



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران

$H_2 + O_2$
3rd Fuel Cell Seminar of Iran



استفاده از سدیم بورهیدرید جهت تامین هیدروژن سیستم پیل سوختی پلیمری

قاسم اسکوئیان^۱، میلاد حیدری قلعه^۲، حسین رضانی کبری^۳، احمد علی ربیع نتاج درزی^۴، علی مختاری^۵، ابراهیم
علیزاده^۶

دانشگاه صنعتی مالک اشتر، پژوهشکده علوم و فناوری دفاعی شمال، مازندران، فریدونکنار، صندوق پستی ۳۷۳-۴۷۵۱۵
(ealizadeh@mut.ac.ir)

چکیده

روشهای مختلفی برای ذخیره سازی هیدروژن به منظور استفاده در پیل سوختی وجود دارند که عبارتند از: مخازن هیدروژن مایع، مخازن هیدروژن تحت فشار بالا، متال هیدرید، جذب مولکولی هیدروژن روی سطح جامد متخلخل (مانند نانوتیوب کربن) و هیدریدهای شیمیایی. یکی از این هیدریدهای شیمیایی، سدیم بورهیدرید می باشد که چگالی وزنی هیدروژن آن، تقریباً ۱۰/۶ درصد است. نحوه کار بدین صورت است که با از واکنش آب به سدیم بورهیدرید در حضور کاتالیزور گاز هیدروژن تولید می شود. نرخ هیدروژن تولیدی در این سیستم به راحتی قابل کنترل بوده و چون هیدروژن در مواقع لزوم تهیه می شود ایمنی بالایی دارد، آتشگیر نیست و مشکل تهیه کپسول برای ذخیره هیدروژن تولیدی وجود ندارد. از چالشهای مهم در این سیستم خرید سدیم بورهیدرید می باشد اما با بازیافت بوراکس تولید شده می توان قیمت کلی را به میزان قابل توجهی کاهش داد.

واژه های کلیدی: پیل سوختی، سدیم بورهیدرید، تولید هیدروژن

۱- مقدمه

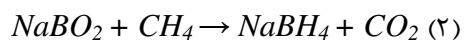
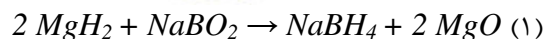
از بین روشهای تولید هیدروژن، مخازن هیدروژن تحت فشار بالا و هیدرید فلزی بصورت صنعتی، هیدروژن مایع و هیدرید شیمیایی بصورت نیمه صنعتی و جذب مولکولی بصورت آزمایشگاهی استفاده شده است. یکی از هیدرید شیمیایی که اخیراً استفاده از آن بطور صنعتی هم آغاز گردیده، سدیم بورهیدرید ($NaBH_4$) می باشد که چگالی وزنی هیدروژن آن، تقریباً ۱۰/۶ درصد است [۱]. این ماده پودری سفیدرنگ است که از واکنش بوراکس ($NaBO_2$) با ترکیبات هیدروژن دار (منیزیم هیدرید، گاز متان، فرمالدهید) طبق واکنشهای زیر به دست می آید [۲].

- ۱- کارشناس ارشد شیمی از دانشگاه تربیت مدرس، پژوهشیار پژوهشکده علوم و فناوری دفاعی شمال
- ۲- کارشناس ارشد مهندسی مواد از دانشگاه صنعتی مالک اشتر، پژوهشیار پژوهشکده علوم و فناوری دفاعی شمال
- ۳- کارشناس ارشد مهندسی نساجی از دانشگاه صنعتی امیر کبیر، پژوهشیار پژوهشکده علوم و فناوری دفاعی شمال
- ۴- دانشجوی دکتری مکانیک، دانشگاه صنعتی بابل، پژوهشیار پژوهشکده علوم و فناوری دفاعی شمال
- ۵- دکتری شیمی از دانشگاه صنعتی اصفهان، پژوهشیار پژوهشکده علوم و فناوری دفاعی شمال
- ۶- دانشجوی دکتری مکانیک - تبدیل انرژی دانشگاه صنعتی بابل، عضو هیات علمی دانشگاه صنعتی مالک اشتر



