

ماشینهای حرارتی معمولی بطور غیر مستقیم به انرژی الکتریکی بدل می‌گردد. بدین ترتیب که مثلا " به وسیله انرژی حاصل از سوختن کربن آب را بخار کرده، در توربین به انرژی مکانیکی تبدیل می‌نمایند. در حالی که هدف از ساختن پیل سوختی فراهم نمودن وسیله‌ای است که به جای ایجاد حرارت و تبدیل غیرمستقیم آن به الکتریسیته، مستقیما " این انرژی شیمیایی با ارزش را به انرژی الکتریکی تبدیل کنند.

نخستین گام در این راه توسط DAVY برداشته شد و GROVE در سالهای بعد پیلی را که با مخلوط استکیومتریکی از اکسیژن و هیدروژن کار می‌کرد ساخت و معلوم داشت که جنس الکترودها در تحقق هدف بسیار مؤثر است. علاوه بر آن از موادی مانند زغال سنگ، چوب و چربیا به عنوان مواد سوختنی پیلها استفاده کرد سپس JABLOCHKOFF و LANGER بر پایه مطالعات خویش از این روش به عنوان چشمه انرژی آینده نام بردند و NERNST و OSTWALD کاری سیستماتیک را آغاز کردند و بیشتر کوشیدند تا از زغال سنگ مستقیما " به عنوان ماده سوختنی استفاده کنند و برای واکنشها سرعتی مناسب به دست آورند ولی گرمای سلولهای عمل آنقدر بالا بود که مواد موجود و مورد استفاده در ساختمان پیلها قادر به تحمل آن حرارت به مدت طولانی نبود.

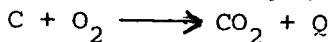
بعدا " MUGDAN بدین نتیجه رسید که اگر به جای زغال مواد سوختنی گازی مثلا " گازهای حاصل از تقطیر زغال سنگ به کار برده شود ممکن است در دمای معمولی و یا حداکثر در  $250^{\circ}\text{C}$  نتایج بهتری به دست آورد. از اینرو امروزه پیلهای سوختنی را به دو دسته، دمای بالا و دمای عادی تقسیم می‌کنند. اجزاء اصلی هر پیل سوختی الکترولیت و الکترود است و بین الکترودها اختلاف سطح الکتریکی برقرار است که از رابطه ترمودینامیکی Gibbs-Helmholtz بدست می‌آید.

اگرچه تحقیق و مطالعه در مورد پیل‌های سوختنی سالهاست که در کشورهای پیشرفته در جریان است ولی در سالهای اخیر به دلیل آنکه موفقیت‌هایی در زمینه کاربرد آن در ماهواره‌ها و برنامه‌های فضایی به دست آمده است از ارزش و اعتبار بیشتری برخوردار شده است. با اینهمه به دلایلی که در این مقاله اشاره خواهد شد هنوز این پدیده نسبتا " نو نتوانسته است به بازار معمولی عرضه شود اما امید بسیار است که در سالهای آینده جای خود را در اقتصاد جهانی باز کند.

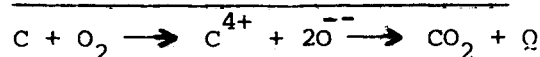
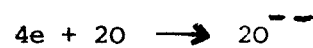
در مقاله زیر پس از بررسی پیل سوختی از دیدگاه شیمیایی اطلاعاتی را که نگارنده تجربه کرده است ارائه خواهد گردید. بدیهی است پژوهش انجام یافته حداقل می‌تواند نقطه آغازی در ایران باشد زیرا پژوهشهایی که در کشورهای پیشرفته در این زمینه انجام شده است تا حدودی از دیدگاه کاتالیزورهای بکار رفته پنهان نگه داشته شده است.

### " پیل‌های سوختنی "

واکنش ترکیب عناصر با اکسیژن گرمازا است، چنانچه در رابطه:



ملاحظه می‌شود نشان دهنده انرژی واکنش سوختن کربن و اکسیژن است. اگر از دیدگاه معادله الکترونی این رابطه را به



گرمای  $Q$  که در واکنش بالا به دست می‌آید به نام گرمای ناشی از مدار اتصال کوتاه و یا اتصال مقاومتی نامیده می‌شود که در اثر ترکیب یونهای منفی و مثبت حاصل می‌شود و در

$$U_0 = \frac{-G}{23/05 n} \quad (1)$$

$U_0$  = نیروی الکتروموتوری بر حسب ولت  
 $G$  = انرژی آزاد گیبس که از رابطه زیر به دست می‌آید:  
 $G = H - TS$

و در آن:

$H$  = آنتالپی بر حسب وات ثانیه

$T$  = درجه حرارت مطلق

$S$  = انتروپی بر حسب W. Sec. Grad

$N$  = عده الکترونهاي ارتباطی پیوندی و یا مبادله شده برای هر مولکول از جسم.

برای تعیین بازده الکتروشیمیایی یک پیل فرمول زیر به کار برده می‌شود:

$$n = \frac{U_0}{U_0 - T \frac{du_0}{dT}}$$

چنانچه ملاحظه می‌شود اگر ضریب حرارتی  $\frac{du_0}{dT}$  بزرگتر از صفر باشد درجه اثر الکتروموتوری بیش از ۱۰۰٪ است در این صورت آکومولاتور و یا انباره گرمای محیط را هم جذب میکند و بالعکس اگر ضریب حرارتی کوچکتر از صفر باشد بازده کمتر از ۱۰۰٪ است و  $\frac{du_0}{dT}$  وقتی برابر صفر است که در واکنش ایجاد جریان مقدار مولکولهای گاز ثابت بماند. از اینرو می‌توان نوشت:

مقدار مولکولهای شرکت‌کننده در واکنش	ضریب حرارتی نیروی الکترو الکتروموتوری	درجه اثر
کم شود	منفی	کوچکتر از ۱۰۰٪
تغییرنماید	صفر	برابر با ۱۰۰٪
زیاد شود	مثبت	بزرگتر از ۱۰۰٪

در عمل این مسأله نقش بسیار جزئی دارد زیرا برای پیل در اثر واکنشهای جانبی و رابطه حرارتی ژول، اشکالاتی پیش می‌آید.

