

به کارگیری مواد مولد ترموالکتریک برای بازیابی حرارتی در پیل سوختی پلیمری

نوع مقاله: علمی پژوهشی

فاطمه کریمی، مهدی داراب*

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

* darab@iust.ac.ir

چکیده:

پیل‌های سوختی با غشای تبادل‌کننده پروتون^۱ گزینه‌های امیدوارکننده‌ای برای تبدیل انرژی پاک و کارآمد هستند. با این حال، یکی از چالش‌های اصلی در زمینه این دستگاه، مدیریت حرارت اتلافی آن است که بخش قابل توجهی از انرژی خروجی آن را به خود اختصاص می‌دهد و از این رو، بازیابی حرارت اتلافی پیل‌های سوختی پلیمری موضوع داغ در ادبیات پژوهشی حوزه مواد پیشرفته است. مولدهای ترموالکتریک^۲ یکی از این فناوری‌ها هستند که توجه زیادی را برای بازیابی حرارت اتلافی پیل‌های سوختی پلیمری به خود جلب کرده‌اند. مولد ترموالکتریک یک دستگاه حالت جامد است که گرادیان دما را بر اساس اثر سبیک^۳ مستقیماً به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. با استفاده از مولدهای ترموالکتریک، حرارت اتلافی تولید شده توسط پیل‌های سوختی پلیمری را می‌توان به انرژی الکتریکی مفید تبدیل کرد و انرژی استحصال شده به ظرفیت تولید پیل سوختی اضافه شده یا برای تامین انرژی دستگاه‌های دیگر در زنجیره تأمین نیرو، مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این مقاله مروری، یک نمای کلی از وضعیت فعلی استفاده از مولدهای ترموالکتریک برای بازیابی حرارت پیل‌های سوختی با غشای تبادل‌کننده پروتون ارائه شده است. خواص و محدودیت‌های مواد ترموالکتریک مرسوم، مانند بیسموت تلورید و آلیاژهای آن‌ها مورد بحث قرار گرفته و پتانسیل مواد ترموالکتریک جایگزین، مانند اسکوترودیت‌ها^۴، ترکیبات نیمه هوسلر^۵، مواد آلی، نانولوله‌های کربنی^۶ و کامپوزیت‌های مبتنی بر آن‌ها و اکسیدهای ترموالکتریک بررسی می‌شود. همچنین در مورد معیارهای مورد استفاده برای ارزیابی عملکرد مولدهای ترموالکتریک برای بازیابی حرارت اتلافی پیل‌های سوختی پلیمری و چالش‌ها و فرصت‌های مرتبط با به کارگیری عملی آن‌ها بحث خواهد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۱ شهریور ۱۴۰۲

پذیرش: ۱۳ مرداد ۱۴۰۳

صفحه ۱ تا صفحه ۲۲

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۲۷۸۳-۳۰۰۳

کلیدواژه:

حرارت اتلافی در پیل سوختی، سیستم بازیابی حرارت اتلافی، مولد ترموالکتریک، اثر سبیک، ZT، ضریب سبیک، ضریب ترموالکتریک.

20.1001.1.23222352.1402.0.0.11.2

کد DOR:

¹ Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)

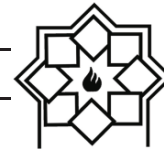
² Thermoelectric generator (TEG)

³ Seebeck effect

⁴ Skutterudite

⁵ Half-Heusler

⁶ Carbon nanotube (CNT)

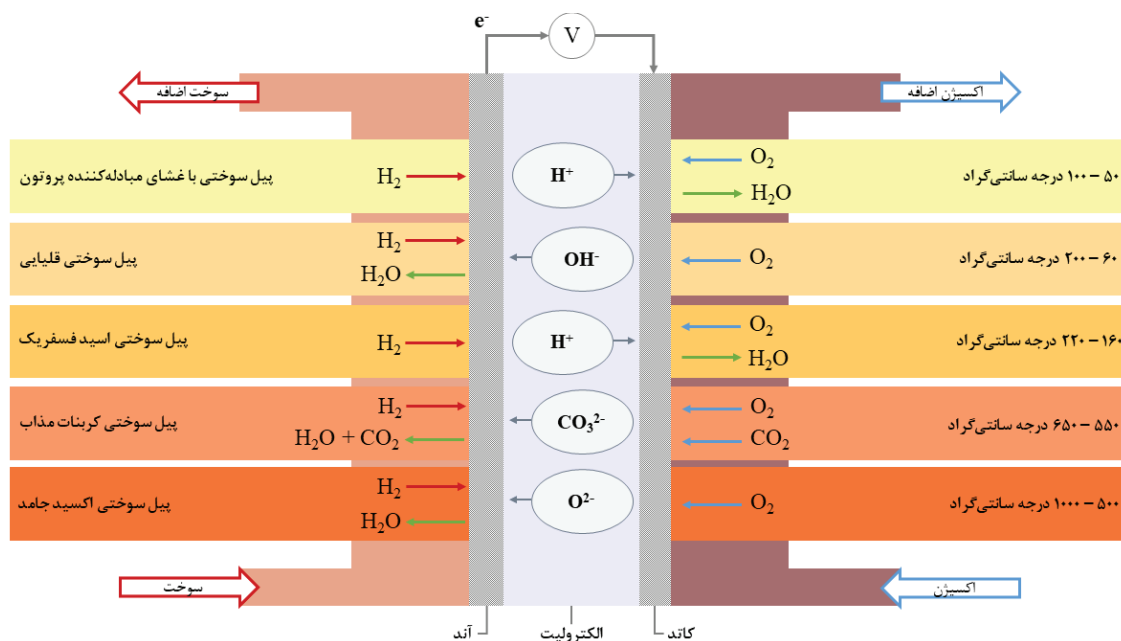


۱- مقدمه

متحرک کم‌تری هستند و در حین کار صدای کمی تولید می‌کنند [۲]. پیل‌های سوختی در کاربردهای مختلف مانند وسایل نقلیه، تلفن همراه، الکترونیک قابل حمل و ژنراتورهای برق استفاده می‌شوند [۳].

پیل‌های سوختی انواع مختلفی دارند، اما ساز و کار کلی آن‌ها مشابه است. در اصل، یک پیل سوختی به صورت کلی از سه بخش الکترولیت، آند و کاتد تشکیل شده است [۴]. هیدروژن در آند تحت واکنش اکسیداسیون، پروتون و الکترون تولید می‌کند. در حالی که اکسیژن در کاتد به گونه‌های اکسیدی کاهش می‌یابد و برای تشکیل آب واکنش می‌دهد. پروتون‌ها از طریق الکترولیت منتقل می‌شوند در حالی که الکترون‌ها از طریق یک مدار خارجی جریان پیدا می‌کنند. انواع مختلفی از پیل‌های سوختی به همراه خلاصه‌ای از اطلاعات آن‌ها در شکل ۱ نمایش داده شده‌اند.

پیل سوختی یک مبدل انرژی است که انرژی شیمیایی سوخت را طی واکنش‌های الکتروشیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. از زمانی که سر ویلیام رابرت گروو، معروف به پدر پیل سوختی، اولین دستگاه پیل سوختی را در سال ۱۸۳۹ اختراع کرد [۱]، پیشرفت امیدوارکننده‌ای در توسعه پیل‌های سوختی صورت گرفته است. به طور عمومی واکنش‌دهنده‌های پیل سوختی هیدروژن و اکسیژن هستند. پیل‌های سوختی در مقایسه با موتورهای احتراقی مرسوم، راندمان بالاتری دارند و بازدهی آن‌ها در تبدیل انرژی الکتریکی ۶۰٪ و یا بیشتر می‌باشد. آب تنها فرآورده در فرآیند تولید برق در پیل سوختی هیدروژنی است و بنابراین برخلاف موتورهای احتراقی، هیچ‌گونه انتشار دی‌اکسید کربن و سایر آلاینده‌ها در این پیل‌ها مشاهده نمی‌شود. علاوه بر این، پیل‌های سوختی دارای قطعات



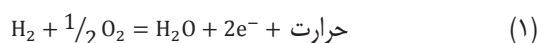
شکل ۱- ساز و کار انواع پیل‌های سوختی و دامنه دمایی کاربرد آن‌ها



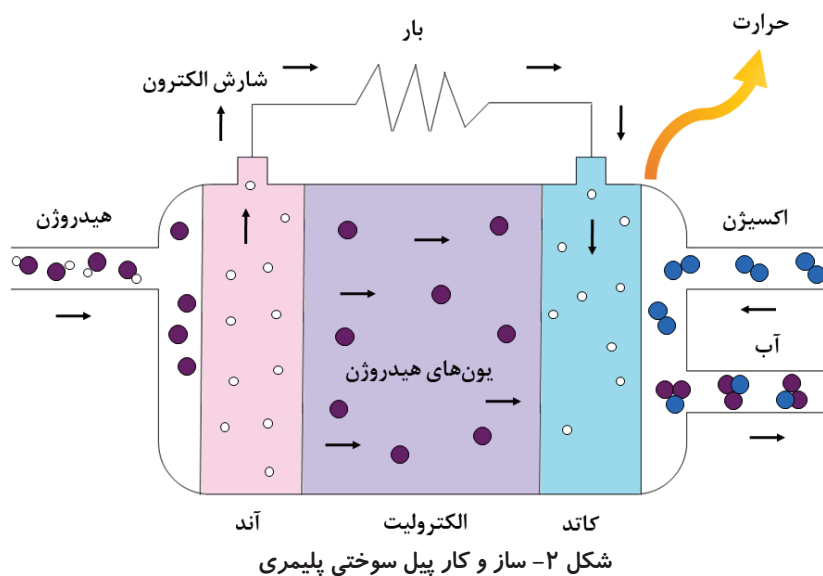
سوختی پلیمری به عنوان منبع انرژی جایگزین به دلیل عملکرد در دمای پایین، راندمان قابل توجه و انتشار تقریباً صفر گازهای گلخانه‌ای آن است [۷]. با این حال، یکی از چالش‌های اصلی در به‌کارگیری عملی پیل‌های سوختی پلیمری، مدیریت حرارت اتلافی است. تقریباً ۵۰٪ از انرژی تولید شده توسط واکنش‌های الکتروشیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود و مقدار باقی‌مانده آن به صورت حرارت اتلاف می‌شود [۸]. بنابراین موضوعی بسیار حیاتی است که حرارت اتلافی با روش‌های مختلفی مدیریت شود تا هم دمای عملیاتی پیل سوختی حفظ شود و هم اجزا دچار تخریب حرارتی نشوند. ساز و کار تولید الکتربسته توسط پیل سوختی پلیمری بر مبنای معادله ۱، در شکل ۲ نمایش داده شده است.

