

فصل چهارم: باتری ها و پیل ها سوختی

مقدمه

باتری ها یک از مهم ترین منابع تأمین کنند انرژی در جهان هستند. باتری سیمپاس که می تواند انرژی آزاد کند، یک واکنش شیمیایی را در خود ذخیره، و به انرژی الکتریکی تبدیل کند. در باتری ها، واکنش های اکسید و کاهش در دو الکترود آند و کاتد به طور جداگانه انجام می شود و الکترودها با یک جداکننده محفوف که دارای خاصیت نفوذپذیری انتخابی برای یون ها است، به هم مرتبط می شوند. بسته به نوع باتری، ترکیبات معدنی مانند کرافیت و پرکته ها می مانند دود، سولفات باریم و ... به منظور افزایش حجم و تخلی به ترکیب کاتد می شود. آند نیز دارای مواد افزودنی معدنی از جمله مواد ضد خوردگی می باشد که موجب بهبود عملکرد آن می شود.

به طور کلی می توان باتری ها را به سه دسته بزرگ، سلول های نوع اول، سلول های نوع دوم و سلول ها (پیل ها) سوختی تقسیم کرد.

الف) سلول های نوع اول

این نوع باتری ها، براساس واکنش های برگشت ناپذیر، طراحی شده اند و بنابراین قابلیت شارژ ندارند. به عبارت دیگر باتری های نوع اول، پس از مصرف (دشارژ) (discharge) و کامل شدن واکنش شیمیایی دیگر توانایی ذخیره انرژی را ندارند.

ب) سلول های نوع دوم

اساس کار این نوع باتری ها بر پایه یک واکنش برگشت پذیر است. تمام واکنش های که در طی دشارژ باتری برای تولید انرژی الکتریکی رخ می دهد، باید در مرحله شارژ برگشت پذیر باشند. در این باتری ها واکنش های جانبی موجب

بعد از این نقطه باعث آسیب رسیدن به باتری می شود.

ظرفیت باتری Capacity

ظرفیت یک باتری، انتگرال جریان در مدت زمان تخلیه باتری است. به عبارت دیگر ظرفیت یک باتری، مقدار بار یا تعداد الکترون هایی است که می توان از یک باتری به دست آورد. ظرفیت باتری را معمولاً بر حسب آمپر ساعت انداز می کنند.

$$C = \int_{0t} i \cdot dt$$

اهمیت و کاربرد ابعاد باتری ها با ظرفیت آمپر ساعت (C_{Ah}) یا ظرفیت وات-ساعت (C_{Wh}) معین می شود.

راندمان کولمبی

راندمان کولمبی به صورت زیر تعریف می شود:

$$R = \frac{\text{مقدار الکتریسیته گرفته شده در طول شارژ}}{\text{مقدار الکتریسیته داده شده در طول شارژ}} \times 100$$

راندمان کولمبی میزان عملکرد باتری را نشان می دهد.

قسمت های اصلی باتری

اجزاء اصلی هر باتری باید از خصوصیات زیر دارای بر خوردار باشند تا باتری بتواند بهترین عملکرد را داشته باشد.

1) نگهدارنده، قاب یا جلد باتری

سطوح داخلی و خارجی نگهدارنده باید در برابر خوردگی مقاوم باشد و در برابر اثرات شیمیایی الکترولیت، مواد فعال

و عوامل محیطی مثل گرما مصون باقی بماند.

2) جداکننده (separator)

جداکننده یک عایق الکتریکی و هادی یونی است که برای جلوگیری از تماس مواد فعال بین صفحات و همچنین جلوگیری از

باتری‌های نوع اول

این باتری‌ها که در آن‌ها واکنش‌های الکتروشیمیایی انجام می‌دهد به صورت برگشت ناپذیر انجام می‌شود، اولین بار در سال ۱۸۶۰ ساخته شدند. بعضی از این باتری‌ها بر پایه الکترولیت آب هستند و باتری‌های الکترولیت آب نوع اول نامیده می‌شوند.

باتری‌های الکترولیت آب نوع اول

باتری‌های الکترولیت آب، شامل قدیمی‌ترین باتری‌ها تجاری هستند. در سال‌های اخیر، علی‌رغم پیشرفت‌های قابل ملاحظه‌ای که در طراحی و ساخت انواع باتری‌ها جدید انجام شده است، باتری‌های کلاسیک لکلانسه (leclanche) و سلول‌های وابسته بر پایه زور و در اکسید منگنز با بیش از گذشت یک قرن، هنوز از نظر تولید در درجه اول اند. بازار مناسب این باتری‌ها به عامل‌های از قبیل قیمت پایین مواد، سهولت ساخت و عملکرد مناسب این باتری‌ها برای کاربردهای متنوع مربوط می‌شود.

اغلب سلول‌های الکترولیت آب نوع اول را «سلول‌های خشک» (dry cell) می‌نامند که البته نباید با «سلول‌های حالت جامد» (solid state cells) که بر اساس الکترولیت‌های جامد ساخته می‌شوند. در باتری‌های خشک

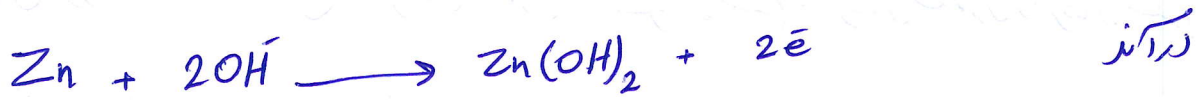
فاز الکترولیت آب با عامل‌های زل‌کننده، مثبت شده یا در مواد با حفاظ زیر قرار می‌گیرد. این طراحی اجازه می‌دهد که سلول‌ها در هر جهت قابل استفاده شوند و اثرات مربوط به نشست الکترولیت که باعث سوختن جلد باتری می‌شود حذف می‌شود. باتری‌های خشک از آن‌ها قابل اعتماد بوده و عیب آن‌ها به چگالی انرژی کم آن‌ها مربوط می‌شود.