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران

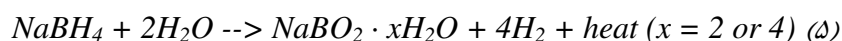


سدیم بورهیدرید در هوا پایدار بوده و در مقایسه با دیگر روشهای ذخیره سازی هیدروژن از نظر حمل و نقل، سبکتر و ایمنتر است. شعله‌ور نشده، احتیاج به فشار بالا ندارد و فرایند تولید هیدروژن از آن در دمای محیط انجام می‌شود. نرخ تولید هیدروژن براحتی قابل تغییر و کنترل بوده و ضایعات تولیدی ناشی از آزادسازی هیدروژن، قابل بازیافت می‌باشد. علاوه بر این به دلیل مخلوط بودن گاز هیدروژن تولیدی با بخار آب، انتخاب مناسبی جهت استفاده به عنوان منبع تامین هیدروژن در پیل سوختی پلیمری می‌باشد. از مشکلات عمده آن هم قیمت نسبتاً بالای سدیم بورهیدرید، تهیه کاتالیست مناسب برای انجام واکنش و سیستم مدیریت ضایعات در آن می‌باشد [۳].

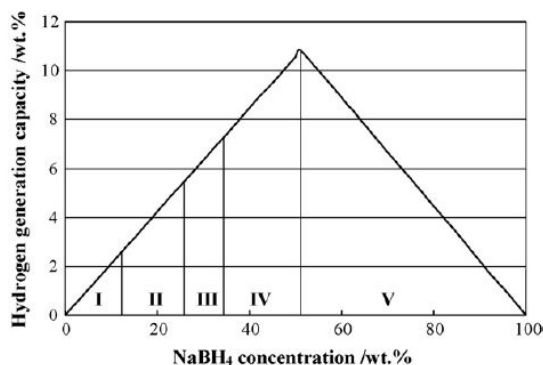
۲- سیستم تولید هیدروژن از سدیم بورهیدرید

۲-۱- مبانی

هیدریدهای شیمیایی مانند $NaBH_4$ ، KBH_4 ، LiH ، NaH و غیره می‌توانند به عنوان منابع تولید هیدروژن مورد استفاده قرار گیرند. اصول کار بدین صورت است که از واکنش سدیم بورهیدرید با آب در حضور کاتالیست، ۴ مولکول هیدروژن آزاد می‌شود، که H^- خود را از بورهیدرید و H^+ خود را از آب می‌گیرد و گاز H_2 تولید می‌شود. هنگام استفاده از کاتالیزور واکنش زیر صورت می‌گیرد [۴]:



بدون کاتالیزور واکنش به آرامی انجام شده و حدود ۱ میلی لیتر بر دقیقه هیدروژن آزاد می‌شود. برای جلوگیری از اتلاف هیدروژن، با اضافه نمودن درصد کمی از سدیم هیدروکسید به محلول، واکنش فوق متوقف شده و می‌توان محلول سدیم بورهیدرید را بدون اینکه گاز هیدروژن از آن متصاعد شود ذخیره نمود. در نتیجه برای ذخیره طولانی مدت سدیم بورهیدرید، با افزایش مقدار معینی سود pH محلول تقریباً ۱۴ ثابت نگه داشته می‌شود [۵]. شکل (۱) ظرفیت تولید هیدروژن را برای مقادیر مختلف غلظت سدیم بورهیدرید نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت محلول بورهیدرید تا ۵۰ درصد ظرفیت وزنی، ظرفیت ذخیره هیدروژن افزایش یافته و به ۱۰/۶٪ می‌رسد و پس از آن کاهش می‌یابد. بنابراین مناسبترین غلظت محلول بورهیدرید برای تولید هیدروژن، ۵۰ درصد می‌باشد هر چند که ملاحظات اقتصادی را هم باید در نظر گرفت [۶].