راهکارهای پیشنهاد شده در منابع علمی برای مدیریت حرارت توسط سیستم‌های سرمایش بر اساس توان پیل سوختی در شکل ۳ نمایش داده شده است [۹، ۱۰]. تقریباً ۸۰٪ از حرارت تولیدی در پشته‌های دما پایین، توسط سرمایش فعال از پشته خارج می‌شود.

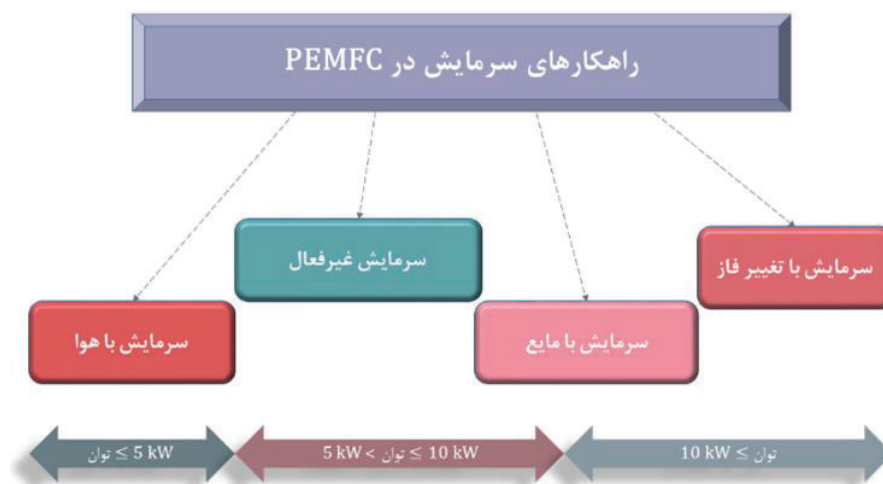
پیل سوختی با غشای مبادله‌کننده پروتون که به آن پیل سوختی پلیمری نیز گفته می‌شود، یکی از انواع پیل‌های سوختی است که از هیدروژن به عنوان سوخت برای تولید الکتربسته در دمای کاری پایین استفاده می‌کند. پیل‌های سوختی پلیمری، امیدوارکننده‌ترین آینده را در میان انواع مختلف پیل‌های سوختی دارند و به عنوان یکی از فناوری‌های نویدبخش در تولید برق پاک و کارآمد در قرن بیست و یکم در نظر گرفته می‌شوند [۵]. واکنش کلی در پیل سوختی به شرح ذیل است:



این پیل‌ها دارای مزایای زیادی مانند دمای عملیاتی پایین، سبک بودن، فشرده بودن و مناسب بودن برای عملکرد ناپیوسته هستند و جذاب‌ترین گزینه برای طیف گسترده‌ای از کاربردها مانند کاربردهای قابل جابجایی هستند [۶]. آب از محصولات جانبی پیل سوختی پلیمری است و از آنجایی که انتشار دی‌اکسید کربن در آن صفر است، سازگار با محیط زیست محسوب می‌شود. محبوبیت گسترده پیل‌های



شکل ۲- ساز و کار پیل سوختی پلیمری



شکل ۳- راهکارهای سرمایش بر اساس توان پیل سوختی

مواد نیمه‌هادی) تشکیل شده است. ترموکوپل‌ها از نظر حرارتی به صورت موازی و از نظر الکتریکی به صورت سری به هم متصل شده‌اند. هر ترموکوپل از دو ماده با ضریب سیبیک مخالف ساخته شده است که از انتها به هم متصل شده‌اند [۱۳]. بر اساس اثر سیبیک، گرادیان حرارتی در انتهای دو ترموکوپل منجر به ایجاد ولتاژ می‌شود که بر اساس معادله ۲ تعریف می‌شود [۱۴]:

$$V_{out} = N\alpha_{AB}\Delta T \quad (2)$$

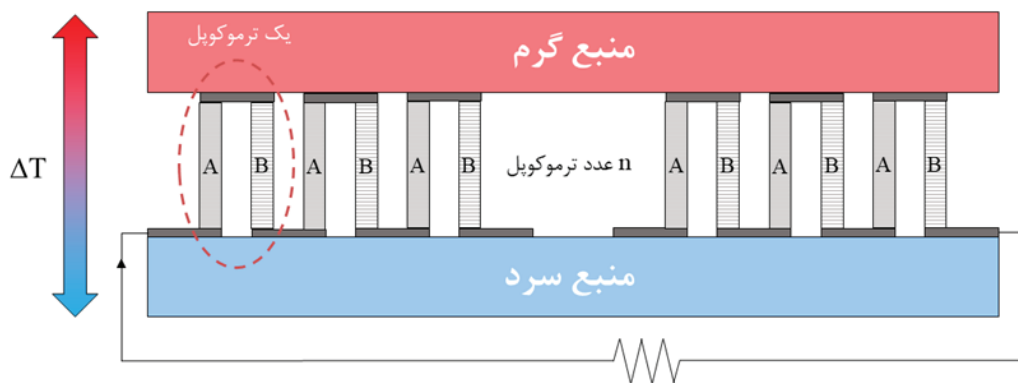
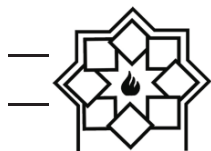
در این رابطه، V_{out} نشان‌دهنده ولتاژ خروجی [V]، N تعداد ترموکوپل‌ها، ΔT گرادیان حرارت [K]، A و B مواد تشکیل‌دهنده ترموکوپل و α_{AB} ضریب سیبیک [VK^{-1}] این مواد می‌باشد. ساختار کلی یک مولد ترموالکتریک در شکل ۴ نمایش داده شده است.

مولدهای ترموالکتریک دارای مزایای متعددی نسبت به فناوری‌های مرسوم بازیابی حرارتی اتلافی مانند چرخه رنکین ارگانیک، چرخه رنکین بخار و چرخه کالینا هستند.

از آنجایی که دمای حرارت اتلافی در پیل سوختی پلیمری، زیر ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد است، حرارت اتلافی از نوع درجه پایین است. بازیابی انرژی از حرارت اتلافی درجه پایین کار دشواری است و فقط در کاربردهایی مانند پیش‌گرم کردن و یا تبدیل مستقیم حرارت به انرژی توسط مولد ترموالکتریک موثر است [۱۱]. بازیابی حرارت توسط مولد ترموالکتریک یکی از راهکارهای مدیریت حرارت در پیل‌های سوختی پلیمری است. دستگاه مولد ترموالکتریک، حرارت را مستقیماً از طریق اثر سیبیک به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. اثر سیبیک پدیده‌ای است که در آن اختلاف دما بین دو ماده باعث ایجاد اختلاف پتانسیل الکتریکی می‌شود [۱۲]. ولتاژ تولید شده توسط مولد ترموالکتریک می‌تواند برای تأمین انرژی دستگاه‌های دیگر استفاده شود یا به پیل سوختی بازگردانده شود و کارایی پیل را بهبود ببخشد.

هر مولد ترموالکتریک از تعداد زیادی ترموپایل^۱ (TP) درست شده است که هر TP نیز از تعداد زیادی ترموکوپل (شامل

^۱ Thermopile (TP)



شکل ۴- ساختار یک مولد ترموالکتریک معمولی

که در آن α ضریب سبیک $[V/K]$ ، رسانایی الکتریکی $[S/m]$ ، k رسانایی حرارتی $[W/(Km)]$ و T دمای مطلق ماده $[K]$ می‌باشد. یک ماده ترموالکتریک با رسانایی الکتریکی بالا، ضریب سبیک بالا و رسانایی حرارتی پایین منجر به مقادیر بالای ZT می‌شود. ضریب توان^۱ به عنوان معیاری برای عملکرد الکتریکی عمل می‌کند و به صورت معادله ۴ تعریف می‌شود [۱۹]:

$$PF = \alpha^2 \sigma \quad (4)$$

حداکثر راندمان تبدیل انرژی در یک مولد ترموالکتریک به صورت تابعی از راندمان کارنو $(T_h - T_c / T_h)$ و فاکتور بدون بعد ZT تعریف می‌شود در معادله ۵ نمایش داده شده است [۲۰]:

$$\eta_{max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{(\sqrt{1 + ZT_{AB}} - 1)}{\sqrt{1 + ZT_{AB}} + T_c / T_h} \quad (5)$$

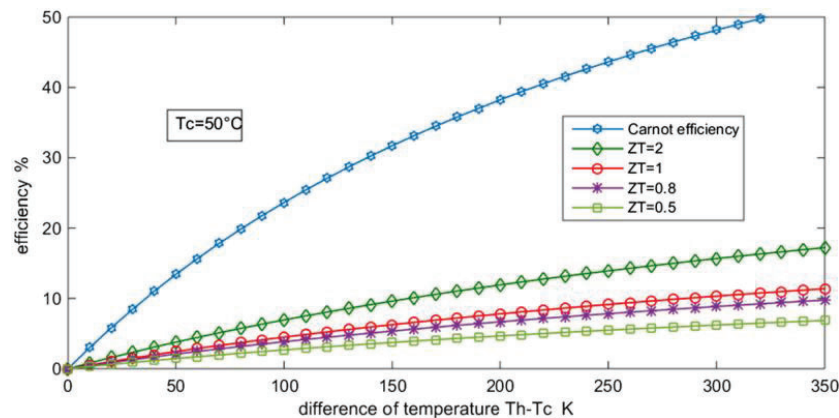
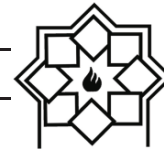
که در آن T_h و T_c به ترتیب نشان‌دهنده دمای طرف گرم و سرد می‌باشند. طبق مطالعات صورت گرفته، بیش‌تر مواد ترموالکتریک مورد استفاده در زمان فعلی، دارای ZT حدوداً ۱ بودند و بر اساس شکل ۵، راندمان تبدیل انرژی مربوطه حدوداً ۱۰٪ و یا کمتر بود [۲۱، ۲۲]. برای افزایش راندمان، باید مقدار ZT افزایش یابد.