باتری‌های لکلانسه

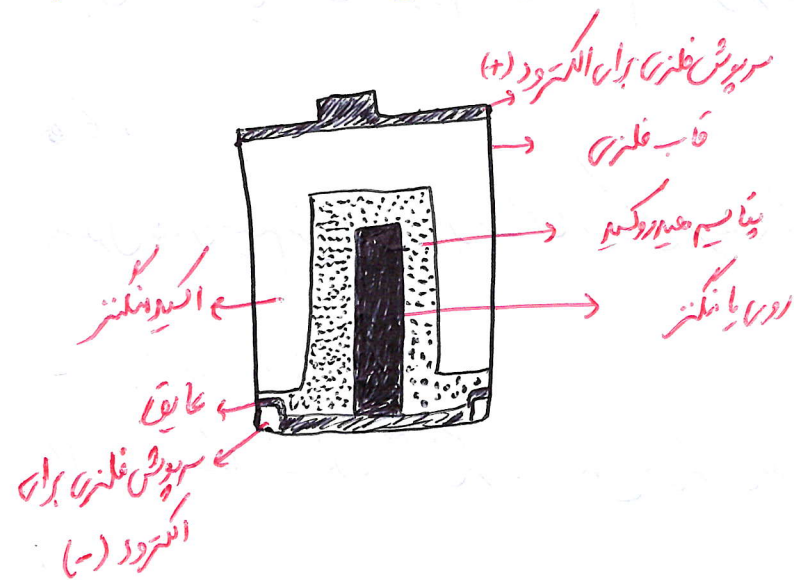
سلول‌های لکلانسه به سیم‌های، شامل آن‌درو و کاتد در اکسید منگنز همراه الکترولیت آب استونیوم کلرید و زور و کربن گفته می‌شود. سلول‌های لکلانسه به صورت زیر نوشته می‌شوند:

باتری های قلیایی

این نوع باتری ها که مشابه باتری های نیکل-کادمیوم هستند در سال ۱۹۵۰ به بازار عرضه شدند. در این باتری ها، الکترولیت هیدروکسید پتاسیم است که دارای هدایت الکتریکی زیادی است و موجب افزایش سرعت شارژ و دشارژ و به عبارتی دیگر افزایش توان الکتریکی سلول می شود. نیم واکنش های این باتری عبارتند از:



در بعضی از انواع باتری های قلیایی Ag_2O و HgO به عنوان مواد فعال کاتدی به کار می روند. این باتری ها نسبت به باتری های نیکل-کادمیوم گران تر و حجالتی از نظر پستی ایجاد می کنند. خطر جدی این نوع باتری ها وجود فلزات سمی مانند Hg و Ag است.



سلول های لیتیم نفع اول

در میان تمام آند ها، ممکن است لیتیم جذاب ترین آند باشد، چون لیتیم پتانسیل کمتری نسبت به سایر فلزات دارد و ظرفیت ویژه زیادی دارد. به علت خاصیت الکتریکی، لیتیم سریعاً آب را کاهش می دهد و سلول ها

۲) سیستم‌های کاتدی محلول

تمام سلول‌های لیتیم تجاری موجود، شامل واکنش کاتد محلول بر پایه دی‌اکسید لیتیم (Li₂O₂) است. این

نوع سل‌ها به صورت زیر نمایش داده می‌شوند:



با واکنش کلی:

۳) کاتدهای مایع

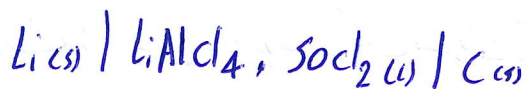
تعدادی از سلول‌های معدنی مانند تیونیل کلرید (SOCl₂)، سولفوریل کلرید (SO₂Cl₂) و فسفریل کلرید (POCl₃)

می‌توانند هم نقش حلال و هم نقش واکنش کاتدی را در سلول‌های لیتیم داشته باشند. این مواد در گستره وسیعی از دما

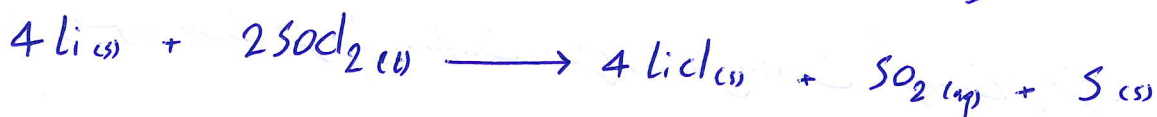
محلول بوده و قابلیت زیادی برای نمک‌های مانند LiAlCl₄ دارند.

سلول‌های با کاتدهای مایع مانند سیستم‌های کاتدی محلول بوده با این تفاوت که دیگر حلال آلی وجود ندارد. سلول

Li-SOCl₂ به صورت زیر نمایش داده می‌شود:



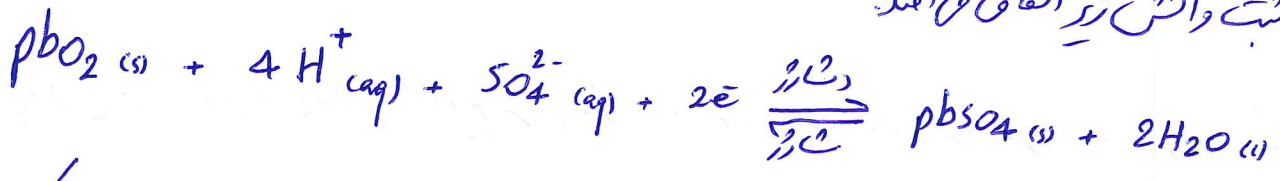
واکنش کلی سلول به صورت زیر است:



باتری‌های نوع دوم

باتری‌های قابل شارژ برای واکنش‌های اکسایش و کاهش برگشت پذیر پایه گذاری شده‌اند. بنابراین بعد از

در قطب مثبت واکنش زیر اتفاق می افتد



به منظور ایجاد چگال های جریان بیشتر، برای الکترودها از ساختارهای متخلخل استفاده می شود تا سطح تماس الکترود-الکترولیت

افزایش یابد.