شکل ۱- تاثیر غلظت بر ظرفیت تولید هیدروژن بر پایه محاسبات استوکیومتری هیدرولیز سدیم بورهیدرید



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران

$H_2 + O_2$
3rd Fuel Cell Seminar of Iran



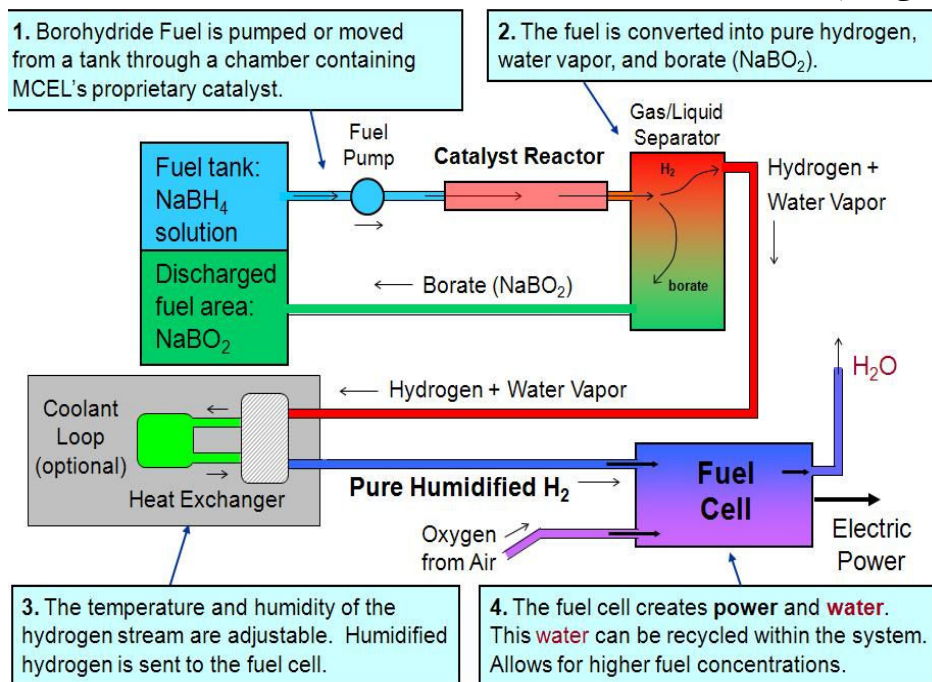
در جدول (۱) حجمی هیدروژن آزاد شده از درصدهای متفاوت سدیم بورهیدرید را نشان می دهد. برای مثال می توان محاسبه نمود در صورتی که یک پیل سوختی یک کیلوواتی حدود ۱۳ لیتر در دقیقه هیدروژن نیاز داشته باشد، تقریباً هر لیتر از محلول ۳۵٪ وزنی سدیم بورهیدرید به مدت ۷۰ دقیقه هیدروژن لازم برای استفاده یک پیل سوختی پلیمری با توان یک کیلووات را تامین خواهد کرد [۷].

جدول ۱- چگالی حجمی هیدروژن آزاد شده از درصدهای متفاوت سدیم بورهیدرید

حجم هیدروژن تولیدی (slpm)	وزن هیدروژن تولیدی (g/litr)	دانسیته ذخیره حجمی
۵۲۶	۴۴	یک لیتر محلول ۲۰٪
۶۵۸	۵۵	یک لیتر محلول ۲۵٪
۷۸۹	۶۶	یک لیتر محلول ۳۰٪
۹۲۱	۷۷	یک لیتر محلول ۳۵٪