از این مزایا می‌توان به امکان کارکرد در سکوت کامل، عدم نیاز به تعمیر و نگهداری مداوم، عدم داشتن قطعات متحرک، فشرده بودن و سازگاری با محیط زیست اشاره کرد [۱۵]. آن‌ها همچنین می‌توانند حرارت اتلافی درجه پایین که در محدوده ۵۰ تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تعریف می‌شود را نیز بازیابی کنند [۱۶، ۱۷]. در نتیجه، مولدهای ترموالکتریک به عنوان یک جایگزین امیدوارکننده برای افزایش کارایی سیستم‌هایی مانند پیل سوختی پلیمری در نظر گرفته می‌شوند و در عین حال قابلیت اطمینان و همچنین انعطاف‌پذیری طراحی را فراهم می‌کنند [۱۸]. با این حال، بازده و توان خروجی مولدهای ترموالکتریک به دلیل خواص ترموالکتریکی مواد مورد استفاده در ساخت آن‌ها محدود می‌شود.

راندمان تبدیل انرژی مولدهای ترموالکتریک به مواد ترموالکتریک بستگی دارد و برتری یک ماده از نظر ترموالکتریکی با عدد شاخص ترموالکتریک ZT که وابسته به دما است، بررسی می‌شود. ZT یک کمیت فاقد یکان است و فرمول آن در معادله ۳ قابل مشاهده است [۱۳]:

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{k} T \quad (3)$$

¹ Power factor



شکل ۵- راندمان ترموالکتریک برای مقادیر مختلف ZT [۲۳]

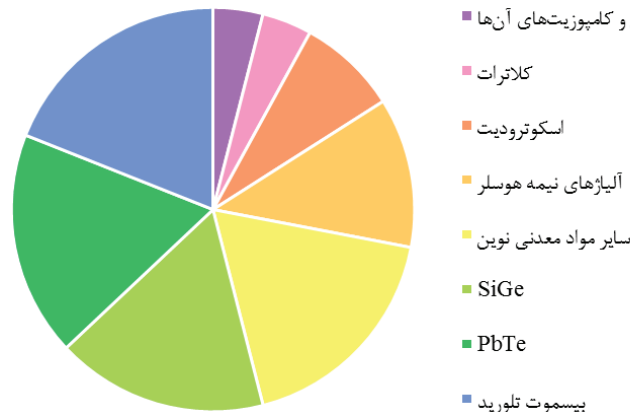
عملی، محدود می‌کند [۲۵]. Bi_2Te_3 و آلیاژهای آن حاوی عناصر سمی مانند بیسموت و تلوریم هستند که می‌توانند خطرات بهداشتی و زیست‌محیطی ایجاد کنند. این عناصر همچنین کمیاب هستند و محدودیت در دسترسی به مواد خام می‌تواند منجر به اختلال در زنجیره تأمین و نوسان قیمت شود. علی‌رغم تمام این محدودیت‌ها، Bi_2Te_3 و آلیاژهای آن به دلیل مقادیر بالای ZT، همچنان پرمصرف‌ترین مواد ترموالکتریک در کاربردهای مختلف هستند. شکل ۳ مقایسه‌ای از میزان استفاده از مواد ترموالکتریک مختلف را در کاربردهای عملی ارائه می‌دهد. تلاش‌های قابل توجهی برای بهبود عملکرد و کاهش هزینه Bi_2Te_3 و آلیاژهای آن از طریق استفاده از مواد در مقیاس نانو [۲۶]، دوپینگ [۲۷] و به کارگیری روش‌های ساخت متنوع [۲۸] صورت گرفته است.

در بخش بعدی این مقاله مروری، پتانسیل مواد ترموالکتریک جایگزین برای بازیابی حرارت اتلافی پیل‌های سوختی پلیمری را مورد بحث قرار خواهیم داد که می‌تواند زمینه را برای مرتفع کردن محدودیت‌ها و چالش‌های مرتبط با مواد ترموالکتریک مرسوم فراهم کند.

در بخش‌های بعدی این مقاله مروری، در مورد خواص و محدودیت‌های مواد ترموالکتریک مرسوم و همچنین پتانسیل مواد ترموالکتریک جایگزین برای بازیابی حرارت اتلافی پیل‌های سوختی پلیمری بحث خواهد شد. همچنین معیارهای مورد استفاده برای ارزیابی عملکرد مولدهای ترموالکتریک برای بازیابی حرارت اتلافی پیل‌های سوختی پلیمری و همچنین چالش‌ها و فرصت‌های مرتبط با اجرای عملی آن‌ها بررسی خواهد شد.

۲- مواد ترموالکتریک مرسوم

از مواد ترموالکتریک مرسوم می‌توان به PbTe ، Bi_2Te_3 و SiGe اشاره کرد که از میان آن‌ها، متداول‌ترین ماده برای بازیابی حرارت اتلافی پیل سوختی پلیمری، خانواده تلورید بیسموت (Bi_2Te_3) است. Bi_2Te_3 به عنوان یک ماده ترموالکتریک در دهه ۱۹۵۰ کشف شده است و میانگین بالای شاخص ترموالکتریک ZT حدود ۱ تا ۱/۵ را در دمای اتاق نشان می‌دهد [۲۴]. با این حال، Bi_2Te_3 و آلیاژهای آن دارای معایب جدی مانند تردی، سمیت، محدودیت دسترسی به مواد خام و هزینه بالا هستند که به کارگیری آن‌ها را در کاربردهای



شکل ۶- مقایسه میزان استفاده از مواد ترموالکتریک مختلف در کاربردهای متعدد گزارش شده تا زمان نگارش مقاله [۲۹]

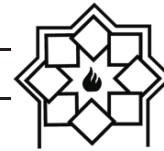
۳- مواد ترموالکتریک جایگزین

در سال‌های اخیر، علاقه فزاینده‌ای به کاوش مواد ترموالکتریک جایگزین برای بازیابی حرارت اتلافی وجود داشته است که نسبت به مواد مرسوم مانند Bi_2Te_3 فراوان‌تر، سازگار با محیط زیست و مقرون به صرفه‌تر هستند. برخی از امیدوارکننده‌ترین مواد ترموالکتریک جایگزین برای بازیابی حرارت اتلافی اسکوترودیت‌ها [۳۰]، مواد نیمه هوسلر [۳۱]، مواد آلئ [۳۲]، نانولوله‌های کربنی و کامپوزیت‌های مبتنی بر آن‌ها [۳۳] و اکسیدهای ترموالکتریک [۳۴] می‌باشند.

۳-۱- اسکوترودیت‌ها

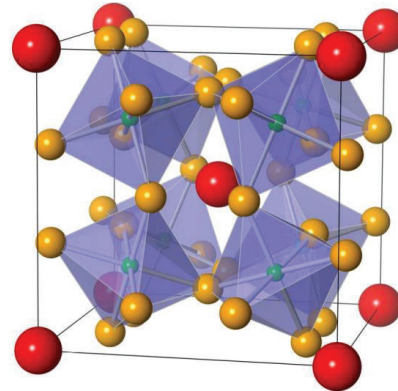
اسکوترودیت‌ها دارای فرمول شیمیایی TX_3 هستند که در آن T می‌تواند Co، Rh و Ir باشد و X نیز می‌تواند As، Sb و P باشد [۳۵]. در میان اسکوترودیت‌ها، مواد مبتنی بر CoSb_3 بیش‌ترین توجه را در زمینه کاربردهای ترموالکتریک به خود جلب کرده‌اند [۳۶]. با این حال، رسانایی حرارتی CoSb_3 خالص بسیار بالاست که منجر به مقادیر ZT پایین می‌شود. با پر کردن نانوفس‌های موجود در ساختار اسکوترودیت توسط اتم‌های مهمان، اسکوترودیت پر شده ایجاد می‌شود و

از آن جایی که رسانایی حرارتی توسط اتم‌های مهمان کاهش یافته است، امکان دستیابی به مقادیر ZT بالاتر وجود دارد [۳۷]. ساختار بلوری اسکوترودیت‌های پر شده در شکل ۷ نمایش داده شده است. اسکوترودیت‌ها در کاربردهای دما بالا به مقادیر ZT بیش‌تر از ۲ نیز دست یافته‌اند، اما مانند سایر مواد در دماهای پایین‌تر، مقادیر ZT آن‌ها کمتر است [۳۸]. با این حال محققان بر روی اصلاح این مواد به منظور به کارگیری آن‌ها در کاربردهای دما پایین نیز وقت گذاشته‌اند. برای مثال سرانو و همکاران [۳۹] نانوکامپوزیت‌های اسکوترودیتی مبتنی بر CoSb_3 را با فرآیند زینتر سرد آماده کردند. آن‌ها موفق شدند با کنترل خواص ترموالکتریک ماده در طول فرآیند تولید، به نانوکامپوزیت CoSb_3 دوپ شده با Te با $\text{ZT} = 0.12$ در دمای اتاق دست پیدا کنند. این در حالی است که ZT ماده CoSb_3 به تنهایی نمی‌تواند بیش از 0.02 در دمای اتاق باشد [۴۰]. لازم به ذکر است که اسکوترودیت‌های مبتنی بر عناصری مانند آنتیموان و آرسنیک به دلیل سمیت بالقوه خود می‌توانند برای سلامت انسان و محیط زیست مضر باشند. بنابراین، مدیریت و دفع صحیح این مواد برای به حداقل رساندن خطرات احتمالی



بسیار مهم است.

