



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



3rd Fuel Cell Seminar of Iran



بررسی مقایسه‌ای پیل‌های سوختی فلز/کربن - اکسیژن با کاربری زیرسطحی

علی مختاری^۱، احمدعلی ربیع نتاج درزی^۲، علیرضا بلبل امیری^۳، قاسم اسکوئیان^۴، ابراهیم علیزاده^۵

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

چکیده:

فلزات مختلف با توجه به انرژی بالقوه‌ای که در خود ذخیره دارند همواره برای استفاده به عنوان سوخت مورد توجه بوده‌اند. تاکنون مطالعات گسترده‌ای در زمینه استفاده از پیل‌های سوختی فلز-اکسیژن جهت استفاده در مصارف مختلف بویژه در زیر سطح انجام شده است. فلزات مختلف از جمله آلومینیم، منیزیم، روی، لیتیم، آهن و کلسیم بیش از بقیه مورد توجه بوده‌اند که از این بین آلومینیم برای استفاده در شناورهای زیر سطحی و منیزیم و روی نیز برای مصارف روی سطح بیش از بقیه بکار رفته‌اند. استفاده از باتری‌ها و پیل‌های سوختی خانواده PEM در شناورهای زیرسطحی اگرچه توان بیشتری را در اختیار می‌گذراند با این حال زمانی که صحبت از زمان عملیات طولانی و کار در اعماق زیاد به میان می‌آید، اهمیت پیل‌های سوختی فلز-اکسیژن بیش از پیش مشخص می‌شود. تعدادی از دلایل آن عمل نمودن این سیستم‌ها در فشار محیطی بدون نیاز به محفظه فشار، امکان تعویض سریع سوخت، ایمنی بالا و بالابردن زمان عملیات بدون اضافه شدن محسوس در وزن و حجم پیل سوختی است همچنین در مقایسه با سایر پیل‌های سوختی، به‌طور منطقی، انبار، انتقال و به‌کارگیری کارتریج‌های آندی (صفحات فلزی) و مواد شیمیایی (پودر خشک) بسیار ایمن‌تر از هیدروژن تحت فشار یا متانول هستند که توسط منابع انرژی امروزی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این پیل‌ها بیشتر مزایای پیل‌های سوختی دما پایین را دارند به‌علاوه اینکه نیاز به هیدروژن خالص و تبدیل دوباره هیدروکربن‌ها را ندارند. در این مقاله مشخصات، مزایا، محدودیت‌ها و سوابق استفاده از این پیل‌ها در شناورهای زیرسطحی ذکر شده است و بهترین آنها برای کاربری در زیر سطح پیشنهاد گردیده است.

واژه‌های کلیدی: پیل سوختی، فلز-اکسیژن، مقایسه، زیر سطح

- 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



3rd Fuel Cell Seminar of Iran



۱- مقدمه:

پیل‌های سوختی فلز- هوا یکی از دستگاه‌های تبدیل انرژی هستند که انتظار می‌رود در آینده نزدیک قسمتی از نیازهای رو به افزایش جهان به انرژی را برآورده سازند. پیل‌های فلز- هوا تشکیل شده‌اند از یک کاتد که از اکسیژن موجود در هوا به‌عنوان یک اکسیدانت استفاده می‌کند و از یک سوخت جامد فلزی به‌عنوان آنند. در این سیستم آنند به‌طور برگشت ناپذیر مصرف شده اما کاتد در حالت ایده‌آل برای مدت زمان نامحدودی قابل استفاده می‌باشد. در این پیل‌های سوختی، آنند فلزی در داخل یک الکترولیت قلیایی یا نمکی قرار داده می‌شود. در زمان تخلیه فلز آنند مصرف شده و همزمان الکترون‌های آزاد شده از طریق مدار خارجی به سمت کاتد حرکت نموده و در آنجا در سطح مشترک کاتد هوا و الکترولیت قلیایی، اکسیژن را احیا نموده و یون هیدروکسید تولید می‌گردد که این یون نیز با آلومینیم در واکنش تخلیه وارد شده و سیکل کامل می‌گردد. واکنش کلی در یک پیل سوختی فلز- هوا در زیر نشان داده شده است:



در این رابطه M سوخت فلزی و n ظرفیت اکسایش فلز است.

