزاینده‌ی محیط زیست، به‌خصوص بالا رفتن دمای کره‌ی زمین، استفاده از منابع انرژی که با محیط زیست سازگار بوده و آثار ویرانگر سوخت‌های فسیلی را نداشته باشند، امری بسیار ضروری است. یکی از این منابع، انرژی خورشیدی است که تنها انرژی تمیز و پاک است. به‌منظور به‌کارگیری انرژی خورشیدی در فرایندهای فناوری و صنعتی، انجام مطالعات و تحقیقات فراوان در مقیاس آزمایشگاهی با استفاده از یک منبع انرژی با ویژگی‌های مشابه انرژی خورشیدی، الزامی است. این انرژی غالباً توسط یک لامپ تخلیه‌ی فشار بالا با توان حدود ۵۰۰-۱۰۰۰ W از گازی اثر گزنون (Xe) تأمین می‌شود. توزیع طیف انرژی این لامپ در نواحی مادون قرمز - مرئی - ماوراءبنفش (UV-Vis-IR) از طیف امواج الکترومغناطیس قرار دارد.^[۴] بنابراین می‌توان بعضی از واکنش‌های



شکل ۱. تغییرات متانول مصرف شده در ایران (بر حسب هزاران تن) در فاصله‌ی سال‌های ۱۳۷۲ تا ۱۳۸۷.

به‌عنوان حلال بعضی از مواد شیمیایی کاربرد دارد. شکل ۱ میزان مصرف متانول در ایران در فاصله‌ی سال‌های ۱۹۹۰ الی ۲۰۱۰ را نشان می‌دهد. شایان ذکر است که کل مصرف متانول در ایران در سال‌های ۱۹۹۹، ۲۰۰۳ و ۲۰۰۸ فقط پیش‌بینی شده است. [۶] این پیش‌بینی نشان می‌دهد که در دهه‌ی اول قرن حاضر توسعه‌ی فناوری پیل‌های سوختی متانول مستقیم (DMFC) با رشد چشمگیری در ایران همراه خواهد بود.

در کشور ایران، با توجه به وفور گاز طبیعی و شرایط جغرافیایی انرژی خورشیدی، تولید متانول با استفاده از این دو منبع انرژی برای کاربردهای مختلف صنعتی امکان‌پذیر است. بنابراین آگاهی و شناخت از ویژگی‌های مثبت این فرآورده‌ی حیاتی، ضروری است و به‌کارگیری متانول از دو جنبه‌ی اقتصادی و زیست‌محیطی حائز اهمیت است. در این نوشتار، چگونگی استفاده از متانول تولیدشده به روش فتوکاتالیستی در پیل‌های سوختی متانول مستقیم بررسی می‌شود.

پیل سوختی با سوخت متانول

ساختمان و واکنش‌های الکتروشیمیایی

ساختمان یک پیل سوختی متانول مستقیم (DMFC)، از دو الکتروود الکتروکاتالیستی متخلخل (آند و کاتد) تشکیل شده است، که معمولاً در دو طرف غشاء الکتروولیت بسیار جامد^۶ قرار دارند. شکل ۲ جزئیات ساختمان یک پیل سوختی متانول مستقیم (DMFC) را نشان می‌دهد. در این پیل متانول به‌عنوان سوخت به‌صورت بخار و یا مایع در الکتروود آند مورد استفاده قرار می‌گیرد. از طرف دیگر اکسیژن یا هوا به‌عنوان اکسیدکننده در الکتروود کاتد به‌کار می‌رود. این الکتروودها به‌عنوان جمع‌کننده‌ی جریان برای حمل الکترون‌ها به ترمینال‌های پیل سوختی مورد استفاده قرار می‌گیرند. به‌علاوه الکتروودها در برابر خوردگی ناشی از الکتروولیت باید مقاوم

کاتالیستی را با استفاده از این لامپ بررسی، و میزان فعالیت‌پذیری و انتخاب‌گری واکنش مورد نظر را ارزیابی کرد.