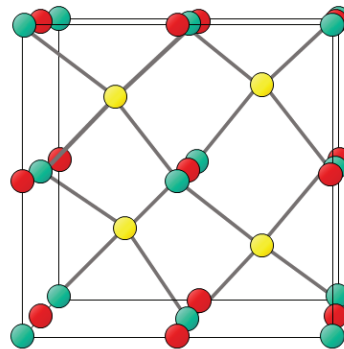
کاربردهای ترموالکتریک مورد بررسی قرار گرفته‌اند. ساختار بلوری مواد نیمه‌هوسلر در شکل ۸ شرح داده شده است. در میان مواد ترموالکتریک، مواد نیمه هوسلر بیش‌تر برای کاربردهای دما متوسط تا بالا مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۳۱]، اما تحقیقاتی برای استفاده از آن‌ها در کاربردهای دما پایین نیز انجام شده است. برای مثال چیبانی و همکاران [۴۲] ترکیبات نیمه‌هوسلر RuVA که در آن A می‌تواند Sb و As باشد را مورد مطالعه و بررسی قرار دادند. نتایج حاکی از آن است که مقادیر به دست آمده از ZT برای ترکیبات RuVAs و RuVSb در دمای اتاق حدود ۱ است، که تأیید می‌کند این ترکیبات می‌توانند برای تولید الکتریسته از حرارت درجه پایین در دستگاه‌های ترموالکتریک مورد استفاده قرار گیرند. آن‌ها همچنین گزارش کردند که حداکثر ضریب توان در دمای اتاق بین این دو ماده متعلق به RuVSb است.



شکل ۷- ساختار بلوری اسکوترویدیت‌های پر شده که در آن X، T و عناصر پرکننده به ترتیب با کره‌های کوچک، متوسط و بزرگ نمایش داده شده‌اند [۴۱].

۳-۲- مواد نیمه‌هوسلر

مواد نیمه‌هوسلر دسته دیگری از مواد هستند که برای



XYZ

IA																		VIIIA																	
1	H Hydrogen 1.01																	2	He Helium 4.00																
3	Li Lithium 6.94	4	Be Beryllium 9.01											10	Ne Neon 20.18																				
11	Na Sodium 22.99	12	Mg Magnesium 24.31											18	Ar Argon 39.95																				
19	K Potassium 39.10	20	Ca Calcium 40.08	21	Sc Scandium 44.96	22	Ti Titanium 47.87	23	V Vanadium 50.94	24	Cr Chromium 52.00	25	Mn Manganese 54.94	26	Fe Iron 55.85	27	Co Cobalt 58.93	28	Ni Nickel 58.69	29	Cu Copper 63.55	30	Zn Zinc 65.38	31	Ga Gallium 69.72	32	Ge Germanium 72.63	33	As Arsenic 74.92	34	Se Selenium 78.97	35	Br Bromine 79.90	36	Kr Krypton 83.80
37	Rb Rubidium 85.47	38	Sr Strontium 87.62	39	Y Yttrium 88.91	40	Zr Zirconium 91.22	41	Nb Niobium 92.91	42	Mo Molybdenum 95.95	43	Tc Technetium (98)	44	Ru Ruthenium 101.07	45	Rh Rhodium 102.91	46	Pd Palladium 106.42	47	Ag Silver 107.87	48	Cd Cadmium 112.41	49	In Indium 114.82	50	Sn Tin 118.71	51	Sb Antimony 121.76	52	Te Tellurium 127.60	53	I Iodine 126.90	54	Xe Xenon 131.29
55	Cs Cesium 132.91	56	Ba Barium 137.33	Lanthanides		72	Hf Hafnium 178.49	73	Ta Tantalum 180.95	74	W Tungsten 183.84	75	Re Rhenium 186.21	76	Os Osmium 190.23	77	Ir Iridium 192.22	78	Pt Platinum 195.08	79	Au Gold 196.97	80	Hg Mercury 200.59	81	Tl Thallium 204.38	82	Pb Lead 207.20	83	Bi Bismuth 208.98	84	Po Polonium (209)	85	At Astatine (210)	86	Rn Radon (222)
87	Fr Francium (223)	88	Ra Radium (226)	Actinides		104	Rf Rutherfordium (261)	105	Db Dubnium (268)	106	Sg Seaborgium (271)	107	Bh Bohrium (270)	108	Hs Hassium (277)	109	Mt Meitnerium (276)	110	Ds Darmstadtium (281)	111	Rg Roentgenium (288)	112	Cn Copernicium (285)	113	Nh Nihonium (284)	114	Fl Flerovium (289)	115	Mc Moscovium (288)	116	Lv Livermorium (293)	117	Ts Tennessine (294)	118	Og Oganesson (294)

شکل ۸- ساختار بلوری مواد نیمه‌هوسلر به همراه جدول تناوبی نشان‌دهنده اشغال‌کنندگان سایت‌های X (زرد)، Y (قرمز) و Z (سبز) [۴۳]

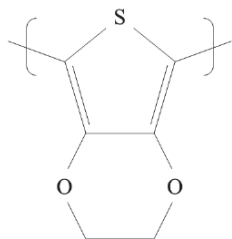


۳-۳- مواد آلی، نانولوله‌های کربنی و کامپوزیت‌های مبتنی بر آن‌ها

مواد آلی ترموالکتریک به دلیل مزایایی مانند هزینه کم، انعطاف‌پذیری مکانیکی، سمیت کم و وزن سبک مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند، با این حال بازدهی ترموالکتریکی پایین این مواد مانع از تجاری‌سازی مولدهای ترموالکتریک آلی شده است [۴۴]. مواد آلی ترموالکتریک پتانسیل بالایی در کاربردهای ترموالکتریک در دماهای نسبتاً پایین دارند و اغلب از پلیمرهای رسانا تشکیل شده‌اند [۳۲].

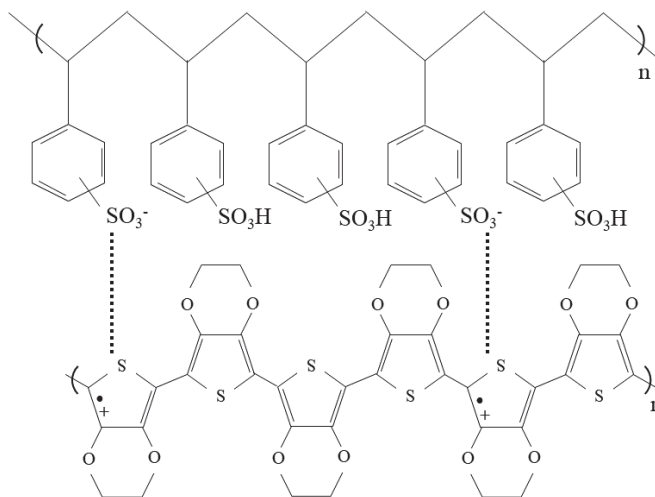
بر اساس مطالعات و اصلاحات محققان در این زمینه، مواد ترموالکتریک آلی متعددی با بازدهی مناسب در سال‌های اخیر گزارش شده‌اند. یکی از امیدوارکننده‌ترین مواد ترموالکتریک آلی، پلیمر رسانای پلی(۳،۴-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن)^۱ و مشتقات آن است که ویژگی‌هایی مانند رسانایی الکتریکی بالا، پایداری عالی، انعطاف‌پذیری و در دسترس بودن را دارند [۴۵]. ساختار

مولکولی این ماده در شکل ۹ نمایش داده شده است. کیم و همکاران [۴۶] موفق شدند با دوپ کردن پلی(استایرن سولفونات) به پلی(۳،۴-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) به یک ماده ترموالکتریک با 0.42 ZT در دمای اتاق دست پیدا کنند.



شکل ۹- ساختار مولکولی PEDOT

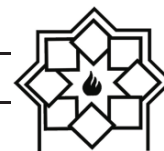
پلی(۳،۴-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن): پلی(استایرن سولفونات)^۲ یکی از معروف‌ترین مشتقات پلی(۳،۴-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) است که ساختار آن در شکل ۱۰ نمایش داده شده است و توجه محققان زیادی را به منظور بهبود خواص ترموالکتریکی به خود جلب کرده است.



شکل ۱۰- ساختار PEDOT:PSS

² Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS)

¹ Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)



برای مثال فن و همکاران [۴۷] موفق شدند با به کارگیری رویکرد تجمع یونی یک مایع یونی بر روی سطح فیلم پلیمر پلی(۳،۴- اتیلن دی اکسی تیوفن): پلی(استایرن سولفونات)، خواص ترموالکتریک این پلیمر را بهبود بخشند. نتایج نشان داد تجمع یونی می تواند ضریب سبیک را $1/2$ تا 2 برابر افزایش دهد بدون آن که تاثیر قابل توجهی بر رسانایی الکتریکی داشته باشد. این امر باعث دستیابی به ضریب توان فوق العاده $754 \mu W m^{-1} K^{-2}$ و مقدار $0.75 ZT$ شد که با عملکرد ماده ترموالکتریک سستی بسیموت تلورید در دمای 300 کلوین، قابل مقایسه است. سایر مواد ترموالکتریک آلی و کامپوزیت های آن ها به همراه خواص ترموالکتریکشان در جدول ۱ گزارش شده اند.

برای استفاده کاربردی و توسعه مواد کامپوزیتی، علاوه بر پلیمرهای رسانا، نانولوله های کربنی نیز مورد مطالعات گسترده ای قرار گرفته اند. هنگامی که نانولوله های کربنی با زمینه پلیمری ترکیب می شوند، رسانایی الکتریکی ذاتاً بالا حفظ می شود و در عین حال هدایت حرارتی بالا به دلیل وجود پلیمر کاهش می یابد [۳۳]. این مواد تولید دستگاه های

ترموالکتریک سبک و انعطاف پذیر را ممکن می سازند که در مواردی مانند برداشت انرژی از حرارت اتلافی با درجه پایین کاربرد دارند. سوموری و همکاران [۵۱] کامپوزیت های ترموالکتریک با کارایی بالا متشکل از بسته های نانولوله های کربنی و پلی استایرن را به روش پراکندگی توسط بال میل، تهیه کردند. طبق گزارشات آن ها، کامپوزیت بسته های نانولوله های کربنی و پلی استایرن دارای ضریب توان $413 \mu W m^{-1} K^{-2}$ و $0.41 ZT$ می باشد.

کامپوزیت سازی با نانومواد نیمه هادی معدنی نیز یکی دیگر از رویکردهای مناسب برای افزایش عملکرد ترموالکتریکی پلیمرها است [۳۳]. این کامپوزیت ها عملکرد بهتری نسبت به پلیمرهای رسانا از خود نشان می دهند که دلیل آن اثرات هم افزایی مزایای ترکیبی پلیمر و مواد معدنی است. جیانگ و همکاران [۵۴]، یک فیلم کامپوزیت متشکل از پلی وینیل پیرولیدون^۱ و Ag_2Se را برای استفاده در مولدهای ترموالکتریک انعطاف پذیر ساختند. این فیلم ابتدا با سنتز نانوساختارهای Ag_2Se با پوشش PVP و سپس پرس داغ آن ها بر روی یک غشای نایلونی تهیه شد.