۲-۲- اجزای تشکیل دهنده سیستم

در این سیستم، محلول سدیم بورهیدرید به عنوان سوخت در مخزن پلاستیکی نگهداری می شود. سپس توسط پمپی به مخزن لوله ای تغذیه می شود. این مخزن لوله ای شامل کاتالیزور واکنش تولید هیدروژن می باشد. به این ترتیب سدیم بورهیدرید به هیدروژن خالص، بخار آب و بوراکس تبدیل می شود. در واحد جداکننده گاز از مایع، بورات از گاز هیدروژن و بخار جدا می شود و به مخزن نگهداری مخصوص و هیدروژن به همراه بخار آب جهت تنظیم حرارت و رطوبت به بخش سردکننده منتقل می شوند. در پایان گاز هیدروژن خالص با رطوبت تنظیم شده از سامانه تولید هیدروژن خارج می گردد. طرح شماتیک این واحد تولید هیدروژن در شکل ۲ نشان داده شده است در جدول (۲) هم مقایسه تولید هیدروژن با سدیم بورهیدرید و سامانه های متانولی انجام گرفته است [۸].



شکل ۲- چرخه تولید هیدروژن از سدیم بورهیدرید

جدول ۲ مقایسه تولید هیدروژن با سدیم بورهیدرید و سامانه های متانولی

	HOD(NaBH ₄)/PEM	DMFC	Reformed MeOH/PEM
اتلاف حرارت	۱/۵ وات حرارت در هر وات انرژی الکتریکی خروجی خالص	۳-۵ وات حرارت در هر وات انرژی الکتریکی خروجی خالص	۱ وات حرارت در هر وات انرژی الکتریکی خروجی خالص
خصوصیات طراحی	طراحی آسان، راندمان بالا در محدوده عملیاتی گسترده	نوسانات برق خروجی، مشکل کنترل غلظت	مشکل راکتورهای چندتایی و حذف CO
چگالی توان استک	~0.3 – 0.5 W/cc	< 0.1 W/cc	به CO بستگی دارد
زمان کارکرد	بیشتر از ۴۰۰۰ ساعت	چند صد ساعت	به CO بستگی دارد
قیمت	مقدار کم کاتالیست مورد استفاده و امکان استفاده از کاتالیست های متنوع و ارزان تر	قیمت بالا ناشی از مقدار بالاتر کاتالیست	کاتالیست گران و مشکل حذف CO
ایمنی سوخت	غیر قابل اشتعال	قابل اشتعال	قابل اشتعال

۳- مزایای سیستم سدیم بورهیدرید

- ۱- واکنش به راحتی قابل کنترل است و با بیرون آوردن کاتالیزور، انجام واکنش متوقف می شود.
- ۲- چون خود واکنش گرمای آزاد شدن هیدروژن بدون اعمال هیچ انرژی و در فشار و دمای محیط انجام می شود.
- ۳- از تولید گاز منوکسیدکربن که باعث مسموم شدن کاتالیزور گرانبه قیمت پلاتین می شود جلوگیری می گردد.
- ۴- خلوص هیدروژن تولیدی بسیار بالاست چون غیر از هیدروژن هیچ گاز دیگری تولید نمی شود.
- ۵- گاز هیدروژن تولیدی با بخار آب مخلوط می باشد که برای پیل سوختی پلیمری بسیار مناسب است و دیگر احتیاجی به مرطوب کردن هیدروژن نیست.
- ۶- سرعت تولید هیدروژن بسیار بالاست هرچند که می تواند با توجه به نرخ تزریق محلول به راکتور، تنظیم گردد.
- ۷- به دلیل قابل کنترل بودن واکنش، غیر قابل اشتعال بودن محلول سدیم بورهیدرید و تولید هیدروژن فقط در مواقع مورد نیاز، ایمنی آن بسیار بالاست [۹].

۴- چالش های موجود

۴-۱- دوام کاتالیست

یکی از مهمترین مسائلی که در مورد استفاده از کاتالیست در واکنش های شیمیایی وجود دارد دوام کاتالیست می باشد. این مشکل مخصوصاً در کاتالیست مورد استفاده در غشاء پیل سوختی مشاهده می گردد که با افزایش زمان کارکرد، منجر به کاهش راندمان پیل سوختی می گردد. مثلاً در پیل سوختی متانولی، مسموم شدن کاتالیست پلاتین توسط متانول و از بین رفتن خاصیت کاتالیستی آن، منجر به کاهش شدید راندمان پیل می گردد [۱۰].