یک باتری از دو یا چند سلول الکتروشیمیایی به طور سری یا موازی برای ایجاد ولتاژ یا جریان لازم تشکیل شده است. باتری 12 ولتی

سری-اسیدی که در اتومبیل ها استفاده می شوند از شش سلول دو ولتی تشکیل شده اند که به طور سری به هم متصل شده و در

یک قالب پلیمری قرار گرفته اند.

2) باتری های فلزاتی نوع دوم

سلول های فلزاتی نوع دوم نسبت به باتری های سری-اسیدی گران بوده، اما برای مصارفی که نیاز به ظرفیت مکرر دارند، مناسب ترند

این باتری ها همچنین در دمای کم، خوب کار می کنند و ویژگی عدم نگهداری آن ها، باعث کاربرد آن ها در صنایع فضایی شده

است. تا چند سال قبل صنعت باتری های فلزاتی نوع دوم تنها به سلول های کادمیم-اکسید نیکل (یا کادمیم-نیکل) مربوط

می شد. ولی اخیراً چند نوع باتری جدید به بازار وارد شده و در برخی موارد جایگزین باتری های کادمیم-اکسید نیکل شده است.

این باتری های جدید عبارتند از:

باتری های روی-اکسید نقره

باتری های هیدرید فلز-اکسید نیکل

باتری های کادمیم-اکسید نقره

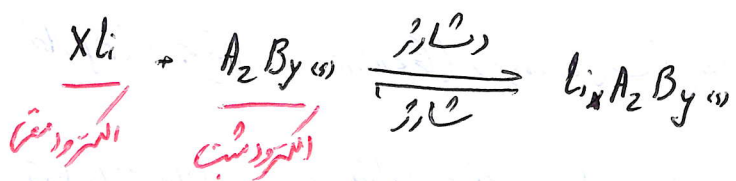
باتری های روی-دی اکسید نیکل

باتری های آهن-اکسید نیکل

باتری های روی-اکسید نیکل

بهر علت چگالی انرژی محدود، کم‌بازری‌ها، سرب-اسید یا کادمیوم-نیکل دارند. باتری‌های معمولی برای لیتیم‌های آکسید عملکرد مناسبی برای وسیله الکترونیکی و الکتریکی ندارند. برای افزایش چگالی انرژی، نیاز به توسعه باتری‌های برای لیتیم وجود دارد.

تحقیقات اولیه، برای باتری‌های لیتیم نوع دوم برای لیتیم نوع اول بوده است. در اینجا، فلز لیتیم مقعر، یک الکترولیت غیر آبی حاوی یون لیتیم و یک الکترود مثبت در یک واکنش الکترونیکی برگشت پذیر (Reversible) شرکت می‌کند. واکنش کلی یک باتری لیتیم را می‌توان به صورت زیر نوشت:



در این نوع سلول‌ها، فلز لیتیم یا کربن‌های محلول لیتیم (مانند گرافیت) به عنوان الکترود منفی عمل می‌کنند و اکسید وانادیم (VO_2) یا دی‌سولفید تیتانیم (TiS_2)، دی‌اکسید منگنز (MnO_2) یا پلیمرهای هادی مانند پلی‌آکیتیلن یا پلی‌پیرول به عنوان الکترود مثبت به کار می‌روند.

معمول ترین الکترولیت‌های به کار رفته برای باتری‌های لیتیم قابل شارژ، محلول نمک‌های لیتیم در حلال‌های آلی هستند. حلال به کار رفته باید دارای ویژگی‌های زیر باشد:

- نسبت به الکترودهای مثبت و مقعر پایدار باشد.
- حلالیت زیادی برای نمک‌های لیتیم داشته باشد. پروپیلن کربنات یا مخلوط پروپیلن کربنات با اتیلن کربنات از حلال‌های معمول در باتری‌های لیتیم قابل شارژ محسوب می‌شوند.

است. دلایل محدودیت کم بودن جریان الکتریکی حاصل عبارتند از:

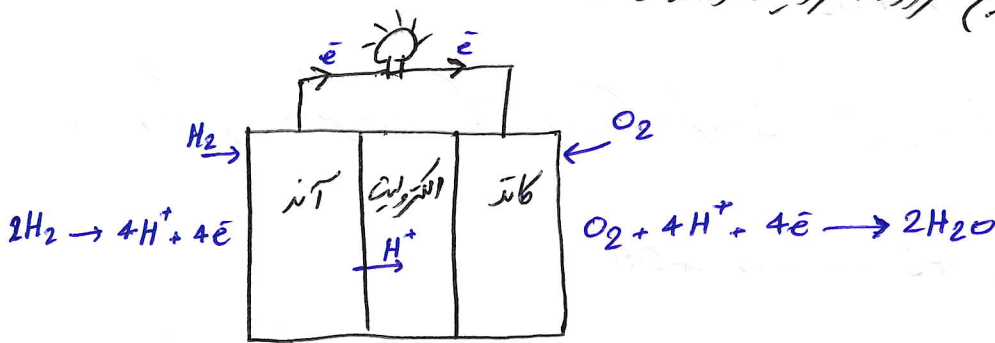
• سطح تماس ناچیز بین گاز، الکترولیت و الکترود

• فاصله زیاد بین الکترودها

برای غلبه بر این مشکل، الکترودها را به صورت صفحه‌ای سازند و یک لایه نازک الکترولیت در بین آن‌ها قرار دهند.