جدول ۱- عملکرد ترموالکتریکی مواد آلی در دمای اتاق

منبع	ZT	ضریب توان ($\mu W / (mK^2)$)	رسانایی حرارتی ($W / (mK)$)	ضریب سبیک ($\mu V / K$)	رسانایی الکتریکی (S / cm)	ماده
[۴۸]	۰/۲۵	۳۲۴	۰/۳۷	۲۲۰	۷۰	PEDOT-Tos
[۴۹]	۰/۲۲	۵۸	۰/۱۹	۳۷	۱۰۶۰	PEDOT-BTFMSI
[۵۰]	۰/۳۹	۵۲۶	۰/۵	۵۶	۱۷۰۰	SWCNT/(PEDOT:PSS)
[۵۱]	۰/۴۱	۴۱۳	۰/۳	۶۱	۱۲۵۰	SWCNT/PS
[۵۲]	۰/۴	۲۱۰	۰/۱۴	۱۳۰	۱۳۰	Sb_2Te_3 /PEDOT
[۵۳]	۰/۵۸	۱۳۵۰	۰/۷	۱۶۵	۴۹۰	Bi_2Te_3 /PEDOT

^۱ Polyvinylpyrrolidone (PVP)



فیلم به دست آمده ضریب توان $1910 \mu W m^{-1} K^{-2}$ و مقدار ZT $1/1$ را به همراه انعطاف‌پذیری فوق‌العاده از خود نشان داد. اگر چه مواد ترموالکتریک آلی و کامپوزیت‌های آن‌ها گزینه‌های امیدوارکننده‌ای برای بازیابی حرارت اتلافی درجه پایین پیل سوختی پلیمری هستند، اما معایب خاصی مانند محدودیت دما، پایداری کم، راندمان ترموالکتریک کم‌تر در مقایسه با مواد معدنی و عدم دوام در طولانی مدت را دارند که باید در نظر گرفته شوند.

۳-۴- اکسیدهای ترموالکتریک

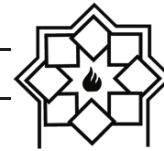
اکسیدهای ترموالکتریک سرامیکی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. این مواد ارزان، فراوان، غیرسمی، پایدار و دوست‌دار محیط زیست هستند و به همین دلیل به عنوان یکی از گزینه‌های جایگزین برای مواد ترموالکتریک سنتی در نظر گرفته می‌شوند. هر چند به علت پایداری حرارتی عالی، معمولاً اکسیدها کاندید کاربردهای دمابالا هستند، اما در عین حال دارای پتانسیل قابل توجهی به عنوان مواد ترموالکتریک کارآمد در دمای اتاق هستند و مطالعات متعددی نیز بر روی این اکسیدها انجام شده است.

برای مثال واردا و همکاران [۵۵] خواص ترموالکتریک $\alpha-Bi_2Sn_2O_7$ را توسط مدل‌سازی بررسی کردند. طبق نتایج پیش‌بینی شده آن‌ها، $\alpha-Bi_2Sn_2O_7$ که نوعی ماده ترموالکتریک نوع n است، در دمای اتاق دارای ZT با مقدار 0.36 است و در صورت نانو ساختار کردن آن این مقدار به 0.46 نیز می‌رسد. این ماده در دمای بیش از 390 کلون دچار تغییر فاز می‌شود و برای کاربردهای دما بالا مناسب نیست،

اما می‌تواند برای بهبود کارایی دستگاه‌هایی که حرارت 100 درجه سانتی‌گراد یا کم‌تر از آن را تولید می‌کنند، استفاده شود. لین و همکاران [۵۶] موفق شدند با اضافه کردن مقدار بسیار کمی گرافن به اکسید لانتانوم استراتیوم تیتانیوم^۱، دمای کاربرد آن را از بیش از 700 درجه سانتی‌گراد به دمای اتاق برسانند. طبق گزارشات آن‌ها، میزان بهینه گرافن 0.6% درصد وزنی بود. مقدار ZT در دمای اتاق 0.42 گزارش شد که این میزان در مقایسه با LSTO خالص، 280% بهبود یافته بود.

در مطالعه‌ای دیگر، دالولا و همکاران [۵۷] یک مولد ترموالکتریک مسطح مبتنی بر نانوسیم‌های اکسید فلزی را توسعه دادند. مولد ترموالکتریک از نانوسیم‌های اکسید فلزی بر روی یک بستر مسطح تشکیل شده بود. بر اساس نتایج تجربی، ضریب سیبک برای هر ترموکوپل نانو ساختار ZnO-CuO حدود 8 میلی‌ولت بر درجه سانتی‌گراد بود. رسنی و همکاران [۵۸] با تمرکز بر به کارگیری اکسیدهای ترموالکتریک برای کاربردهای نزدیک به دمای اتاق، ترکیب اکسید روی، اکسید تیتانیوم و اکسید مس را با طلا، نقره، مس، گرافن، گرافیت، ITO، IZO و AZO به عنوان الکتروود بررسی کردند و دریافتند بالاترین توان خروجی متعلق به ترکیب اکسید روی و گرافن بود. آن‌ها احتمال دادند چنین توان خروجی به دلیل رسانایی حرارتی بالای گرافن است که باعث ایجاد اختلاف دمای بالایی در اکسید روی می‌شود. علاوه بر این، آن‌ها ارتباط بین ضخامت الکتروود و توان خروجی را نیز بررسی کردند و اعلام کردند توان خروجی با کاهش ضخامت الکتروود افزایش می‌یابد که منجر به تولید ولتاژ خروجی بالایی توسط مواد ترموالکتریک می‌شود. چگالی

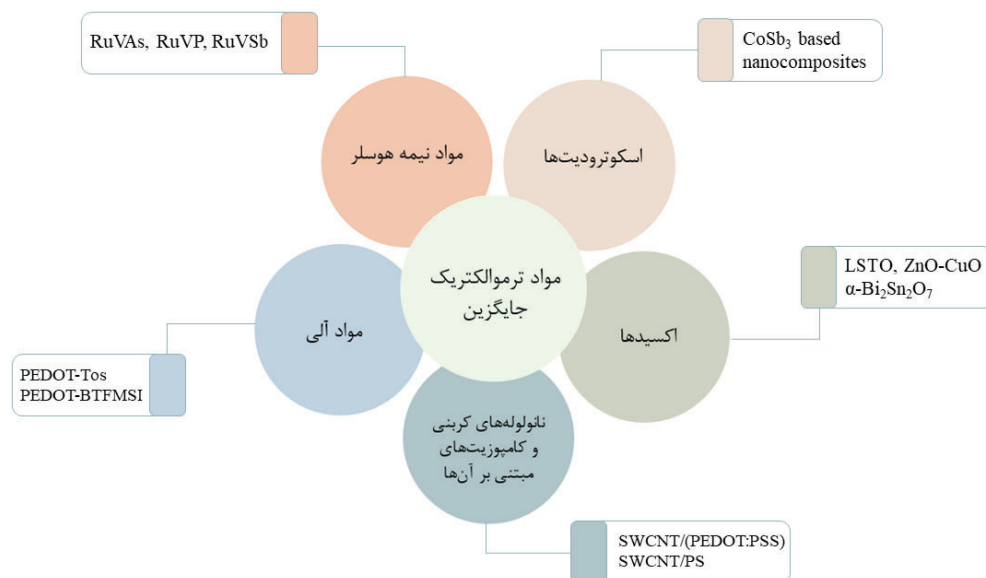
¹ Lanthanum Strontium Titanium Oxide (LSTO)



مقایسه با منابع حرارتی درجه بالا هستند که می‌تواند برای تبدیل انرژی کارآمد چالش‌هایی ایجاد کند. عمده اکسیدهای ترموالکتریک برای اختلاف دمای درجه پایین مناسب نیستند. هزینه اکسیدهای ترموالکتریک نیز ممکن است یک عامل محدودکننده برای بازیابی عملی حرارت اتلافی درجه پایین باشد زیرا اغلب به فرآیندهای سنتز پیچیده‌تر و تجهیزات تخصصی نیاز دارند که می‌تواند هزینه‌های تولید را افزایش دهد. به طور کلی مواد ترموالکتریک جایگزین، فرصت‌های امیدوارکننده‌ای را برای بازیابی حرارت اتلافی پیل‌های سوختی پلیمری با حل کردن محدودیت‌ها و چالش‌های مرتبط با مواد ترموالکتریک مرسوم مانند Bi_2Te_3 ارائه می‌کنند. تحقیقات بیش‌تر برای بهینه‌سازی عملکرد ترموالکتریک مواد جایگزین به کمک مدل‌سازی و همچنین و توسعه طرح‌های عملی که می‌توانند در سیستم‌های پیل سوختی پلیمری ادغام شوند، مورد نیاز است. خلاصه‌ای از مواد پیشنهادی در شکل ۱۱ نمایش داده شده است.

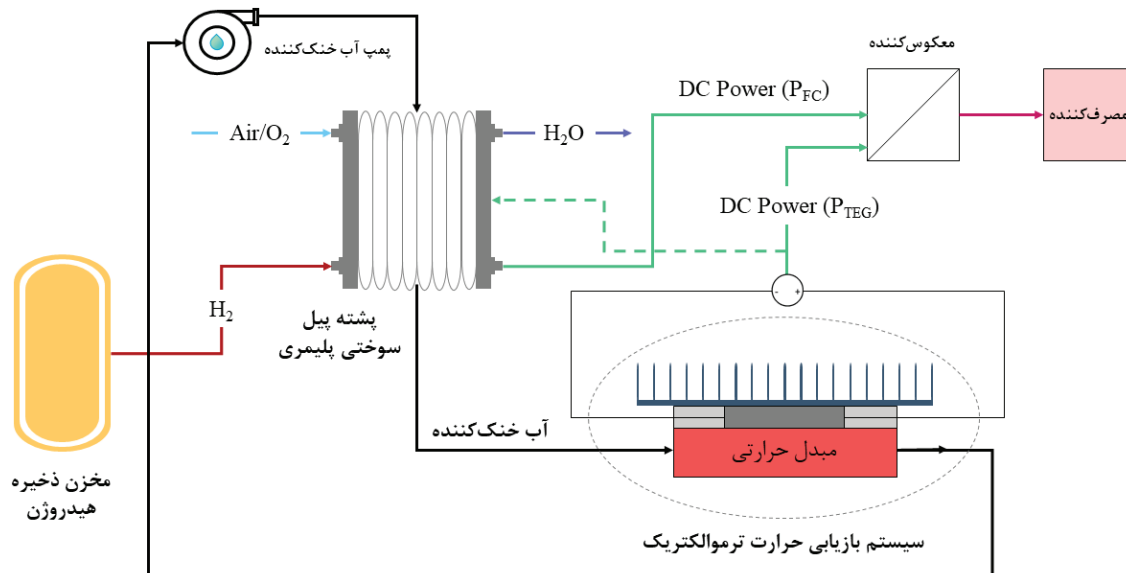
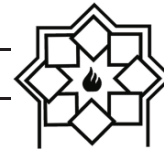
توان مولد ترموالکتریک متشکل از چندین ترموپایل مبتنی بر اکسید روی و گرافن ۲۹ میلی‌وات بر سانتی‌متر مربع گزارش شد که با مولدهای ترموالکتریک مرسوم مبتنی بر تلوریم قابل مقایسه بود. بنابراین، اکسیدها پتانسیل کاربرد به عنوان مواد ترموالکتریک را با در نظر گرفتن ترکیب و ساختار مناسب مواد الکترو، دارا هستند.