در هیدرولیز سدیم بورهیدرید هم، نقش کاتالیست بسیار تعیین کننده می باشد و باید کاتالیستی انتخاب نمود که حداکثر زمان کارکرد با بهترین راندمان را فراهم سازد. تاکنون تحقیقات بسیاری هم در زمینه نوع و غلظت کاتالیست مورد استفاده انجام شده که نتایج قابل قبولی بدست آمده است. هرچند که هنوز مشکلات فوق در کارکردهای طولانی به قوت خود باقیست [۱۱].



۷ و ۶ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران

$H_2 + O_2$
3rd Fuel Cell Seminar of Iran



۲-۴- تنظیم رطوبت گاز هیدروژن

در هیدرولیز سدیم بورهیدرید به همراه هیدروژن تولیدی، مقداری بخار آب هم تولید می‌گردد. هرچندکه این مسئله برای استفاده در پیل سوختی پلیمری بسیار مناسب می‌باشد ولی اگر بخواهیم هیدروژن تولیدی را ذخیره کرده و در موقع لزوم مصرف کنیم، باید رطوبت آن گرفته شود. به همین دلیل استفاده از یک سیستم رطوبت‌گیر، اجتناب‌ناپذیر می‌باشد.

۳-۴- کریستالیزه شدن بورات تولید شده

استفاده از غلظت بالای سدیم بورهیدرید موجب تولید بورات با غلظت بالا می‌گردد که در اثر کریستالیزه شدن، به دیواره راکتور چسبیده و خارج کردن آن مشکل می‌شود.

۴-۴- مدیریت حرارتی سیستم

افزایش دما تا ۸۰ درجه در واکنش هیدرولیز سدیم بورهیدرید باعث افزایش کارایی سیستم خواهد شد و اگر سیستمی طراحی شود که دما را بالاتر ببرد راندمان واکنش نیز افزایش خواهد یافت. هرچندکه در دمای محیط هم، هیدرولیز سدیم بورهیدرید انجام می‌شود.

۵-۴- هزینه تولید یا خرید سدیم بورهیدرید

از مهمترین مسائل در ساخت سیستم تولید هیدروژن از سدیم بورهیدرید هزینه بالای خرید این ماده است. به منظور غلبه بر این مشکل، می‌توان سدیم بورهیدرید را در داخل کشور تولید نمود که مواد اولیه و تجهیزات مورد نیاز برای ساخت آن، در داخل کشور قابل تهیه می‌باشد.

۵- نمونه های تجاری ساخته شده

مینی ون ناتریوم در سال ۲۰۰۱ با استفاده از تکنولوژی هیبرید پیل سوختی پلیمری (با سوخت سدیم بورهیدرید) - باتری ساخته شد [۱۲].

	FUEL TYPE
	Catalyzed chemical hydride – sodium borohydride
	ENGINE TYPE
	Fuel cell/battery hybrid
	FUEL CELL SIZE / TYPE
	54 kW/PEM
	FUEL CELL MANUFACTURER
	Ballard Mark 900 Series
RANGE – 300 mi (483 km)	
MPG EQUIVALENT – 30 mpg	
MAX SPEED – 80 mph (129 km/h)	

2001
Natrium (Town & Country Minivan)

شکل ۳- مینی ون ناتریوم با پیل سوختی پلیمری با سوخت سدیم بورهیدرید

شرکت Horizon هم نمونه تجاری پیل سوختی پلیمری ۳۰ واتی با سیستم تولید هیدروژن سدیم بورهیدرید قابل حمل خود را به نام Hydropak با قیمت ۴۶۰ دلار در سال ۲۰۰۸ به بازار عرضه کرده است. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌گردد این

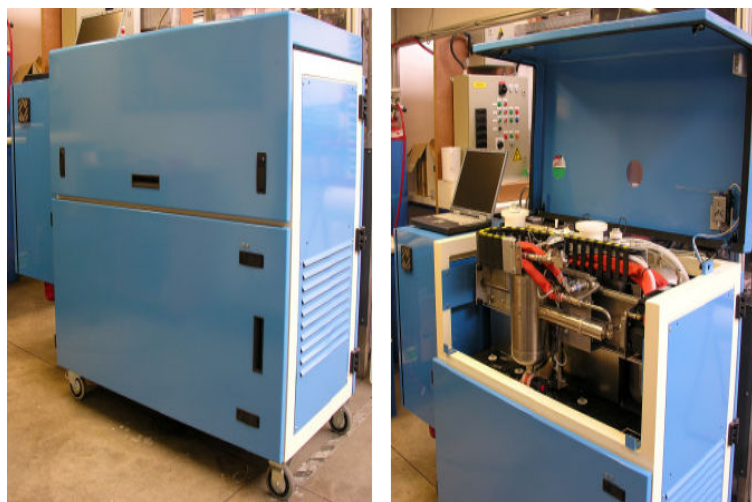
نمونه هم دارای کارتریج‌های مجزا جهت مخزن سوخت سدیم بورهیدرید می‌باشد که با تعویض سریع آن، می‌توان زمان کارکرد محصول را افزایش داد [۱۳].

HydroPak unit	
Rated Net Power	30W
DC Output	5V@0.5A (USB 2.0)
	12V 2,5A max (cigar lighter plug)
AC Output (60 Hz)	options: 110V, 220V, 230V, 240V
Size (Dimensions in cm)	32 x 26 x 13
Weight (without cartridge)	2.5 kg
Weight (with activated cartridge)	3.6 kg
Start-up time	1 to 2 min
Operating Environment	1-35C
User Interface	LCD display indicator



شکل ۴- مشخصات محصول HydroPak ساخت شرکت Horizon

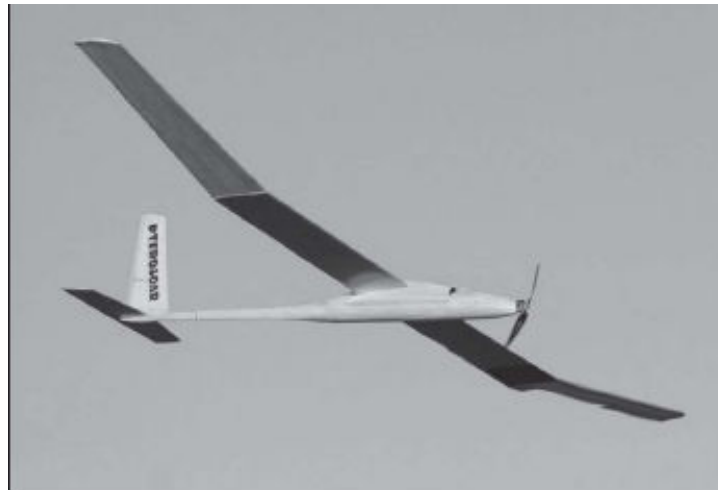
از شرکتهای بسیار فعال در این زمینه، شرکت Millennium cell می‌باشد که فعالیت اصلی آن در زمینه تولید هیدروژن از سدیم بورهیدرید جهت استفاده در پیل سوختی پلیمری است. آخرین محصول این شرکت، یک سیستم تجاری تولید هیدروژن از سدیم بورهیدرید ۵ کیلووات برای استفاده در پیل سوختی پلیمری می‌باشد که مشخصات آن در شکل ۵ آمده است [۱۴].