هنگام استفاده جریان برق تولید شده توسط آکومولاتور، نیروی الکتروموتوری سقوط می‌کند بدین جهت بین  $U$  جریان عادی آکومولاتور و  $U_k$  تجربی مورد استفاده اختلاف است.

$$R = \frac{U_k}{U_0} = \text{بهره}$$

بدین جهت در معادلات،  $U_0$  حقیقی حاصل از تجربه را قرار می‌دهند تا محاسبه شده را کارآیی یک سلول مورد مطالعه مربوط است به واکنش اصلی و انتخاب مناسب اجزاء ساختمانی آن و مشکل اساسی این است که با انتخاب مواد سوختنی و یا گازهای سوختنی - الکترودها الکترولیتها و یا وسایل فنی دیگر سیستم جدیدی به وجود می‌آید که برای آن پژوهش ویژه‌ی لازم است.

### الکترولیت:

مهمترین خاصیت یک الکترولیت مناسب آن است ماهیت آن تغییر نکند و الکترولیتها به کار رفته را به دو دسته جامد و مایع تقسیم می‌کنند:

### الکترولیتها جامد:

معمولاً "املاح قلیائی و یا قلیائی خاکی را به کار می‌برند و برابر این عمل می‌بایست آنها را تا درجه حرارت ذوب حرارت داده، به صورت مذاب درآورند که متأسفانه این حرارت عامل نابودی سریع الکترودها و جدار دستگاه می‌گردد و حتی اگر جدار دستگاه را از فلزات قیمتی هم انتخاب کنند باز هم دوام چندانی نخواهد داشت.

### الکترولیتها مایع:

اسید یا قلیا بوده و در موارد کاملاً "استثنایی هیدروکسید پتاسیم به غلظتهای متفاوت به کار رفته است. الکترولیتها مایع را از نظر سهولت فنی می‌توان به وسیله مواد بی اثر کننده به شکل ظاهری جامد به کار برد.

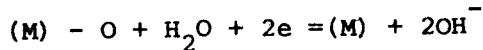
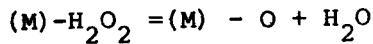
### الکترودها:

جهت عبور و هدایت ماده و یا گاز سوختنی و اخذ جریان برق به کار می‌برند، چنانچه زغال به عنوان ماده سوختنی پیلهای حرارت بالا به کار رود عملاً می‌تواند نقش الکترودها را هم داشته باشد، بقیه این زغال باید به صورتی کاملاً "خالص تهیه شود به همین دلیل دیگر ماده ارزانی نخواهد بود. علاوه بر آن جهت حفظ فعالیت الکترودها می‌بایست مرتباً آنها را عوض کرد و این خود مشکلی است که بردشواریهایی قبلی از جمله عمر بسیار کوتاه سلولهای سوختنی در دمای بالا اضافه می‌شود.

موقعی که ماده سوختنی به شکل گازی به کار می‌رود الکترودهای به کار رفته را الکترودهای گازی می‌نامند. معمولاً این الکترودها جنس متفاوت دارند و ندرتاً "ممکن است که هر دو الکترودها از یک جنس باشند (مثلاً) در مواردی که از گازهای هیدروژن و اکسیژن استفاده می‌شود) در این صورت شکل تهیه دو الکترودها یکسان نخواهد بود.

واکنش درمرز مشترک سه فاز مختلف گاز، الکترولیت و الکترودها انجام می‌گیرد که از نظر تئوری یک سطح و از نظر عملی یک منطقه جهت این واکنش وجود دارد. GROVE از الکترودهای پلاتین به صورت صفحه استفاده می‌کند سپس برای اینکه به نتیجه مناسبی دست یابد این صفحه پلاتین را به شکل اسفنجی تبدیل کرد به کار می‌برد ولی در آن زمان به نتیجه مطلوب نمی‌رسد و به حالت اولیه برمی‌گردد. اگرچه اعتقادش براین بوده است که شکل اسفنجی الکترودهای پلاتین مناسبتر است.

$H_2O_2 + 2e \rightarrow 2OH^-$   
 که در صورت وجود کاتالیزور مناسب رابطه زیر نیز امکان وجود می یابد:

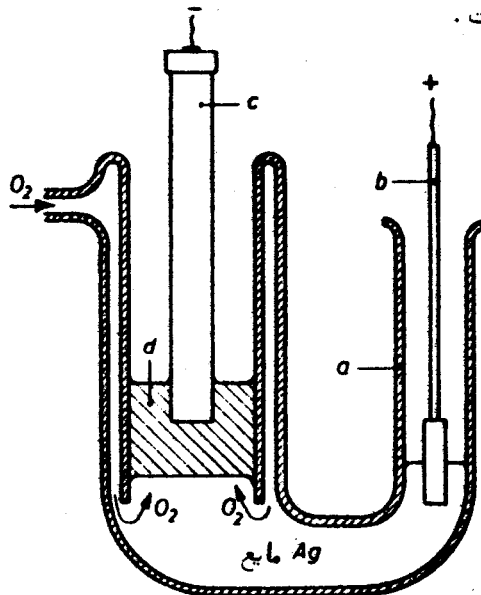


برای تحقق این واکنشها کاتالیزورهایی چون پلاتین و نقره به کار می رود که کاتالیزور پلاتین نسبتاً " بهتر است .

همه واکنشهای مذکور می توانند بر پتانسیل پیل اثر گذارند . همانطور که اشاره شد واکنش اول عملی نیست زیرا می بایست اتصال O-O کاملاً " از بین برود و این امر به انرژی زیادی احتیاج دارد ولی واکنشهای ارائه شده به وسیله برل و ویل اشتیش ساده تر انجام می شدند و کاتالیزورهای مناسب، سرعت واکنش و دوام آن را برای به دست آوردن اختلاف پتانسیل لازم ممکن می سازد .

**پیلهای سوختی در دمای بالا ( روش مستقیم )**

باوئر Bauer و همکاران مختلف او در نیمه اول قرن اخیر تعدادی از این پیلها را ساختند . در پیل باوئر-اهرن برگ Bauer Ehrenberg زغال قوس الکتریک کاملاً " خالص به عنوان ماده سوختنی و نقره فلزی ذوب شده به عنوان کاتالیزور و سود مذاب به عنوان الکترولیت به کار رفته است . دمای کار این پیل در حدود  $1000^{\circ}C$  و نیرو الکتروموتوری به دست آمده حدود یک ولت است که بر اثر باری برابر  $50 \text{ mA/cm}^2$  اختلاف سطح آن به  $0.8$  ولت سقوط می کند . از عیبهای آشکار این پیل در دمای بالا، از دست دادن گرما، و حساسیت بسیار در برابر ناخالصیهای زغال است .



سلول باوئر-اهرن برگ .