در کنار تمام مزایایی که به آن‌ها اشاره شد، اکسیدهای ترموالکتریک با معایب و محدودیت‌هایی مواجه هستند که نیازمند تحقیق و بررسی بیش‌تر است. برای مثال، برخی از اکسیدهای ترموالکتریک مقادیر ZT مناسبی را نشان می‌دهند اما اغلب در مقایسه با سایر مواد مرسوم مانند بیسموت تلورید کوتاهی می‌کنند. این مقدار ZT پایین می‌تواند منجر به کاهش راندمان تبدیل انرژی و عملکرد کلی شود و تولید توان الکتریکی قابل توجه از حرارت اتلافی درجه پایین را چالش‌برانگیز کند. همچنین باید در نظر داشت که حرارت اتلافی درجه پایین معمولاً دارای گرادیان دمایی کم‌تری در



شکل ۱۱- دسته‌بندی مواد ترموالکتریک جایگزین برای بازیابی حرارت درجه پایین

دوره‌ی ۱۲ شماره‌ی ۳ پاییز ۱۴۰۲ ۱۳



شکل ۱۳- سیستم هیبریدی پیل سوختی پلیمری/مولد ترموالکتریک

نتیجه تحقیق نشان داد که برای یک پیل سوختی پلیمری ۱ کیلوواتی، تقریباً ۲۱۸ میلی وات توان برای مولد ترموالکتریک قابل دستیابی است.

یک مدل حرارتی متشکل از یک پیل سوختی و خنک کننده های ترموالکتریک توسط پارایس و جونز [۶۲] به منظور شبیه سازی رفتار خنک کنندگی خنک کننده های ترموالکتریک بر روی مجموعه الکترو-غشا^۱ که بیش تر گرمای اتلافی در آن تولید می شود، تهیه و تحلیل شد. این مدل نشان می دهد که مدیریت حرارتی یک پیل سوختی با حضور خنک کننده های ترموالکتریک با حفظ دمای کارکرد پیل سوختی بین ۴۵ تا ۶۰ درجه سانتی گراد، بهبود می یابد. آن ها نشان دادند که سرمایه با مایع داخلی یا رطوبت دهی خارجی به گازهای خوراک را می توان با خنک کننده های ترموالکتریک جایگزین کرد.

بر اساس مطالعات آن ها، حدود ۱۰٪ از گرمای هدر رفته از پیل سوختی بازیابی شد و ۳۵٪ از راندمان کلی سیستم با موفقیت افزایش یافت. نتایج نشان داد استفاده از خنک کننده های ترموالکتریک می تواند راه حل مناسبی برای بازیابی حرارت هدر رفته از یک پیل سوختی پلیمری باشد. بنابراین، سیستم سرمایه ستی پیل سوختی پلیمری ممکن است با یک سیستم بازیابی حرارت ترموالکتریک جایگزین شود، که امکان کاهش قابل توجهی در مقدار توان الکتریکی مورد نیاز برای عملکرد سیستم های سرمایه را فراهم می سازد.

در مطالعه ای دیگر، سلیمان و همکاران [۶۱] تحقیقی درباره بررسی یک مدل بازیابی حرارت از پیل سوختی پلیمری که در آن حرارت تولید شده در پیل، توسط یک لوله حرارتی به یک ماژول مولد ترموالکتریک منتقل می شد، انجام دادند.

¹ Membrane electrode assembly (MEA)



کوان و همکاران [۶۳] تحلیلی بر روی بهینه‌سازی سیستم ترموالکتریک برای مدیریت حرارت پیل سوختی پلیمری بر اساس الگوریتم ژنتیک با بهینه‌سازی چند هدفه مبتنی بر پارامترهای مازول مولد ترموالکتریک انجام دادند. یک نتیجه مهم نشان داد که بازیابی بهینه حرارت اتلافی زمانی حاصل می‌شود که ضریب همرفت خنک‌کننده از نظر فنی با استفاده از هیت سینک بهبود یابد.

در مطالعه‌ی پوررحمانی و همکاران، از شبیه‌سازی‌های عددی برای ارزیابی عملکرد مولد ترموالکتریک به منظور بازیابی حرارت اتلافی از یک پیل سوختی پلیمری استفاده شده است و اثرات شرایط عملیاتی مختلف بر کارایی آن، از جمله تفاوت دما بین دو طرف سرد و گرم مولد ترموالکتریک، مقاومت الکتریکی مولد ترموالکتریک و نرخ جریان آب خنک‌کننده نیز بررسی شده است [۱۰]. نتایج نشان می‌دهد که مولد ترموالکتریک می‌تواند به طور موثر حرارت تلف شده را از پیل سوختی پلیمری بازیابی کند و کارایی آن به شدت به این شرایط عملیاتی وابسته است.

به طور کلی، ارزیابی عملکرد مولدهای ترموالکتریک برای بازیابی حرارت اتلافی پیل‌های سوختی پلیمری برای درک پتانسیل و محدودیت‌های این فناوری و برای هدایت تحقیق و توسعه بیش‌تر در این زمینه حیاتی است.

۳-۶- چالش‌ها و پیشنهادات

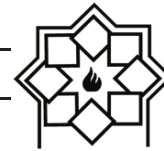
چالش‌های متعددی در ارتباط با به‌کارگیری عملی مولدهای ترموالکتریک برای بازیابی حرارت اتلافی پیل‌های سوختی پلیمری وجود دارد. این چالش‌ها شامل هزینه بالای مواد و هزینه بالای ساخت دستگاه، روش‌های پیچیده سنتز و نیاز به یک‌پارچه‌سازی و بهینه‌سازی سیستم می‌باشد.

همان‌طور که اشاره شد، یکی از چالش‌های اصلی هزینه مواد و ساخت دستگاه است که می‌تواند استفاده گسترده از مولدهای ترموالکتریک را برای بازیابی حرارت اتلافی محدود کند. مواد ترموالکتریک جایگزین، مانند مواد آلی و اکسیدهای سرامیکی، فرصت‌های امیدوارکننده‌ای را برای کاهش هزینه مواد ارائه می‌دهند، اما تحقیقات بیش‌تری برای بهینه‌سازی عملکرد آن‌ها، توسعه روش‌های سنتز و ساخت مقرون‌به‌صرفه و انجام تحلیل‌های اقتصادی مورد نیاز است.

چالش دیگر، راندمان و توان خروجی محدود مولدهای ترموالکتریک فعلی است که می‌تواند استفاده عملی آن‌ها را محدود کند. راندمان و توان خروجی مولدهای ترموالکتریک به دلیل خواص ترموالکتریک مواد مورد استفاده و طراحی دستگاه محدود شده است.

بهینه‌سازی مواد ترموالکتریک جایگزین، مانند مواد آلی و کامپوزیت‌های آن‌ها، اکسیدهای ترموالکتریک و غیره در بهبود عملکرد و کارایی مولدهای ترموالکتریک موثر خواهد بود. این مسئله شامل مطالعه خواص مواد، توسعه روش‌های سنتز و افزایش سازگاری با سیستم‌های پیل سوختی پلیمری است. همچنین تحقیقاتی در زمینه افزایش راندمان تبدیل ترموالکتریک نیاز است که با بررسی روش‌هایی مانند نانو ساختار کردن و دوپ کردن مواد میسر می‌شود.

در نهایت، ادغام مولدهای ترموالکتریک با پیل‌های سوختی پلیمری چالش‌ها و فرصت‌های بیش‌تری را ارائه می‌کند. باید تلاش کرد تا مولدهای ترموالکتریک به طور یک‌پارچه در سیستم‌های پیل سوختی پلیمری ادغام شوند و از انتقال حرارت کارآمد، به حداکثر رساندن بازیابی انرژی و عملکرد



مناسب و قابل اعتماد سیستم اطمینان حاصل شود. ادغام مولدهای ترموالکتریک با پیل‌های سوختی پلیمری همچنین فرصتی را برای بهبود کارایی و عملکرد کلی سیستم و همچنین کاربردهای جدید برای تولید برق بدون آلودگی و قابل اطمینان ارائه می‌دهد.

لازم به ذکر است که تحقیقات تجربی و نظری کنونی در زمینه استفاده از مولد ترموالکتریک برای بازیابی حرارت پیل سوختی پلیمری عمدتاً برای مبنای مواد ترموالکتریک مرسوم بوده است و پیشنهاد می‌شود در آینده بر روی مواد جایگزین در این کاربرد خاص تمرکز شود.

به طور کلی، چالش‌ها و فرصت‌های مرتبط با به کارگیری عملی مولدهای ترموالکتریک برای بازیابی حرارت اتلافی پیل‌های سوختی پلیمری، نیاز به تحقیق و توسعه بیش‌تر در این زمینه را برجسته می‌کند. پرداختن به این چالش‌ها و بهینه‌سازی عملکرد مولدهای ترموالکتریک می‌تواند به فرصت‌های جدیدی برای تولید برق پاک و کارآمد، با کاربردهای بالقوه در حمل و نقل و تولید برق منجر شود.