Power: 5 kW	Fuel: NaBH ₄ in water solution
H₂ flow: 3.8 m ³ /h	NaBO₂ tanks: 4 x 20 l
Max Pressure: 90 psi (6 bar)	Startup time: 2' 30"
Gas: Pure Hydrogen (CO < 0.5 ppm; CO ₂ < 10 ppm)	Shutdown time: 5'
Autonomy (max power): 3 h	Size (l x w x h): 115x60x110 cm
	Weight: about 200 kg

شکل ۵- نمونه ۵ کیلوواتی تولید هیدروژن از سدیم بورهیدرید

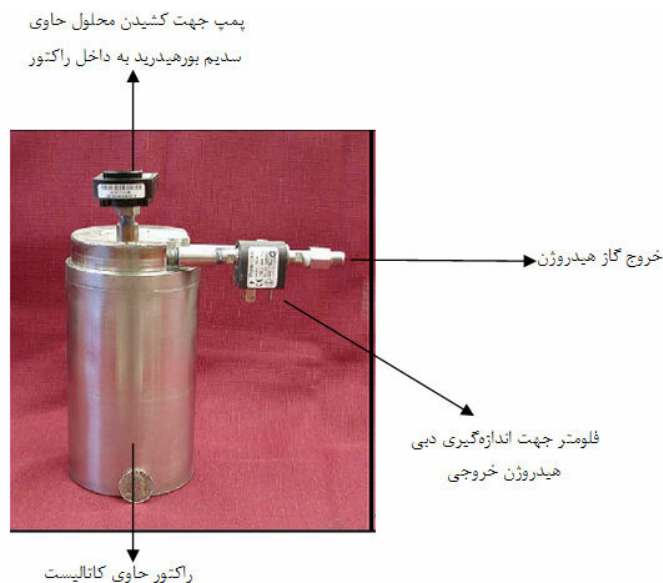
ساخت هواپیماهای بدون سرنشین (UAV) دارای پیل سوختی پلیمری با سیستم تولید هیدروژن سدیم بورهیدرید. Petrosoar نمونه‌ای از یک UAV است که در دانشگاه کالیفرنیا با همکاری شرکت‌های Millennium cell و Horizon در سال ۲۰۰۷ ساخته شده است (شکل ۶) و رکورد ۱۶ ساعت (۵۰۰ کیلومتر) پرواز بی وقفه را برای خود در بین این نوع پرنده‌های دارای پیل سوختی کسب کرده است. و دارای پیل سوختی پلیمری با چگالی توان 480 Wh/kg، تقریباً ۲/۵ برابر بهترین انواع باتری‌های موجود با این ابعاد می‌باشد [۱۵].



شکل ۶- نمونه آزمایشی هواپیمای بدون سرنشین Petrosoar

۵- طراحی سیستم

به طور کلی اجزای تشکیل دهنده یک سیستم تولید هیدروژن از سدیم بورهیدرید عبارتند از: محلول سوخت، کاتالیست همراه نگهدارنده، مخزن سوخت و ذخیره بورات، راکتور، پمپ تغذیه سوخت، سرنگ افشاننده، شیلنگ انتقال سوخت و گاز هیدروژن، رگولاتور، فلومتر، و برخی تجهیزات جانبی دیگر که در شکل ۷ مهمترین قسمت یعنی راکتور نشان داده شده است [۱۶].



