



## پیل سوختی سدیم بورهیدرید مستقیم (Direct Borohydride Fuel Cell)

قاسم اسکوئیان<sup>۱</sup>، میلاد حیدری قلعه<sup>۲</sup>، حسین رضانی کبری<sup>۳</sup>، علیرضا بلبل امیری<sup>۴</sup>، علی مختاری<sup>۵</sup>، احمد علی ربیع نتاج<sup>۶</sup>

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

### چکیده

به دلیل کارایی بالاتر پیل سوختی نسبت به باتری در سالهای اخیر مطالعات زیادی روی انواع پیل سوختی صورت گرفته تا از آنها به جای باتری در کاربردهای گوناگون استفاده شود. یکی از این نوع پیلها، پیل سوختی سدیم بورهیدرید مستقیم است. از این ترکیب می توان به عنوان آند در پیل سوختی مستقیم استفاده کرد و به دلیل پتانسیل الکتروشیمیایی بالا یک رقیب بزرگ برای پیل سوختی هیدروژنی است. انواع مختلفی از این پیل شامل سدیم بورهیدرید/هوا و سدیم بورهیدرید/هیدروژن پراکسید ساخته شده و ولتاژ بالایی از آنها به دست آمده است. این ترکیب در هوا پایدار است و مزایای زیادی نسبت به دیگر ترکیبات شیمیایی مثل متانول جهت استفاده به عنوان سوخت مستقیم در پیل سوختی پلیمری دارد. در محیط قلیایی کار می کند چون در محیطهای اسیدی پایدار نیست و چون با کاتالیستهای ارزانقیمت هم راندمان قابل قبولی دارد قیمت تمام شده آن نسبت به سایر پیلها پائین تر خواهد آمد

واژه‌های کلیدی: پیل سوختی، سدیم بورهیدرید، آند و کاتد

### ۱- مقدمه

پیل سوختی سدیم بورهیدرید مستقیم زیر مجموعه‌ای از پیل‌های پلیمری است که از محلول سدیم بورهیدرید بعنوان سوخت استفاده می‌کند. مزایای استفاده از سدیم بورهیدرید بجای هیدروژن معمولی در یک پیل سوختی قلیایی این است که سوخت دارای خاصیت قلیایی زیاد و بوراکس (borax) ضایعاتی از مسمومیت کاتالیزور توسط دی اکسید کربن جلوگیری می‌کنند. نحوه عملکرد این پیل به این صورت است که در آند واکنش اکسیداسیون سدیم بورهیدرید در حضور باز انجام می‌شود یون  $\text{Na}^+$  از طریق پلیمر هدایت کننده کاتیون وارد کاتد می‌شود و با  $\text{OH}^-$

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- کارشناس ارشد شیمی آلی از دانشگاه زنجان، 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، دانشگاه صنعتی بابل، پژوهشیار پژوهشکده علوم و فناوری دفاعی شمال



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸  
October 28 & 29, 2009

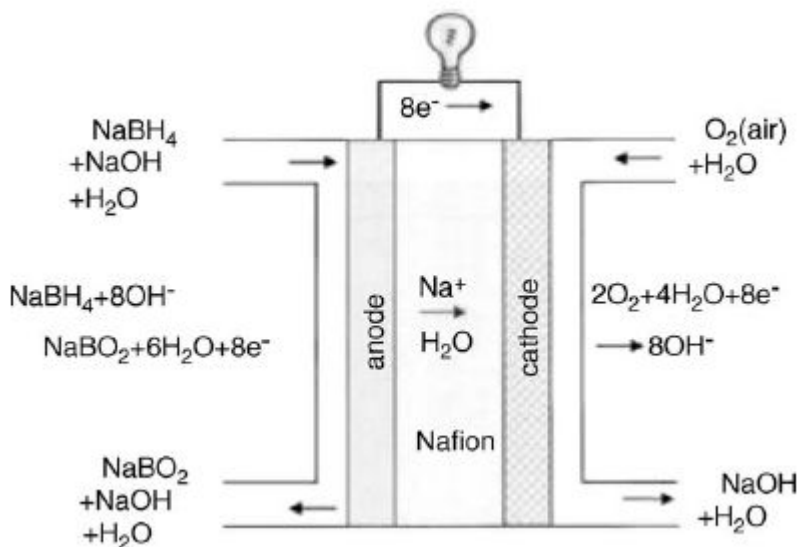
سومین سمینار پیل سوختی ایران



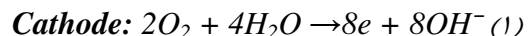
3<sup>rd</sup> Fuel Cell Seminar of Iran



