



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



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



## بررسی جامع پیل سوختی آلومینیم-اکسیژن در یک سیکل بسته جهت استفاده در شناورهای زیرسطحی بدون سرنشین

علی مختاری<sup>۱</sup>، احمدعلی ربیع نتاج درزی<sup>۲</sup>، علیرضا بلبل امیری<sup>۳</sup>، قاسم اسکوئیان<sup>۴</sup>، ابراهیم علیزاده<sup>۵</sup>

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

### چکیده

در این مقاله اجزای تشکیل دهنده اصلی، مکانیسم عمل، سوابق استفاده و چالش‌های مرتبط با سیستم نیمه پیل سوختی آلومینیم-اکسیژن با کاربری زیرسطحی و برای کار در یک سیکل بسته، مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به کاربرد وسیع این پیل سوختی در شناورهای زیرسطحی (چه نظامی و غیر نظامی) و عدم جود سابقه استفاده از این سیستم در کشور، دانستن ابعاد مختلف این پیل سوختی جهت ورود آن به جمع منابع تامین انرژی در زیر یا روی سطح، دارای اهمیت شایان توجه می‌باشد. لذا با توجه به مزایای عمده این سیستم پیل سوختی در مقایسه با سایر پیل‌های سوختی و باتری‌ها، همچنین ایمنی، شارژ مکانیکی سریع، زمان عملیات طولانی، کاربرد وسیع و وجود برنامه برای ارتقاء آن توسط شرکت‌های سازنده، استفاده از این پیل سوختی برای شناورهای زیرسطحی توصیه شده است. همچنین در این مقاله اطلاعات مربوط به سوابق استفاده از این پیل به همراه مشخصات شناور و مشخصات پیل سوختی آلومینیم-اکسیژن بکار رفته در آن از سال ۱۹۹۳ تاکنون جمع آوری شده است که این موضوع اهمیت استفاده از آنرا بیشتر مشخص می‌نماید.

واژه‌های کلیدی: آلومینیم-اکسیژن، شناور زیرسطحی، اجزای تشکیل دهنده، چالش‌ها

### ۱- مقدمه

پیل سوختی آلومینیم-اکسیژن به‌عنوان نیمه‌پیل سوختی (Semi-Cell) شناخته می‌شود بدین معنی که شامل ترکیبی از مشخصات باتری‌ها و پیل‌های سوختی است و دانسیته انرژی بالاتری را در اختیار می‌گذارد. گسترده‌شدن کاربردهای اختصاصی این پیل سوختی در زیر سطح باعث شده که تولید پیل‌های آلومینیم-اکسیژن از لحاظ اقتصادی مقرون به‌صرفه باشند. در حال حاضر دو فناوری برای مصرف آلومینیم در پیل‌های سوختی شناخته شده‌است، یکی استفاده از آلومینیم

۱- دکتری شیمی دانشگاه صنعتی اصفهان، پژوهشگر پژوهشکده علوم و فناوری دفاعی شمال

۲- دانشجوی دکتری مکانیک تبدیل انرژی دانشگاه صنعتی بابل، پژوهشیار پژوهشکده علوم و فناوری دفاعی شمال

۳- کارشناس ارشد شیمی دانشگاه زنجان، پژوهشیار پژوهشکده علوم و فناوری دفاعی شمال

۴- کارشناس ارشد شیمی دانشگاه تربیت مدرس، پژوهشیار پژوهشکده علوم و فناوری دفاعی شمال

۵- دانشجوی دکتری تبدیل انرژی دانشگاه صنعتی بابل، عضو هیات علمی دانشگاه صنعتی مالک اشتر

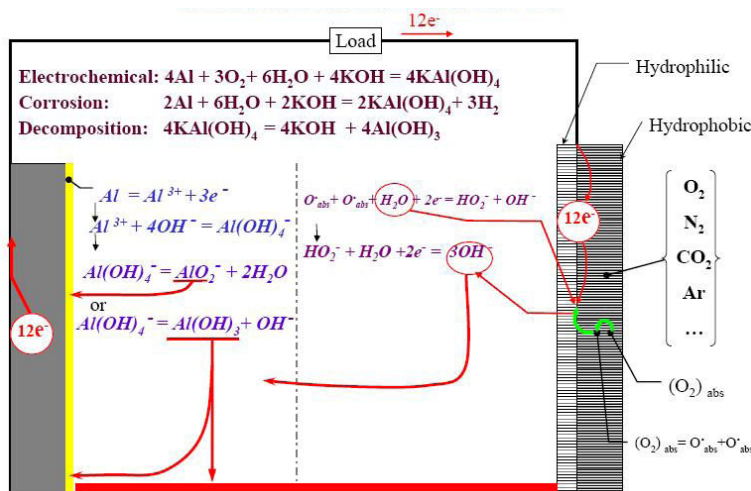


۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



به صورت مستقیم به عنوان آند (سوخت) و دیگری استفاده از آلومینیم جهت تولید هیدروژن. ولتاژ تئوری سل در حد ۲/۷۵ ولت است اما در عمل به ۱/۵-۱/۱ ولت کاهش می‌یابد که به دلیل تشکیل لایه اکسید، روی سطح آند (آلومینیم) و ایجاد یک مقاومت درونی می‌باشد. از طرفی پلاریزه شدن الکترودها نیز یکی از دلایل این کاهش هستند [۱]. واکنش‌های مربوطه در سطوح آند و کاتد در زیر نشان داده شده‌اند.



شکل ۱- شماتیک ساده از یک سلول پیل سوختی آلومینیم-اکسیژن

سیستم آلومینیم-اکسیژن می‌تواند برای تامین توان در حد یک وات تا چند کیلووات مورد استفاده قرار گیرد. سل آلومینیم-اکسیژن دارای دانسیته انرژی حدود ۷۵ بار بیشتر از سل‌های معمولی لیتیم-یون معمولی می‌باشد و می‌تواند توان بیشتری در وسایل قابل حمل و نقل داشته باشند. این پیل سوختی می‌تواند از طریق تعویض کارتریج‌ها به صورت مکانیکی شارژ شود. در این کارتریج‌ها هم آلومینیم و هم الکترولیت جای داده می‌شود. در این حالت الکترولیت براساس وزن خود وارد فضای بین کاتد و آند آلومینیم می‌گردد. این پیل از لحاظ زیست محیطی سازگار بوده و چرخه عمر آن کامل است، یعنی قابل تجدید می‌باشد. همچنین ساختار ساده آن باعث می‌شود با تغییر اندازه بتوان از آن در بیشتر کاربردها استفاده نمود. پیل‌های سوختی آلومینیم-اکسیژن در مقایسه با دیگر حامل‌های انرژی مانند گازوئیل، گاز طبیعی یا هیدروژن، دارای مزایای زیادی مانند دانسیته انرژی بالا، وزن سبک، پایداری در ناحیه وسیعی از دما می‌باشد، بعلاوه اینکه تبخیر نمی‌شود، منفجر نمی‌شود و نیاز به کانتینرهای ذخیره و انتقال ویژه ندارد.