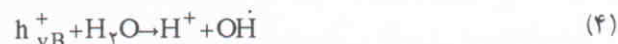
در این تحقیق، سازوکار واکنش تبدیل مستقیم متانول به متانول با استفاده از منبع انرژی UV-Vis-IR بر روی فتوکاتالیست، که غالباً یک اکسید فلز (M-O) است، در حضور تابش فوتونی با انرژی مشخص $h\nu$ بررسی می‌شود. TiO_2 ، WO_3 ، MoO_3 و ZnO نمونه‌ی از مهم‌ترین فتوکاتالیست‌ها هستند. در اثر جذب این انرژی به سطح این‌گونه فتوکاتالیست‌ها که معمولاً از نیمه‌هادی‌های نوع n هستند حالت برانگیخته‌ی فتوکاتالیست مورد نظر به‌صورت زیر ایجاد می‌شود:



واکنش بالا به شرط $h\nu \geq E_g$ (گاف انرژی فتوکاتالیست نیمه‌هادی و $h\nu$ انرژی فوتون ورودی است) امکان‌پذیر است. از برانگیختن فتوکاتالیست اکسید فلز، یک الکترون در تراز انرژی هدایت e_{CB}^- و یک حفره‌ی مثبت در تراز انرژی والانس h_{VB}^+ مطابق واکنش زیر تولید می‌شود:



سپس واکنش‌های زیر به‌ترتیب انجام می‌گیرند:



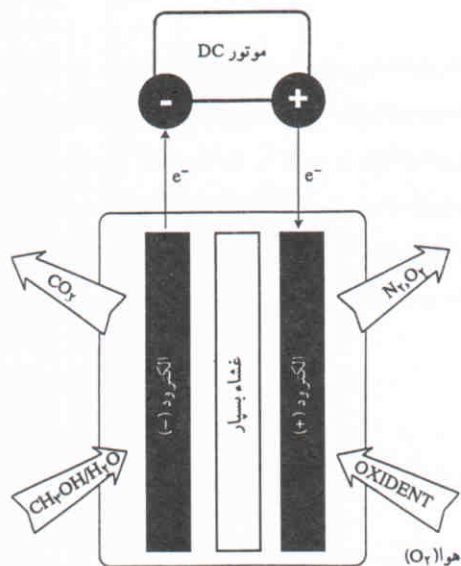
در خاتمه متانول بر سطح فتوکاتالیست مورد نظر تولید شده و سطح آن با استفاده از طیف‌سنجی (اسپکتروسکوپی) الکترونی اوزه^۴ و نیز طیف‌سنجی فتوالکترون اشعه‌ی ایکس^۵ قابل شناسایی است. بررسی سطح یک فتوکاتالیست معمولاً قبل از واکنش و بعد از واکنش به‌طور مقایسه‌ی صورت می‌گیرد. اصول و مبانی این روش‌ها به‌طور مکتوب موجود است. [۵ و ۲]

مصرف متانول در ایران

در کشور ایران متانول غالباً به‌عنوان غذای اصلی و ماده‌ی اولیه در صنعت پتروشیمی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این سوخت مایع برای تولید هزاران مورد از محصولات مصرفی پلاستیکی و رنگ‌ها به‌کار می‌رود. به‌علاوه متانول به‌مقدار کم برای تمیزکردن سطوح و نیز

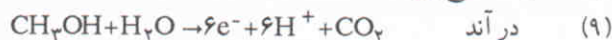
جدول ۱. پارامترهای عملیاتی یک پیل سوختی متانول مستقیم.

پارامتر	کمیت
نوع سوخت	CH ₃ OH(٪۳)-H ₂ O
گاز کاتد	اکسیژن (یا هوا)
نوع کاتالیست	آند (Pt-Ru-C) کاتد (Pt-C)
محدوده‌ی دمای مورد استفاده (°C)	۹۰-۱۲۰
چگالی توان (W/cm ²)	۰/۱۸-۰/۳
فشار گاز ورودی (Psig)	۲۰
نوع الکترولیت	بسیار جامد (SPE)
چگالی جریان خروجی (mA/cm ²)	۵۰-۷۰۰
پتانسیل برگشت پذیر ترمودینامیکی در دمای ۲۹۸K (V)	۱/۲۱۴



شکل ۲. اجزای اساسی یک پیل سوختی DMFC

باشند. واکنش‌های الکتروشیمیایی پیل سوختی متانول مستقیم (DMFC) به شرح زیر هستند:



دو واکنش فوق‌تر از ترکیب به واکنش کلی زیر تبدیل خواهند شد:



بر اساس معادله‌ی Nernst، وقتی که الکترولیت SPE مانع از ترکیب واکنش دهنده‌های بین آند و کاتد شود، ولتاژ یک پیل سوختی متانول مستقیم در حالت مدار باز از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید: [۷]

$$U_{cell,0} = U_{cell,0}^\theta + \frac{RT}{6F} \ln \quad (12)$$

$$\left\{ \left[\frac{a_{\text{CH}_3\text{OH},a} a_{\text{H}_2\text{O},a}}{a_{\text{H}_2\text{O},c}^\gamma} \right] \left[\frac{P_{\text{CO}_2,a}}{1/0} \right]^{-1} \left[\frac{P_{\text{O}_2,c}}{P^\theta} \right]^{3/2} \right\}$$

که a مربوط به فعالیت پذیری i امین گونه، اندیس a و c به ترتیب بیانگر آند و کاتد، R ثابت جهانی گازها، F ثابت فاراده و T دمای مطلق است. بنابراین معادله‌ی ۱۰ افزایش ولتاژ پیل را به‌ازای افزایش فعالیت‌پذیری متانول در قسمت آند پیش‌بینی می‌کند. این معادله، ولتاژ ۱/۲۷ را در دمای ۹۰°C پیش‌بینی کرده، افزایش غلظت متانول باعث افزایش نرخ نشت و عبور متانول به داخل غشاء می‌شود. متعاقباً در حالت تعادل، غلظت متانول موجود در کاتد افزایش می‌یابد.

کاربردهای پیل سوختی متانول مستقیم

اصولاً پیل‌های سوختی نقش مهمی در جایگزینی موتورهای احتراق داخلی (درون‌سوز) دارند. بنابراین انتظار می‌رود به‌کارگیری پیل‌های سوختی تحول عظیمی در صنعت حمل و نقل و متعاقباً در مسائل زیست محیطی ایجاد کند. در میان پیل‌های سوختی، پیل سوختی متانول مستقیم به‌دلیل داشتن ویژگی‌های برتر از اهمیت خاصی

پارامترهای عملیاتی

به‌منظور افزایش کارایی پیل‌های سوختی به‌ویژه DMFC، تعیین و کنترل پارامترهای عملیاتی امری الزامی است. برای مثال لازم است که میزان غلظت متانول مورد استفاده بسیار کم باشد زیرا در غلظت‌های بالاتر از حدود ۲ mol/dm³ ولتاژ به‌شدت کاهش می‌یابد چرا که در این شرایط نفوذ متانول از غشاء الکترولیت بسیار جامد (SPE) صورت می‌گیرد. [۷] بنابراین جلوگیری از نفوذ متانول به الکترولیت بسیار ضروری است. روش‌های متفاوتی برای انجام این کار پیشنهاد شده است. [۹و۸] اخیراً با استفاده از روش اصلاح ریخت‌شناسی غشاء هادی پروتونی موفق شده‌اند میزان عبور متانول به الکترود مثبت را کاهش دهند. [۸] این کار با روش لایه‌نشانی اسپاترینگ فلز Pd بر روی بسیار تجارتهی (Nafion) صورت گرفت. جدول ۱ پارامترهای مهم عملیاتی یک پیل سوختی متانول مستقیم را با ذکر مقادیر مربوطه نشان می‌دهد. برخی از محققان موفق شدند با استفاده از تکنیک طیف‌نگاری امپدانس AC و اندازه‌گیری قطبش، میزان کارایی پیل سوختی متانول مستقیم را بر حسب پارامترهای مختلف شامل نسبت CH₃OH/H₂O، اکسیژن، دما و J مورد مطالعه قرار دهند. [۱۰]

جدول ۲. برخی از کاربردهای مهم صنعتی پیل سوختی متانول مستقیم.

شرکت سازنده	مشخصات	کاربرد
TOYOTA	۴۰۰ واحد پیل سوختی به قدرت ۲۵ کیلووات	تویوتا مدل RAV۴L
OPEL	مبدل متانول همراه مبدل بنزین (سوخت ۴۰ لیتر و آب ۲۰ لیتر)	خودرو OPEL SINTRA
MOTOROLA	پیل سوختی متانول به مساحت ۶ سانتی متر مربع (بدون مبدل)	تلفن های همراه و رایانه های کیفی
DAIMLER CHRYSLER	پیشرفته ترین خودرو پیل سوختی متانول مستقیم	خودروهای NECAR۵ و NECAR۴
HONDA	همراه مبدل سوخت از نوع خودحرارتی (Autothermal)	خودرو FXC-۷۲
DAIMLER CHRYSLER	همراه مبدل	خودرو JEEP- COMMANDER
GENERAL MOTORS	اولین خودرو هیبریدی پیل سوختی / باتری	خودرو هیبریدی
HYUNDAI	قدرت ۱۰ کیلو وات	خودرو پیل سوختی