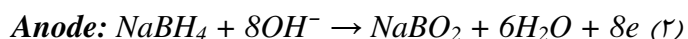
ناشی از احیای اکسیژن سود را تولید می کند، الکترونها هم از مدار عبور می کنند و توسط مقاومت قرار گرفته شده در مدار مصرف می شود. شکل (۱) شمائی از پیل سوختی مستقیم بورهیدرید را نشان می دهد [۱].



شکل ۱- شمائی پیل سوختی سدیم بورهیدرید مستقیم



$$E_0 = 0.4 \text{ V}$$



$$E_0 = 1.24 \text{ V}$$

$$\text{Total } E_0 = 1.64 \text{ V}$$

پیل سوختی سدیم بورهیدرید می تواند بصورت بسیار ارزاتر از پیلهای معمول برق تولید نماید. چرا که لزوماً به کاتالیزور گرانیقیمت پلاتین نیاز ندارد. بعلاوه دارای چگالی توان بالایی است. بعد از اکسیداسیون، بوراکس تولید می شود. بوراکس ماده معمول در تولید شوینده و صابون است که غیر سمی است. که به چندین روش مختلف تبدیل به بورهیدرید می شود. بعضی از این روشها بجز آب به چیز دیگری مانند الکتروسیته یا حرارت نیاز ندارند.

## ۲- پیشرفتهای اخیر در پیل سوختی سدیم بورهیدرید

در سالهای اخیر که اهمیت این پیل سوختی آشکار شد با تغییر در قسمتهای مختلف آن ( آند، کاتد، کاتالیست و الکترولیت) راندمان جریان بسیار مناسبی از این سوخت به دست آمد که مختصری از آن در این قسمت شرح داده می شود [۲].

آند: نکته مهم در قسمت آندی انجام واکنش شبه هشت الکترونی است تا بالاترین انتقال الکترونی برای رسیدن به بالاترین جریان به دست آید با توجه به واکنش سدیم بورهیدرید باید کاتالیست مناسب برای این منظور انتخاب شود.

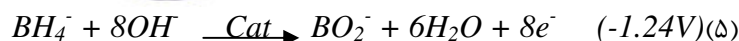


۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران

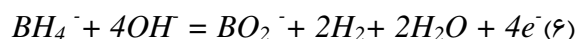


3<sup>rd</sup> Fuel Cell Seminar of Iran



## ۱-۲- تغییرات کاتالیستهای انجام شده در آند

انجام واکنش توسط کاتالیست نیکل انجام شد اما واکنش هشت الکترونی انجام نشد.



لی و همکاران پوشاندن یک لایه نازک نفیون را روی کاتالیست Pd/C پیشنهاد کردند همچنین آلیاژ پالادیم و پلاتین به عنوان مورد مناسب انتخاب شد. اضافه کردن تئو اوره به میزان (۰.۶ به ۱) باعث افزایش کارکرد این پیل شده است چون تئو اوره مانع هیدرولیز  $BH_4^-$  می شود (در هیدرولیز  $BH_4^-$  هیدروژن خارج شده و واکنش هشت الکترونی انجام نمی شود)  
انتخاب آند مناسب

۱: با استفاده از کاتالیست کامپوزیتی مانند ترکیب آلیاژ زیرکونیوم-تیتانیوم-منگنز-وانادیم-کبالت-نیکل و پلاتین پوشش دهی شده روی کربن (جهت آند) واکنش شبه هشت الکترونی انجام می شود.