امروزه با توجه به مطالعات گذشتگان و تجربه های دیگر، الکترودهائی با منافذ بسیار ریز به کار می برند تا تماس بین دو فاز گاز و الکترولیت را افزایش دهند . محققان تلاش می کنند تا الکترودی بسازند که هم دوام بیشتر و هم بازده بیشتری داشته باشد . از این رو برای آنکه منطقه انجام واکنش گسترش یابد، الکترودهائی با منافذ بسیار تهیسه می کنند تا الکتروود شرایط زیر را داشته باشد :

۱- هدایت بیشتر الکتریکی

۲- خاصیت کاتالیزوری

۳- سطح منافذ زیاد و ثابت با قدرت کار طولانی

۴- مقاوم در برابر خوردگی (Corrosion)

چون واکنشهای سطح الکتروود انجام می پذیرد، پس الکتروود انتخاب شده باید قدم به قدم اعمال زیر را ممکن سازد :

۱- انتقال مولکولهای گازی از منافذ

۲- جذب گاز در سطح منافذ و امکان تفکیک  $H_2$

۳- انتقال آنها و بنیانها

۴- واکنش یونهای ایجاد شده درمرز سه گانه فازها

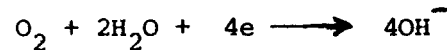
۵- نفوذ یونها در الکترولیت از الکتروود یا به سوی آن

۶- خروج محصول گازی حاصل در واکنش از منافذ

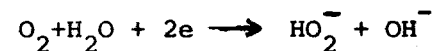
مرحله های ۱ و ۶ را می توان با انتخاب الکتروودی با اندازه مناسبی از منافذ به راحتی تأمین کرد . اگر محصول عمل مایع باشد باید سعی شود تا این ماده سبب بسته شدن منافذ نشود .

کاتالیزور مناسب و وجود آن در سطح الکتروود و

منافذ آن می تواند مرحله دوم را مقدور سازد . معمولاً " به عنوان الکتروود، زغال را به کار می برند که در منافذ آن پلاتین یا نقره رسوب داده شده باشد . مکانیسم واکنش (مرحله ۴) دقیقاً " روشن نیست و فرضیه های چندی در این مورد وجود دارد به هر حال محصول عمل در الکتروود اکسیژن مشخص نیست و پتانسیل حاصل با واکنشهای ماده که به صورت زیر داده می شود مطابقت ندارد :



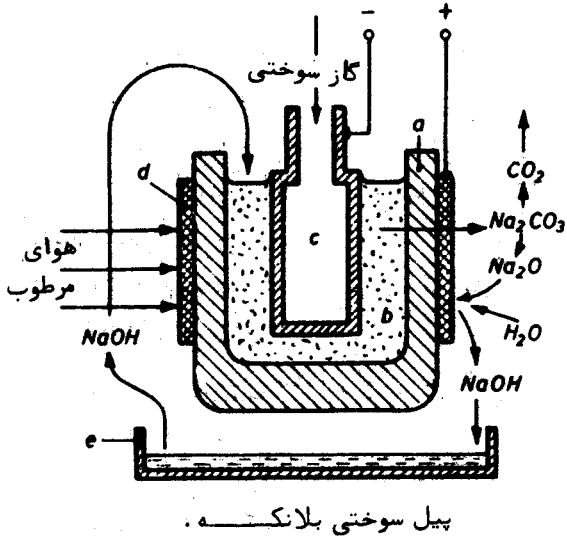
برل Berl واکنش زیر را که به نام او ثبت شده است عرضه داشت :



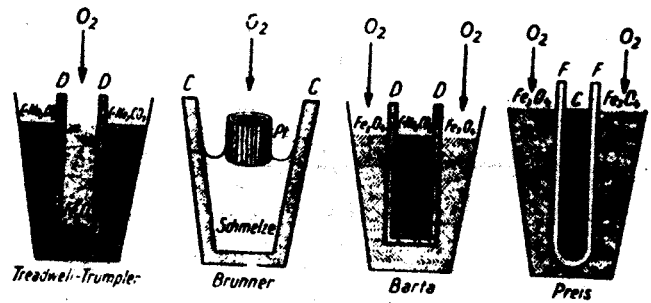
به نظر برل در الکتروود اکسیژن، آب اکسیژنه به وجود می آید که در عمل دوباره تجزیه می شود . ویل اشتیش

Vielstich نظریه فوق را با رابطه زیر تکمیل کرد :

می‌کند و درون آن الکتروود منفی قرار دارد و گاز سوختنی وارد آن می‌شود. کربنات سدیم از منافذ عبور می‌کند و به طرف خارج می‌رود و در درجه حرارت موجود  $800^{\circ}\text{C}$  به صورت اکسید متبلور می‌شود. سپس بر اثر رطوبت هوا به صورت  $\text{NaOH}$  درآمده در ظرف زیرین می‌چکد که طبیعتاً می‌توان آن را به کربنات سدیم تبدیل و کمبود الکتروولیت را جبران کرد.

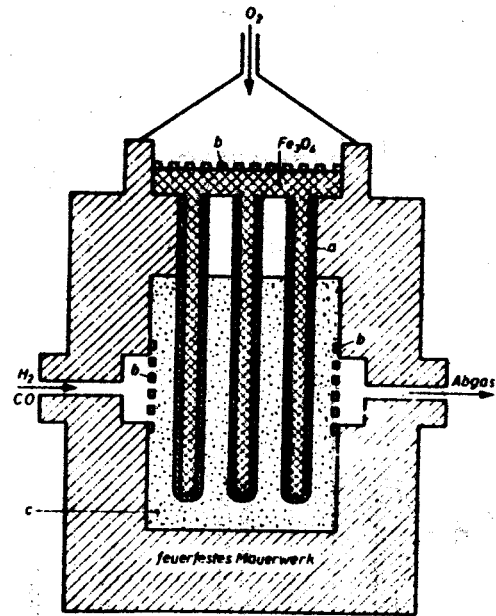


سلول باوئر-بارتا Bauer-Barta توانست به نیروی الکتروموتوری EMK برابر ۲ ولت برسد و این اختلاف سطح خیلی بالا با یک واکنش جانبی افت می‌کرد، علاوه بر آن بخار سدیم که از الکتروولیت سودا بوسیله عمل احیاء تشکیل می‌شود اکسیده می‌شود. سپس باوئر-پرایس-پرایس در سلول دمای بالا، مخلوطی از تری اکسید آلومینیم، مونا سیت و تری اکسید تنگستن به عنوان الکتروولیت جامد به کار بردند که به ۰/۷ ولت اختلاف سطح آرام رسیدند. در این پیل الکتروود اکسیژن به شکل مشبک محتوی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و الکتروولیت آن جامد و ذرات زغال به عنوان ماده سوختنی به کار رفته است و حتی به صورت صنعتی به مقیاس بزرگ نیز ساخته شد.