علاوه بر این، پیل سوختی متانول مستقیم با داشتن الکترولیت بسپار جامد SPE مزایای بیشتری نسبت به پیل های سوختی حاوی الکترولیت اسیدی یا قلیایی دارند. با توجه به مزایای فوق الذکر پیل سوختی متانول مستقیم کاربردهای متنوعی از جمله در وسائط نقلیه، نیروگاه های ساکن و منابع انرژی سیار دارد. جدول ۲ برخی از کاربردهای مهم پیل سوختی متانول مستقیم را با ذکر مشخصات مربوطه نشان می دهد.

نتیجه گیری

بر اساس نتایج مطالعات انجام شده، نتیجه گیری این تحقیق به طور اختصار چنین بیان می شود:

۱. سازوکار تولید متانول حاصل از تجزیه فتوکاتالیستی متان بر سطح فتوکاتالیست نیمه هادی (M-O) بررسی شد.
۲. ساختمان و واکنش های الکتروشیمیایی پیل سوختی متانول مستقیم (DMFC) توصیف شدند.
۳. پارامترهای عملیاتی مؤثر پیل سوختی متانول مستقیم شناسایی و محدوده ی مقادیر آنها مشخص شد.
۴. اهمیت کاربردهای گسترده ی پیل سوختی متانول مستقیم به ویژه در صنعت خودرو نشان داده شد.

پانوش

1. direct methanol fuel cell
2. Partial Oxidation (PO)
3. Catalytic Partial Oxidation (CPO)
4. Auger Electron Spectroscopy (AES)
5. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)
6. Solid Polymer Electrolyte (SPE)

منابع

1. Marschner, F. and Moller, F. W. "Applied industrial catalysis" 2, NEW YORK, Academic Press, (1983).
۲. مشفق، علیرضا. «کاتالیست ها در صنعت خودرو: کاربرد علوم و تکنولوژی سطح در کاهش آلاینده ها»، مجموعه مقالات سومین سمینار ملی مهندسی سطح، شرکت سایکو (ایران خودرو)، ص ۳۶-۲۵، تهران (آبان ۱۳۷۸).
3. Taylor, S. H., Hargreaves, J. S. J., Hutchings, G. J., Joyner, R. W. and Lembacher, C.W., "The partial oxidation of methane to methanol: An approach to catalyst design", *Catalysis Today*, **42**, pp 217-229 (1998).
4. Moshfegh, A. Z., "Photocatalytic reactions at solid surfaces", *Proceedings of the International Conference on Solar Energy and the Islamic Countries (SEIC) Tehran, Iran*, pp 640-652 (November 1995).
5. Moshfegh, A. Z. in "Surface science and its application to

برخوردار است. این مزایا شامل بازدهی بالاتر، اثرات زیست محیطی خیلی کمتر، قابلیت استفاده از سوخت تجدیدپذیر و سهولت و سرعت سوخت گیری مجدد است.^[۱۱]

- industry", *The Proceedings of the 5-th World Seminar on Heat Treatment and Surface Engineering*, pp 43-56 Ed. M. Salehi, Isfahan, Iran (Sep. 1995).
6. World Petrochemical - SRI Consulting, pp 113-128 (Jan 1999).
7. Scott, K., Taama, W. M., Argyropoulos, P. and Sundmacher, K., "The impact of mass transport and methanol crossover on the direct methanol fuel cell", *J. Power, Sources*, **83** (1,2), pp 204-216 (1999).
8. Choi, W. C., Kim, J. D. and Woo, S. I. "Modification of proton conducting membrane for reducing methanol crossover in a direct - methanol fuel. cell" *J. Power Sources*, **96**(2), pp 411-414 (2001).
9. Kordesch, K., Hacker, V. and Bachhiesl, U. "Direct methanol air fuel cells with membranes plus circulating electrolyte", *J. Power Sources*, **96**(1), pp 200-203 (2001).
10. Amphlett, J. C., Peppley, B. A., Halliop, E. and Sadiq, A. "The effect of anode flow characteristics and temperature on the performance of a direct methanol fuel cell", *J. Power Sources*, **96**(1), pp 204-213 (2001).
11. Cruickshank, J. and Scott, K. "The degree and effect of methanol crossover in the direct methanol fuel cell", *J. Power Sources*, **70**, pp 40-47 (1998).