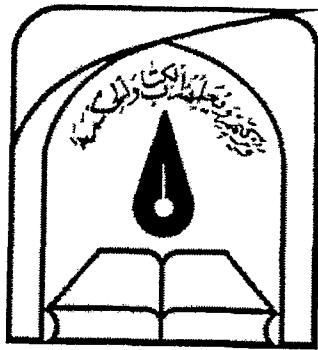


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه تربیت مدرس

دانشکده علوم پایه

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته فیزیک (گرایش ماده چگال)

۱۳۸۲ / ۱ / ۲۰

## ساخت و مطالعه کاتد LSM پیل سوختی اکسید جامد

علی اکبر نعیمی

استاد راهنما

دکتر اسماعیل ساعی ور ایرانی زاد

استاد مشاور

دکتر رسول ماموری صراف

تابستان ۸۱

E&V&A

# تأییدیه اعضاي هیأت داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

اعضاي هیئت داوران نسخه نهایی پایان نامه آقای علی اکبر نعیمی

تحت عنوان: ساخت و مطالعه لایه  $LSM$  در کاتد پل سوختی اکسید جامد

را از نظر فرم و محتوی بررسی نموده و آنرا برای اخذ درجه کارشناسی ارشد مورد تائید قرار دادند.

اعضاي هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای	آقای دکتر اسماعیل ساعی ور	استادیار	استادیار
۲- استاد مشاور	آقای دکتر رسول صراف	استادیار	استادیار
۳- استاد ناظر	آقای دکتر رسول ملک فر	استادیار	استادیار
۴- استاد ناظر	آقای دکتر فرشاد ابراهیمی	استادیار	استادیار
۵- نماینده تحصیلات تکمیلی	آقای دکتر رسول ملک فر		

۱- استاد راهنمای

۲- استاد مشاور

۳- استاد ناظر

۴- استاد ناظر

۵- نماینده تحصیلات تکمیلی

۹۸-۷-۶

۱۳۸۲ / ۱ / ۲۰

دانشکده فنی  
دانشگاه علم و صنعت ایران

بسم الله الرحمن الرحيم



## آینین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۱ در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ی خود، مراتب را قبل از طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲ در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه)، هارت ذیل را چاپ کند:  
«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد / رساله دکتری نگارنده در رشته فیزیک است  
که در سال ۱۳۸۱ در دانشکده علوم ریاضی دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم / جناب آقای دکتر سامی ور، مشاوره سرکار خانم / جناب آقای دکتر سراف مادری و مشاوره سرکار خانم / جناب آقای دکتر از آن دفاع شده است.»

ماده ۳ به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴ در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأمین کند.

ماده ۵ دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفاده حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقيف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تأمین نماید.

ماده ۶ اینجانب لای این بخواهد دانشجوی رشته فیزیک مقطع کارشناسی ارشد تعهد فوق وضمان اجرای آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شرم.

نام و نام خانوادگی:

تاریخ و امضا:

۱۳۹۷/۱/۲۱

## تشکر و قدردانی

خداآوند را سپاسگزارم که به من فرصتی ارزانی داشت تا بتوانم، گوشهای از خلقت با شکوهش را درک کنم و به معرفت خود بیفزایم.

بر خود لازم می‌دانم که از زحمات اساتید عزیزم جناب آقایان دکتر اسماعیل ساعی ور ایرانی زاد و دکتر رسول صراف ماموری ازگروه مواد که با راهنمایی‌های برادرانه شان، مرا در انجام این پایاننامه یاری نموند، تشکر و قدردانی کنم. این دو بحق برای من اسوه و الگوی علم، ایمان و اخلاق بودند. از خداوند بزرگ برای آنها طول عمر با عزّت همراه با موفقیت‌های بیشتر آرزو دارم.

از آقایان دکتر فرشاد ابراهیمی و دکتر رسول ملک فر که با توجه به مشکلات کاری، زحمت مطالعه پایاننامه را تقبل فرمودند و به عنوان اساتید ناظر در جلسه دفاع شرکت نمودند بسیار مشکرمن.