چالش‌های مهم در رابطه با ساخت پیل سوختی آلومینیم-اکسیژن عبارتند از: انتخاب آند مناسب جهت کم کردن خوردگی در الکترولیت قلیایی و تولید جریان بالا، انتخاب کاتد با کارایی بالا جهت افزایش دانسیته جریان، خارج کردن ذرات جامد آلومینات از الکترولیت، کنترل گرمای تولیدشده جهت بهبود کارایی و تبدیل گاز هیدروژن تولید شده در اثر واکنش خوردگی، به آب و امکان ایجاد یک سیکل بسته و در نهایت طراحی مناسب سل و سری جهت تعویض سریع آند آلومینیم.

## ۲- تاریخچه

اولین تلاش‌ها روی سیستم آلومینیوم-هوا در اواخر دهه ۶۰ توسط زارومب انجام شد و از آن به بعد به عنوان پیل سوختی مطرح گردید و تا کنون از آن در انواع کاربردهای سطح بالا همچون: دریایی و نظامی، استفاده شده است. همچنین این پیل سوختی از سال ۱۹۸۷ کاربردهای گسترده‌ای در شناورهای زیر سطحی جهت انجام ماموریت‌های تحقیقاتی و نظامی بویژه



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران

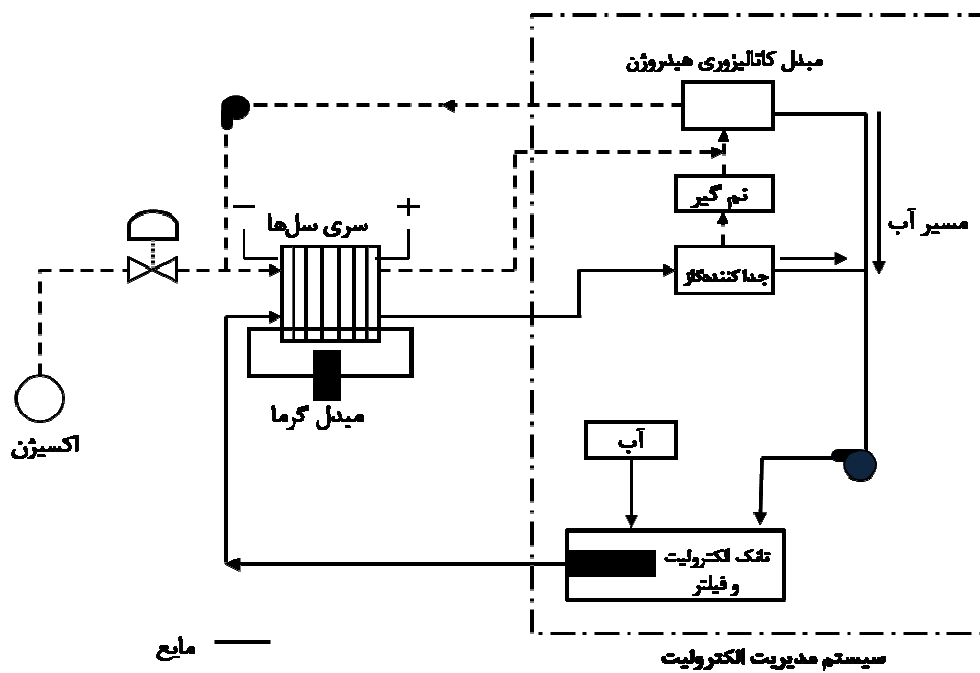


در شناورهای مدل HUGIN<sup>۶</sup> داشته است [۵،۴،۳،۲] که بیشتر این تحقیقات توسط مرکز تحقیقات دفاعی نروژ (FFI)، Alupower یا Fuel Cell Technologies Ltd انجام شده‌اند.

از سال ۲۰۰۰ تعدادی از شرکت‌ها بویژه Aluminum Power Inc، Voltek، Inc و eVionyx تلاش‌هایی را جهت تولید پیل‌های کوچک آلومینیم- هوا قابل حمل انجام دادند. بیشتر آنها از آلیاژهای آلومینیم در محصولات خود استفاده نمودند که قیمت آنها به‌طور محسوسی افزایش داد. به‌علاوه افزودنی‌های گران قیمت نیز به آلیاژ اضافه می‌شد. این موارد مانع از تجدید دوباره محصولات جانبی و باعث تولید مواد زاید ناخواسته می‌شد. این عوامل و ناتوانی در تولید یک محصول نهایی با توجیه اقتصادی، باعث شد تولید تجاری پیل‌های سوختی آلومینیم- هوا کاهش یابد و فقط در موارد خاص کاربرد داشته‌باشد. با این وجود از سال ۲۰۰۲ استفاده از این فناوری به‌عنوان منبع انرژی در ماشین‌های الکتریکی به‌طور جدی دنبال شد [۶ و ۷].