ساختار الکترود به حالت متخلخل است به طوری که الکترولیت از یک طرف و گاز واکنش از طرف دیگر می‌تواند در آن نفوذ کنند.

این نحوه باعث بیشتر شدن سطح تماس بین الکترود، الکترولیت و گاز می‌شود.



به طور کلی در آنندیک پیل سوختی با الکترولیت اسیدی، گاز هیدروژن یونیزه شده و تولید H^+ و الکترون می‌کند:



این واکنش انرژی آزاد می‌کند. در کاتد، اکسیژن با الکترون‌ها آزاد شده و یون‌ها H^+ الکترولیت واکنش می‌دهد تا آب



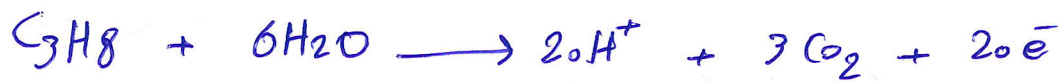
تولید می‌شود.

برای این که چنین واکنش‌ها به صورت پیوسته انجام شوند، الکترون‌ها تولید شده در سطح آنند باید در یک مدار الکتریکی

به سمت کاتد حرکت کنند. همچنین یون H^+ باید در الکترولیت حرکت کنند. اسید سیال با یون‌ها آزاد H^+ اسید می‌تواند نقش

الکترولیت را ایفا کند. پلیمرها خاصیت نفوذپذیری یون H^+ متمركز می‌مانند. به این موارد را می‌توان به عنوان

«proton exchange membranes» گفته می‌شود.



برای تولید انرژی، واکنش‌ها در سطح الکترودها باید با سرعت قابل ملاحظه‌ای برقرار باشند. هیچ یک از واکنش‌های آند و کاتد فوق‌بیادگی در سطح الکترودها انجام نمی‌شوند و فقط با افزایش دما و حضور کاتالیزورهای مناسب می‌توان سرعت واکنش‌های نیم‌یا افزایش داد. بنابراین در پیل‌های سوختی، وجود کاتالیزورهای مناسب یا (ماها) زیاد (باهره) برای انجام واکنش در جهت تولید انرژی الکتریکی ضروری است.

در پیل‌های اکسید هیدروژن و سوخت‌های آلی (متانول، اسید فرمیک، فرمالدهید) متادول آلی سوخت‌های مورد استفاده اند. با کاهش مصرف سوخت‌های فیل و غیر فیل به سوخت نامحدود نیاز است. هیدروژن چنین ویژگی را دارد و با صرف هزینه‌ای اندک از آب یا دیگر منابع موجود قابل تهیه است. مزایای هیدروژن به عنوان سوخت در پیل‌های سوختی به شرح زیر است:

- واکنش پذیری الکتریکی زیاد آن در مقایسه با سوخت‌های متادول مثل گازوئیل، زغال، نفت و الکل.

- از منابع تجدیدپذیر بدست می‌آید.

- از انرژی خورشیدی می‌تواند بدست آید.

- مشکل از زیست محیطی ندارد.

در حال حاضر هزینه‌ی انرژی هیدروژن الکترولیزی چهار برابر هیدروژن فیل است. در نتیجه ۶۰٪ هیدروژن هم‌اکنون به‌طور نیم‌یا تولید می‌شود.

نوع سوخت و فشار است. اغلب پیل های سوختی را برای دفع الکترولیت متماز می کنند.

پیل های سوختی که در دمای کم کار می کنند (پیل سوختی قلیایی و پیل سوختی غشای پلیمری) به علت سرعت کند واکنش

در سطح الکترود نیاز به کاتالیزور دارند، در حالی که پیل های سوختی که در دمای زیاد کار می کنند به علت سرعت زیاد واکنش نیاز به کاتالیزور ندارند.

باید توجه داشت که ولتاژ مدار باز یک پیل سوختی هیدروژن با افزایش دما کاهش می یابد. در واقع در دماهای بسیار از 800^oC بازده یک پیل سوختی کمتر از یک موتور گرمایی است. استفاده از دماهای زیاد برای پیل های سوختی مزایای

زیر را دارد:

- واکنش های الکتریکی سریع تر انجام می شوند که باعث کاهش پتانسیل افتادن پیل می شود. همیشه در دماهای زیاد معمولاً نیاز به پلترایه نجیب گران قیمت نیست.

- در دماهای زیاد به علت گرمای موجود در پیل، تغییر هیدروژن از سوخت های مایند گاز طبیعی حاصل می شود.

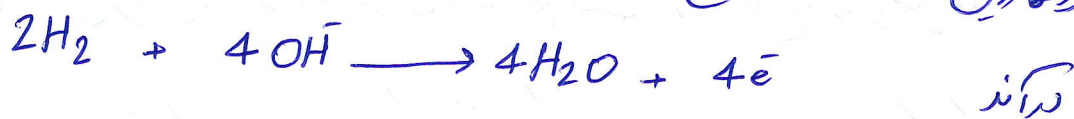
- پیل های تولید به صورت مستقیم های تولید گرما و الکتریسیته به کار روند.

- گازهای خروجی داغ پیل های سوختی، می توانند برای وکت توربین ها و ژنراتورها جهت تولید الکتریسیته به کار روند.