از آقای دکتر شاه طهماسبی الگوی ایمان و علم که همکاری فراوانی با اینجانب داشتند، تشکر و قدردانی می‌کنم.

از دوستان عزیز و بزرگوارم آقایان جعفر الهی نراقی، محمد آقا محمدی، اصغر ملکی فر، یوسف مردی، شاهرخ احمدی، رضا نورافکن، جعفر خداقلی زاده، ولی الله فریادرس، ابراهیم مرادی، اسدالله حیاتی و خانمهای مرجان گودرزی، کرمی، چاوشی و سایر دوستان عزیزم صمیمانه تشکر و قدردانی می‌کنم.

### تقدیم به پدر و مادر عزیزم

تقدیم به پدر مهربانم : هم او که دستان پینه بسته اش همواره درس سختکوشی ، همت ، اراده و مقاومت را به من آموخت.

تقدیم به مادر با عطوفتم : هم او که با نگاهش سایه ساری از مهر بر سرم گسترانید و امید را به من آموخت.

### تقدیم به همسرخوبم

که درس عشق و فداکاری به من آموخت

### تقدیم به برادران و خواهران مهربانم

تقدیم به برادران سختکوشم: آنان که با متنانت نگاهشان عزم را جزم و اراده ام را استوارتر می نمایند.

تقدیم به خواهران با محبتمن: آنان که نگاهشان مکمل مهر مادر و عمل شان گویای فردای بهتری است.

## چکیده:

کاتد یکی از اجزا مهم پیل‌های سوختی است که در عملکرد پیل نقش مهمی دارد.

رسانایی یونی بالا، رسانایی الکتریکی کافی، ضریب انبساط حرارتی هماهنگ با

الکتروولیت، تخلخل کافی جهت جذب و عبور مولکولهای اکسیژن، سازگاری شیمیایی

با الکتروولیت از پارامترهای مهم کاتدی می‌باشد.

لانتانیم منگنیت آلاید با استرانسیم ( $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ) یکی از مواد کاتدی

می‌باشد که تمام احتیاجات فوق را برآورد می‌کند. در این پایان نامه نمونه‌های از کاتد

$La_xSr_{1-x}MnO_3$  با استفاده از روش دوغابی ساخته شده و خواص ساختاری، طول

یاخته‌های واحد و اندازه دانه آنها مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

## فهرست

### فصل اول: کلیات

۲	۱-۱ مقدمه
۴	۲-۱ الکترودهای نفوذ گازی
۴	۳-۱ طبقه بندي انواع پیل سوختی
۵	۱-۳-۱ پیل سوختی قلیایی
۵	۲-۳-۱ پیل سوختی کربنات مذاب
۵	۳-۳-۱ پیل سوختی اسید فسفریک
۶	۴-۳-۱ پیل سوختی الکترولیت پلیمر
۶	۱-۳-۵ پیل سوختی اکسید جامد
۷	۱-۴ اجزای پیل سوختی اکسید جامد
۷	۱-۴-۱ الکترولیت
۸	۱-۴-۲ آند
۸	۱-۴-۳ کاتد
۸	۱-۵ خواص فیزیکی و روشاهای تولید اکسیژن
۹	۱-۵-۱ روشاهای تولید اکسیژن
۱۰	۱-۱-۵-۱ تبدیل $BaO$ به $BaO_2$
۱۰	۱-۱-۵-۲ تقطیر هوای سرد

۱۰	۳-۱-۵-۱ جذب جریان فشار
۱۱	۴-۱-۵-۱ غشاهاي رساناي مرکب
۱۴	۵-۱-۵-۱ پمپهاي اکسیژنی
۱۵	۶-۱ بازدهی پيل های سوختی
۱۵	۱-۶-۱ انرژی و نيروي محرکه پيل سوختی
۱۸	۲-۶-۱ بازدهی و محدودیتهاي آن
۱۹	۱-۶-۳ بازده و ولتاژ پيل سوختی
۲۰	۷-۱ تاثير غلظت و فشار گاز
۲۰	۱-۷-۱ معادله نرنست
۲۲	۲-۷-۱ فشار جزئی هيدروژن
۲۳	۳-۷-۱ کاربرد سوخت واکسیدان
۲۳	۴-۷-۱ سیستم فشار

## فصل دوم: کاتد پيل سوختی اکسید جامد

۲۶	۱-۲ مشخصه های کاتد
۲۸	۲-۲ لانتانیم منگنیت
۲۸	۱-۲-۲ روش ساخت $La_{1-x}Sr_xMnO_3$
۳۰	۲-۲-۲ خواص عمومی ، تغییر فاز ، استوکیومتری
۳۴	۳-۲-۲ مدل نقص
۳۶	۴-۲-۲ پایداری $La_{1-x}Sr_xMnO_3$
۳۷	۵-۲-۲ رسانایی الکتریکی
۴۲	۶-۲-۲ بر هم کش شیمیایی

۴۷	۷-۲-۲ ضریب انبساط حرارتی
۴۹	۸-۲-۲ سایر خواص
۴۹	۳-۲ لاتانیوم کبالت
۵۰	۱-۳-۲ رسانایی
۵۱	۲-۳-۲ برهم کنش شیمیایی
۵۱	۳-۳-۲ انبساط حرارتی
۵۱	۴-۲ سایر مواد

### فصل سوم: واکنشهای کاتدی

۵۵	۱-۳ واکنشهای کاتدی
۵۶	۲-۳ احیای اکسیژن در الکترود فلزی
۵۸	۳-۳ احیای اکسیژن در الکترود اکسیدی
۵۸	۱-۳-۳ مکانیسم واکنشها
۶۲	۴-۳ اثر ریزساختار الکترود
۶۴	۵-۳ اثر برهم کنش شیمیایی
۶۷	۶-۳ نشر اکسیژن
۶۹	۷-۳ ترابری اکسیژن در فصل مشترک گاز - جامد
۷۱	۸-۳ عیوب بلوری اکسیدهای نوع پروسکیت
۷۵	۹-۳ محاسبه رسانش الکترودهای $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ و $La_{1-x}Sr_xCrO_3$

### فصل چهارم: مدل سازی خواص مهم کاتد پیل سوختی اکسید جامد

۸۱	۱-۴ محاسبه جریان
۸۲	۱-۱-۴ مدل سیتیک

۸۴ ۴ مدل سازی رسانایی و مقاومت فصل مشترک الکترود / الکتروولیت

## فصل پنجم : ساخت نمونه آزمایشگاهی

- ۹۰ ۱-۵ مقدمه
- ۹۱ ۲-۵ مواد اولیه و تجهیزات آزمایشگاهی
- ۹۲ ۳-۵ تعیین میزان مواد با استفاده از استوکیمتری مواد
- ۹۳ ۴-۵ ساخت نمونه های  $La_{0.80}Sr_{0.10}MnO_3$  ،  $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$  ،  $La_{0.80}Sr_{0.20}MnO_3$
- ۹۵ ۵-۵ مطالعات ریز ساختاری  $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$  ،  $La_{0.80}Sr_{0.20}MnO_3$  و
- ۱۰۰ ۱-۵-۵ محاسبه اندازه ذرات و استخراج اطلاعات ساختاری با استفاده از XRD
- ۱۰۲ ۶-۵ بررسی و تحلیل ریز ساختارها
- ۱۰۳ ۶-۶-۱ ریز ساختار و سیترینگ
- ۱۰۴ ۶-۶-۲ فرایند سیترینگ
- ۱۰۵ ۱-۶-۶-۱ تبخیر مواد آلی و تجزیه مواد شیمیایی
- ۱۰۶ ۲-۶-۶-۲ رشد دانه ها
- ۱۰۸ ۳-۶-۲-۳ چگال شدن
- ۱۰۹ ۷-۵ مطالعه ساختاری  $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$  ،  $La_{0.80}Sr_{0.20}MnO_3$  و
- ۱۱۲ نتایج
- ۱۱۳ پیشنهادات

فصل اول

کلیات

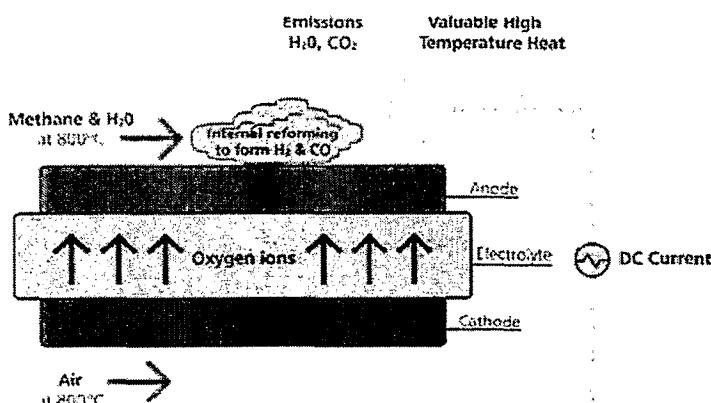
## ۱-۱ مقدمه

پیلهای سوختی سیستمهای الکتروشیمیایی هستند که طی یک واکنش، انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند. ساختار یک پیل سوختی<sup>۱</sup> شامل چندین قسمت می‌باشد:

(۱) الکتروولیت

(۲) الکترودهای متخلخل آند و کاتد که در تماس با الکتروولیت هستند.

در شکل(۱-۱) طرح شماتیک از یک پیل سوختی با گازهای واکنش دهنده، محصولات و همچنین مسیر هدایت یونها نشان داده شده است.



شکل(۱-۱) طرح شماتیک یک پیل سوختی

در یک پیل سوختی، آند پیوسته توسط سوخت (هیدروژن) کاتد با اکسیدان (اکسیژن یا هوا) تغذیه می‌شود. در سطح الکترودها واکنش الکتروشیمیایی رخداده و جریان الکتریکی تولید می‌شود. اگر چه پیل سوختی دارای اجزاء مشابه با باتریهای معمولی است ولی از جهاتی با آنها متفاوت است.

५३

اکثر کارهایی که در زمینه توسعه فناوری پیلهای سوختی صورت گرفته، بر روی کاهش ضخامت اجزای پیل، بهبود ریزساختار الکترودها و الکتروولیت جهت دست یابی به عملکرد الکتروشیمیایی بهتر بوده است. ضمن اینکه کاهش قیمت سیستم از مسائل اساسی می‌باشد.

## ۱- الکترودهای نفوذ گازی

وظایف الکترودهای نفوذ گازی در پیل سوختی عبارتند از:

- فراهم کردن سطحی برای یونیزاسیون گاز/جامد یا یونیزاسیون واکنشگرها.
  - قابلیت هدایت یونها به بیرون یا به داخل فصل مشترک سه فازی. (الکترودها باید از موادی که هدایت کننده الکتریکی و یونی خوبی هستند ساخته شوند).
  - جلوگیری فیزیکی از اختلاط گاز و الکتروولیت.
- به طور کلی مواد تشکیل دهنده الکترودها باید ویژگیهایی چون؛ الکتروکاتالیست فعال، هدایت کننگی خوب و تخلخل زیاد داشته باشند.

## ۲- طبقه بندي انواع پیل سوختی

پیلهای سوختی بر اساس معیارهای مختلفی از جمله دمای عملکرد، نوع سوخت و نوع الکتروولیت طبقه بندي می‌شوند. عمومی‌ترین طبقه بندي بر اساس نوع الکتروولیت می‌باشد. براین اساس انواع پیلها عبارتند از:

- پیل سوختی قلیایی (AFC)
- Alkaline Fuel Cell
- پیل سوختی کربنات مذاب (MCFC)
- Molten Carbonate Fuel Cell
- پیل سوختی اسید فسفریک (PAFC)
- Phosphoric Acid Fuel Cell
- پیل سوختی الکتروولیت پلیمری (PEFC)
- Polymer Electrolyte Fuel Cell
- پیل سوختی اکسید جامد (SOFC)
- Solid Oxide Fuel Cell