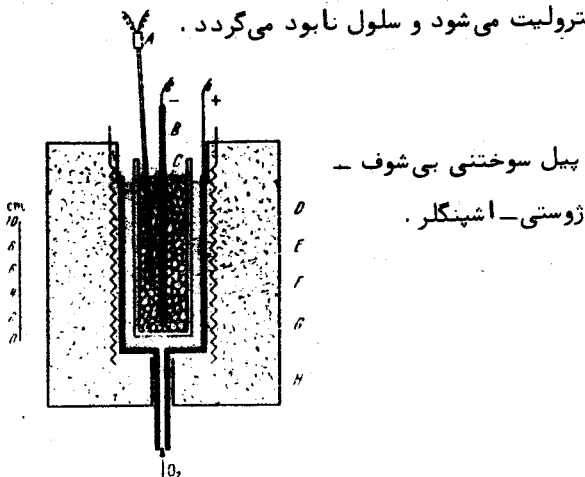
پیل‌های سوختنی باوئر و همکاران در نیمه اول قرن بیستم

بعد از این پیل‌های دیگری نیز ساخته شد که هر کدام عیب‌های ویژه خود را داشت، و یکی از بارزترین نمونه‌های آن پیل سوختنی بیشوف، ژوستی، اسپنگلر Spengler Bischof-Justi است که الکتروود مثبت، یک سیلندر فولادی مقاوم در مقابل حرارت است و دارای اکسید مس به شکل گرانول می‌باشد. الکتروولیت، سود خشک است که در دمای  $750^{\circ}\text{C}$  سلول هنوز  $50^{\circ}\text{C}$  زیر نقطه ذوب آن قرار دارد. الکتروود دیگر از زغال گرانول است که فشرده شده و بوسیله شبکه‌ای از سیم آهنی محافظت و ارتباط آن برقرار می‌گردد. اگر جریان مورد استفاده از این پیل بسیار کم باشد ماه‌ها دوام دارد ولی در صورت استفاده بیشتر زغال وارد الکتروولیت می‌شود و سلول نابود می‌گردد.



نمونه صنعتی پیل سوختنی باوئر-پرایس.

بعد از این، پیشنهاد بلانکه Blanke جالب بود زیرا بدون داشتن الکتروود مدرن توانست، منطقه سه فاز را که در آن واکنش انجام می‌پذیرد وسعت دهد. در این پیل بوتنه متخلخلی که روی آن را ورقه آهن مشبک پوشانده است و نقش قطب مثبت را دارد انتخاب شده است. این ظرف محتوی کربنات سدیم است که به عنوان الکتروولیت عمل



پیل سوختنی بی شوف - ژوستی - اسپنگلر.

در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  تا  $650^{\circ}\text{C}$  به نیروی الکتروموتوری برابر  $1/02$  ولت رسیده اند که جریان آن برابر  $23/5 \text{ mA/Cm}^2$  است.

در هر حال هیچ کدام از پیلها تاکنون نتوانسته است به صورت تجارتي به بازار عرضه شود.

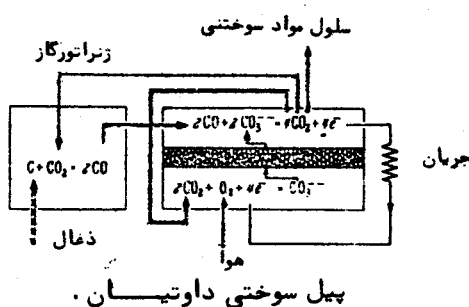
پیلهای سوختی در دمای پائین (روش غیرمستقیم) پیلهای سوختی در دمای پائین اصولاً براساس دو گاز هیدروژن و اکسیژن بنا شده اند و  $\text{CO}_2$  یا گازهای دیگر سوختنی هم در آنها مشاهده می شود. الکترولیت معمولاً مایع است. حرارت عمل حدود دمای محیط و تا  $250^{\circ}\text{C}$  عمل شده است. ساخت این پیلها حوالی سالهای نیمه دوم قرن بیستم آغاز شد و تاکنون ادامه دارد و آنچه که بیش از هر چیز اهمیت یافته است نوع و نحوه تهیه و ساخت الکترودهای به کار رفته در آنها می باشد.

داوتیان Davtyan پیل سوختی دمای پائین با مشخصات زیر ساخته است:

الکترولیت مایع (پتاس ۲۵٪) و جداره فولادی و الکتروود زغال فعال با ۱۰٪ نیکل یا نقره که به صورت ذرات کاملاً ریز در تمامی الکتروود پراکنده شده است.

ابتدا الکتروود به صورت ساده تهیه شد که سطح تماس آن با الکترولیت بسیار کم بود ولی بعداً "الکتروود را با ۵۰٪ پارافین یا مواد مشابه تهیه کرد که پس از ساخته شدن، بر اثر حرارت، مواد فرار خارج می شود و الکتروود دارای منافذی می شود که سطح تماس آن را بیشتر می کند. چندی بعد "داوتیان" سعی در تهیه الکترودهای مناسبتری نمود، بدین ترتیب که الکتروود زغال فعال را در محلول نیترات نیکل یا نیترات نقره فرو برد بعد تا  $400^{\circ}\text{C}$  گرم کرد و سرانجام در محلول غلیظ پتاس فرو برد تا اکسید یا نیدرواکسید فلزات زیاد شده را روی زغال فعال رسوب دهد.

داوتیان با این الکتروود توانست شدت جریانی برابر با  $23 \text{ mA/Cm}^2$  و اختلاف پتانسیلی برابر با  $0/68$  ولت در دمای آزمایشگاه به دست آورد که در شرایط ویژه به  $0/75$  تا  $0/8$  ولت و  $30 \text{ mA/Cm}^2$  نیز رسید.



A - ترموکوپل

B - میله زغالی

C - زغال فعال به عنوان ماده سوختنی (آند)

D - سلول سودا (الکترولیت)

E - آکسید مس (کاتد)

F - سیلندر آهنی برای انتقال جریان

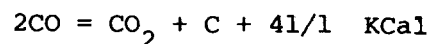
G - گرم کننده

H - ایزولاسیون

پیلهای سوختی دمای بالا معایب زیر را دارند:

۱- ناخالصی زغال به کار رفته وارد الکترولیت می شود. آنچنانکه جدا کردن از آن غیر ممکن است فقط در صورت به کار بردن زغال کاملاً خالص این مشکل برطرف می شود. ولی تهیه زغال بسیار خالص هزینه را افزایش می دهد.