(Alkaline fuel cell)

پیل سوختی قلیایی

واکنش های الکتریکی پیل سوختی قلیایی به شرح زیر است:



• جایگزینی کردن الکترولیت با یک محلول تازه امکان پذیر است.

پیل های سوخت قلیایی با الکترولیت ثابت

در این پیل ها، محلول KOH در یک زمینه مانند ازبست قرار می گیرد. این مواد تخلخل، استحکام و مقاومت در برابر خوردگی خوبی دارند ولی لزوماً این خوب نیستند. در این سلول ها اکسژن خالص در سطح کاتد استفاده می شود. هیدروژن مانند نیم پیل برای زدودن آب تولید می شود. در سفت های فضایی آب تولید شده برای مصارف آبی مین، خشک کردن و تنظیم رطوبت کابین فضا نورد استفاده می شود. در هر صورت در این پیل ها نیاز به یک سیستم خشک کن برای آب یادگیریدال وجود دارد. در سفت های آب تولید می شود. کلکول استفاده شده است.

پیل های سوخت قلیایی با سوخت محلول

این س کار این نوع پیل ها بسیار ساده است. الکترولیت آن ها محلول KOH و سوخت آن ها هیدرازین، آمونیاک یا متانول است. سوخت در معرض اکند (تغییرهای اکند) هاور گائالت (Pt) و کاتد قرار می گیرد. در اینجا نیاز به حضور Pt در سطح کاتد نیست.

نیک سوخت ایده آل برای این نوع سلول ها، هیدرازین (N_2H_4) است که در سطح الکترود به H_2 و N_2 تبدیل می شود. ششخانه هیدرازین یک ترکیب سمی و سرطان زا است و برای موارد خاص استفاده می شود. یکی از ترکیبات جایگزین به عنوان سوخت متانول است. متانول در سطح اکند واکنش زیر را انجام می دهد.



در این جا H_2 تولید می شود که می تواند با KOH ترکیب می شود و ترکیب تولید می کند.

ویاغت و هار می به دیگر، زنجیرهای جانبی آب دوست روی یک مانای آبگریز (hydrophobic) پیوند دارند که باعث می شود که حلال این نوع غشاهای نیمه نفوذناپذیر است. قسمت آب دوست غشاء که حاوی گروه های سولفوناته است، جذب آب را محدود می کند. پلیمر خشک دارد. در این ماده ی آب پررنگ، یون های H^+ به طور صغیر توسط گروه های SO_3^- جذب می شوند و این گروه ها مانند یک اسید رقیق عمل می کنند. برای این مایه یون و دیگر پلیمرها فلوتور و سولفوناته ها به سطح زیر است:

• از لحاظ میسجیان باید دارند.

• از لحاظ مکانیک محکم اند، به طوریکه می توان فیلم های نازک به ضخامت حدود $5 \mu m$ تهیه کرد.

• خاصیت اسیدی دارند.

• مقدار زیادی آب در خود جذب می کنند.

• اگر غشای آب پررنگ می شوند، یون های H^+ به آب می نهند و می توانند در مواد حرکت کنند، بنابراین هادی خوبی برای پروتون هستند.

ساختار الکترودها

برای پیل های PEM محققین کاتالیزور بر روی کاندوکاند، پلاتین است. ابتدا این کاتالیزور به میزان $28 mg$ به ازای

هر $1 cm^2$ الکترود معروف شد که این باعث قیمت بالای پیل های PEM می شد. در سال های اخیر معروف پلاتین به

حدود $0.2 mg/cm^2$ رسید. از طرف دیگر این نوع پیل های سوختنی نیز بهبود یافته است. این ساختار الکترود

در طراحی های مختلف PEM می باشد و کاندوکاند اغلب می باشد یا حتی می تواند پلاتین به عنوان کاتالیزور

به صورت ذرات خیلی ریز روی سطح ذرات بزرگتر بود که این فرایند می شود. هر چه ذرات پلاتین ریزتر باشند

سطح تماس آن با داکترها، افزایش می یابد.

سوخت نقطه انجماد حدود 42 دارد، بنابراین برای فرار از مشکل = ناسازگاری از انجماد اسید، دما الکترولیت

PAFC را بیشتر انتخاب می‌کنند.

هر چند که رانندگی با سوخت اسید با هزینه است ولی مقدار کمی اسید در دماهای زیاد تجزیه می‌شود و باید جبران شود.

(Molten carbonate fuel cell)

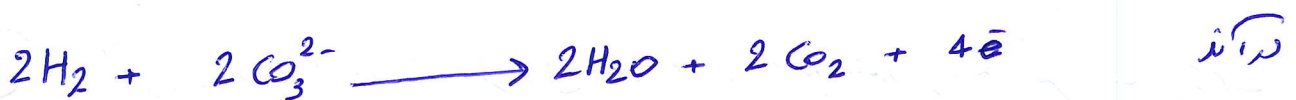
پیل سوختی کربنات مذاب

الکترولیت پیل سوختی کربنات مذاب، مخلوط کربنات هالید فلزات قلیایی، معمولاً لیتیم و سدیم کربنات یا لیتیم و سدیم کربنات

است که در یک زمینه از LiAlO_2 قرار می‌گیرد. در دماهای زیاد (600-700) کربنات هالید فلزات نمک مذاب

بسیار هادی تشکیل می‌دهند و با یون‌های CO_3^{2-} هدایت یونی زیادی ایجاد می‌کنند.