شکل ۷- راکتور تولید هیدروژن از سدیم بورهیدرید



۷ و ۸ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران

$H_2 + O_2$
3rd Fuel Cell Seminar of Iran



۶- جمع بندی

سدیم بورهیدرید ماده‌ای است که پتانسیل بالایی برای ذخیره و تولید هیدروژن دارد و از نظر وزنی و حجمی نسبت به متال هیدرید و از نظر ایمنی و مشکلات فنی نسبت به هیدروژن فشرده و مایع دارای برتری قابل ملاحظه‌ای می‌باشد. چون احتمال انفجار هیدروژن در کیسول هیدروژن وجود دارد اما می‌توان محلول آبی سدیم بورهیدرید را به راحتی و بدون هیچ خطری حمل نموده و هر موقع لازم بود با استفاده از کاتالیزور، فرایند تولید هیدروژن را آغاز و یا متوقف نمود. بدین ترتیب امنیت سیستم بسیار بالا می‌رود. از این روش در تجهیزات قابل حمل دارای پیل سوختی پلیمری و سیستم پیشراننده هواپیمای بدون سرنشین و رباتهای فضائی استفاده شده است. انتخاب نوع سیستم برای تولید هیدروژن از سدیم بورهیدرید به مقدار توانی که از آن انتظار داریم (که آن هم به نوع کاتالیست وابسته است) بستگی دارد. برای توان‌های پائین، کاتالیست‌های اسید معدنی (مانند اسید هیدروکلریک و اسید سولفوریک) کفایت می‌کند. چون تولید هیدروژن در زمان محدودی انجام می‌شود در حالیکه برای توان‌های بالا احتیاج به تولید مداوم و یکنواخت هیدروژن داریم. بنابراین کاتالیست‌های فلزی مانند آلیاژهای کبالت و نیکل نمونه مناسب‌تری می‌باشند. البته طراحی راکتور باید به گونه‌ای باشد که محلول سوخت به طور مناسب در معرض کاتالیست فلزی قرار گیرد و در نتیجه راندمان کلی واکنش بالا رود.

مراجع:

(۱) مجله هیدروژن و پیل سوختی سال دوم شماره (۸) اردیبهشت ۸۶

- 2- Review of Chemical Processes for the Synthesis of Sodium Borohydride Millennium Cell Inc. Prepared by Ying Wu, Michael T. Kelly, Jeffrey V. Ortega Under DOE Cooperative Agreement DE-FC36-04GO14008. August 2004.
- 3- Jung-Ho Wee., Kwan-Young Lee., Sung Hyun Kim. Sodium borohydride as the hydrogen supplier for proton exchange membrane fuel cell systems Fuel Processing Technology 87 (2006) 811–819.
- 4- Ying Wu., Michael T., Kelly Jeffrey V. Review of Chemical Processes for the Synthesis of Sodium Borohydride. Millennium Cell Inc. Ortega August 2004.
- 5- Jinsong Zhang, Yuan Zheng, Jay P. Gore, T.S. Fisher. 1 kWe sodium borohydride hydrogen generation system Part I: Experimental study. Journal of Power Sources 165 (2007) 844–853.
- 6- B.H. Liu, Z.P. Li. A review: Hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction Journal of Power Sources 187 (2009) 527–534.
- 7- Don Gervasio., Michael Xu., Evan Thomas. Properties of aqueous alkaline sodium borohydride solutions and by-products formed during hydrolysis Arizona State University Tempe, AZ. 2006.
- 8- Shailesh A. Shah. Chemical Hydride Based PEM Fuel Cells for Portable Power Applications. Joint Services Power Expo May 2-5, 2005.
- 9- İ. Engin TÜRE., F. Öznur TABAKOĞLU., Gülbahar KURTULUŞ. Economical Aspects of Sodium Borohydride for Hydrogen Storage WHEC 16 / 13-16 June 2006 – Lyon France.
- 10- Palanichamy Krishnan a.*, Kan-Lin Hsueh b, Sung-Dae Yima Catalysts for the hydrolysis of aqueous borohydride solutions to produce hydrogen for PEM fuel cells Applied Catalysis B: Environmental 77 (2007) 206–214.
- 11- Umit B. Demirci a,b,c,*, Philippe Miele a,b,c Sodium tetrahydroborate as energy/hydrogen carrier, its history C. R. Chimie xx (2008).
- 12- www.hydrogencar.com
- 13- www.horizonfuelcell.com. Hypropak water activated power systems.
- 14- www.millenniumcell.com
- 15- Vicki P. McConnell. Military UAVs claiming the skies with fuel cell power. North American Correspondent.
- 16- Bradley S. Riochardson*, Joseph F. Birdwell, Franc, ois G. Pin, John F. Jansen, Randell F. Lind Sodium Borohydride based hybrid power system. Journal of Power Sources 145 (2005) 21-25.