۲: مناسبترین کاتالیستها برای این پیل فلزاتی هستند که پتانسیل اکسایش بالا داشته باشند مانند طلا و نقره

## ۲-۲- کاتد:

اوایل کار با این نوع پیل، مناسبترین گزینه پلاتین انتخاب شد اما اخیراً کاتالیستهای دیگری مانند روتنیم هم مورد توجه قرار گرفتند. افزایش  $MnO_2$  به میزان  $3mg/cm^2$  به کاتالیست پلاتین موجب افزایش کارکرد پیل می شود. کمپلکس کبالت با کاتالیستهای ماکروسیکلی مانند فتالوسیانین (CoPc) هم به عنوان کاتالیست در این نوع پیل استفاده شد. همچنین کمپلکس کبالت با کامپوزیت کربن-پلی پیرول به عنوان غشای پیل یک مورد مناسب است هم اکنون نیز تحقیقات برای پیدا کردن کاتالیستهای مناسبتر در حال انجام می باشد.

## ۲-۳- الکترولیت:

در بین الکترولیت‌های متداول نفیون به عنوان مناسبترین گزینه انتخاب شده و توان  $290mw/cm^2$  در دمای ۶۰ درجه به دست آمد. با پیشرفتهای اخیر در علم تولید غشا، الکترولیت‌های دیگری مانند کامپوزیت (پلی وینیل الکل/هیدروکسی آپاتیت) هم استفاده شده و نتایج قابل قبولی دادند [۳].

## ۳- مقایسه پیل سوختی سدیم بورهیدرید مستقیم با سایر پیل‌های سوختی و باتری‌ها

همان‌طور که در جداول ۱ و ۲ مشاهده می‌شود چگالی انرژی وزنی پیل سوختی سدیم بورهیدرید مستقیم نسبت به باتری‌های نقره-روی، لیتیومی و سرب-اسید و پیل‌های سوختی متانولی و پلیمری با سوخت هیدروژن معمولی، حدود ۱/۵ تا ۱۰ برابر بالاتر است. همچنین چگالی انرژی حجمی آن هم نسبت به آنها به مقدار قابل توجهی بیشتر می‌باشد [۴]



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



3<sup>rd</sup> Fuel Cell Seminar of Iran



جدول ۱: مقایسه منابع تولید توان برای در زیردریایی بدون سرنشین برای سیستم ۲ کیلوواتی در مدت زمان ۲۰ ساعت

منبع تولید توان	دانشیته انرژی (Wh/Kg)
باتری نقره-روی	۸۱
باتری سرب-اسید	۳۵
باتری یون لیتیم	۱۲۸
پیل سوختی مستقیم متانولی	۶۹۰
پیل سوختی پلیمری (سوخت هیدروژن)	۶۹۰
پیل سوختی مستقیم سدیم بورهیدرید	۹۵۰

جدول ۲: مقایسه پیل سوختی سدیم بورهیدرید مستقیم (DBFC) و متانولی (DMFC)

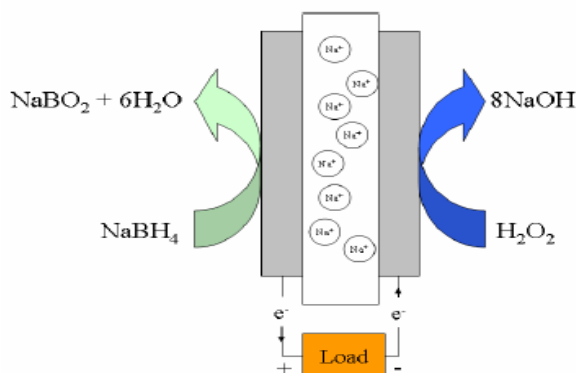
پیل سوختی مستقیم متانول	پیل سوختی سدیم بورهیدرید	پارامتر
۸۰	۲۹۰	توان تولیدی ( $Mw/cm^2$ )
۰/۵	۱	ولتاژ عملی (v)
۸۰	۳۰-۵۰	دمای پیل ( $^{\circ}C$ )
پلاتین	پالادیم	الکتروود آند
پلاتین	پالادیم	الکتروود کاتد
۶/۰۸	۹/۳۰	انرژی آزاد شده (Wh/Kg)
بالا به خاطر قیمت بالای پلاتین	پایین به خاطر قیمت پایین پالادیم	قیمت