۴- نتیجه‌گیری

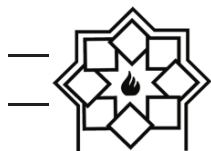
به صورت کلی، بازیابی حرارت اتلافی از پیل‌های سوختی پلیمری با استفاده از مولدهای ترموالکتریک دارای پتانسیل زیادی برای افزایش بهره‌وری انرژی و پایداری پیل سوختی پلیمری است. این مقاله مواد مرسوم و جایگزین را برای به کارگیری مولد ترموالکتریک در این کاربرد مورد بررسی قرار داد و محدودیت‌های مواد معمولی مانند بیسموت تلورید را به دلیل سمیت، کمیاب بودن عناصر و هزینه بالا برجسته کرد. با این حال، مواد جایگزین از جمله اسکوترودیت‌ها، مواد نیمه

هوسلر، مواد آلی، نانولوله‌های کربنی و کامپوزیت‌های آن‌ها و همچنین اکسیدهای ترموالکتریک، فرصت‌های هیجان‌انگیزی را برای تهیه مولدهای ترموالکتریک پایدارتر و سازگار با محیط زیست ایجاد کرده است.

مزایای این مواد ترموالکتریک جدید قابل توجه است. آن‌ها به طور کلی فراوان و به آسانی در دسترس هستند و اتکا به منابع کمیاب را کاهش می‌دهند. این فراوانی به پتانسیل اجرای سیستم‌های بازیابی حرارت اتلافی در مقیاس بزرگ کمک می‌کند. همچنین مواد جدید غیرسمی و سازگار با محیط زیست هستند و نگرانی‌های مرتبط با استفاده از مواد مرسوم را برطرف می‌کنند.

با این حال، باید معایب و چالش‌های مرتبط با مواد ترموالکتریک جایگزین نیز در نظر گرفته شوند. یکی از مهم‌ترین محدودیت‌ها آن است که خواص ترموالکتریکی این مواد هنوز مورد تحقیق و بهینه‌سازی است. دستیابی به راندمان تبدیل ترموالکتریک بالا یک کار پیچیده است که نیاز به بررسی بیش‌تر در مورد ترکیب مواد و ساختار و تکنیک‌های سنتز دارد. علاوه بر این، فرآیندهای ساخت این مواد جدید ممکن است هنوز در مراحل اولیه توسعه باشند، که می‌تواند بر مقیاس‌پذیری و مقرون‌به‌صرفه بودن تأثیر بگذارد.

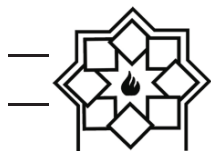
علی‌رغم این چالش‌ها، مزایای مواد ترموالکتریک جایگزین بیش‌تر از معایب آن است و مسیر امیدوارکننده‌ای را برای آینده بازیابی حرارت اتلافی درجه پایین فراهم می‌کند. بهینه‌سازی این مواد، یک پارچه‌سازی سیستم، مقیاس‌پذیری، مقرون‌به‌صرفه بودن و ادغام مناسب مولدهای ترموالکتریک با پیل‌های سوختی پلیمری نیازمند تحقیق و توسعه بیش‌تری است. با تمرکز بر این مسائل، پتانسیل بازیافت حرارت اتلافی



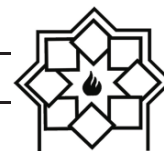
- [8]. W. R. W. Daud, R. E. Rosli, E. H. Majlan, S. A. A. Hamid, R. Mohamed, and T. Husaini, "PEM fuel cell system control: A review," *Renew. Energy*, vol. 113, pp. 620–638, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.06.027>.
- [9]. G. Zhang and S. G. Kandlikar, "A critical review of cooling techniques in proton exchange membrane fuel cell stacks," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 3, pp. 2412–2429, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.010>.
- [10]. H. Pourrahmani, H. Shakeri, and J. Van Herle, "Thermoelectric Generator as the Waste Heat Recovery Unit of Proton Exchange Membrane Fuel Cell: A Numerical Study," *Energies*, vol. 15, 2022, doi: 10.3390/en15093018.
- [11]. B. Singh, W. A. N. W. Mohamed, M. N. F. Hamani, and K. Z. N. A. Sofiya, "Enhancement of low grade waste heat recovery from a fuel cell using a thermoelectric generator module with swirl flows," *Energy*, vol. 236, p. 121521, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.12.1521>.
- [12]. K. S. Ong, L. Jiang, and K. C. Lai, "4.20 Thermoelectric Energy Conversion," I. B. T.-C. E. S. Dincer, Ed. Oxford: Elsevier, 2018, pp. 794–815.
- [13]. N. Jaziri, A. Boughamoura, J. Müller, B. Mezghani, F. Tounsi, and M. Ismail, "A comprehensive review of Thermoelectric Generators: Technologies and common applications," *Energy Reports*, vol. 6, pp. 264–287, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.12.011>.
- [14]. M.-Z. Yang, C.-C. Wu, C.-L. Dai, and W.-J. Tsai, "Energy Harvesting Thermoelectric Generators Manufactured Using the Complementary Metal Oxide Semiconductor Process," *Sensors*, vol. 13, no. 2, pp. 2359–2367, 2013, doi: 10.3390/s130202359.
- [15]. M. Saufi Sulaiman, B. Singh, and W. A. از پیل‌های سوختی پلیمری با استفاده از مواد ترموالکتریک جایگزین را می‌توان به طور کامل محقق کرد که راه را برای آینده‌ای پایدارتر و دوست‌دار محیط زیست هموار خواهد کرد.
- ### مراجع
- [1]. W. R. Grove, "XXIV. On voltaic series and the combination of gases by platinum," *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 14, no. 86–87, pp. 127–130, Feb. 1839, doi: 10.1080/14786443908649684.
- [2]. L. Fan, Z. Tu, and S. H. Chan, "Recent development of hydrogen and fuel cell technologies: A review," *Energy Reports*, vol. 7, pp. 8421–8446, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2021.08.003>.
- [3]. M. M. Tellez-Cruz, J. Escorihuela, O. Solorza-Feria, and V. Compañ, "Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs): Advances and Challenges," *Polymers*, vol. 13, no. 18, 2021, doi: 10.3390/polym13183064.
- [4]. S. Mekhilef, R. Saidur, and A. Safari, "Comparative study of different fuel cell technologies," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 1, pp. 981–989, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.020>.
- [5]. Y. Shao, G. Yin, Z. Wang, and Y. Gao, "Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: Material challenges," *J. Power Sources*, vol. 167, no. 2, pp. 235–242, 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.02.065>.
- [6]. J.-H. Wee, "Applications of proton exchange membrane fuel cell systems," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, no. 8, pp. 1720–1738, 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.01.005>.
- [7]. A. Bharti and R. Natarajan, "Chapter 7- Proton exchange membrane testing and diagnostics," G. B. T.-P. E. M. F. C. Kaur, Ed. Elsevier, 2022, pp. 137–171.



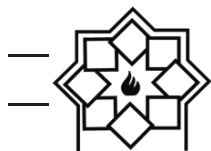
- vol. 55, no. 27, pp. 12642–12704, 2020, doi: 10.1007/s10853-020-04949-0.
- [23]. D. Champier, "Thermoelectric generators: A review of applications," *Energy Convers. Manag.*, vol. 140, pp. 167–181, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.02.070>.
- [24]. I. T. Witting et al., "The Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride," *Adv. Electron. Mater.*, vol. 5, no. 6, p. 1800904, Jun. 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/aelm.201800904>.
- [25]. Z. Han et al., "Room-temperature thermoelectric materials: Challenges and a new paradigm," *J. Mater.*, vol. 8, no. 2, pp. 427–436, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2021.07.004>.
- [26]. H. Mamur, M. R. A. Bhuiyan, F. Korkmaz, and M. Nil, "A review on bismuth telluride (Bi_2Te_3) nanostructure for thermoelectric applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, pp. 4159–4169, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.112>.
- [27]. Y. Saberi and S. A. Sajjadi, "A comprehensive review on the effects of doping process on the thermoelectric properties of Bi_2Te_3 based alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 904, p. 163918, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163918>.
- [28]. L. D. Zhao, B.-P. Zhang, J.-F. Li, H. L. Zhang, and W. S. Liu, "Enhanced thermoelectric and mechanical properties in textured n-type Bi_2Te_3 prepared by spark plasma sintering," *Solid State Sci.*, vol. 10, no. 5, pp. 651–658, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.10.022>.
- [29]. K. Kaur, Enamullah, S. A. Khandy, J. Singh, and S. Dhiman, "Traditional thermoelectric materials and challenges," in *Thermoelectricity and Advanced Thermoelectric Materials*, Elsevier, 2021, pp. 139–161.
- [30]. G. Rogl and P. Rogl, "Skutterudites, a most promising group of thermoelectric materials," *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, vol. 4, pp. 50–57, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.03.001>.
- N. W. Mohamed, "Experimental and theoretical study of thermoelectric generator waste heat recovery model for an ultra-low temperature PEM fuel cell powered vehicle," *Energy*, vol. 179, pp. 628–646, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.05.022>.
- [16]. B. Orr, A. Akbarzadeh, M. Mochizuki, and R. Singh, "A review of car waste heat recovery systems utilising thermoelectric generators and heat pipes," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 101, pp. 490–495, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.10.081>.
- [17]. M. Hasani and N. Rahbar, "Application of thermoelectric cooler as a power generator in waste heat recovery from a PEM fuel cell – An experimental study," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 43, pp. 15040–15051, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.023>.
- [18]. D. T. Crane and G. S. Jackson, "Optimization of cross flow heat exchangers for thermoelectric waste heat recovery," *Energy Convers. Manag.*, vol. 45, no. 9, pp. 1565–1582, 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2003.09.003>.
- [19]. C. Sturm, P. Jafarzadeh, and H. Kleinke, "1.17 - Thermoelectric Nanomaterials," D. L. Andrews, R. H. Lipson, and T. B. T.-C. N. and N. (Second E. Nann, Eds. Oxford: Academic Press, 2019, pp. 349–358.
- [20]. G. J. Snyder and A. H. Snyder, "Figure of merit ZT of a thermoelectric device defined from materials properties," *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 11, pp. 2280–2283, 2017, doi: [10.1039/C7EE02007D](https://doi.org/10.1039/C7EE02007D).
- [21]. C. B. Vining, "An inconvenient truth about thermoelectrics," *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 2, pp. 83–85, 2009, doi: [10.1038/nmat2361](https://doi.org/10.1038/nmat2361).
- [22]. J. Wei et al., "Review of current high-ZT thermoelectric materials," *J. Mater. Sci.*,