۲- معادله واکنش سوختن براساس رابطه "بودارد" است:



چنانچه ملاحظه می شود و درجدول زیر نیز منعکس است این واکنش در حرارت بالا به طرف CO متمایل است به طوری که فقط نیمی از انرژی قابل استفاده می باشد.

	۴۵۰	۵۰۰	۶۰۰	۷۰۰	۸۰۰	۹۰۰	۹۵۰
درصد حمسی ۱/۵	۱۶	۱۵	۷۷	۴۲	۱۰	۳	
CO	۴	۵	۲۳	۵۸	۹۰	۹۷	۹۸/۵

۳- حاصل سمي و انفجار پذیر است و می بایست آن را دور کرد.

۴- حرارت از دست رفته بیشترین انرژی را می گیرد تا سلول را در دمای مورد نظر نگهدارد.

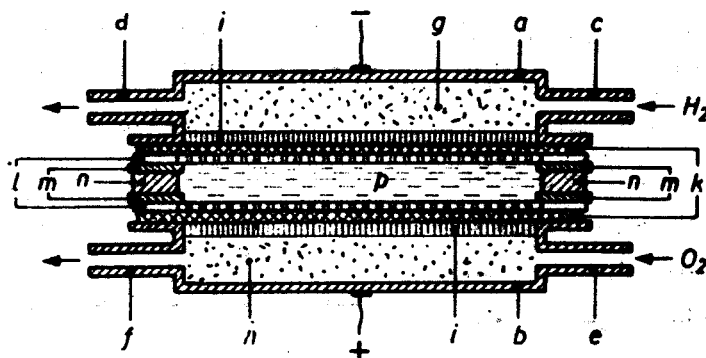
۵- خیلی به ندرت مادهای پیدامی شود که در این دمای بالا دوام داشته باشد بویژه که الکترودها به سرعت بر اثر نمک مذاب خورده می شوند.

۶- جریان  $50 \text{ mA/Cm}^2$  با توجه به وزن زیاد سلول برای بسیاری از اهداف مورد نظر بی مصرف است.

بدین جهت Gorin از پیل دمای بالا چنین سخن می راند که بهتر است به جای زغال از گازهای قابل سوختن استفاده شود و خود، پیل با توجه به این روش پیشنهاد می کند و یا دو تسوای پیل می سازد که مواد سوختنی آن پروپان و هوا است و به عنوان الکترولیت مذاب مخلوطی از کربناتهای سدیم، لیتیم و پتاسیم با نسبت مساوی به کار می برد، الکترودها از نیکل و نقره متخلخل ساخته شده اند و

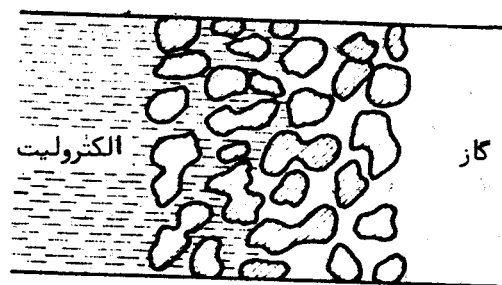
با آزمایشی از گرون برگ Grunberg و یونگ Yung می توان کاتالیزورها را بازیابی نموده و با این کاتالیزور بازیابی شده می توان الکترود بهتری ساخت . کاتالیزورهای ژوستی در مقابل سموم حساس نیستند ، الکترود ثیدروژن عمری برابر ۱۰۰۰ ساعت دارد و نیروی الکترود موتوری برابر ۱/۱۲ ولت تولید می کند که از این دیدگاه با سلول دواتیان برابر است . در این سلول شدت جریان به  $7 \text{ mA/Cm}^2$  می رسد و در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  تا  $60^{\circ}\text{C}$  کار می کند . "ژوستی" در دمای پائین در خصوص استفاده از  $\text{CO}$  نیز آزمایش می کند . مشکل اساسی این است که محصول این روش  $\text{CO}$  است و مثل آب بر اثر حرارت بخار نمی شود بلکه با قلیای الکترولیت ترکیب شده و کربنات می دهد ، در نتیجه مصرف الکترولیت افزایش یافته ، بها بالا می رود افزون بر این سبب خوردگی الکترود فلزی نیز می شود .

ساختمان پیل ژوستی JUSTI قابل توجه است . "ژوستی" در ظرفی محتوی پتاس الکترود لوله مانند متخلخل قابل نفوذ برای گاز را قرار داد . مهمترین کار ژوستی تهیه همین الکترود است او بر این امر آگاه می شود که فشار گاز می بایست برابر جمع فشار هیدرواستاتیکی و فشار درون منفذ باشد . ژوستی الکترودی می سازد که متخلخل و هموزن بود و موادی هم درون خلل و فرج آن رسوب داد تا نقش کاتالیزور را ایفاء کند . واکنش در مرز مشترک سه فاز ، گاز ، الکترولیت و الکترود انجام پذیرفت . در این پیل الکترود ثیدروژن همواره پودر نیکل است که به مناسب تمایل شدید این ماده به انجام واکنش ، کار با آن آسان نیست . در ساخت الکترود نسبتهای متفاوتی مورد بررسی قرار گرفته است بر اثر پخت ، الکترود و کاتالیزور در قلیا سبب فعال شدن کاتالیزور می شوند و منافذ یکسان به دست می آید . الکترود اکسیژن با شرایط یکسان تهیه می شود و نقره به عنوان کاتالیزور عمل می کند . ژوستی با استفاده از روشهای خاصی موفق به تهیه الکترودی با منافذ بسیار ریز شده است که خاصیت کاتالیزوری و نفوذ اکسیژن را بهبود بخشیده است .

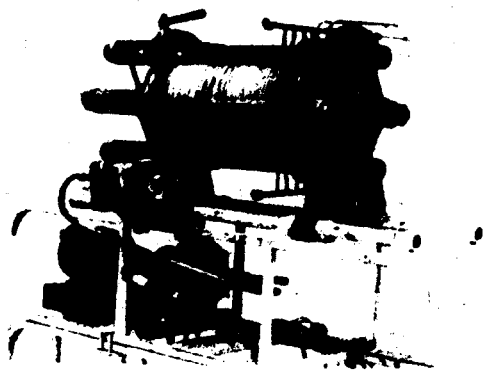


- b, a - جداره فولادی
- f, e, d, c - ورود و خروج گازها
- h, g - زغال مخصوص
- i - ماده چسبنده
- k - جدا کننده
- l - سطح نیکلی
- n, m - یزولاسیون
- p - الکترولیت

پیل سوختی ژوستی در حرارت پائین .