#### ۴- پیل سوختی سدیم بورهیدرید - هیدروژن پراکسید برای سیستم مستقل از هوا<sup>۱</sup>

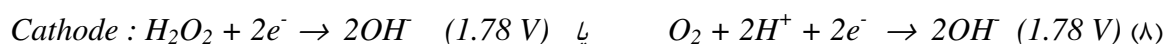
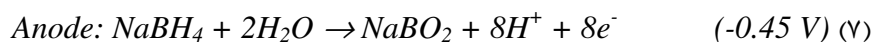
در محیط آبی به دلیل فقدان هوا، ملزم به ذخیره سازی اکسیژن به عنوان سوخت در پیل سوختی هستیم و از منابع ذخیره اکسیژن می توان به کپسول اکسیژن مایع و هیدروژن پراکسید<sup>۲</sup> اشاره کرد. اکسیژن مایع پس از چند هفته تبخیر می شود در نتیجه ذخیره سازی آن مشکل است به همین دلیل از هیدروژن پراکسید استفاده می شود تا گاز اکسیژن به صورت خالص وارد پیل سوختی شود. پیل سوختی مستقیم سدیم بورهیدرید- هیدروژن پراکسید از این نمونه است [۵] و به دلیل چگالی انرژی بالا، مورد استقبال قرار گرفته است. در سال ۲۰۰۶ نمونه ۵۰۰ واتی این پیل در دانشگاه ایلی نویز آمریکا ساخته شد [۶] واکنش های انجام شده در آند و کاتد این نوع پیل سوختی در زیر آمده است:

<sup>1</sup> Air Independent Propulsion power

<sup>2</sup> Hydrogen peroxide



شکل ۲- پیل سوختی سدیم بورهیدرید-هیدروژن پراکسید



### ۵-نمونه های تجاری ساخته شده

ساخت این نوع پیل سوختی هنوز در مرحله تحقیقات است و تاکنون مانند پیل سوختی پلیمری نمونه های تجاری آن تولید نشده است. نمونه های کمی از این پیل مشاهده شد مانند شرکت Medis در سال ۲۰۰۹ نمونه ۱ واتى خود را جهت شارژ انواع وسایل الكتريكي كوچك روانه بازار کرده است که مشخصات سوخت آن در جدول ۳ نشان داده شده است. این دستگاه می تواند جهت شارژ وسایل الكترونيكي كوچك به كار رود [۷].



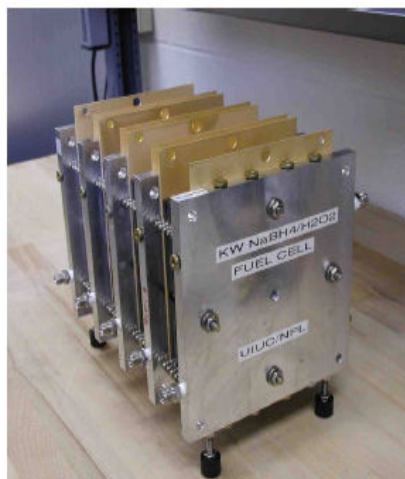
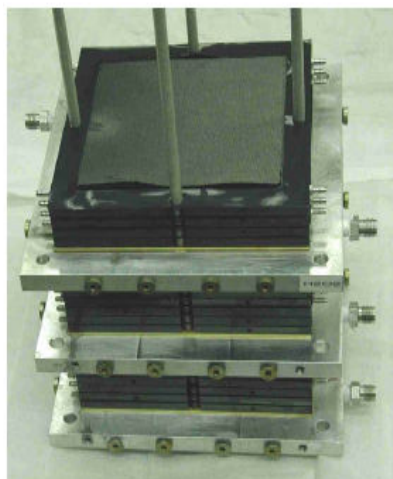
شکل ۳-نمونه تجاری یک واتى پیل سوختی سدیم بورهیدرید مستقیم ساخت Medis