- thermoelectric properties,” *J. Alloys Compd.*, vol. 931, p. 167534, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167534>.
- [40]. C. Uher, “2.2 - Thermoelectric properties of skutterudites,” in *Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials*, R. B. T.-T. E. C. Funahashi, Ed. Woodhead Publishing, 2021, pp. 69–123.
- [41]. D. Wee, B. Kozinsky, N. Marzari, and M. Fornari, “Effects of filling in CoSb_3 : Local structure, band gap, and phonons from first principles,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 4, p. 45204, Jan. 2010, doi: [10.1103/PhysRevB.81.045204](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.045204).
- [42]. S. Chibani et al., “First-principles investigation of structural, mechanical, electronic, and thermoelectric properties of Half-Heusler compounds RuVX ($X=\text{As, P, and Sb}$),” *Comput. Condens. Matter*, vol. 16, p. e00312, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2018.e00312>.
- [43]. J. K. Kawasaki, S. Chatterjee, P. C. Canfield, and G. Editors, “Full and half-Heusler compounds,” *MRS Bull.*, vol. 47, no. 6, pp. 555–558, 2022, doi: [10.1557/s43577-022-00355-w](https://doi.org/10.1557/s43577-022-00355-w).
- [44]. H. Wang and C. Yu, “Organic Thermoelectrics: Materials Preparation, Performance Optimization, and Device Integration,” *Joule*, vol. 3, no. 1, pp. 53–80, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.10.012>.
- [45]. Y. Xu, Y. Jia, P. Liu, Q. Jiang, D. Hu, and Y. Ma, “Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) as promising thermoelectric materials and devices,” *Chem. Eng. J.*, vol. 404, p. 126552, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126552>.
- [46]. G.-H. Kim, L. Shao, K. Zhang, and K. P. Pipe, “Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency,” *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 8, pp. 719–723, 2013, doi: [10.1038/nmat3635](https://doi.org/10.1038/nmat3635).
- [31]. L. Huang, Q. Zhang, B. Yuan, X. Lai, X. Yan, and Z. Ren, “Recent progress in half-Heusler thermoelectric materials,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 76, pp. 107–112, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.11.032>.
- [32]. J. Li, A. B. Huckleby, and M. Zhang, “Polymer-based thermoelectric materials: A review of power factor improving strategies,” *J. Mater.*, vol. 8, no. 1, pp. 204–220, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2021.03.013>.
- [33]. P. A. Finn, C. Asker, K. Wan, E. Bilotti, O. Fenwick, and C. B. Nielsen, “Thermoelectric Materials: Current Status and Future Challenges,” *Front. Electron. Mater.*, vol. 1, 2021, doi: [10.3389/femat.2021.677845](https://doi.org/10.3389/femat.2021.677845).
- [34]. J. He, Y. Liu, and R. Funahashi, “Oxide thermoelectrics: The challenges, progress, and outlook,” *J. Mater. Res.*, vol. 26, no. 15, pp. 1762–1772, 2011, doi: [10.1557/jmr.2011.108](https://doi.org/10.1557/jmr.2011.108).
- [35]. R. E. Baumbach and M. B. Maple, “Filled Skutterudites: Magnetic and Electrical Transport Properties,” K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilshner, E. J. Kramer, S. Mahajan, and P. B. T.-E. of M. S. and T. Veyssi re, Eds. Oxford: Elsevier, 2010, pp. 1–6.
- [36]. J. W. Sharp, “Thermoelectric and Energy Conversion Devices,” F. Bassani, G. L. Liedl, and P. B. T.-E. of C. M. P. Wyder, Eds. Oxford: Elsevier, 2005, pp. 173–180.
- [37]. B. C. Sales, “Filled Skutterudites,” in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 33, K. A. Gschneidner, J.-C. G. B nzli, and V. K. B. T.-H. on the P. and C. of R. E. Pecharsky, Eds. Elsevier, 2003, pp. 1–34.
- [38]. G. Rogl and P. F. Rogl, “Filled Sb-Based Skutterudites from 1996–2022,” *Crystals*, vol. 12, no. 12, 2022, doi: [10.3390/cryst12121843](https://doi.org/10.3390/cryst12121843).
- [39]. A. Serrano et al., “ CoSb_3 -based skutterudite nanocomposites prepared by cold sintering process with enhanced



- 06251-9.
- [54]. C. Jiang et al., "Ultrahigh performance polyvinylpyrrolidone/Ag₂Se composite thermoelectric film for flexible energy harvesting," *Nano Energy*, vol. 80, p. 105488, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105488>.
- [55]. W. Rahim, J. M. Skelton, and D. O. Scanlon, " α -Bi₂Sn₂O₇: a potential room temperature n-type oxide thermoelectric," *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 32, pp. 16405–16420, 2020, doi: 10.1039/D0TA03945D.
- [56]. Y. Lin et al., "Thermoelectric Power Generation from Lanthanum Strontium Titanium Oxide at Room Temperature through the Addition of Graphene," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 29, pp. 15898–15908, Jul. 2015, doi: 10.1021/acsami.5b03522.
- [57]. S. Dalola et al., "Planar Thermoelectric Generator based on Metal-Oxide Nanowires for Powering Autonomous Microsystems," *Procedia Eng.*, vol. 47, pp. 346–349, 2012, doi: 10.1016/j.proeng.2012.09.154.
- [58]. M. A. S. M. R. Faiz Salleh Suhasini Sathiyamoorthy, Mohd Faizul Mohd Sabri, Suhana Mohd Said, Pandiyarasan Veluswamy, "Theoretical Power Output of Thermoelectric Power Generator based on Metal Oxide Semiconductor," *Int. J. Technol.*, vol. 12, no. 6, pp. 291–319, 2021, doi: <https://doi.org/10.14716/ijtech.v12i6.5206>.
- [59]. Q. E. Hussain, D. R. Brigham, and C. W. Maranville, "Thermoelectric Exhaust Heat Recovery for Hybrid Vehicles," *SAE Int. J. Engines*, vol. 2, no. 1, pp. 1132–1142, 2009, doi: <https://doi.org/10.4271/2009-01-1327>.
- [60]. W. Yang, W. Zhu, Y. Yang, L. Huang, Y. Shi, and C. Xie, "Thermoelectric Performance Evaluation and Optimization in a Concentric Annular Thermoelectric Generator under Different Cooling Methods," *Energies*, vol. 15, no. 6. 2022,
- [47]. Z. Fan, D. Du, X. Guan, and J. Ouyang, "Polymer films with ultrahigh thermoelectric properties arising from significant seebeck coefficient enhancement by ion accumulation on surface," *Nano Energy*, vol. 51, pp. 481–488, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.07.002>.
- [48]. O. Bubnova et al., "Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene)," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 6, pp. 429–433, 2011, doi: 10.1038/nmat3012.
- [49]. M. Culebras, C. M. Gómez, and A. Cantarero, "Enhanced thermoelectric performance of PEDOT with different counter-ions optimized by chemical reduction," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 26, pp. 10109–10115, 2014, doi: 10.1039/C4TA01012D.
- [50]. S. Liu, H. Li, and C. He, "Simultaneous enhancement of electrical conductivity and seebeck coefficient in organic thermoelectric SWNT/PEDOT:PSS nanocomposites," *Carbon N. Y.*, vol. 149, pp. 25–32, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.04.007>.
- [51]. K. Suemori, Y. Watanabe, and S. Hoshino, "Carbon nanotube bundles/polystyrene composites as high-performance flexible thermoelectric materials," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 11, p. 113902, Mar. 2015, doi: 10.1063/1.4915622.
- [52]. W. Zheng et al., "Low thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in p-type Sb₂Te₃/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) thermoelectric composites," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 2, p. 23901, Jul. 2014, doi: 10.1063/1.4887504.
- [53]. L. Wang et al., "Exceptional thermoelectric properties of flexible organic–inorganic hybrids with monodispersed and periodic nanophase," *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, p. 3817, 2018, doi: 10.1038/s41467-018-



- doi: 10.3390/en15062231.
- [61]. M. Sulaiman, W. A. N. Wan Mohamed, B. Singh, and M. Ghazali, "Validation of a Waste Heat Recovery Model for a 1kW PEM Fuel Cell using Thermoelectric Generator," IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., vol. 226, p. 12148, Aug. 2017, doi: 10.1088/1757-899X/226/1/012148.
- [62]. R. J. Parise and G. F. Jones, "Fuel cell thermal management with thermoelectric coolers," in IECEC'02. 2002 37th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, 2002., 2002, pp. 607–614.
- [63]. T. H. Kwan, X. Wu, and Q. Yao, "Multi-objective genetic optimization of the thermoelectric system for thermal management of proton exchange membrane fuel cells," Appl. Energy, vol. 217, pp. 314–327, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.02.097>.

Using Thermoelectric Materials for Waste Heat Recovery in Proton Exchange Membrane Fuel Cells

Fatemeh Karimi, Mahdi Darab*

**¹ School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology
(IUST), Tehran, Iran**

* darab@iust.ac.ir

Abstract: Proton exchange membrane (PEM) fuel cells are promising devices to efficiently produce green electricity. However, one of the challenges hindering their commercialization is the waste heat management in which a great part of the outcoming energy is made of. For this matter, a great deal of emerging research is focused on heat recovery in PEM fuel cells. Thermoelectric generators are one of the technologies that have recently obtained notable attention for their potential for use as waste heat recovery in PEMFCs. Thermoelectric generators are solid state devices that directly convert the temperature gradient to electricity via the Seebeck effect.

In this review paper we will outline the current overview of the use of thermoelectric materials for the waste heat recovery especially in PEMFCs. Advantages and disadvantages of commonly used thermoelectric materials such as bismuth telluride and its alloys are discussed and the capability of alternative thermoelectric materials such as Skutterudite structures, Half-Heusler compounds, Carbon nanotubes and their composites and thermoelectric oxides are scrutinized.

Keywords: Thermoelectric generators, Waste heat recovery, Proton exchange membrane fuel cells.