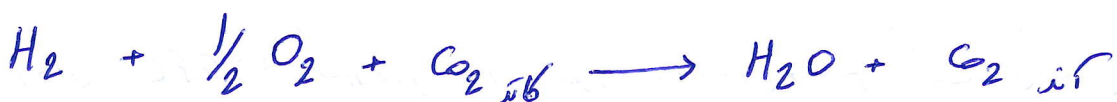
واکنش‌های الکترودی برای MCFC با سوخت هیدروژن به شرح زیر است.



در این نوع پیل برخلاف پیل در کاتد باید CO_2 نیز هاست O_2 فراهم می‌شود و CO_3^{2-} به عنوان محصول تهیه

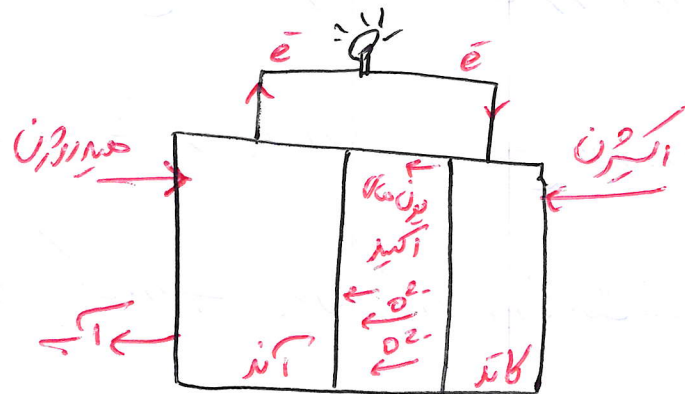
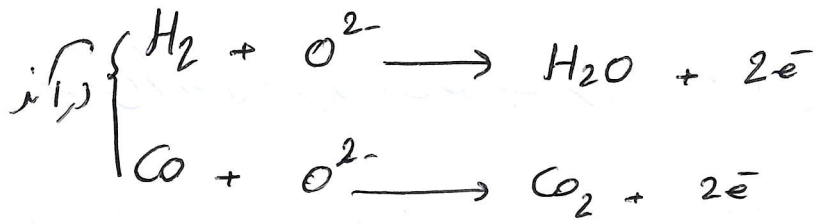
می‌شود که با سیم به سطح آند منتقل می‌شود. در سطح آند یون‌های کربنات دوباره به CO_2 تبدیل می‌شوند.

واکنش کلی این سلول عبارت است از:



معمولترین ماده کاتد، یونیت لانتانیم $(LaMnO_3)$ است.

واکنش های الکترودی SOFC به شرح زیر است:



نکته راجع به ترمیم با افزودن نمک‌های دیگر کاهش دارد. هدایت الکتریکی یک الکترولیت محلول کمتر از الکترولیت نهیاست که هاست در فشار محلول‌های آب است. در این جا افت رسانندگی با افزایش یک یون خارج نمک مذاب افزایش می‌یابد. انتخاب مواد مناسب برای ساخت سلول مشکل است، زیرا نمک مذاب در ماه‌های زیاد خوردگی شدید در مواد فلزی و غیر فلزی ایجاد می‌کند. عموماً دیواره داخلی الکترولیز کننده‌های استیل را با صفحه‌های کربن یا پوشش‌های معدنی مقاوم و آبی می‌پوشانند، هر چند که این مواد نیز بعد از مدتی تخریب می‌شوند.

انتخاب مواد مناسب برای آندها عامل مهم دیگر است. مجموعه آندهای کربن و گرافیت استفاده می‌شود. این مواد در مقابل هالیدهای فلزی مذاب حتی در ماه‌های زیاد و حای که یون‌های پوشیده از اکسیژن مانند هیدروکسید، اکسید، کلرید و سولفات وجود دارد، مقاوم هستند. در هر صورت به دلیل مقاومت بیشتر آندهای کربن در مقابل هالیدهای فلزی، اغلب هالید فلزات نسبت به دیگر نمک‌ها ترجیح داده می‌شوند.

مشکلات مربوط به الکترولیز نمک‌های مذاب به صورت زیر هستند:

- پایداری سلول‌ها نسبت به خوردگی نمک مذاب
- پایداری آندها نسبت به خوردگی گازها و اکسید (Cl_2 ، O_2)
- پایداری کاتد نسبت به واکنش با فلز کدراخته

این به شکل به خصوص در ماه‌های بیشتر از دما ذوب فلز، برای آلومینیوم $660^\circ C$ ، منیزیم $648^\circ C$ و سدیم $97^\circ C$ بسیار جدی است.

مشکل دیگر پراکنده یا حل شدن ناچیز فلز کاتد در الکترولیت است که به «ده فلز» معروف است.

فرانند با بر برای تولید آلومینا

ترکیب درصد بوکسیت بسته به معن آن، شامل 55-60 درصد Al_2O_3 ، 10-15٪ Fe_2O_3 ، 3-7٪ SiO_2 و مقدار کمی TiO_2 و آب است. لزوماً ناخالصیها، SiO_2 در مرحله استخراج با تشکیل ترکیب

نامحلول $Na_2O \cdot xAl_2O_3 \cdot ySiO_2$ مقدار $NaOH$ و Al_2O_3 را کاهش می دهد و باعث نزدیک شدن

رفیق سود و آلومینوم می شود، بنابراین سنگ معدن که مقدار SiO_2 آن کمتر است، ترجیح داده می شود.