جدول ۳- مشخصات سوخت بورهیدرید

نام شیمیایی	غلظت
Potassium tetrahydroborate	۱۵-۴۵
sodium tetrahydroborate	۰-۲۵
Potassium hydroxide	۵-۴۰
Glycerin	۰-۳۰
Water	۲۵-۵۰

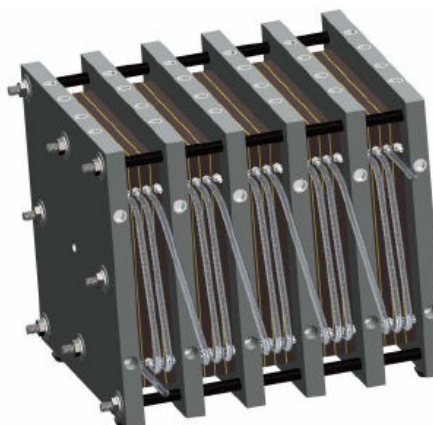
یک نمونه پیل سوختی سدیم بورهیدرید/هیدروژن پراکسید در دانشگاه ایلی نویز آمریکا برای کار در سیستم های مستقل از هوا (مانند ماه پیما و زیردریائی بدون سرنشین) ساخته شده است. شکل ۴- شمای کلی و شکل ۵- مشخصات اجزای این پیل را نشان می دهد [۸].



شکل ۴- شمای کلی پیل سدیم بورهیدرید/هیدروژن پراکسید

## NaBH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 500-Watt Stack Testing at UIUC

- MEA Fabrication
  - Nafion based electrolyte
  - Anode Catalyst: Palladium
  - Cathode Catalyst: Gold
- Bipolar Plate Design
  - 144 cm<sup>2</sup> active area
  - Serpentine design
  - External Inlets and Outlets
- Testing Parameters
  - Operation from room temperature
  - Reactant flow rate of approximately 200 cm<sup>3</sup>/min



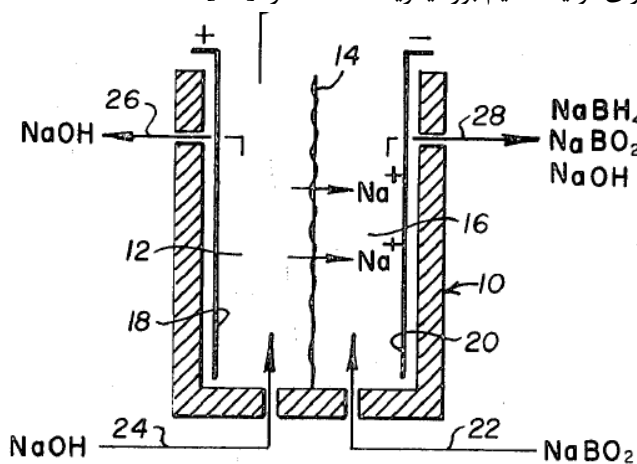
شکل ۵- مشخصات اجزای پیل

## ۶- برنامه کشورها برای استفاده از پیل سوختی سدیم بورهیدرید مستقیم

در انگلستان شرکت Dstl (مهمترین شرکت در زمینه تحقیقات دریایی انگلیس) فعالیت خود را در زمینه ساخت پیل سوختی مستقیم سدیم بورهیدرید برای زیردریایی‌های بدون سرنشین را شروع کرده است. در سال ۲۰۰۶ یک MEA<sup>۱</sup> با راندمان بالا برای ساخت تک سل این نوع پیل سوختی در این شرکت ساخته شد. در سال ۲۰۰۷ یک نمونه ۲۴۵ واتی شامل استک ۵ تایی ساخته شد و برنامه ساخت یک نمونه ۲ کیلوواتی در حال انجام است همچنین برای کاهش قیمت سوخت، بازیافت بورهیدرید از نمونه بوراکس تولید شده انجام می‌شود [۹].

## ۷- مدیریت ضایعات (بازیافت بوراکس تولید شده)

در سال ۱۹۷۴ پسوندا و کلیف روش الکتروشیمیایی تولید سدیم بورهیدرید از بوراکس را ارائه دادند. در این روش از یک سلول الکتروشیمیایی استفاده می‌شود که در آنند محلول سود و در کاتد محلول بوراکس و در مرکز غشای تعویض کاتیون قرار دارد. با اعمال جریان و انتقال کاتیون  $Na^+$  از آنند به سمت کاتد، در کاتد سدیم بورهیدرید تشکیل می‌شود (شکل ۶). می‌توان از این روش استفاده کرد و با قرار دادن یک سلول خورشیدی، از الکتریسیته ناشی از خورشید برای تولید سدیم بورهیدرید استفاده کرد [۱۰].



شکل ۶- روش الکتروشیمیایی تولید سدیم بورهیدرید از بوراکس

## ۸- نتیجه گیری:

اهمیت پیل سوختی برای تولید انرژی پاک بر کسی پوشیده نیست اما موضوع مهم استفاده از سیستمی است که انرژی الکتریکی را با راندمان بالا و با صرف هزینه کم تولید کند. برای پائین آوردن هزینه پیل متانولی مورد توجه قرار گرفت اما چون متانول باعث مسموم شدن کاتالیزور پلاتین می‌شود مدت زمان کارکرد این پیل پائین می‌آید

<sup>1</sup> Membrane Electrode Assembly



۷ و ۸ آبان ۱۳۸۸  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



3<sup>rd</sup> Fuel Cell Seminar of Iran



بنابراین پیل سوختی سدیم بورهیدرید به دلیل ولتاژ مناسب، ماندگاری بلند مدت، ایمن بودن و آتشگیر نبودن سدیم بورهیدرید، می‌توان گزینه مناسبی برای جایگزینی متانول باشد.

مراجع

- 1- Direct borohydride fuel cell. Wiki pedia the free encyclopedia
- 2-B.H. Liu., Z.P. Li. Current Status, Progress of Direct Borohydride Fuel Cell Technology Development. *Journal of Power Sources*. Vol187. 291-297.
- 3-Chun-Chen Yang., Yingjeng James Li., Shwu-Jer Chiu., Kuo-Tong Lee., Wen-Chen Chien., Ching-An Huang. A direct borohydride fuel cell based on poly(vinyl alcohol)/hydroxyapatite composite polymer electrolyte membrane. *Journal of Power Sources*. 184 (2008) 95–98
- 4- Lakemana, J., Barry Abigail, R., A. Kevin, D., Pointon, Darren, J., Browning a, Keith V. Lovell, S., Waring, C., Jackie Horsfall ,A..The direct borohydride fuel cell for UUV propulsion power *Journal of Power Sources* 162 (2006) 765–772.
- 5- Barry Lakemana, J., Abigail Rose, a., Kevin ,D., Pointon ,A., Darren, J., Browning A., Keith ,V., Lovell B., Susan ,C., Waring, B., Jackie, A., Horsfall ,B. The direct borohydride fuel cell for UUV propulsion power *Journal of Power Sources* 162 (2006) 765–772.
- 6- Nie Luoa, G.H., Mileya, Kyu-Jung ,K., Rodney, B., Xinyu, H. NaBH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fuel cells for air independent power systems.. *Journal of Power Sources* 185 (2008) 685–690.  
7www.medis technologies.com
- 8- Development) Thomas I. Valdez<sup>2</sup>, George H. Miley<sup>1a</sup>, Nie Luo<sup>1a,3</sup>, Rodney Burton<sup>1c</sup>, Joseph Mather<sup>1b,3</sup>, Glenn Hawkins<sup>1c</sup>, Ethan Byrd<sup>1d</sup>, Lifeng Gu<sup>1a</sup>, Prajakti Joshi Shrestha. Regenerative Fuel Cells for Space Power and Energy Conversion (NaBH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Fuel Cell. SPW 2006, LA CA 4/24-27/2006.
- 9- Outlook Delivering fuelcell technology to the military By Nicholas Huleatt-James\* & Joseph McCarney June 2008.
- 10-Hall.B., Cooper.H. Electriytic process for production of alkali methal borohydrides. Us patent. 3734842.1973.