انواع فلز که تاکنون برای استفاده در پیل‌های سوختی فلز- هوا مورد استفاده قرار گرفته‌اند شامل: روی، آلومینیم، منیزیم، لیتیم، کلسیم و آهن می‌باشند. استفاده از این پیل‌های سوختی در مقایسه با سایر باتری‌ها و پیل‌های سوختی مزایایی مانند دانسیته انرژی بالا، دوام طولانی، ایمنی بالا و سازگاری زیست محیطی را به همراه خواهد داشت ضمن اینکه استفاده از سوخت فلزی مزایای دیگری همچون: فراوانی، غیر آتشگیری، استفاده آسان، قابلیت بازیافت و ارزانی را نیز به همراه خواهد داشت. با توجه به مشابهت سیستم کربن- اکسیژن با سیستم‌های فلز- اکسیژن، این سیستم نیز به همراه پیل‌های سوختی فلز- اکسیژن مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۲- بررسی مشخصات پیل‌های سوختی فلز/کربن-اکسیژن جهت استفاده در زیر سطح

در جدول (۱) تعدادی از مشخصه‌های پیل‌های سوختی فلز/کربن- اکسیژن آورده شده است:

جدول ۱- مقایسه‌ای بین انواع پیل سوختی فلز/کربن- اکسیژن از لحاظ انرژی، دانسیته جریان و ولتاژ کاری

نوع سیستم	دانسیته جریان (Ah/g)	ولتاژ تئوری (V)	ولتاژ عملیاتی (V)	انرژی مخصوص (kWh/kg)
لیتیم- اکسیژن	۳/۸۶	۳/۴۵	۲/۴	۳/۹
آلومینیم- اکسیژن	۲/۹۸	۲/۷۰	۱/۶	۲/۸
منیزیم- اکسیژن	۲/۲۰	۳/۰۹	۱/۴	۲/۸
کلسیم- اکسیژن	۱/۳۴	۳/۴۲	۲	۲/۵
آهن (II)- اکسیژن	۰/۹۶	۱/۲۸	۱	۰/۸
روی- اکسیژن	۰/۸۲	۱/۶۵	۱/۲	۰/۹
کادمیم- اکسیژن	۰/۴۸	۱/۲۷	۰/۸	۰/۴
کربن- اکسیژن	-	۱/۱۳	-	-

۱-۲- سیستم لیتیم- اکسیژن

سیستم لیتیم- اکسیژن به‌طور گسترده در دهه ۱۹۷۰ به‌وسیله لیتائور معرفی گردید. در این سیستم مشکلاتی مربوط به الکترولیت و آنند لیتیم وجود دارد. بنابراین تحقیقات برای رفع این موانع باعث شد که الکترولیت‌های غیر آبی در سال ۲۰۰۲



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



3rd Fuel Cell Seminar of Iran



توسط راد و در سال ۲۰۰۶ توسط اوگاساوارا پیشنهاد و توسعه پیدا کنند. از طرفی استفاده از الکترولیت‌های ژل پلیمری در سال ۱۹۹۶ توسط آبراهام و الکترولیت جامد در سال ۲۰۰۴ توسط ویسکو برای رفع این مشکلات، پیشنهاد گردیدند [۱].
باتری لیتیوم- هوا دارای انرژی ویژه تئوری ۱۱/۱۴ کیلو وات ساعت بر کیلوگرم می‌باشد که قابل مقایسه با سیستم بنزین- هوا می‌باشد [۲]. به دلایل متعدد تمرکز روی باتری‌های لیتیومی به‌طور وسیع انجام نشده است [۳]. یکی از دلایل آن این است که ذخیره لیتیوم و تولید آن به اندازه کافی نیست که بتوان از آن به‌عنوان سوخت منحصراً به‌فرد در وسایل الکتریکی استفاده نمود. ظرفیت تخلیه این سیستم نیز شدیداً به دما بستگی دارد. به‌طوری که افت دما از ۴۰ به ۱۰ درجه سانتیگراد باعث افت ۳-۵ برابری در دانسیته جریان می‌گردد. بنابراین در محیط‌های سرد (زمستان) کارایی چندانی ندارد و برای کار باید دما کاملاً کنترل شده باشد. بزرگترین مشکل این باتری، فعالیت شدید آن در الکترولیت‌های آبی است، که با خوردگی و تولید زیاد گاز هیدروژن و ایجاد شعله همراه است، در این حالت احتمال انفجار وجود دارد که کنترل آن را بسیار سخت می‌نماید. بنابراین برای کار با این باتری باید از الکترولیت آلی استفاده نمود که مشکلاتی همچون کارایی کم کاتد اکسیژن در محیط آلی و هدایت پایین الکترولیت آلی که مشکل گرم شدن الکترولیت و احتمال آتش گرفتن حلال را به دنبال دارد و بایستی حلال همواره خنک باشد. مشکلات دیگر این سیستم عبارتند از: الف) پس از فعال شدن، خروجی آن سریعاً کاهش می‌یابد، دانسیته جریان شدیداً به دما وابسته است و کارایی آن در دانسیته جریان بالا و متوسط پایین است. با توجه به اطلاعات فوق، این سیستم برای استفاده در شناورها پیشنهاد نمی‌گردد [۴].

۲-۲- سیستم منیزیم- اکسیژن

مطالعات کمی در مورد پیل سوختی منیزیم- اکسیژن وجود دارد [۵]. طی ۵ سال اخیر، تحقیقات به‌طور جدی جهت استفاده از این پیل‌ها در شناورهای زیرسطحی ادامه دارد [۶]. اما در حال حاضر تنها نمونه‌های اندکی برای این کار وجود دارند که اکثر آنها برای حرکت با سرعت کم و زمان طولانی طراحی شده‌اند [۶]. اولین کاربرد پیل سوختی منیزیم- اکسیژن در شناورهای زیرسطحی به سال ۱۹۹۳ باز می‌گردد. در این سال مرکز تحقیقات دفاعی نیروژ (FFI) یک AUV آزمایشی و یک UUV را با پیل سوختی منیزیم- اکسیژن (اکسیژن محلول در آب دریا)، مورد آزمایش قرار داد. در این فناوری ۱۰۰۰ مایل دریایی (۱۸۳ کیلو متر) با سرعت ۴ نات (۷/۴ کیلومتر بر ساعت) طی شد [۷]. در نمونه دیگر که در سال ۲۰۰۴ با سیستم منیزیم- اکسیژن ساخته شده بود، سرعت ۷ کیلومتر بر ساعت به‌دست آمد [۸]. با این حال، مصرف داخلی زیاد در این پیل سوختی کاربرد آنرا محدود می‌نمود.

در سیستم منیزیم- اکسیژن مسئله تولید هیدروژن به‌خاطر واکنش با الکترولیت، جدی‌تر از سیستم‌های روی- اکسیژن و آلومینیوم- اکسیژن است. به همین دلیل در این پیل سوختی، بجای استفاده از الکترولیت قلیایی، از الکترولیت نمکی استفاده می‌گردد که هدایت کمتری دارد. دو شرکت^{۶، ۷} مهم در زمینه ساخت این پیل‌های سوختی فعالیت دارند و محصولات آنها در شاخه نظامی برای تجهیزات سرباز نیز طراحی شده‌اند.

۲-۳- سیستم روی- اکسیژن

ابداع اولین باتری فلز- هوا در سال ۱۸۶۸ توسط لکلانچه و با استفاده از فلز روی انجام گرفت. او مشاهده نمود وقتی که الکترودهای اکسید منگنز- کربن، کمی در الکترولیت غوطه‌ور می‌شوند، کارایی سل افزایش پیدا می‌کند. این افزایش کارایی مربوط به حضور اکسیژن هوا در حفرات کربن بود. در سال ۱۸۷۹ مایچه اکسید منگنز را در سل کلانچه، از الکتروده حذف نمود

⁶ Magpower

⁷ GreenVOLT Power Corp.

و پلاتین را به پودر کربن اضافه نمود تا سل روی- هوا شکل بگیرد. ر سال ۱۹۳۲ هیس و شوماخر یک مدل مدرن تر از باطری روی- هوا را شامل یک الکترولیت قلیایی ابداع نمودند. و بدین ترتیب انواع پیل های سوختی فلز- هوا در الکترولیت های آبی ابداع شدند [۹]. لاش های زیادی روی پیل سوختی روی- هوا در سال های ۱۹۶۰ تا ۱۹۷۰ جهت بکارگیری این پیل سوختی در وسایل الکتریکی انجام شد. بیشتر نمونه های باطری های روی- هوا امروزه در حد یک سکه کوچک هستند، به علاوه اینکه نمونه های بزرگ نیز که بعد از مصرف قابلیت شارژ مجدد دارند، تولید شده اند [۱۰]. در سال ۲۰۰۶ برای از بین بردن مشکل خوردگی در پیل های سوختی روی- هوا از الکترولیت های پلیمری استفاده گردید. در این حالت از پلیمرهایی مانند پلی وینیل الکل استفاده می شد در عوض، هدایت این پلیمرها نسبت به محلول قلیایی پایین تر بود و این موضوع افت جریان را به همراه داشت [۱۱]. از این فناوری در پروژه های چشم اژدها^۱، مدل های ۲۰۰۲ تا ۲۰۰۷ استفاده شده است که یک UAV پرنده است. در ادامه تحقیقات، در سال ۲۰۰۹، جهت ارتقاء پیل سوختی روی- هوا، روش هایی جهت بازیافت همزمان روی از محلول زینکات و به صورت همزمان در حال ابداع است که در این روش از پروپانول به عنوان احیا کننده استفاده می گردد [۱۲]. سیستم روی- هوا تنها سیستمی است که به مرحله تجاری رسیده و به طور وسیع در تجهیزات مختلف نظامی (اکثرأ تجهیزات با توان پایین مربوط به سرباز)، صنعتی، خانگی و حمل و نقل، مورد استفاده قرار گرفته است که علت آن قیمت نهایی پایین، راحتی کار و پایداری بالا در الکترولیت های آبی می باشد.

در زمینه شناورهای زیرسطحی فقط یک نمونه از آن در سال ۱۹۹۷ به صورت تحقیقاتی جهت استفاده در یک اژدر سنگین پیشنهاد شده است [۱۳]. همچنین یک نمونه دیگر از این باطری برای کار در یک UAV پرنده (پهپاد) توسط شرکت Electric Fuel اسرائیل با وزن ۲ کیلوگرم ساخته شده است [۱۴ و ۱۰] که مشخصات آن در جدول (۲) و شکل پهپاد و باطری بکار رفته در آن در شکل (۱) آورده شده است.

وجود منابع روی و تولید با خلوص بالا در کشور (مانند شرکت سرب و روی بافق، شرکت بزرگ ذوب و روی زنجان و ...)، امکان بکارگیری این پیل سوختی را در کشور میسازد. به دلیل کارکرد این نوع پیل ها در دمای پایین، در کاربردهای نظامی قابل ردیابی توسط حساسه های مادون قرمز نخواهد بود. لذا تحقیقات بیشتر جهت ارتقاء آن برای استفاده در شناورهای زیرسطحی مفید خواهد بود.

جدول ۲- مشخصات یک پرنده (UAV) با سوخت روی- هوا

مشخصه	مقدار
Power (initial)	۳۰۰ وات
Power (cruise)	۱۰۰ وات
Cruise time	بیش از ۲ ساعت
Budgeted Weight	۷۲۵ گرم
Voltage	۲۴ ولت
Specific energy	۲۹۰ وات ساعت بر کیلوگرم
Specific power (initial/cruise)	۴۲۰/۱۴۰ وات بر کیلوگرم

⁸ Dragon Eye



شکل ۱- شمایی از پرنده (UAV) و سیستم پیل سوختی روی - هوای جاسازی شده در بال آن

۲-۴- سیستم آلومینیوم- اکسیژن

اولین تلاش‌ها روی سیستم آلومینیوم- هوا در اواخر دهه ۶۰ توسط زارومب انجام شد و از آن به بعد به‌عنوان پیل سوختی مطرح گردید و تا کنون از آن در انواع کاربردهای سطح بالا همچون: دریایی و نظامی، استفاده شده است [۱۵]. همچنین این پیل سوختی از سال ۱۹۸۷ کاربردهای گسترده‌ای در شناورهای زیر سطحی جهت انجام ماموریت‌های تحقیقاتی و نظامی بویژه در شناورهای مدل HUGIN^۹ داشته است [۱۶، ۱۷، ۱۸، ۱۹، ۲۰، ۲۱] که بیشتر این تحقیقات توسط مرکز تحقیقات دفاعی نیروژ (FFI^{۱۰})، Alupower یا Fuel Cell Technologies Ltd انجام شده‌اند.

از سال ۲۰۰۰ تعدادی از شرکت‌ها بویژه Aluminum Power Inc، eVionyx و Voltek تلاش‌هایی را جهت تولید پیل‌های کوچک آلومینیوم- هوا قابل حمل انجام دادند. بیشتر آنها از آلیاژهای آلومینیوم در محصولات خود استفاده نمودند که قیمت آنرا 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 آلومینیوم- 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 [۲۲ و ۲۳]. امروزه شرکت Alupower ادعا می‌کند که با استفاده از کاتدهای هوایی که مختص پیل‌های سوختی آلومینیوم- اکسیژن تولید می‌کند و همچنین با استفاده از آلیاژهای مخصوص آلومینیوم که هر دو باعث کاهش قیمت و افزایش کارایی پیل می‌شوند، توانسته است این پیل را به مرز تجاری شدن و قابل رقابت با پیل‌های روی- هوا نزدیک کند.

سیستم آلومینیوم- اکسیژن می‌تواند برای تامین توان در حد یک وات تا چند کیلووات مورد استفاده قرار گیرد. سل آلومینیوم- 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 داشته‌باشند. این پیل سوختی می‌تواند از طریق تعویض کارتریج‌ها به‌صورت مکانیکی شارژ شود. در این کارتریج‌ها هم آلومینیوم و هم الکترولیت جای داده می‌شود. در این حالت الکترولیت براساس وزن خود وارد فضای بین کاتد و آند آلومینیوم 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 آلومینیوم- 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، به‌علاوه اینکه تبخیر نمی‌شود، منفجر نمی‌شود و نیاز به کانتینرهای ذخیره و انتقال ویژه ندارد. این پیل می‌تواند در شرایط مشابه، به‌جای ۳ باطری $LiSO_2$ و ۹ الی ۱۵ باطری نیکل- کادمیم عمل نماید.

⁹ High Precision Underwater Geosurvey and Inspection

¹⁰ Norwegian Defence Establishment (Forsvarets Forskningsinstitut)

تعدادی شرکت، از جمله Aluminum-Power Inc. این نوع پیل سوختی را تولید می نمایند که امتیاز فروش و توزیع آنها به شرکت Trimol-Group-Inc. [۲۴] واگذار شده است. در ادامه چند نمونه از پیل های سوختی آلومینیوم-اکسیژن آورده شده است. اولین نوع این پیل های سوختی که مشخصات آن در جدول (۳) و شکل باتری در شکل (۲) نشان داده شده است دارای کاربری نظامی می باشد

جدول ۳- مشخصات پیل سوختی آلومینیوم- اکسیژن برای کاربرد نظامی

مشخصه	مقدار	واحد
انرژی	۲/۸۵	کیلو وات ساعت
ولتاژ	۱۲-۲۴	ولت
حجم	۶/۴	لیتر
وزن (در حالت فعال)	۵/۹	کیلوگرم
نحوه فعال سازی	اضافه نمودن آب (۲/۲)	لیتر
شرکت سازنده	Alupower کانادا	



شکل ۲- یک نمونه پیل سوختی آلومینیوم-هوا ۲/۸۵ کیلو وات ساعت جهت حمل توسط سرباز

[۱۵]

در این پیل سوختی فوق، هر سل شامل مقدار مناسب از الکترولیت به صورت جامد است و از طریق اضافه نمودن ۲/۲ لیتر آب (شیر آب، رودخانه یا آب دریا) فعال و آماده مصرف می گردد. در کاربردهای ذخیره سازی انرژی پیل سوختی آلومینیوم- اکسیژن می تواند به همراه باطری های قابل شارژ و تجهیزات تبدیل انرژی DC/DC جهت فراهم نمودن یک انرژی کنترل شده در یک دوره زمانی کوتاه یا بلند استفاده شوند. به عنوان مثال در وسایلی مانند لپ تاپ و تلفن های همراه مورد استفاده قرار گرفته اند که دو نمونه از آن در ذیل آورده شده است.

جدول ۴- پیل سوختی آلومینیوم- اکسیژن برای استفاده در تلفن همراه

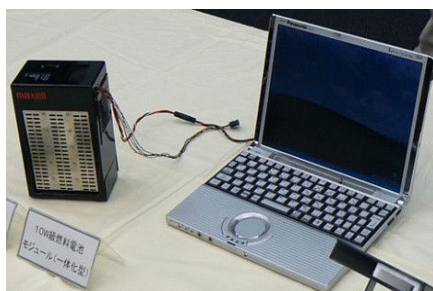
شرکت سازنده	Aluminum Power Inc. (۲۰۰۲)	
توان	۳	وات
ولتاژ	۱/۲	ولت
ظرفیت توان	۱۸	وات ساعت
اندازه	۶۰×۳۵×۸	میلی متر
وزن	۲۵	گرم



شکل ۳ - یک نمونه پیل سوختی آلومینیم-هوا طراحی شده برای تلفن همراه [

جدول ۵- پیل سوختی آلومینیم-اکسیژن برای استفاده در رایانه شخصی

Aluminum Power Inc. for Maxell		شرکت سازنده
وات	۱۵	توان
ولت	۱۲	ولتاژ
وات ساعت	۲۰۰	ظرفیت توان
میلی متر	۱۸۰×۷۰×۲۰	اندازه
گرم	۴۵۰	وزن



شکل ۴ - یک نمونه پیل سوختی آلومینیم-هوا طراحی شده برای تلفن همراه [

پیل سوختی آلومینیم-اکسیژن در بین پیل‌های سوختی فلز-اکسیژن، تنها سیستمی است که به‌طور گسترده در شناورهای زیرسطحی استفاده شده‌است. این پیل‌ها 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.

نیمه پیل سوختی آلومینیم-اکسیژن نه‌تنها از نظر قیمت بلکه از نظر ایمنی و مدت زمان عملیات، قابل رقابت با پیل‌های سوختی هیدروژن-اکسیژن می‌باشد. از طرفی پیل سوختی آلومینیم-اکسیژن از لحاظ ایمنی و قیمت از باتری‌های لیتیومی اولیه نیز بهتر است با این حال سیستم آن پیچیده بوده و دانسیته توان آن پایین‌تر از باتری‌های لیتیومی می‌باشد.

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. این پیل سوختی در شناور HUGIN۳۰۰۰، یک زمان عملیات



۷ و ۸ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



3rd Fuel Cell Seminar of Iran



۶۰ ساعت را با سرعت ۴ نات (۷/۴ کیلومتر بر ساعت) در اختیار می گذارد.

۲-۵- سیستم کربن-اکسیژن

سیستم کربن-اکسیژن در سال ۱۸۹۶ توسط جاکوس پیشنهاد گردید. وی در این پیل سوختی، از هیدروکسید پتاسیم و هیدروکسید سدیم به عنوان الکترولیت استفاده نمود که دمای ۴۰۰-۵۰۰ درجه سانتی گراد را ایجاد می نمود [۲۵]. در این پیل سوختی، عنصر کربن از طریق الکتروشیمیایی اکسید شده و انرژی الکتریکی تولید می نماید. پیل سوختی کربنی (DCFC) در دمای ۴۰۰-۹۰۰ درجه سانتی گراد کار می کند و ولتاژ جریان باز آن در حد ۱/۰-۰/۸ ولت می باشد که وابسته به دما است.

در این پیل سوختی واکنش های زیر اتفاق می افتد:



انرژی این پیل سوختی بر واحد حجم در حد ۲۳/۹۵ کیلو وات ساعت بر لیتر می باشد، که بیشتر از بسیاری از پیل های سوختی است [۲۵]. مهمترین مشکلی که با این سیستم همراه است، استفاده از غشاء جامد در کنار سوخت جامد است که در این حالت برهمکنش بین آنها بسیار کم خواهد بود. این سیستم با توجه به دمای کار بالا و امکان شناسایی توسط رادار، در شناورهای زیرسطحی پیشنهاد نشده است [۲۶].

۳- مقایسه بین پیل های سوختی فلز/کربن-اکسیژن با سایر پیل های سوختی و باتری ها از لحاظ مشخصات ذاتی:

در جدول زیر مقایسه ای بین انواع پیل سوختی از لحاظ انرژی ویژه، ولتاژ عملیاتی، دانسیته توان و شرایط عملکرد آورده شده است [۲۷].

جدول ۶- مقایسه‌ای بین انواع پیل سوختی و باتری‌ها از لحاظ ولتاژ، انرژی و توان

نوع پیل/باتری	ولتاژ مدار باز (V)	دانشیته انرژی تئوری (Wh/kg)	دانشیته انرژی واقعی (Wh/kg)	دانشیته انرژی حجمی (Wh/L)	دانشیته توان (W/kg)
LiSOCl ₂	۳/۶	۱۴۶۲	۳۷۴-۴۴۰	۶۷۵	۶۵۰
AgZn	۱/۸۶	۵۲۶	۱۴۰-۲۰۰	۴۰۰-۵۰۰	۵۰۰-۲۲۰۰
AgCd	۱/۴	۳۱۸	۷۰-۱۰۰	۱۸۰	۴۰۰-۱۱۰
Pb-Acid	۲/۱۵	۲۵۲	۳۰-۴۵	۷۰-۸۵	۲۰۰
NiCd	۱/۳۵	۲۴۴	۴۰-۵۱	۸۰-۱۰۵	۱۹۰
LiMH	۱/۳۵	۲۰۶	۵۰	۱۷۵	۱۸۰
Li-Ion	۳/۶	۶۳۱	۱۳۰	۲۶۰	۸۰۰
NiFe	۱/۲ (واقعی)	۳۴۰	۳۵	-	۱۰۰
Zn-Bromine	-	۴۳۰	۷۰	-	-
Zn-Chloride	-	۵۳۰	۱۰۰	-	-
Na-Sulphur	۲/۱ (واقعی)	۷۹۰	۱۴۰	-	۱۵۰
DMFC	۰/۵۷۶	-	۹۰۰	-	۳۵۰ (وات بر لیتر)
PEM	۱/۱۸	-	۱۰۰۰	-	۷۰۰ <
Zn-Air	۱/۴	۱۰۵۰	۲۰۰-۳۰۰	۱۳۰-۳۳۰	۸۰-۱۰۰
Li- Air	۳/۴۵	۱۳۲۲۴	۱۶۰	-	-
C- Air	۱/۱۳	۹۱۰۰	۲۴۰۰	-	۱۰۰-۱۳۳
Mg-O ₂	۳/۰۹	۶۸۰۰	۷۰۰	-	-
Al- O ₂	۲/۷	۸۱۴۰	۳۵۰	۳۵۰	۵۰۰-۶۰۰

۴- نتیجه‌گیری و تحلیل قابلیت استفاده از پیل‌های سوختی فلز/کربن - اکسیژن بر روی رونده‌های زیرسطحی

در مورد پیل‌های سوختی فلز/کربن - اکسیژن که در مباحث قبلی ذکر گردید، تنها آلومینیم - اکسیژن، منیزیم - اکسیژن و روی - اکسیژن بیشتر از بقیه مطرح هستند.

در جدول زیر تولید سالیانه این فلزات و قیمت آنها در کشور ذکر شده است.

جدول ۷- تولید سالیانه سه فلز آلومینیم، روی و منیزیم

منیزیم	روی	آلومینیم	تولید داخلی (شمش)
۱۳۳۰۰۰	۲۰۰۰۰۰	۴۵۷۰۰۰	تولید سالیانه (تن)
۲۶۰۰	۱۴۰۰	۲۰۰۰	قیمت (دلار به ازای هر تن)



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



3rd Fuel Cell Seminar of Iran



سیستم منیزیم-اکسیژن به خاطر خوردگی بسیار زیاد ناچاراً از الکترولیت نمکی به جای الکترولیت قلیایی استفاده می‌نماید که توان عملیاتی آن را به‌طور چشمگیری کاهش می‌دهد و سیستم روی-هوا نیز به‌خاطر ولتاژ و دانسیته جریان پایینتر نسبت به آلومینیم، زیاد مورد توجه نبوده است و همچنان تحقیق برای بهبود عملکرد این سیستم‌ها وجود دارد. در مورد لیتیم به‌نظر می‌رسد با توجه به ولتاژ عملیاتی بسیار بالا از سایر گزینه‌ها بهتر باشد اما این فلز در تماس با آب آتش می‌گیرد لذا باید از الکترولیت‌های ناآبی استفاده نماید که در این شرایط نیز دانسیته جریان و توان عملیاتی به‌طور چشمگیری کاهش می‌یابد به‌طوری که استفاده از آنرا بدون صرف می‌کند. از طرفی این باطری هنوز در مرحله تحقیقات برای کاربردهای نظامی است و منابع داخلی لیتیم وجود ندارد. لذا انتخاب این سیستم نیز برای کاربری زیرسطحی مناسب نمی‌باشد. پیل‌های سوختی کربن-اکسیژن نیز هرچند جزو سیستم‌های فلز-اکسیژن محسوب نمی‌شوند اما با توجه به دمای عملیاتی بالایی که برای ادامه کار نیاز دارند برای استفاده در زیر سطح بویژه برای مقاصد نظامی که امکان ردیابی گرمایی وجود دارد مناسب نیستند.

با توجه به مشخصات و سوابق پیل‌های سوختی فلز-اکسیژن، اگر قرار باشد تنها یک گزینه برای استفاده در روندهای زیرسطحی مطرح باشد، سیستم پیل سوختی آلومینیم-اکسیژن برتری چشمگیری خواهد داشت بویژه به‌خاطر سوابق درخشانی که تاکنون در استفاده در زیرسطح داشته است و همچنین به‌خاطر برنامه‌های جدی که سازندگان این پیل‌های سوختی مانند Alupower و مرکز تحقیقات دفاعی نروژ (FFI) جهت ارتقاء این سیستم و هماهنگ سازی آن با شناورهای مختلف دارند. انرژی عملیاتی این پیل سوختی در حدود ۵۰۰-۳۰۰ کیلووات ساعت است که حدود ۱۰ بار بیشتر از مقدار باطری سرب-اسید می‌باشد. با طراحی مناسب و تغییر اندازه می‌توان ظرفیت را از ۱۰ وات تا چند صد کیلووات تغییر داد. با این حال سیستم پیل سوختی آلومینیم به‌خاطر پیچیدگی‌های موجود و قیمت بالاتر نسبت به سیستم روی-اکسیژن، تاکنون نتوانسته است به‌طور تجاری مطرح شود. مهمترین پیچیدگی‌های این سیستم به‌خاطر مشکلات هیدروژن، گرما و گردش الکترولیت بوده که حل نمودن آنها باعث پیچیده‌تر شدن و گران‌تر شدن قیمت نهایی می‌گردد. با این وجود، استفاده از آن در بعضی موارد مانند شناورهای زیر سطحی که قیمت تمام شده کمتر مورد توجه است و بیشتر توان و سازگاری پیل سوختی اهمیت دارد، مورد توجه می‌باشد [۲۸].

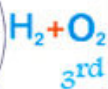
پیل سوختی آلومینیم-اکسیژن در بسیاری از شناورها دارای انرژی بالا اما توان نسبتاً پایین می‌باشد که این حالت امکان عملیات طولانی (نوعاً ۶۰-۵۰ ساعت) را در سرعت‌های حدود ۷ کیلومتر بر ساعت فراهم می‌سازد. با توجه به این مشخصات، می‌توان از این پیل سوختی در شناورهای کوچک جهت کسب اطلاعات از فواصل دور و ارسال آن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

باتوجه به مطالب ذکر شده، در صورت رفع چالش‌های موجود، استفاده از پیل سوختی آلومینیم-اکسیژن می‌تواند گام بزرگی در ارتقا توان دفاعی کشور در زمینه شناورهای زیرسطحی داشته باشد.



۷ و ۸ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



3rd Fuel Cell Seminar of Iran



مراجع

- [1] National Academy of Science, Washington, D.C., Energy Systems of Extended Endurance in the 1-100 Kilowatt Range for Undersea Applications, National Research Council, 1968.
- [2] S. Hasegawa, Study on lithium/air secondary batteries-Stability of NASICON-type lithium ion conducting glass-ceramics with water, Journal of Power Sources 189 (2009) 371–377
- [3] William, T., Research Director, "The Zinc Air battery and Zinc Economy"; Meridian International Research, France
- [4] National Academy of Science, Washington, D.C., Energy Systems of Extended Endurance in the 1-100 Kilowatt Range for Undersea Applications, National Research Council, 1968.
- [5] W. Yang, Comparison of CNF and XC-72 carbon supported palladium electrocatalysts for magnesium air fuel cell, Carbon 45 (2007) 397-401
- [6] M.G. Medeiros, Journal of Power Source 96, 2001, pp. 236-239.
- [7] Ø. Hasvold, A magnesium-seawater power source for autonomous underwater vehicles, in: A. Attewell, T. Keyly (Eds.), Power Sources, vol. 14, 1993, pp. 243–255.
- [8] Ø. Hasvold, T. Lian, E. Haakaas, N. Størkersen, O. Perelman, S. Cordier, CLIPPER: a long-range, autonomous underwater vehicle using magnesium fuel and oxygen from the sea, J. Power Sources 136 (2004), 232–239.
- [9] Handbook of Automotive Power Electronics and Motor
- [10] N. Naimer, FOURTH-GENERATION ZINC-AIR BATTERIES, Electric Fuel Battery Corporation
- [11] G.M. Wu, Journal of Membrane Science, 280, 2006, pp. 802-808.
- [12] Y.H. Wen, Journal of Power Sources, 188, 2009, 301-307.
- [13] Koretz, B.; Naimer, N., Development of a compact high-power zinc-oxygen battery for a heavy weight torpedo, Energy Conversion Engineering Conference, IECEC-97., Proceedings of the 32nd Intersociety Vol 2, 1997, pp.872-876.
- [14] N. Naimer, V. President, Zinc-Air Batteries for UAVs and MAVs, Electric Fuel Corporation Auburn, Israel, 2002.
- [15] <http://www.yardney.com/AluPower/Alupower/2.85%20kWh%20Man%20Portable%20Al-Air%20Fuel%20Cell%20Power%20System.pdf>
- [16] P.L. Mart, J. Margeridis, Fuel Cell Air Independent Propulsion of Submarines, DSTO Aeronautical and Maritime Research Labora. AR No. 009-199, May 1995.
- [17] 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.
- [18] G.M. Scamans, Aluminum Fuel Cell Power Sources for Long Range Unmanned Underwater Vehicles, Alupower Inc., Warren, NJ 07039, 1994, pp.179-186
- [19] O. Hasvold, The alkaline aluminium hydrogen peroxide power source in the Hugin II unmanned underwater vehicle, Journal of Power Sources 80 1999 254-260
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] S. Yang, J. Power Sources 112 (2002) 162–173.
- [23] S. Yang, 202nd Meeting of the Electrochemical Society, Salt Lake City, UT, USA, October 20-24, 2002.
- [24] <http://www.hotstocked.com/companies/t/trimol-group-inc-TMOL-description-63774.html>
- [25] S.L. Jain, Solid state electrochemistry of direct carbon/air fuel cells, Fuel Cells Bulletin, October 2008.
- [26] J.F. Cooper, R. Krueger, Direct Carbon Conversion Batteries and Fuel Cells, U.S. Department of Energy by University of California, Fourth Annual SECA Meeting, April 15-16, 2003, CA 94550.
- [27] Electrochemical Oxygen Technology
- [28] Controlling Corrosion Enables Aluminum Air Fuel Cell, Alton Parrish, Fuel Cell Technology News, 13 Mar 2002.