بوکسیت در دما 350-300 درجه دانه می شود تا ناخالصی ها آب آن جدا شود و سپس اکسید می شود تا اندازه ذرات به 20 مای (mesh) یا کمتر برسد. آلومینای سنگ بوکسیت را با سود سوزا کرده و در دما

350-300 درجه استخراج می کنند:



غلظت سود در محلول به دست آمده در حدود 40-50٪ وزن است و نسبت غلظت Al_2O_3 به $NaOH$

معمولاً 0.55-0.65 است. محلول استخراج تا غلظت مورد نظر رقیق شده و رسوب قرمز رنگ آن که

به بل اکسیدهای آهن است، با صاف جدا می شود و محلول صاف شده را برای هیدرولیز و تولید هیدروکسید آلومینوم

به یک تانک دیگر می فرستند. برای تشکیل هیدروکسید آلومینوم، به تانک های هیدرولیز حاوی محلول فوق الشایع در دما

گسترش شده 50-70 درجه مواد هسته را اضافه می کنند. واکنش به 2-5 روز زمان نیاز دارد. هیدروکسید آلومینوم

رسوب کرده صاف شده و با آب تازه شسته می شود. محلول صاف شده بعد از تغلیظ دوباره به تانک هیدرولیز

برگردانده می شود. هیدروکسید آلومینوم به دست آمده، در یک خشک کن دوار (Rotary) در دما 1200-1300 درجه

در پیل های آند، سولر بزرگ، یک آند بزرگ وجود دارد که بخش عمده محفظه پیل را در بر می گیرد. آند در یک پوسته فولادی رو با زنگار دارد که از طریق عبورهای عمودی آن به داخل الکترولیت خوراند. در صورتی که پیل ها در وضعیت کار قرار می گیرند، آند ها در تماس با لایه لایه از ذرات گداز واقع بر یک محفظه پیل قرار می گیرند و از پیل مدار کوتاه و به عبور دارد می شود تا دمای مورد نظر تأمین شود. مواد الکترولیت درون محفظه پیل اطراف آند ها ریخته می شوند. با ذوب تدریجی این مواد، آند ها بالا کشیده می شوند تا پیل شروع به کار کند. الکترولیت مذاب متشکل از کربنات ($3NaF \cdot AlF_3$) به علاوه AlF_3 زیاده، 6 تا 10 درصد وزن CaF_2 و 2 تا 6 درصد Al_2O_3 است. AlF_3 را می توان به طریق سنتزی نیز از هیدروژن فلوئورید و آلومینیوم هیدروکسید به دست آورد.

مکانیسم واقعی که از طریق آن آلومین در حمام مذاب حل و به طریق برگشتنا تجزیه می شود، هنوز مشخص نیست، در انتهای فرایند اکسید در آند آزاد می شود و در سوب آلومینیوم فلزی بر کاتد می نشیند. اکسید با آند کربنی ترکیب می شود و حاصل CO به همراه CO_2 حوله می شود که بیشتر CO_2 است.

تولید آلومینیوم خالص به روش پالایش الکترولیز

آلومینیوم تولید شده با فرایند هال-هرولت، مقدار کمی ناخالصی مانند Si و Fe 0.05٪ دارد.

است و درجه خلوص آن 99.9٪ است. این خلوص برای اغلب کاربردهای آلومینیوم مناسب است. در هر صورت برای برخی از کاربردها، نیاز به آلومینیوم بسیار خالص وجود دارد، چون خلوص بسیار و فیزیکی

به طور مداوم سلول توسط آلومنیوم خام تغذیه می شود. تجزیه از آنبار توسط هوا اکسید می شود و تشکیل پوسته های
می دهند که باید از سلول جدا شوند، زیرا در غیر این صورت محصول را آلوده می کند و عملکرد سلول کاهش می یابد.

تولید آلکترولیتی منیزیم

بیش از 40٪ از منیزیم به همراه آلومنیوم برای تولید آلیاژهای سبک مصرف می شود. منیزیم مصارف دیگری نیز از جمله در صنایع
شیمیایی، قالب های ریخته گری، به عنوان آند در حفاظت کاتدی دارد. منیزیم همچنین به عنوان عامل کاهش برای تهیه متالینم طبق

فرایند کroll (Kroll) استفاده می شود.



محصول جانبی منیزیم کلرید در این فرایند برای آلکترولیز تهیه منیزیم و کلسیم بازیاب می شود. دو نوع سلول برای تهیه منیزیم

استفاده می شود:

• سلول موسوم به I.G.

• سلول داو

خوراک ورودی سلول I.G. منیزیم کلرید بدون آب است، اما در سلول داو، نمک منیزیم هیدراته استفاده می شود.

در نتیجه تفاوت های درجه حرارت، معرفت آندهای گرافیتی و غلظت کلرید در گازهای تولیدی سلول به وجود می آید. معرف

چون الکتریسیته در هر دو سلول تقریباً یکسان است. نمک بدون آب به عنوان خوراک، در این نوع سلول مناسب تر است

آب گیری از کلرید منیزیم مشکل و پرهزینه است.

نمک مذاب برای سلول داو از $MgCl_2$ ، $NaCl$ و $CaCl_2$ تشکیل شده است، در حالی که برای سلول



در محلول Mg^{2+} مانند آب دریا می توان با افزودن یک فلز و شبنم هیدروکسید را رسوب و باقی مانده را در محلول هیدروکسید شبنم صاف نموده و در HCl حل می کنند تا $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ بدست آید. مجبش از هیدروکسید را نیز در دما 100°C و حرارت در دهنده تا MgO تشکیل شود. محصول های $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و MgO را به همراه گدازه گاز کلر در یک کوره حرارتی در دهنده تا شبنم کلرید بدون آب بدست آید.

شبنم را می توان به روش غیر الکترولیتی با کاهش اکسید شبنم با سیلیس حاوی 75٪ سیلیسیم بدست آورد:



تجارب شبنم را جمع، متراکم و سرد می کنند. از مواد دیگری مانند کلسیم، کاربید، آلومینوم و اکسیدهای آن و کربن نیز می توان به عنوان کاهش دهنده برای تهیه شبنم استفاده کرد.