### ۳- اجزای تشکیل دهنده پیل سوختی آلومینیم- اکسیژن

پیل سوختی آلومینیم- اکسیژن از قسمت‌هایی شامل سری حاوی سل‌ها، آند (آلومینیم)، کاتد هوا، یک الکترولیت مایع که بین کاتد و آند قرار می‌گیرد، همچنین وسیله‌ای جهت ذخیره و آزادسازی (قابل کنترل) اکسیژن، یک سیستم کنترل گاز هیدروژن، سیستم کنترل گرما و یک سیستم کنترل الکترونیکی تشکیل شده‌است. در شکل زیر اجزای مختلف این پیل سوختی و نحوه ارتباط بین آنها نشان داده شده است [۸]:



شکل ۲- اجزای تشکیل دهنده پیل سوختی آلومینیم- اکسیژن و نحوه ارتباط آنها

<sup>6</sup> High Precision Underwater Geosurvey and Inspection

<sup>7</sup> Norwegian Defence Establishment (Forsvarets Forskningsinstitut)



۷ و ۸ آبان ۱۳۸۸  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



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



۳-۱- سری سل ها:

سری شامل چند سل می باشد که معمولاً بین ۵ تا ۱۵۰ سل در آن قرار می گیرند و به صورت سری یا موازی با یکدیگر در تماس هستند تا توان و ولتاژ مورد نظر از پیل به دست آید. هر سل با یک مسیر ورودی و خروجی برای الکترولیت و اکسیژن مجهز شده است. مسیرهای عبوری معمولاً از طریق سوراخ هایی که در سل ایجاد می شوند شکل می گیرند و کل سلول ها به وسیله واشرها بین صفحاتی محکم می شوند. به عنوان مثال سطح آند می تواند در حدود ۶۰۰ سانتی متر مربع باشد که معمولاً در طراحی ها، در گستره ۱۰۰۰-۳۵۰ سانتی متر مربع قرار دارد. دانسیته جریان عملیاتی معمولاً بین ۱۰۰-۲۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع قرار دارد [۵].

۳-۲- آند و کاتد

آند به خاطر انجام خوردگی ناخواسته، معمولاً از آلیاژهای آلومینیم ساخته می شود که دارای مقادیری قلع و منیزیم هستند. این مواد ضد خوردگی جهت کنترل خوردگی و کم کردن تولید هیدروژن، مورد استفاده قرار می گیرند که کارایی سل را افزایش می دهند. آند آلومینیم هیچ خطری از لحاظ ذخیره و انبار ندارد، با این حال به مرور به خاطر تشکیل اکسید آلومینیم روی سطح آن، غیرفعال می شود. کارایی آند به طور محسوسی در حضور آهن کاهش می یابد، بنابراین هنگام استفاده از آلومینیم های معمولی، کارایی به خاطر حضور آهن کمتر است [۵].

یک آند مناسب بایستی دارای پتانسیل آندی منفی بالایی باشد تا ولتاژ خروجی بالایی بدست آید، جریان بالایی در پتانسیل های کمی منفی تر از پتانسیل فعال سازی تولید کند، جریان خوردگی در آن پائین باشد و در پتانسیل آندی بالا که واکنش گالوانیک و خودبخودی آلومینیم اتفاق می افتد، جریان خوردگی پائین باشد.

آلیاژهای استاندارد آلومینیم و آلیاژهای سفارشی و دست ساز از مناسب ترین موارد به عنوان آند می باشند. از بین آلیاژهای استاندارد آلیاژهای سری ۱XXX به خاطر درصد پایین تر از مس و آهن و درصد بالاتر از روی، منیزیم، گالیم و منگنز مناسبتر هستند و از بین آنها به دلایلی که ذکر شد آلیاژهای ۱۰۸۰A، ۱۰۸۰، ۱۰۵۰A و ۱۰۵۰ بهترین مواد می باشند.

کاتد از دو لایه تشکیل شده که یک لایه آن هیدروفوب (لایه نفوذ گاز) و لایه دیگر آن هیدروفیل (لایه هادی الکترونیته) است. اکسیژن ابتدا وارد قسمت آب گریز الکتروود نفوذ گازی شده و طبق پدیده نفوذ به سمت قسمت آبدوست حرکت می کند. اکسیژن در مرز مشترک لایه آبدوست و لایه آبگریز روی سطح کاتالیزور فلزی بر جذب شده و بصورت رادیکالی شکسته می شود. این رادیکال ها در مرز مشترک دو لایه ذکر شده با آب و الکترون های واصله از سمت آند واکنش داده و احیا می شوند. به طوری که در نهایت یون هیدروکسید تشکیل می گردد. برای استفاده در UUV بسیار مهم است که از انتقال گاز اکسیژن از فضای درون الکتروود به الکتروولیت جلوگیری به عمل آید یا حداقل کاهش یابد که برای این کار از الکترودهای اصلاح شده استفاده می گردد. از بین سازندگان کاتدهای هوا شرکت Alupower آمریکا تولید کننده اختصاصی کاتدهای هوای پیل سوختی آلومینیم- اکسیژن می باشد. از کاتدهای ساخت این شرکت که برای الکتروولیت های قلیایی طراحی شده اند می توان دانسیته جریان به بزرگی ۱۰۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع را در ولتاژ ۱/۲۵ ولت بدست آورد.

۳-۳- منبع ذخیره و تأمین اکسیژن:

به علت کارایی بالاتر و ولتاژ میانگین سل آلومینیم- اکسیژن (۱/۵-۱/۱ ولت)، مصرف اکسیژن در حد ۰/۱۸۵ کیلوگرم بر کیلو وات ساعت می باشد که ۵ برابر کمتر از سیستم استرلینگ است. در کاربردهای زیرسطحی (UUV، AUV و اژدر) حجم قابل دسترس برای ذخیره گازها محدود است، بنابراین، سرعت مصرف اکسیژن در پیل سوختی آلومینیم- اکسیژن، زمان عملیات در زیر آب را افزایش می دهد آب اکسیژنه نسبت به کلرات ها و سوپراکسیدها حجم اکسیژن کمتری دارد، با این حال باتوجه به اینکه واکنش های آلومینیم- اکسیژن نیاز به اکسیژن و آب دارد، استفاده از آب اکسیژنه که هر دوی اینها را فراهم

می‌کند می‌تواند مفید باشد [۲] (یک کیلوگرم آب اکسیژنه باعث تولید ۰/۴۷۱ کیلوگرم اکسیژن می‌گردد [۳]). یک مزیت دیگر استفاده از آب اکسیژنه به جای اکسیژن، این است که آب اکسیژنه را می‌توان در یک ظرف پلاستیکی ذخیره و آنرا به الکترولیت اضافه نمود. در جدول زیر مزایا و معایب منابع اکسیژن جهت استفاده در سیستم آلومینیم-اکسیژن بررسی شده‌اند [۹].

یک مخزن اکسیژن مایع ۵۰ لیتری برابر ۱۷ تا مخزن اکسیژن معمولی قابلیت ذخیره‌ی اکسیژن دارد [۱۰]. یکی از پارامترهای بسیار مهم در استفاده از این سیلندرها در میزان نرخ تبخیر اسمی می‌باشد. مقدار مایع سرد به خاطر انتقال حرارتی که وجود دارد تغییر می‌کند. مقدار حالت گازی که در مخزن به وجود می‌آید باعث بالا رفتن فشار داخل مخازن می‌شود به طور مثال اگر مخازن مورد استفاده قرار نگیرند در هر روز ۳/۵ بار به فشار آنها اضافه می‌شود [۱۰]. به همین دلیل در این مخازن از صرفه‌جو و شیرهای اطمینان برای کنترل فشار داخل سیلندرها استفاده می‌شود و با افزایش فشار داخل آن این شیرها باز می‌شوند و مانع افزایش فشار داخل مخزن و خطرات آن می‌شود.

جدول ۱- مقایسه منابع اکسیژن جهت استفاده در سیستم آلومینیم-اکسیژن

منبع اکسیژن	مزایا	معایب
اکسیژن فشرده	قابل دسترس، فناوری شناخته‌شده و ساده و شارژ آسان	محدود بودن حجم مخزن، دانسیته اکسیژن پایین
اکسیژن مایع	بالا ترین دانسیته اکسیژن، فناوری شناخته‌شده و ساده	کم بودن مدت زمان انبار و نگهداری
شمع کلرات	دانسیته اکسیژن بالا در حد اکسیژن مایع، فناوری شناخته شده، مدت زمان انبار و نگهداری طولانی، راحت بودن کار با آن	نسبتاً پیچیده، وزن زیاد
آب اکسیژنه ۵۰٪	راحت بودن شارژ مجدد، طولانی بودن زمان، نگهداری، فناوری شناخته‌شده	بیشترین وزن، دانسیته کم، نسبتاً پیچیده

علی‌رغم دانسیته بالای اکسیژن در کپسول‌های اکسیژن مایع، افزایش فشار خودبخودی در این مخازن یک مشکل بزرگ جهت استفاده آنها در شناورهای AUV و UUV می‌باشد. بنابراین استفاده از اکسیژن فشرده و آب اکسیژنه نسبت به اکسیژن مایع گزینه مناسب تری جهت استفاده در این شناورها می‌باشد.

### ۳-۴- کنترل الکترولیت و سیستم کنترل الکترولیت:

این سیستم از قسمتهایی مانند الکترولیت، مخزن الکترولیت، مواد ضد خوردگی به الکترولیت، پمپ الکترولیت و سیستم مدیریت رسوب تشکیل می‌شود. این سیستم نسبتاً ساده به‌گونه‌ای طراحی می‌شود تا با بدنه شناور تطبیق داشته‌باشد.

#### ۳-۴-۱- الکترولیت

از انواع الکترولیت که تا کنون در سیستم نیمه سل سوختی آلومینیم-اکسیژن استفاده شده است می‌توان به NaCl، KOH، NaOH، آب دریا و الکترولیت ژله ای اشاره نمود. KOH با توجه به هدایت بالا و قابلیت بیشتر برای انحلال آلومینیم مناسب تر می‌باشد. NaCl بخاطر هدایت کم، ایجاد یک لایه زلاتینی روی سطح الکترود و ولتاژ عملیاتی حدود نیم ولت کمتر از KOH مناسب نیست. آب دریا دارای هدایت پایین در حد ۳۰ میلی‌زیمنس است و اگر بجای آن از الکترولیت KOH با غلظت ۷ مولار استفاده شود، هدایت ۱۰ برابر افزایش می‌یابد. NaOH شبیه KOH است ولی هدایت آن کمتر است.

#### ۳-۴-۲- غلظت الکترولیت:

غلظت الکترولیت در دو حالت: غلظت بالا (۷ مولار به بالا) و غلظت پایین (۵/۵ مولار به پایین) قابل استفاده است. در غلظت‌های بالا از الکترولیت، نیاز به سیستم مدیریت رسوب و خروج رسوبات نیست زیرا رسوبی تشکیل نمی‌شود در عوض در



۷ و ۸ آبان ۱۳۸۸  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



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



این حالت هدایت الکترولیت به علت جایگزینی یون  $OH^-$  با یون  $Al(OH)_4^-$  کاهش می‌یابد و در نتیجه دانسیته جریان و کارایی کم می‌شود. اما در غلظت‌های پایین‌تر الکترولیت، هدایت بالاتر است زیرا یون  $Al(OH)_4^-$  به  $Al(OH)_3$  و یون  $OH^-$  که هدایت بالاتری دارد تفکیک می‌شود با این حال نیاز به سیستم مدیریت رسوبات می‌باشد تا رسوبات  $Al(OH)_3$  خارج شوند

### ۳-۴-۳- پمپ و دبی الکترولیت:

وجود اکسید آلومینیم (که مواد زاید پیل محسوب می‌شود) عامل مزاحم بوده و باید از سیستم زدوده شود و یا برای جلوگیری از تراکم و ازدحام آن در اطراف آند، الکترولیت توسط یک پمپ مقاوم به فرآیند خوردگی سیرکوله شود. ضمناً برای حفظ دانسیته جریان بالا در پیل، جریان الکترولیت باید با دبی خاصی برقرار شود.

در شناور HUGIN 3000، کل خروجی الکترولیت و آب اکسیژنه در حدود 40 میلی‌لیتر بر دقیقه می‌باشد البته باید این نکته را متذکر شد که در این سیستم به خاطر غلظت بالای الکترولیت، ذرات جامد تشکیل نمی‌شود بنابراین دبی پایین کیفیت می‌کند. اما در پیل سوختی آلومینیم-اکسیژن جهت افزایش کارایی، غلظت بهینه حدود 4/5 تا 5 مولار باید انتخاب شود که در این غلظت ذرات جامد تشکیل می‌شوند بنابراین نیاز به دبی بالاتر برای خارج سازی ذرات جامد خواهد بود. به‌عنوان نمونه در یک پیل سوختی نوعی، سرعت جریان 2/5 لیتر برای 50 سل با سطح موثر 900 سانتی متر مربع گزارش شده‌است.

### ۳-۴-۴- مواد ضد خوردگی:

مواد افزوده شده به الکترولیت معمولاً با دو هدف عمده به الکترولیت اضافه می‌گردند. اول اینکه میزان خوردگی آلومینیم در محیط بازی را کاهش دهند و دوم از نشست رسوبات هیدروکسید پتاسیم روی سطح الکتروکاتود آلومینیم جلوگیری کنند. موادی که باعث کاهش خوردگی می‌شوند، معمولاً Over Voltage تولید هیدروژن را روی سطح الکتروکاتود افزایش می‌دهند [11]. به این معنی که تولید هیدروژن روی سطح الکتروکاتود نیاز به پتانسیل بالاتری خواهد داشت. لذا خوردگی و تولید هیدروژن کاهش خواهد یافت. از جمله این مواد که به الکترولیت اضافه می‌شوند می‌توان به اکسید سرب (سرب  $(4+)$ ، قلع  $(4+)$ ، گالیم  $(3+)$ ، ایندیم  $(3+)$ ، پلی‌ساکاریدهای پایه گلوکزی، پلی‌استرهای شامل آمید، الکل‌های 2 و 3 کربنی و همچنین ترکیب هالوژنه یا هیدروکسیدی، از فلزات قلیایی، اشاره نمود. این مواد باعث کاهش خوردگی حین تخلیه شده و باعث افزایش ظرفیت الکتریکی الکترولیت می‌گردند. ضمن اینکه اضافه نمودن این مواد، مانع از یخ زدن الکترولیت در هوای سرد می‌گردند. سلولز که در محیط بازی پایدار است برای جلوگیری از تشکیل رسوب که منجر به افزایش مقاومت و کاهش جریان می‌شود جلوگیری می‌کند و به ته نشست شدن رسوبات کمک می‌کند.

در مطالعه‌ای که توسط پاپویچ انجام گرفت [12]، مشخص شد که افزودنی‌ایی مانند سیترات، تارتارات، ایندیم، و گالیم منجر به کاهش خوردگی آلومینیم و افزایش کارایی گالوانیک سل می‌شوند.

### ۳-۴-۵- مدیریت رسوب:

در ماموریت‌های طولانی و توان پایین بایستی رسوبات ته‌نشین شوند تا دانسیته جریان افزایش یابد. راه‌های مختلف جهت کنترل رسوبات در پیل سوختی آلومینیم-اکسیژن به قرار ذیل می‌باشند [2]:

- 1- سیستم خود کنترل<sup>۸</sup>: در این سیستم رسوبات تشکیل شده به صورت خودبخودی در ته سل جمع می‌شوند.
- 2- سیستم بدون رسوب<sup>۹</sup>: در این سیستم هیدروکسید آلومینیم  $(Al(OH)_3)$  به صورت محلول  $(Al(OH)_4^-)$  در الکترولیت

<sup>8</sup> Self Managed System

<sup>9</sup> Solid-Free System

باقی می ماند و چون در این حالت به ازای هر  $Al(OH)_3$  یک  $OH^-$  نیز مصرف می شود، الکترولیت بایستی دائم به داخل سلول پمپ می شود تا غلظت  $OH^-$  کاهش محسوس نداشته باشد.

۳- سیستم کنترل رسوبات<sup>۱۰</sup>: در این سیستم الکترولیت حاوی ذرات جامد سیرکوله می گردد. در این حالت هنگامی که الکترولیت وارد ظرف دیگر می شود، مقدار اعظم رسوبات ته نشین شده و الکترولیت با غلظت کم از رسوبات دوباره وارد سیستم می شود. سیرکوله شدن الکترولیت علاوه بر مزیت بالا تا حدودی موجب تعدیل گرمای سری نیز می گردد ضمن اینکه به خاطر استفاده مجدد از الکترولیت، مصرف الکترولیت کاهش یافته و حجم مخازن آن کوچکتر می گردد.

### ۳-۵- سیستم کنترل هیدروژن:

یک چالش که در سیستم آلومینیم-اکسیژن وجود دارد، هیدروژن تولید شده در اثر واکنش خوردگی آلومینیم می باشد. در این حالت، مقدار جزئی هیدروژن در آند به وسیله واکنش خوردگی بین آلومینیم و الکترولیت آبی تولید می گردد. حذف هیدروژن با توجه به موارد زیر حائز اهمیت می باشد [۱۳]:

در صورت حذف هیدروژن کارایی سلول به علت کاهش مصرف داخلی توان افزایش می یابد، موجب بالا رفتن ایمنی سیستم می شود، موجب کاهش مقاومت سلول و کاهش افت ولتاژ ناشی از آن می گردد، موجب کاهش فشار و حجم ناشی از وجود گاز هیدروژن می گردد، در صورت عدم تولید هیدروژن، تجهیزات مربوط به خارج نمودن هیدروژن به محیط خارجی حذف می شود یا کوچکتر می شود. برای اینکه مقادیر تولید هیدروژن کمتر شود، از آلیاژ آلومینیم استفاده می شود و به الکترولیت موادم خوردگی که در بخش قبل ذکر شد استفاده می گردد.

هیدروژن در کاربردهای محیط باز، بعضاً به وسیله قرار دادن غشاءهایی که نسبت به گاز نفوذ پذیر و نسبت به مایعات نفوذ ناپذیرند به محیط بیرون نشت می کند اما در محیطهای بسته با استفاده از برنر در حضور اکسیژن به آب تبدیل می گردد که این آب به الکترولیت باز گردانده می شود. در جدول زیر روشهای مختلف مدیریت هیدروژن، جهت استفاده در UUV، مورد مقایسه قرار گرفته اند [۱۴]. برای محاسبه مقادیر ذکر شده در جدول فرض شده است که یک سری ۲۰۰ سلولی با سطح موثر ۸۰۰ سانتی متر مربع وجود داشته باشد و میزان خوردگی در حد ۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع باشد.

جدول ۲- مقایسه روشهای مدیریت هیدروژن جهت استفاده در UUV

سیستم	وزن (کیلو گرم)	حجم (لیتر)	توان مورد نیاز (کیلو وات ساعت)	ایمنی
کاتالیست <sup>۱۱</sup>	۲/۳	۲/۷	۰	عالی
ذخیره کردن	۲۵۶	۹۳۱	-۴۳/۶	متوسط
خارج کردن از شناور <sup>۱۲</sup>	۳۲	۵۷	-۲۷/۲	خوب
تبدیل به هایدراید فلزی بصورت $LaNi_5H_6$	۷۳۲	۱۵۶	-۲۱/۲	خوب
هیدروژنه کردن تولوئن	۲۵۴	۲۶۴	-۲۲/۸	متوسط
پیل سوختی پلیمری	۲۹	۳۹	+۱۷۰	خوب

با توجه به جدول فوق بهترین روشها، استفاده از تبدیل کننده کاتالیزوری هیدروژن و استفاده از پیل سوختی PEM می باشد. با توجه به پیچیدگی های همراه با سیستم PEM (از جمله حساسیت به رطوبت)، در شناورهای زیرسطحی استفاده از

<sup>10</sup> Solids Management System

<sup>11</sup> Catalytic Recombinator

<sup>12</sup> Over Expulsion

تبدیل کننده کاتالیزوری هیدروژن، گزینه مناسبتری به نظر می رسد. در تبدیل کننده های هیدروژن معمولاً از کاتالیزور پالادیم استفاده می گردد. در این حالت مقداری از اکسیژن به مبدل اضافه می شود تا هیدروژن به آب تبدیل گردد.

### ۳-۶- سیستم کنترل گرما:

افزایش دما باعث کاهش پتانسیل آند و افزایش هدایت الکترولیت می شود. هر دوی این موارد باعث افزایش ولتاژ سل می شوند. خوردگی نیز که باعث تولید هیدروژن می شود، سریعاً با افزایش دما افزایش می یابد. با توجه به مطالعات انجام شده، دمای بهینه حدود ۴۰-۲۵ درجه سانتی گراد می باشد [۳]. در محیط های باز، کنترل گرما می تواند از طریق اکسیژن عبوری یا سیرکوله شدن الکترولیت و تبادل گرمایی با محیط اطراف و حتی استفاده از فن انجام شود. اما در شناورهای زیر سطحی همان طور که در HUGIN ۳۰۰۰ انجام شده است [۴]، جریان آب دریا در اطراف سل باعث پایین آوردن دمای سل می گردد. یک نمونه دیگر از شناورهای زیرسطحی که در آن از جریان آب به عنوان سیال خنک کننده استفاده می شود، شناور AUV مدل URASHIMA می باشد. در این شناور از پیل سوختی PEM به عنوان منبع تولید توان استفاده می گردد و کنترل دمای استک با استفاده از سیرکولاسیون آب انجام می شود. در این حالت لوله های حاوی آب سیرکوله شونده حرارت را به بیرون از بدنه فشار منتقل نموده و دما از طریق کنترل جریان آب ثابت نگه داشته می شود.

### ۴- سوابق استفاده از سیستم نیمه پیل سوختی آلومینیم- اکسیژن در شناورهای زیرسطحی

پیل سوختی آلومینیم- اکسیژن در بین پیل های سوختی فلز- اکسیژن، تنها سیستمی است که به طور گسترده در شناورهای زیرسطحی استفاده شده است. شناورهای زیر سطحی UUV و AUV تجهیزات بسیار مهمی در نیروی دریایی جهت انجام عملیات زیرآبی هستند. در این شناورها، سیستم های نظامی مانند سیستم مین یاب، سیستم های صوتی تاکتیکی<sup>۱۳</sup>، سیستم های تجسس از راه دور و کابل کشی زیر یخ وجود دارند همچنین از این شناورها جهت اهداف غیر نظامی مانند نقشه برداری، معدن کاری، تعمیر کابل ها و خطوط لوله و بررسی های زیست محیطی نیز استفاده می شود. این تجهیزات نیازمند به یک منبع تغذیه داخلی پیشرفته با کارایی و زمان کار بیشتر هستند. پیل سوختی آلومینیم- اکسیژن به خاطر دانسیته توان و دانسیته انرژی بالا، در کاربردهای نظامی که نیاز به سرعت و توان بالا است، بویژه در شناورهای زیرسطحی به طور جدی مورد استفاده قرار گرفته است. در جدول زیر مشخصات حدودی مورد نیاز در یک پیل سوختی آلومینیم- اکسیژن برای دستیابی به انرژی ۷۲ کیلووات ساعت جهت استفاده در یک رونده زیرسطحی محاسبه شده است [۹].

جدول ۳- مشخصات تقریبی یک پیل سوختی آلومینیم- اکسیژن ۷۲ کیلو وات ساعت

مشخصه	تعداد (یا مقدار)	وزن (kg)
سل ها	۸۸ عدد	۵۹
رابط های انتقال الکترولیت	۱ عدد	۳
پمپ الکترولیت	۱ عدد	۲
الکترولیت	۶۰ لیتر	۷۴
مخزن الکترولیت	۱ عدد	۷
آب و مخزن آن	۲۲ لیتر	۲۵
سیستم ترکیب دوباره هیدروژن با اکسیژن	۵ لیتر	۳
منبع اکسیژن (شمع کلرات)		۱۱۶
جمع		۲۸۹

<sup>13</sup> Tactical Acoustic Systems





۷ و ۸ آبان ۱۳۸۸  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



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



شناورهایی که برای اعماق بالا مورد استفاده قرار می‌گیرند باید دارای خصوصیتی همچون: سرعت ثابت، استفاده مداوم از حساسه‌ها، مدت زمان عملیات بالا (نوعاً ۴۸ ساعت)، کار در دمای محیطی ۲- تا ۲۵+ درجه سانتی‌گراد (نوعاً ۵ درجه سانتی‌گراد) باشند. پیل سوختی این شناورها نیز باید دارای شرایطی همچون: دانسیته انرژی بالا، تامین توان نسبتاً ثابت (نسبت به زمان) و کنترل آسان دما باشند. در جدول (۴) مشخصات تعدادی از شناورهای زیر سطحی که از سال ۱۹۹۳ تا کنون ساخته شده‌اند یا در دست ساخت بوده‌اند و از پیل سوختی آلومینیم-اکسیژن استفاده نموده‌اند، ملاحظه می‌گردد.

همانگونه که در جدول (۴) ملاحظه می‌گردد، با پیشرفت شناورها و فناوری پیل سوختی آلومینیم-اکسیژن نسبت به زمان، دانسیته جریان و توان عملیاتی نیز در آنها بهبود یافته است. اولین شناورهایی که برای کاربردهای نظامی به کار گرفته شدند، شناورهای "۲۱ Mine Warfare و XP-۲۱ بودند که از این شناورها جهت کاوش و شناسایی مین‌های دریایی استفاده می‌شد. کاربری اکثر شناورهایی که با پیل سوختی آلومینیم-اکسیژن کار می‌کنند، در اعماق ۴۵۰۰-۱۰۰۰ متر می‌باشد. در این شرایط آب اکسیژنه نسبت به اکسیژن فشرده به مرور زمان از اهمیت بالاتری برخوردار شده است و هم‌اکنون نیز در نسخه‌های جدید شناور HUGIN از اکسند آب اکسیژنه استفاده می‌گردد.

در جدول (۴) مشخصات پیل سوختی ذکر شده در مورد شناورهای Aurora و Theseus براساس اطلاعات شناور شامل وزن، حجم، مصرف داخلی، توان مصرفی و ... محاسبه شده است. به‌عنوان مثال شناور Theseus با استفاده از باتری لیتیوم-یون دارای دانسیته انرژی ۶۰۰ کیلو وات ساعت می‌باشد اما با توجه به مشخصات این شناور می‌توان یک پیل سوختی آلومینیم-اکسیژن ۳۲۰ کیلو وات ساعت با توان ۴۰ کیلو وات با مشخصاتی که در جدول ذکر شده است در آن جای داد.

با گذشت زمان از سال ۱۹۹۸ فناوری استفاده از پیل سوختی آلومینیم-اکسیژن محدود به نسخه‌های مختلف از شناور HUGIN گردیده است. این فناوری در نسخه‌های II، ۳۰۰۰، ۴۵۰۰ و C-Surveyor استفاده شده است. این شناورها فقط از لحاظ کاربری، وزن، حجم و حساسه‌های موجود با یکدیگر تفاوت دارند. در سایر نسخه‌های خانواده HUGIN، مانند MRS، ۱۰۰ و ۱۰۰۰ نیز امکان استفاده از این تکنولوژی وجود دارد و جزو برنامه‌های آینده سازندگان این شناورها مانند مرکز تحقیقات دفاعی نروژ (FFI)، قرار دارد [۱۵].

جدول ۴- مشخصات تعدادی از AUV مجهز به پیل سوختی آلومینیوم

مشخصات پیل	مشخصات شناور	شناور زیر سطحی
مشخصات پیل: ۳۰۰W@۱.۶kWh، ولتاژ سیستم ۱۲۰ ولت، تعداد سل ۲۱ عدد، دانسیته انرژی ۲۴۰ Wh/L، حجم ۷۱۸ لیتر	قطر ۰/۴۰۶ متر	Aurora (ISE Research Ltd.)
مشخصات پیل: ۲kW@۰.۴kWh، ولتاژ ۱۲۰ ولت، تعداد سل ۳۲ عدد، حجم سیستم ۲۱۲ لیتر، دانسیته انرژی ۱۹۰ Wh/L	قطر ۰/۴۷ متر	Mine Warfare ۲۱" (با کاربرد ضد مین، ۲۰ ساعت کار مداوم)
مشخصات پیل: ۴kW@۰.۳۲kWh، ولتاژ ۱۲۰ ولت، ۴ سری ۲۴ سل، ضخامت آلومینیوم ۵mm، حجم سری ۱۲۰ لیتر	طول ۱۰/۷ متر، قطر ۱/۲۷ متر	Theseus، کانادا (۱۹۹۲) سرعت ۷/۴ کیلومتر بر ساعت،
مشخصات پیل: استفاده از اکسیژن فشرده، ۴۰۰۰ psig، ۲/۵kWh@۱.۰kWh، دو سری ۷۶ سل، ولتاژ ۱۲۰-۹۰، طول ۲/۲۴ متر، وزن ۴۰۰ kg	طول ۶ متر، قطر ۰/۵۳ متر، وزن ۵۰۰ کیلوگرم	Xp-21، (نیروی دریایی آمریکا، ۱۹۹۳) ۴۸ ساعت کار با سرعت حداکثر ۱۱ کیلومتر بر ساعت
مشخصات پیل: استفاده از آب اکسیژنه ۵۰٪، ۱/۷kWh@۰.۵kWh، دانسیته انرژی ۱۴۰ Wh/kg، سطح آند ۶۰۰ cm <sup>۲</sup>	قطر ۰/۶۹ متر، وزن ۱۴۰۰ کیلوگرم	ARCS-3 (نیروی دریایی کانادا، ۱۹۹۴) ۲۷ ساعت کار مداوم، ۷/۴-۱۰/۲ کیلومتر بر ساعت در عمق ۳۰۰ متر
مشخصات پیل: استفاده از اکسیژن فشرده، ۴۰۰۰ psig، ۲/۳kWh@۱.۰kWh، دانسیته انرژی ۲۱۰ Wh/kg، تعداد سل ۴۴ عدد، ولتاژ ۶۰ ولت، حجم ۴۹۰ لیتر، دانسیته انرژی ۲۰۰ Wh/kg	قطر ۰/۶۹ متر	ARCS-4 (۱۹۹۷)، ۶۵ ساعت کار مداوم
مشخصات پیل: استفاده از آب اکسیژنه ۵۰٪، ۳۰۰W@۰.۸kWh، سری ۲۱ سل، طول سری ۱/۶۸ متر	قطر ۰/۵۳ متر	ALTEX، طی نمودن ۱۵۰۰ کیلومتر در عمق ۳۵۰۰ متر، ۱۱ روز کار مداوم
مشخصات پیل: استفاده از آب اکسیژنه ۵۰٪، توان ۶۰۰ وات در ولتاژ ۳۰ ولت		HUGIN II (۱۹۹۸)، نیروی دریایی نروژ، ۳۶ ساعت کار مداوم با سرعت ۷/۴ کیلومتر بر ساعت و در عمق ۶۰۰ متر
مشخصات پیل: استفاده از آب اکسیژنه ۵۰٪، ۱/۲ kW@۰.۵kWh، سری ۶ سل، الکترولیت KOH ۷ مولار، ولتاژ سل ۹ ولت، حجم ۲/۴ متر مکعب	وزن ۱۲۰۰ کیلوگرم، طول ۵/۳۵ متر، قطر ۱ متر، حجم ۲/۴ متر مکعب	HUGIN ۳۰۰۰ (۲۰۰۰)، نروژ سرعت ۷/۴ کیلومتر بر ساعت، ۶۰ ساعت کار در عمق ۳۰۰۰ متر
مشخصات پیل: استفاده از آب اکسیژنه ۵۰٪	HUGIN ۳۰۰۰ ارتقاء یافته	C-Surveyor I (۲۰۰۱) (استفاده در آمریکا)، سرعت ۷ کیلومتر بر ساعت،
مشخصات پیل: استفاده از آب اکسیژنه ۵۰٪	HUGIN ۳۰۰۰ ارتقاء یافته	C-Surveyor II (۲۰۰۵)، (استفاده در آمریکا)، ۵۵ ساعت کار در عمق ۳۰۰۰ متر، سرعت ۶/۵ کیلومتر بر ساعت
مشخصات پیل: استفاده از آب اکسیژنه ۵۰٪	HUGIN ۳۰۰۰ ارتقاء یافته	C-Surveyor III (۲۰۰۷)، (استفاده در آمریکا)، کار در عمق ۴۵۰۰ متر
مشخصات پیل: استفاده از آب اکسیژنه ۵۰٪، ۶۰kWh	طول ۶/۴ متر، قطر ۱ متر، حجم کل ۳/۴ متر مکعب، وزن ۱۹۵۰ کیلوگرم،	HUGIN ۴۵۰۰ (۲۰۰۷)، نروژ، ۶۰ تا ۷۰ ساعت کار در عمق ۴۵۰۰ متر با سرعت ۶/۸ کیلومتر بر ساعت

## ۵- نتیجه گیری:

آلومینیوم به عنوان یک منبع انرژی که انرژی آن می تواند بارها و بارها بازیابی شود مطرح می باشد. این سوخت با توجه به فراوانی، ایمنی، انرژی بالا و قابلیت تولید مجدد گزینه مناسبی جهت استفاده در پیل های سوختی می باشد. پیل سوختی آلومینیوم- اکسیژن جزو دسته پیل های فلز- اکسیژن می باشد که به عنوان یکی از سیستم های رانش مستقل از هوا در شناورهای زیر سطحی مورد استفاده قرار می گیرد.



۷ و ۸ آبان ۱۳۸۸  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



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



پیل‌های سوختی آلومینیم-اکسیژن با توجه به دانسیته انرژی بالا، زمان راه اندازی سریع، دمای کارکرد پایین و زمان عملیات طولانی، جهت استفاده در شناورهای زیرسطحی UUV و AUV مناسب هستند. از طرفی مشکلاتی همچون پیچیده‌تر شدن سیستم به‌خاطر کنترل هیدروژن، تنظیم دمای بهینه و مدیریت ذرات جامد تولید شده، وجود دارند که در صورت رفع این مشکلات، این سیستم یکی از گزینه‌های مناسب برای استفاده در این شناورها می‌باشد. این پیل از سال ۱۹۸۹ تا کنون در شناورهای زیرسطحی مانند XP-۲۱، ALTEX، ARCS، HUGIN و ... مورد استفاده قرار گرفته است. امروزه کاربرد ویژه این نیمه پیل سوختی در شناورهای زیر سطحی HUGIN و C-Surveyor می‌باشد که جهت مطالعات در اعماق حداکثر ۴۵۰۰ متر به کار گرفته می‌شوند. همچنین استفاده از این نوع پیل سوختی جزو برنامه‌های آینده مرکز تحقیقات دفاعی نروژ برای استفاده در مدل‌های نظامی شناورهای HUGIN گزارش شده است [۱۵].

پیل سوختی آلومینیم-اکسیژن در بسیاری از شناورها دارای انرژی بالا اما توان نسبتاً پایین می‌باشد که این حالت امکان عملیات طولانی (نوعاً ۶۰-۵۰ ساعت) را در سرعت‌های حدود ۷ کیلومتر بر ساعت فراهم می‌سازد. با توجه به این مشخصات، می‌توان از این پیل سوختی در شناورهای کوچک جهت کسب اطلاعات از فواصل دور و ارسال آن به زیردریایی‌ها برای اتخاذ تاکتیک مناسب استفاده نمود.

## مراجع:

- [1] A.A. Mohamad, Electrochemical properties of aluminum anodes in gel electrolyte-based aluminum-air batteries, Corrosion Science Vol. 50, 2008, pp. 3475-3479.
- [2] P.L. Mart, J. Margeridis, Fuel Cell Air Independent Propulsion of Submarines, DSTO Aeronautical and Maritime Research Labora. AR No. 009-199, May 1995.
- [3] O. Hasvold, The alkaline aluminium hydrogen peroxide power source in the Hugin II unmanned underwater vehicle, Journal of Power Sources 80 1999 254-260
- [4] Ø. Hasvold, The Alkaline Aluminium Hydrogen Peroxide Semi-Fuel Cell for the Hugin 3000 Autonomous Underwater Vehicle, FFI (Norwegian Defence Research Establishment), AUV, June 2002, San Antonio, TX, USA.
- [5] J.H. Stannard, G.D. Deuchars, A Modular Approach to UUV Propulsion Using Aluminum Oxygen Semi-Fuel Cells, Fuel Cell Technologies Ltd. pp. 814-819.
- [6] S. Yang, J. Power Sources 112 (2002) 162-173.
- [7] S. Yang, 202nd Meeting of the Electrochemical Society, Salt Lake City, UT, USA, October 20-24, 2002.
- [8] Evgeny Kulakov, Allen F. Ross, ALTEK FUEL GROUP, INC, USA, February 2007.
- [9] M.J. Niksa, The Aluminum-Oxygen Fuel Cell as a Power Sources for Submersibles, ELTECH Research Corporation, pp. 189-199.
- [10] Taylorwharton Gasserv Harsco, Liquid Cylinder Presentation
- [11] Chang Woo Lee, K. Sathyanarayanan, Seung Wook Eoma, Hyun Soo Kima, Mun Soo Yun, Effect of additives on the electrochemical behaviour of zinc anodes for zinc/air fuel cells, Journal of Power Sources 160 (2006) 161-164.
- [12] M. Adams, W. Halliop, Aluminum Energy Semi-Fuel Cell Systems For Underwater Applications: Fuel Cell Technologies Ltd., 20 Binnington Court, Kingston, Ontario, Canada K7M-8S3. 85-88.
- [13] E.J. Rudd, D.W. Gibbons, High Energy Density Aluminum-Oxygen Cell, ELTECH Research Corporation, Fairport Harbor, OH 44077, Vol. 94, pp. 205-218.
- [14] D.W. Gibbons, K.J. Gregg, Closed Cycle Aluminum/Oxygen Fuel Cell With Increased Mission Duration, ELTECH Research Corporation, 1992, pp. 38-41.
- [15] <http://www.mil.no/felles/ffi/hugin/start/program/research/>