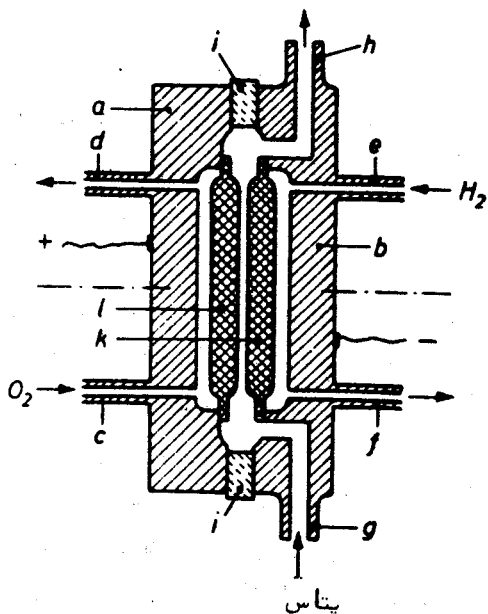


نحوه برقراری مرز سه فاز الکترولیت ، گاز و الکترود منفذ دار در پیل ژوستی .



باتری ۵ کیلوواتی از سلول های Bacon

کوردش Kordesch تحقیقات خود را در این زمینه اوایل نیمه دوم قرن بیستم در اتریش شروع نمود سپس آن را در ایالات متحده آمریکا ادامه داد. در سلولی که او ساخت، دو گاز  $H_2$  و  $O_2$  به عنوان گاز سوختنی به کار رفته است که محصول آن  $H_2O_2$  است و به ندرت به آب و  $1/2O_2$  تجزیه می شود. نیروی الکتریکی موتوری  $0.95$  ولت است که در بعضی از نمونه ها به  $1/23$  ولت نیز رسیده است.



پیل BACON

"ژوستی با گرون برگ و اشینگلر" مدلی می سازند که در آن کربنات و بی کربنات به کار رفته و درجه حرارت  $100^{\circ}C$  است. در این صورت  $CO_2$  حاصل با بی کربنات ترکیب شده کربنات می دهد.

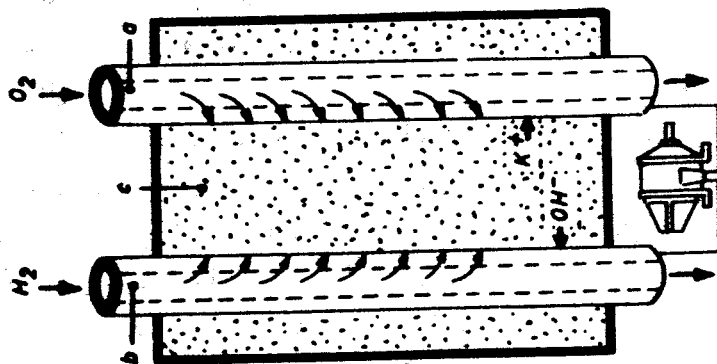
سلول Bacon که می توانست برق یک موتور جراثقال رانامین کند با مشخصات زیر ساخته شده است: درجه حرارت  $160^{\circ}C$  تا  $240^{\circ}C$ ، فشار  $10$  تا  $25$  اتمسفر و الکترولیت محلول  $27\%$  پتاس است. نوع الکترود در آن به کار رفته است که یکی با منافذی به شعاع  $8 \mu$  و دیگری با منافذی به شعاع  $16 \mu$ . برای تهیه الکترود مخلوطی از پودر کربنیل نیکل را با بی کربنات آمونیم مخلوط نموده و به صورت میله های فولادی پرس می نمایند. این الکترود را درون استات نیکل فرو برده سپس به وسیله ئیدروژن احیاء می کنند تا فعال شود.

برای این که عمر این الکترود طولانی باشد، الکترولیت مثبت نیکل را در دمای بالا در  $(LiOH)$  قلیای لیتیم فرو می برند بطوری که ئیدرواکسید مضاعف لیتیم و نیکل حاصل شود. محصول حاصل علاوه بر هدایت بهتر در مقابل خوردگی نیز مقاومتر است. آزمایش نشان داده است که این الکترود پس از  $1500$  ساعت کار هنوز از کیفیت خوب برخوردار است.

- a, b - بدنه فولادی باروکش نیکل
- c, d - ورود و خروج اکسیژن
- e, f - ئیدروژن
- g, h - ورود و خروج الکترولیت
- i - اتصال
- k, l - الکترودها

الکترودی به شرح زیر تهیه و به کار گرفتیم:  
جنس الکترود از زغال با منافذ بسیار ریز است که در آلمان ساخته شده است. بخش اصلی الکترود به شکل نتراگونال به ابعاد حدود  $2 \times 2 \times 10$  سانتیمتر با منافذ ریز است که به وسیله میله زغالی به شکل مداد ارتباط را برقرار می‌کند. به منظور فعال نمودن الکترود، قسمت اصلی را به محلول نیترات نیکل آغشته کردم تا تمامی خلل و فرج آن پر شود. پس از خروج الکترود از محلول نیترات نیکل و خارج کردن نیترات نیکل اضافی آن را در لوله فولادی زنگ نزن به طول ۶۰ سانتی متر و شعاع ۲ سانتیمتر قرار دادیم. لوله

الکترودها از زغال تهیه شده اند که دارای منافذ بسیار ریزند و در محلول KOH قرار می‌گیرند. در این روش الکترودها در مقابل آب به وسیله بازآمین نفوذ ناپذیر می‌شود و برای فعالیت بیشتر از فلزات نمک سنگین همراه زغال استفاده کرد بطوری که بر اثر حرارت نمک به صورت اکسید درآمده تمام سطوح، خلل و فرج الکترود را می‌پوشاند. کوردش موفق شد الکترودی با سطوحی از آلومینیم و کبالت به وجود آورد که جریان  $30 \text{ mA/cm}^2$  را تولید نمود و برای الکترود شیدروژن هم از زغال، که به صورت دیگری فعال شده بود استفاده نمود.



a, b - لوله های منفذ دار زغالی  
c - الکترولیت

### پیل سوختگی کوردش Kordesch

فولادی را از چهار بلوک آلومینیمی عبور داده و مجموعه را تا  $600^\circ\text{C}$  گرم کرده به وسیله گاز شیدروژن احیاء کردم تا فلز نیکل داخل خلل و فرج الکترود و با سطح بسیار زیاد رسوب نماید بدین ترتیب الکترودی حاصل شد که از آن به عنوان الکترود شیدروژن استفاده کردم و به همین ترتیب الکترود زغالی دیگری را به نیترات نقره آغشته نموده و احیاء کردم تا الکترود دیگر را بسازم.

الکترولیت محلول اسید یک نرمال است و پیل ساخته شده توانست در ابتدا ولتاژ خوبی ارائه دهد ولی متأسفانه پس از گذشت حدود نیم ساعت به یک ولت و گهگاه کمی کمتر سقوط می‌کرد.

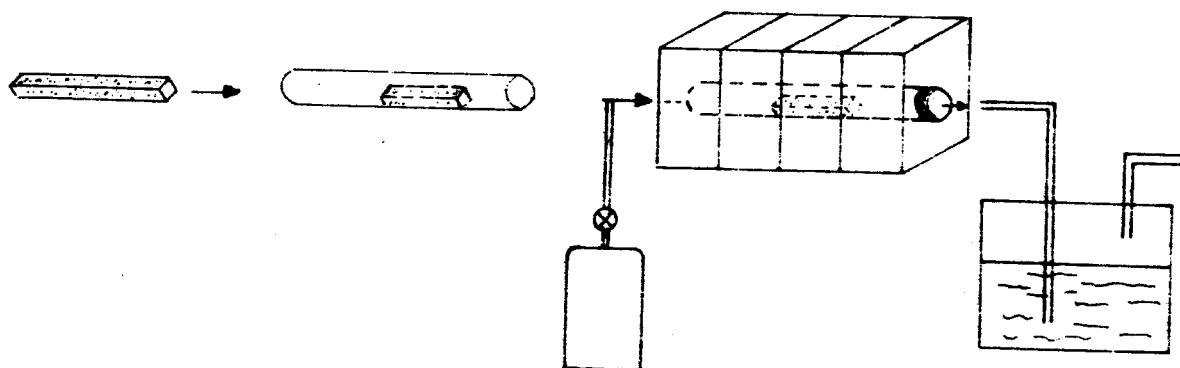
امروزه برای تهیه الکترودهای بهتر فعالیت بسیار انجام می‌پذیرد.

نمونه یاد شده به صورت تجارتي با الکترودهای لوله‌ای ساخته شد که توانست مدت یکسال ۵ روز در هفته روزی ۸ ساعت کار کند. این پیل پس از یکسال کار ارزش اولیه را حفظ کرده بود.

بسیاری از محققان در کشورهای مختلف اعم از غربی یا شرقی برای ساخت نمونه‌هایی از این پیلها کار کرده اند و هم اکنون نیز این تلاش ادامه دارد. به دلیل اهمیت موضوع پژوهشهایی در این زمینه انجام داده ام که تا حدودی موفق بوده است.

باید توجه داشت که تحقیقات در این زمینه معمولاً "سری است و محققان در کشورهای بزرگ صنعتی فقط روشهای کلی و نتایج به دست آمده را منتشر ساخته اند از اینرو بر آن شدم تا روش Kordesch را که از هر نظر بهتر می‌نمود انتخاب و ساخت پیل سوختگی در دمای پائین را آزمایش کنم. همانگونه که گفته شد اهمیت ساخت این پیل در تهیه الکترودهای آن است. و چون روش و نحوه ساخت الکترودهای کوردش دقیقاً " در مقالات ایشان منعکس نیست





شمای تهیه الکتروژن با کاتالیـزور فلـزی

گرچه تاکنون نتایج مثبتی بدست آمده است، ولی تا امروز به همان دلایلی که اشاره شد و در حقیقت به علت دوام کم و قیمت گران به صورت تجارتي عرضه نشده است البته در ساخت ماهواره ها با توجه به این که قیمت زیاد و عمر کوتاه آن ها مهم نیست، این الکترودها در موارد بسیار به کار رفته است.

- (1) BAYER, F.: Brennstoffelemente. Vortragsmanuskript, Jänner 1981.
- (2) BODE, H.: Zukünftige Aufgaben der technischen Entwicklung auf dem Gebiet der elektrochemischen Stromquellen. Chem. Ing. Techn. 33(1967), H.2, S.99-102.
- (3) ELMORE, G.V. und H.A. TANNER: Intermediate temperature fuel cells. J. Electrochem. Soc. 108 (1961), H.7, S. 669-691.
- (4) Fuel cells. Power Engng. 65(1961), H.1, S.67-71.
- (5) HENRICI, G.: Neue Verfahren der Elektrizitätserzeugung mittels Brennstoffelement, Thermo- und Plasmadioden. Glasers Ann. 85(1961). H.1, S.21-25.
- (6) Hochtemperatur-Brennstoffelemente. Techn. Rdsch. 53(1961), H.10, S. 5 und 7. (Verf. vermutl. DE ZUBAY).
- (7) JUSTI, E.: Brennstoffelemente. Ökonomische Erzeugung und Speicherung von elektrischer Energie. Umschau (1961), H.3, S. 65-68 u. H.4, S. 101-104.
- (8) JUSTI, E.: Ökonomische Erzeugung und Speicherung von Elektrizität durch Brennstoffelemente. Elektrotech. Z. (ETZ) Ausg. B, 13(1961), H.14, S. 377/386.
- (9) KANGRO, W.: Die unmittelbare Gewinnung von Elektrizität aus Brennstoffen. Motortechn. Z. (MTZ), 22 (1971). H.1, S.11-17.
- (10) Die Natriumamalgam-Sauerstoffzelle. Arch. Energ.-wirtsch. 15(1961), H.9, S. 366-368 (Übers. aus Electr. Eng. 166(1961), H.3, S. 185ff.)
- (11) DOUGLAS, D.L.: Aus der Entwicklung der Brennstoffzellen. Arch. Energ. Wirtsch. 14(1960), H.11, S. 459-473 (Übers. aus Electr. Engng. 78(1959), H.9, S. 906-910).
- (12) EISENBERG, M.: Electrochemical auxiliary power sources for missiles and space flight. Electr. Engng. 79(1960), H. 1, S. 58-63.
- (13) EULER, J.: Der heutige Stand der Brennstoffelemente. Sonderdruck für die Akkumulatoren-Fabrik Aktiengesellschaft Frankfurt am Main. vermutl. 1960. 38S. Abbildungen, soweit nicht anders angegeben wurden dieser Arbeit entnommen. Auch findet sich hier ein ausführliches Verzeichnis der älteren Literatur über Brennstoffelemente.
- (14) EULER, J. und L.HORN: Stromverteilung im Innern der Einzelkorner poroser Elektroden. Elektrotechn. Z. Ausg. A 81(1969), H.16, S. 566-569.
- (15) GRUBB, W.T. und L.W. NIEDRACH: Batteries with solid ionexchange membrane electrolytes. 2. Low temperature hydrogen-oxygen fuel-cells. J. Electrochem. Soc. 107 (1960), S. 131-135.
- (16) HAUPTL, A. und ZIMMELI, P.: Literaturarbeit. Neuere über Brennstoffelemente. Aus dem Institut für Techn. Elektrochemie (Leiter: Prof. Dr. F. Bayer) Wien 1960 28S. Maschinenschrift.

- (17) JSUSTI, E. und A. WINSEL; Elektrochemische Energieerzeugung durch indirekte Brennstoffelemente. Naturwiss. 47(1960), H.13, S.289-300. 47(1960). H.13. S.289-300.
- (18) KORDESCH, K. und A. MARKO: Sine wave pulse current tester for batteries. J. Electrochem. Soc. 107(1960). H.6. S. 480-83.
- (19) KROMS, A.: Neue Wege der Energieerzeugung. Energie 12(1960). H.12. S. 533-538.
- (20) LIEBHAFSKY, H.A. und L.W. NIEDRASH: Fuel cells. J. Franklin Inst. 269 (1960), H.4, S. 257-267.
- (21) STEFRHILPHE, W.: Die elektrochemische Brennstoffzelle. Automobiltechn. Z. 62(1960) H.10. S. 273-276.
- (22) DOUGLAS, D.L.: Advances in basic sciences. I. Fuel. Cells. Electr. Engng. 78(1959) B. 9, S.906-910. Deutsche Übersetzung in: Arch. Energiewirtschaft. 14(1959). H.11. S. 459-73.
- (23) Fuel cells. Direct Current 4(1959) H.6, S. 153-155.
- (24) GORIN, E. und H.L. RECHT: Fuel cells. Chem. Engng. Progr. 55(1959). H.8, S. 51-58.
- (25) "Hydrox" fuel cell. Further development awaiting commercial exploitation. Electr. Rev. 165(1959) H.3, S. 138-139.
- (26) KRETSCHKEK, E. und R. SCHLIPPEI: Literaturarbeit. Brennstoffelemente. Aus dem Institut für Technische Elektrochemie (Leiter: Prof. Dr. F. Bayer) Wien 1959. 16S. Maschinenschrift.
- (27) LIEBHAFSKY, H.A.: The fuel cell and the Carnot cycle. J. Electrochem. Soc. 106(1959), H.12, S. 1068-71.
- (28) HUNGER, H. und A. MARKO: Über neuartige Sauerstoff- und Wasserstoffelektroden. Bericht 275K/11 Fünfte Weltkrafttkonferenz Wien 1956. Vorabdruck für Konferenzteilnehmer.
- (29) JUSTI, E. und Miarb.: Stand und Aussichten der reversiblen Erzeugung elektrischer Energie aus festen Brennstoffen in Brennstoffelementen mit festen Elektrolyten. Abhandlungen der Akademie der Wissenschaften und der Literatur. Mainz 1956, Nr.1.
- (30) KORDESCH, K. und A. MARKO: Über neuartige Kohleelektroden. I. Mitt. Österreichische Chemiker-Ztg. 52 (1951), H.7, S. 125-131.
- (31) DAVY, H. in Nicholson's J. Nat. Phil. (1802), S.144.
- (32) GROVE, W.R. in Phil. Mag. 14(1839) H.3, S.139 und Proc. Roy.Soc. Ausg. A 46(1839), S. 269.
- (33) OSTWALD, W. in: Z. Elektrochemie 1(1894), S. 122.
- (34) MUGDAN, M.: Über galvanische Elemente. Chem.Z. (Lpzg.) 2(0.J.), Heft 13 (vermut. um 1900)
- (35) Nach DOUGLAS (22)
- (36) BAUR, E. und H. Ehrenberg in Z. Elektrochemie 18(1912)  
BAUR, E. und H. PREIS in Z. Elektrochemie 43(1937).  
BARTA, O. in Z. Elektrochemie 43 (1937).

- (27) LIEBHAFSKY, H.A.: The fuel cell and the Carnot cycle. J. Electrochem. Soc. 106(1959), H.12, S. 1068-71.
- (28) HUNGEH, H. und A.MARKO: Über neuartige Sauerstoffund Wasserstoffelektroden. Berisht 275K/11 Fünfte Weltkrafttkonferenz Wien 1956. Vordruck für Konferenzteilnehmer.
- (29) JUSTI, E. und Miarb.: Stand und Aussichten der reversiblen Erzeugung elektrischer Energie aus festen Brennstoffen in Brennstoffelementen mit festen Elektrolyten. Abhandlungen der Akademie der Wissenschaften und der Literatur. Mainz 1956. Nr.1
- (30) KORDESCH, K. und A.MARKO: Über neuartige Kohlelektroden. I. Mitt. Österreichische Chemiker-Ztg. 52 (1951), H.7, S. 125-131.
- (31) DAVY, H. in Nicholson's J. Nat. Phil. (1802), S. 144.
- (32) GROVE, W.R. in Phil Mag. 14(1839). H. 3, S. 139 und Proc. Roy. Soc. Ausg. A 46 (1839), S. 269.
- (33) OSTWALD, W. in: Z. Elektrochemie 1 (1894), S. 122.
- (34) MUGDAN, M.: Über galvanische Elemente. Chem. Z. (Lpzg.) 2(O.J.), Heft 13 (Vermut. um 1900).
- (35) nach DOUGLAS (22)
- (36) BAUR, E. und H. Ehrenberg in Z. Elektrochemie 18(1912) BAUR, E. und H. PREIS in Z. Elektrochemie 43 (1937) BARTA, O. in Z. Elektrochemie 43 (1937).
- (37) BLANKE, M.: Deutsches Patent DPP 730 247(1939).
- (38) GORIN, E.: Amerikanisches Patent US Pat 2570543 (1950).