تولید الکترولیتی شبنم

در حدود 120 سال پیش به منظور تهیه شبنم فلزی به عنوان یک عامل کاهش از آن برای تولید آلومینوم، کاستنر (Castner) یک روش الکترولیتی با استفاده سود سوزآور مذاب اختراع کرد این فرایند مدتی طولانی استفاده شد تا آنکه الکترولیت های جدید معرفی شدند (Downs) را جایگزین کردند. سلول کاستنر از یک ظرف



نقطه ذوب NaCl با افزایش CaCl_2 کاهش می‌یابد، مخلوط شامل $54\% \text{NaCl}$ و $46\% \text{CaCl}_2$ نقطه

ذوب 5°C دارد. در فرایند دوارتر از این ترکیب در صد استفاده می‌شود و (ما را اجبار الکترو لیز در حدود $500-600^\circ\text{C}$ است.

در سلول الکترولیز، آند و کاتد به ترتیب از کربن و عین ساخته شده‌اند و جدا کننده آن‌ها استیل است. چهار

آند در سلول وجود دارد. گاز کلر تولید می‌شود. در آند در بالای سلول جمع می‌شود و فلز مذاب به سمت مخزن که هر دو

ساعت یک بار تخلیه می‌شود، هدایت می‌شود.

هنگام تولید سدیم، مقدار کمی نیز در سطح کاتد تولید می‌شود زیرا که وoltaژ تجزیه CaCl_2 نزدیک به NaCl است.

دمای ذوب کلیه 842°C در مقایسه با سدیم 97.5°C زیاد است. بنابراین پودر کلیه فلزی که در سدیم

مذاب به صورت ذرات معلق تشکیل می‌شود، در آن توان صاف و سدیم را به صورت خالص حقیقی کرد. کلیه بدست

آمده از آن توان در اکتور جدا گانه با NaCl واکنش دارد تا سدیم بدست آید. بنابراین ترکیب الکترو شیمیایی کلیه

باعث کاهش بهره جویی در فرایند تولید سدیم می‌شود.

انواع پیل سوختی

1. پیل سوختی فسفریک اسید
Phosphoric Acid Fuel cell
2. پیل سوختی قلیایی
Alkaline Fuel cell
3. پیل سوختی کربنات مذاب
Molten Carbonated Fuel cell
4. پیل سوختی اکسید جامد
Solid oxide Fuel cell
5. پیل سوختی متانول
Direct Methanol Fuel cell
6. پیل سوختی سرامیک پروتون
Proton ceramic Fuel cell
7. پیل سوختی پلیمر (عشای تبادل یونی کربنات پروتون)
Proton Exchange Fuel cell

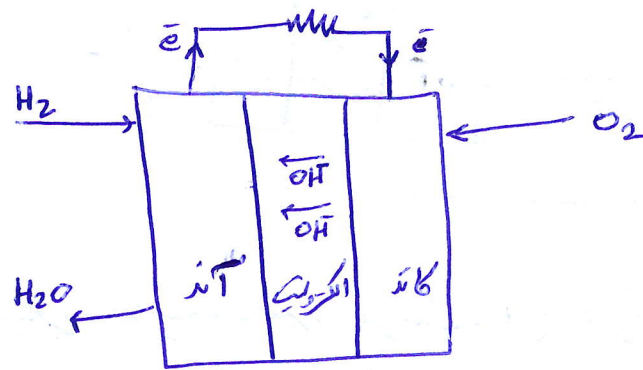
1. پیل سوختی فسفریک اسید

پیل سوختی فسفریک اسید اولین پیل سوختی تجاری می باشد که توسعه آن از اواسط دهه ۱۹۶۰ آغاز شد و همچنان در حال توسعه در زمینه اقتراش پایداری و عملکرد و کاهش هزینه می باشند. الکترولیت مورد استفاده در این پیل سوختی، فسفریک اسید با غلظت در حدود ۱۰۰٪ می باشد. دما کارکرد این نوع پیل سوختی در حدود ۱۵۰ تا ۲۲۰ درجه سانتیگراد است. هدایت یونی در فسفریک اسید نسبتاً ضعیف است

2. پیل سوختی قلیایی

پیل سوختی قلیایی یک فناوری تولید یافته در سال ۱۹۵۹ در برنامه آپولو Apollo و تل‌های فضا ناسا به کار گرفته شد. پیل سوختی در این فضاپیماها هم برق جانبی مورد نیاز و هم آب است مصرف را تأمین می‌نماید. در این نوع پیل از اکسژن و هیدروژن استفاده شد. واکنش آن نیز معمولاً محلول نیاسیم هیدروکسید است.

درمان عملیات معمول از ۶۰ تا ۱۰۰ متغیر است و غلظت الکترولیت نیاسیم هیدروکسید نیز با دما تغییر می‌کند. الکترولیت مورد استفاده معمولاً در یک مایع متخلخل از جنس آلومینا قرار می‌گیرد و نگهداری می‌شود. بازده این نوع پیل سوختی در حدود ۷۰٪ است و کارایی CHP آن حدود ۸۰٪ است. یک نوع پیل سوختی قلیایی در زیر نشان داده شده است.



الکترولیت قلیایی در پیل سوختی قلیایی شامل نیکل، نقره و اکسید فلزات است. در میان پیل‌های سوختی قلیایی نیاسیم، پیل سوختی قلیایی یا متان نوعی است که قابلیت کاربرد گسترده‌ای دارد و معمولاً در آن وجود دارد. واکنش‌ها انجام شده در این نوع پیل به صورت زیر است:

