



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده فیزیک

بهینه‌سازی کاتد پیل سوختی اکسید جامد دمای میانی بر پایه‌ی لانتانیوم

پایان‌نامه کارشناسی ارشد فیزیک ماده چگال

پریسا سهرابی

استاد راهنما

دکتر هادی سلامتی

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده فیزیک

بهینه‌سازی کاتد پیل سوختی اکسید جامد دمای میانی بر پایه‌ی لانتانیوم

پایان‌نامه کارشناسی ارشد فیزیک ماده چگال

پریسا سهرابی

استاد راهنما

دکتر هادی سلامتی



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده فیزیک

پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی فیزیک پریسا سهرابی
تحت عنوان

بهینه‌سازی کاتد پیل سوختی اکسید جامد دمای میانی بر پایه‌ی لانتانیم

در تاریخ ۹۰/۱۱/۱۶ توسط کمیته‌ی تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

دکتر هادی سلامتی

۱- استاد راهنمای پایان‌نامه

دکتر پرویز کاملی

۲- استاد مشاور پایان‌نامه

دکتر مهدی رنجبر

۳- استاد داور

دکتر حسین احمدوند

۴- استاد داور

دکتر فرهاد شهبازی

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

مشکر و قدردانی

بهترین سپاس‌ها را شایسته‌ی پرودگار سبحان می‌دانم که پر تو هدایتش رو منکر همه‌ی تاریکی‌هاست.
خداوند مهربان را شکر گزارم که توفیق آموختن و فرصت اندیشیدن را به من عطا فرمود، تا از پی‌سال‌ها تحصیل دریا بجم که:

آنچه جسته‌ی است، تنها اوست.

از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر هادی سلامتی که از راه‌نمایی‌های ارزنده‌شان بهره‌مند بوده‌ام، نهایت سپاس را دارم. همچنین از جناب آقای دکتر پرویز کاملی استاد مشاور محترم بیاپان نامه، کمال مشکر و قدردانی را می‌نمایم. از جناب آقایان دکتر مهدی رنجبر و دکتر حسین احمدوند که زحمات بازخوانی و داوری این پایان‌نامه را پذیرفتند، مشکر می‌نمایم.

از دوست و همکار مهربانم، خانم سمیرا دانشمندی که کمک‌های صمیمانه‌اش را بیچگاه از من دریغ نداشت، سپاسگزارم.
از تمامی اعضاء محترم آزمایشگاه ماده پچال تجربی به خصوص آقایان عبدالحسینی و اصلی‌یکی و خانم‌ها بهمتی، شکری، کلکی، فرهادیان، خادمی، حاجی‌هاشمی و خلیلی که در مراحل مختلف انجام این پروژه مروری رسانده‌اند سپاسگزارم و از خدای منان برای این عزیزان آرزوی توفیق خواستارم.

پریا سهرابی

زمستان ۱۳۹۰

کلیه‌ی حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع
این پایان‌نامه (رساله) متعلق به دانشگاه صنعتی
اصفهان است.

تقدیم به تنها بهانه‌های زنده بودنم:

پدر بزرگوار و مادر دلسوز و فداکارم

و برادر عزیزم

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
هشت	فهرست مطالب
۱	چکیده
	فصل اول: مفاهیم پیل سوختی
۲	۱-۱ مقدمه
۳	۲-۱ تاریخچه‌ی پیل سوختی
۴	۳-۱ اصول اساسی ساده‌ترین پیل سوختی
۵	۴-۱ پیل سوختی چیست؟
۶	۱-۴-۱ مزایای پیل سوختی
۷	۲-۴-۱ معایب پیل سوختی
	۵-۱ انواع پیل سوختی
۸	۱-۵-۱ پیل سوختی قلبیایی
۹	۲-۵-۱ پیل سوختی غشاء مبادله‌کننده پروتون
۹	۳-۵-۱ پیل سوختی اسید فسفریک
۹	۴-۵-۱ پیل سوختی کربنات مذاب
۱۰	۵-۵-۱ پیل سوختی اکسید جامد
۱۱	۶-۱ کاربردهای پیل سوختی
۱۱	۷-۱ تاریخچه‌ی توسعه‌ی پیل سوختی اکسید جامد
۱۲	۸-۱ مفهوم پیل سوختی اکسید جامد
۱۴	۹-۱ مزایا و معایب پیل سوختی اکسید جامد
۱۵	۱۰-۱ عملکرد ایده آل
۱۶	۱۱-۱ عملکرد واقعی
۱۷	۱-۱۱-۱ قطبش فعالسازی
۱۸	۲-۱۱-۱ قطبش غلظت
۱۸	۳-۱۱-۱ قطبش اهمی
۱۹	۱۲-۱ جمع قطبش‌های الکتروود
۲۰	۱۳-۱ جمع ولتاژ پیل
۲۰	۱۴-۱ متغیرهای عملکرد پیل سوختی
۲۰	۱-۱۴-۱ دما و فشار
۲۱	۲-۱۴-۱ مصرف واکنش‌دهنده‌ها و ترکیبات گازی
۲۲	۳-۱۴-۱ چگالی جریان
۲۲	۱۵-۱ بازده پیل

۲۳	۱۶-۱ مواد رایج در پیل های سوختی.....
۲۳	۱-۱۶-۱ اکسیدهای نوع فلورایت.....
۲۴	۲-۱۶-۱ اکسیدهای نوع پروسکایت.....
۲۵	۱۷-۱ اجزاء پیل سوختی اکسید جامد.....
۲۵	۱-۱۷-۱ آند.....
۲۶	۲-۱۷-۱ کاتد.....
۲۶	۳-۱۷-۱ الکترولیت.....
۲۷	۴-۱۷-۱ مواد رابط میانی.....
۲۷	۵-۱۷-۱ متصل کننده.....
۲۸	۱۸-۱ انتخاب مواد.....
۲۸	۱-۱۸-۱ انتخاب مواد آندی.....
۲۸	۲-۱۸-۱ انتخاب مواد کاتدی.....
۳۱	۳-۱۸-۱ انتخاب مواد الکترولیتی.....
۳۴	۱۹-۱ پیل سوختی اکسید جامد دمای میانی (IT-SOFC).....
۳۴	۱-۱۹-۱ عملکرد پیل سوختی اکسید جامد دمای میانی.....
۳۵	۲۰-۱ لایه نازک.....
۳۶	۲۱-۱ روند انتخاب ماده کاتدی $La_{0.6}Ca_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_3$
۳۷	فصل دوم: مروری بر مطالعات اخیر کاتدهای بر پایه ی لانتانیوم
۳۷	۱-۲ بررسی مواد حجمی کاتدی بر پایه ی لانتانیوم.....
۳۷	۱-۱-۲ ماده حجمی $La_{0.6}Ca_{0.4}Fe_{1-x}Ni_xO_3$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$).....
۴۰	۲-۱-۲ ماده حجمی $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$
۴۲	۲-۲ بررسی لایه های نازک کاتدی بر پایه ی لانتانیوم.....
۴۲	۱-۲-۲ لایه نازک $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$
۴۵	۲-۲-۲ لایه نازک $LaFe_{1-x}Ni_xO_3$ ($x=0.1, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$).....
۴۶	۳-۲-۲ لایه نازک $La_{0.6}Ca_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_3$
۴۹	۴-۲-۲ لایه نازک $La_{0.6}Sr_{0.2}Ca_{0.2}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_3$
۵۱	۴-۲-۲ لایه نازک $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$
۵۶	۶-۲-۲ لایه نازک $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$
۵۸	فصل سوم: روش های ساخت و مشخصه یابی
۵۸	۱-۳ روش سل-ژل.....
۵۹	۱-۱-۳ توزین پودرهای اولیه.....
۵۹	۲-۱-۳ تکلیس.....
۶۰	۳-۱-۳ تهیه ی قرص.....
۶۰	۴-۱-۳ کلوخه سازی.....
۶۱	۲-۳ روش لایه نشانی لیزر تپشی (PLD).....
۶۱	۱-۲-۳ تاریخچه ی روش.....

۶۱ مفهوم روش	۲-۲-۳
۶۲ اصول کلی	۳-۲-۳
۶۴ دستگاه پاک کننده التراسونیک	۳-۳
۶۵ مشخصه یابی نمونه ها	۴-۳
۶۵ پراش پرتو X (XRD)	۱-۴-۳
۶۷ تصویربرداری نیروی اتمی (AFM)	۲-۴-۳
۶۸ اندازه گیری مقاومت الکتریکی به روش چهارمیله ای	۵-۳
۷۰	فصل چهارم: ساخت، اندازه گیری و بررسی نتایج	
۷۰ ساخت نمونه حجمی $La_{0.6}Ca_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$ به روش سل-ژل	۱-۴
۷۰ آماده سازی محلول مواد اولیه	۱-۱-۴
۷۲ آماده سازی محلول پایه	۲-۱-۴
۷۳ آماده سازی سل و تهیه ژل	۳-۱-۴
۷۳ خشک کردن ژل و تهیه پودر	۴-۱-۴
۷۳ تکلیس	۵-۱-۴
۷۵ پرس و تهیه قرص	۶-۱-۴
۷۵ کلوخه سازی	۷-۱-۴
۷۵ مشخصه یابی نمونه حجمی	۸-۱-۴
۷۶ تحلیل ساختاری XRD ماده حجمی $La_{0.6}Ca_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$	۲-۴
۷۷ اندازه گیری مقاومت الکتریکی	۳-۴
۷۸ مقاومت الکتریکی ماده حجمی $La_{0.6}Ca_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$	۱-۳-۴
۷۹ پلارون	۲-۳-۴
۷۹ رسانندگی الکتریکی ماده حجمی $La_{0.6}Ca_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$	۳-۳-۴
۸۲ لایه نازک $La_{0.6}Ca_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$	۴-۴
۸۲ لایه نشانی	۵-۴
۸۴ تحلیل ساختاری پراش پرتو X لایه های LCFN روی زیر لایه های STO و سیلیکون	۶-۴
۸۴ لایه نازک LCFN.100 mTorr روی STO	۱-۶-۴
۸۴ لایه نازک LCFN.200 mTorr روی STO	۲-۶-۴
۸۵ مقایسه پراش نمونه حجمی و لایه های LCFN روی STO	۳-۶-۴
۸۶ لایه نازک LCFN.100 mTorr روی سیلیکون	۴-۶-۴
۸۷ لایه نازک LCFN.200 mTorr روی سیلیکون	۵-۶-۴
۸۷ لایه نازک LCFN.300 mTorr روی سیلیکون	۶-۶-۴
۸۸ لایه نازک LCFN.400 mTorr روی سیلیکون	۷-۶-۴
۸۹ مقایسه الگوی XRD ماده حجمی و لایه های LCFN روی سیلیکون	۸-۶-۴
۹۰ مقایسه پراش ماده حجمی با لایه های LCFN 100 mTorr روی سیلیکون و STO	۹-۶-۴
۹۰ بررسی هندسه سطحی لایه های نازک	۷-۴
۹۱ تصاویر AFM لایه LCFN.100 mTorr روی STO	۱-۷-۴

۹۲	تصاویر AFM لایه LCFN.200 mTorr روی STO	۲-۷-۴
۹۲	تصاویر AFM لایه LCFN.300 mTorr روی STO	۳-۷-۴
۹۴	تصاویر AFM لایه LCFN.400 mTorr روی STO	۴-۷-۴
۹۵	مقایسه تصاویر AFM در فشارهای مختلف لایه‌نشانی روی STO	۵-۷-۴
۹۶	تصاویر AFM لایه LCFN.200 mTorr روی سیلیکون	۶-۷-۴
۹۶	تصاویر AFM لایه LCFN.300 mTorr روی سیلیکون	۷-۷-۴
۹۷	خواص الکتریکی لایه‌های نازک LCFN	۸-۴
۹۷	مقاومت لایه نازک LCFN.100 mTorr روی زیرلایه STO	۱-۸-۴
۹۸	مقاومت لایه نازک LCFN.200 mTorr روی زیرلایه STO	۲-۸-۴
۹۹	مقاومت لایه نازک LCFN.300 mTorr روی زیرلایه STO	۳-۸-۴
۱۰۰	مقاومت لایه نازک LCFN.400 mTorr روی زیرلایه STO	۴-۸-۴
۱۰۱	مقایسه مقاومت الکتریکی لایه‌های مختلف LCFN روی STO	۵-۸-۴
۱۰۱	بررسی رسانندگی الکتریکی لایه‌های نازک LCFN	۹-۴
۱۰۳	مقاومت الکتریکی LCFN.300 mTorr روی سیلیکون	۱۰-۴
۱۰۳	مقایسه مقاومت الکتریکی لایه LCFN روی دو زیرلایه	۱۱-۴
۱۰۴	خواص الکتروشیمیایی لایه نازک LCFN	۱۲-۴
۱۰۷	مراجع	

چکیده

پیل های سوختی اکسید جامد یکی از امیدبخش ترین دستگاه های تولید انرژی هستند که در نتیجه بازدهی بالا، انعطاف پذیری نسبت به سوخت و اثرات تخریب زیست محیطی پایین دارای اهمیت می باشند. در حال حاضر، چالش فنی عمده ی بهبود پیل های سوختی اکسید جامد، کاهش دمای کاری به محدوده ی $600-700^{\circ}\text{C}$ به منظور کاهش هزینه ها و افزایش طول عمر پیل سوختی است. کاهش دما منجر به کاهش پخش مضر مواد و فرآیندهای تبخیری می شود و نوید کاهش هزینه های مواد برای رابط های میانی و اجزاء جانبی که نیازمند دمای بالا هستند، را می دهد. با این وجود، کاهش دمای کاری منجر به تلفاتی در عملکرد پیل می شود که عمدتاً به علت افت اهمی در اجزاء پیل است یکی از اجزاء اساسی پیل سوختی اکسید جامد، کاتد است. اکسیدهای پروسکایتی به علت مشخصات مناسب، گزینه های مناسبی برای کاتدهای پیل سوختی اکسید جامد هستند. توجه به مواد کاتدی با رسانندگی دوگانه ی الکترونی و یونی راه خوبی برای تبدیل مرز منطقه سه فازی (مکان فعال واکنش الکتروشیمیایی) جایی که فاز گازی، الکتروود و الکتروولیت در تماس هستند، به ناحیه تماسی دوگانه (فاز گازی و الکتروود) است که منجر به کاهش قطبش کاتدی می شود. استفاده از لایه های نازک اکسیدی برای طراحی پیل سوختی، می تواند هزینه و اندازه پیل را کاهش دهد. لایه های نازک علاوه بر کاهش دمای کاری، امکان کوچک سازی مناسبی از کل سیستم را فراهم می کنند.

در این تحقیق کاتد اکسید پروسکایتی بر پایه ی لانتانیم، $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ (LCFN)، به روش سل-ژل ساخته شد. الگوی پراش X با تحلیل ریتولد نشان داد که نمونه LCFN تک فاز است و ساختار پروسکایتی اورتورومبیک با گروه فضایی Pnma دارد. مقاومت الکتریکی با روش چهارمیله ای از دمای اتاق تا دمای 800°C اندازه گیری شد. اندازه گیری رسانندگی الکتریکی نمونه بر حسب دما در هوا نشان داد که رسانندگی با افزایش دما، افزایش می یابد. انرژی فعال سازی رسانش الکتریکی، از برازش منحنی آرنیوس با داده های تجربی به دست آمد. در ادامه، لایه های نازک LCFN روی زیرلایه تک بلور SrTiO_3 (100)، (STO) در فشارهای مختلف 100، 200، 300 و 400 mTorr شار اکسیژن به منظور تأثیر فشار جزئی اکسیژن بر لایه ها با روش لایه نشانی لیزر تپشی، لایه نشانی شدند. مطالعه ساختار فازی و تبلور، مورفولوژی سطحی و خواص الکتریکی لایه ها، به ترتیب با پراش اشعه X، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و اندازه گیری های مقاومت الکتریکی به روش چهارمیله ای انجام شد. پراش اشعه X لایه ها نشان می دهد که لایه ها همبافته اند و در جهت زیرلایه رشد یافته اند. تصاویر AFM لایه ها نشان می دهد که سطح لایه ها هموار است و جذر میانگین مربعی (پستی و بلندی) تقریبی 2-3 nm دارند. افزایش فشار منجر به افزایش پستی و بلندی لایه ها می شود و جزایر نانومتری تشکیل می یابند. از رفتار خطی $\ln(\sigma T)$ بر حسب $1/T$ فهمیده می شود که مثل نمونه حجمی، جهش پلارون های کوچک مسئول رسانش الکتریکی لایه ها می باشد. همچنین روش واهلس رسانندگی الکترونی به منظور تعیین ضریب تبادل سطحی، k_{chem} انجام شد. تغییر رسانندگی با ورود ناگهانی شار اکسیژن، تیز است که از آن یک منحنی نمایی به دست می آید که به خوبی با معادله تبادل سطحی آرنیوس برازش می شود.

واژه های کلیدی: پیل سوختی اکسید جامد، کاتد، پروسکایت، لایه نشانی لیزر تپشی، لایه نازک، مقاومت الکتریکی

فصل اول

مفاهیم پیل سوختی

۱-۱ مقدمه

پیل سوختی^۱ دستگاه الکتروشیمیایی است که انرژی شیمیایی را به طور مستقیم به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. سوخت در یک فرآیند الکتروشیمیایی اکسید می‌شود. بنابراین پیل سوختی گاهی راکتور الکتروشیمیایی نامیده می‌شود. تولید انرژی با این دستگاه امیدبخش، از لحاظ زیست‌محیطی عاری از آلودگی می‌باشد و از این رو به عنوان انرژی پاک معروف است. در این فصل به مطالعه پیل سوختی، اصول کاری و انواع آن پرداخته می‌شود و به طور خاص به بررسی پیل سوختی اکسید جامد^۲ و مفاهیم مربوط به آن خواهیم پرداخت. در ادامه به خلاصه‌ای از ساخت لایه‌های نازک کاتدی در پیل سوختی اکسید جامد دمای میانی اشاره خواهد شد.

¹ Fuel Cell

² Solid Oxide Fuel Cell

۲-۱ تاریخچه‌ی پیل سوختی

اگرچه پیل سوختی به تازگی به عنوان یکی از راهکارهای تولید انرژی الکتریکی مطرح شده است ولی تاریخچه آن به قرن نوزدهم و کار دانشمند انگلیسی سرویلیام گرو^۱ برمی‌گردد. او اولین پیل سوختی را در سال ۱۸۳۹ با سرمشق گرفتن از واکنش الکترولیز آب، طی واکنش معکوس و در حضور کاتالیزور پلاتین ساخت.

واژه "پیل سوختی" در سال ۱۸۸۹ توسط لودویک مند^۲ و چارلز لنجر^۳ به کار گرفته شد. آنها نوعی پیل سوختی که هوا و سوخت زغال‌سنگ را مصرف می‌کرد، ساختند. تلاش‌های متعددی در اوایل قرن بیستم در جهت توسعه پیل سوختی انجام شد که به دلیل عدم درک علمی مسئله هیچ یک موفقیت‌آمیز نبودند. علاقه به استفاده از پیل سوختی با کشف سوخت‌های فسیلی ارزان و رواج موتورهای بخار کم‌رنگ شد.

فصلی دیگر از تاریخچه تحقیقات پیل سوختی توسط فرانسیس بیکن^۴ از دانشگاه کمبریج انجام شد. او در سال ۱۹۳۲ بر روی ماشین ساخته شده توسط مند و لنجر اصلاحات بسیاری انجام داد. این اصلاحات شامل جایگزینی کاتالیزور گران قیمت پلاتین با نیکل و همچنین استفاده از هیدروکسید پتاسیم قلیایی به جای اسید سولفوریک به دلیل مزیت عدم خوردگی آن بود. این اختراع که اولین پیل سوختی قلیایی بود، Bacon Cell نامیده شد. او ۲۷ سال تحقیقات خود را ادامه داد تا توانست یک پیل سوختی کامل و کارا ارائه نماید. بیکن در سال ۱۹۵۹ پیل سوختی با توان ۵ kW را تولید نمود که می‌توانست نیروی محرکه یک دستگاه جوشکاری را تأمین نماید. تحقیقات جدید در این عرصه از اوایل دهه ۶۰ میلادی با اوج‌گیری فعالیت‌های مربوط به تسخیر فضا توسط انسان آغاز شد. مرکز تحقیقات ناسا^۵ در پی تأمین نیرو جهت پروازهای فضایی با سرنشین بود. ناسا پس از رد گزینه‌های موجود نظیر باتری (به علت سنگینی)، انرژی خورشیدی (به علت گران بودن) و انرژی هسته‌ای (به علت خطر بالا) پیل سوختی را انتخاب نمود.

تحقیقات در این زمینه به ساخت پیل سوختی پلیمری توسط شرکت جنرال الکتریک منجر شد. ایالات متحده فن‌آوری پیل سوختی را در برنامه فضایی جمینی^۶ استفاده نمود که اولین کاربرد تجاری پیل سوختی بود. پس از کاربرد پیل‌های سوختی در این پروژه‌ها، دولت‌ها و شرکت‌ها به این فناوری جدید به عنوان منبع مناسبی برای تولید انرژی پاک در آینده توجه روزافزونی نشان دادند.

¹ W. R. Grove

² L. Mond

³ C. Langer

⁴ F. Bacon

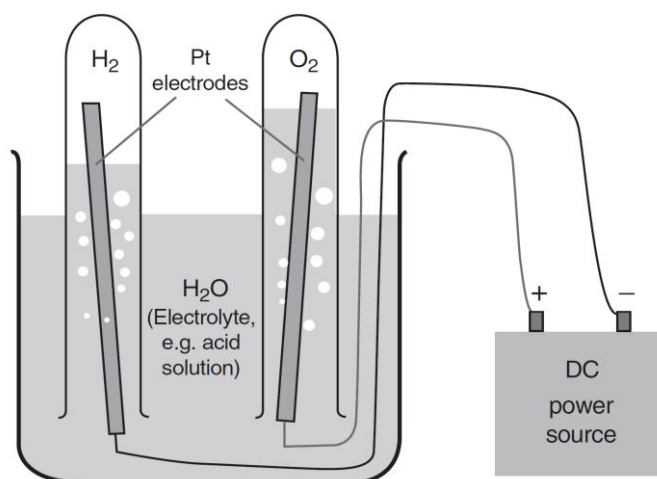
⁵ NASA

⁶ Gemini

از سال ۱۹۷۰ فن آوری پیل سوختی برای سیستم‌های زمینی توسعه یافت. تحریم نفتی از سال ۱۹۷۳-۱۹۷۹ موجب تشدید تلاش دولتمردان امریکا و محققین در توسعه این فناوری به جهت قطع وابستگی به واردات نفتی گشت. در طول دهه ۸۰ تلاش محققین بر تهیه مواد مورد نیاز، انتخاب سوخت مناسب و کاهش هزینه استوار بود. همچنین اولین محصول تجاری جهت تأمین نیرو محرکه خودرو در سال ۱۹۹۳ توسط شرکت بلارد ارائه شد [۱].

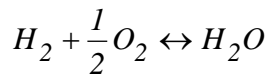
۳-۱ اصول اساسی ساده‌ترین پیل سوختی

ساده‌ترین شکل پیل سوختی در سال ۱۸۳۹ توسط شیمیدان انگلیسی مشهور ویلیام گرو، با استفاده از یک ظرف آزمایش، دو لوله آزمایش، سیم‌های پوشیده با پلاتین و یک اسید رقیق ساخته شد. با اتصال سیم‌ها در شکل ۱-۱ به یک منبع توان، آب الکترولیز می‌شود. گازهای اکسیژن و هیدروژن تولید شده، در لوله‌های آزمایش که از هم جدا هستند، به دام می‌افتند. بعد از اینکه منبع توان قطع می‌شود، پیل (باتری گازی) همان‌طور که مورد انتظار است، در جهت عکس به کار می‌افتد. در حضور الکترودهای پلاتین که به عنوان کاتالیزور ضروری هستند، الکترولیز اساساً معکوس می‌شود و جریان از طریق شارش الکترون از یک مدار بین دو الکتروود تولید می‌شود، که ناشی از تمایل طبیعی هیدروژن و اکسیژن برای تشکیل آب است.



شکل ۱-۱- دستگاه الکترولیز

انرژی آزاد تشکیل مولکول آب کمتر از مجموع انرژی‌های اجزای تشکیل‌دهنده آن است. از اینرو، در حضور انرژی اکتیواسیون کافی واکنش مستقیم، هم‌ما و با انفجار هیدروژن و اکسیژن رخ می‌دهد، که این واکنش در معادله ۱-۱ آمده است. به منظور جلوگیری از این تمایل طبیعی، باید از الکترولیت‌های نفوذناپذیر استفاده شود.

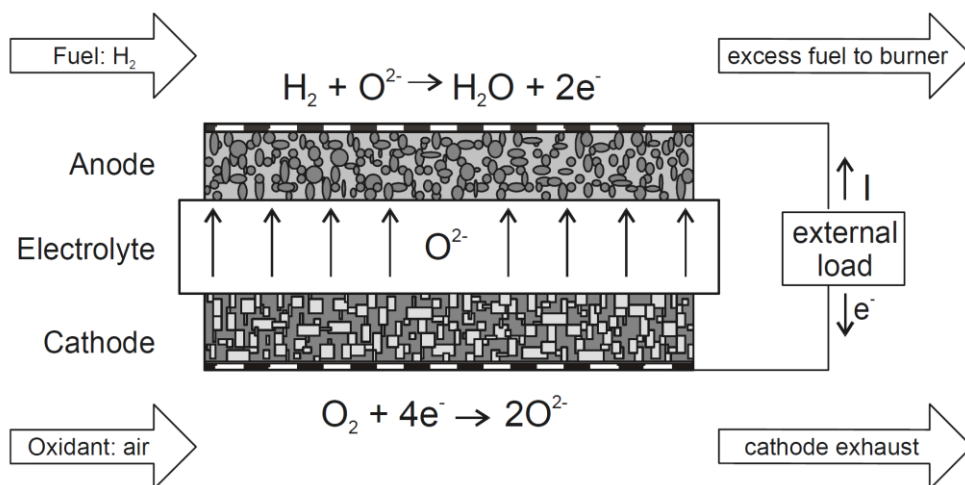


۱-۱

در واکنش ترکیب، اکسیژن کاهش می‌یابد و با اکسیدشدن سوخت گرما آزاد می‌شود. در پیل سوختی هیدروژن و اکسیژن، توسط یک الکترولیت جدا می‌شوند که تنها یون‌های CO_3^{2-} ، O^{2-} و H^+ را از خود عبور می‌دهد. دو نیم‌واکنش در الکترودها رخ می‌دهد. چون یون‌ها به آسانی از طریق الکترولیت عبور می‌کنند، اکسیژن می‌تواند تنها به شکل کاهش یافته با هیدروژن به شکل اکسیدشده واکنش دهد. الکترون‌های اضافی از کاتد (سمت کاهش)، به آنُد (سمت اکسایش) روانه می‌شوند [۱ و ۲].

۴-۱ پیل سوختی چیست؟

پیل‌های سوختی دستگاه‌های الکتروشیمیایی هستند که قادرند انرژی شیمیایی را مستقیماً به انرژی الکتریکی تبدیل کنند. همه انواع پیل سوختی بر پایه اصول کلی یکسانی کار می‌کنند و از چهار جزء اصلی تشکیل شده‌اند: الکترولیت، آنُد، کاتد و اتصال‌گر. انواع مختلف پیل بر اساس الکترولیت مورد استفاده در آنها طبقه‌بندی می‌شوند که خود تعیین‌کننده ویژگی‌های کلیدی نظیر دمای کاری، طول عمر بازدهی، نوع سوخت، یون‌های مهاجر و مقاومت پیل می‌باشد. سیستم‌های کاری پیل سوختی پیش از این توسط بسیاری از کارخانجات اتومبیل‌سازی، الکترونیک و صنایع تولید توان، توسعه پیدا کرده بودند. برای رقابت با سایر فناوری‌ها، این سیستم‌ها باید از نظر افزایش طول عمر و کاهش هزینه تولید، بهبود یابند [۳]. در شکل ۱-۲ طرحی شماتیک از پیل سوختی اکسید جامد آمده است.



شکل ۱-۲- یک پیل سوختی اکسید جامد [۴]

در کاتد، اکسیژن یا هوا به یون‌های اکسیژن، کاهش می‌یابند. واکنش کاهش واکنشی است که در آن اتم-های یک عنصر الکترون گرفته و ظرفیت آنها کاهش می‌یابد. تخلخل کاتد، اکسیژن را مجاز به شارش از داخل خود به الکترولیت می‌نماید. همچنین کاتد باید کمترین مقاومت را با الکترون‌های رسانا داشته باشد. بدین منظور ماده کاتدی باید علاوه بر پایداری گرمایی، رسانندگی الکترونی عالی داشته باشد. بدین ترتیب، فلزات خاص و اکسیدهای با رسانندگی الکترونی خوب به عنوان ماده کاتدی مورد استفاده قرار می‌گیرند.

در آند واکنش اکسایش رخ می‌دهد. در واکنش اکسایش اتم‌های یک عنصر الکترون از دست داده و ظرفیت آنها افزایش می‌یابد. هنگامی که سوخت با یون‌های اکسیژن واکنش می‌دهد، الکتروسیته و آب تولید می‌شود. الکترولیت، کاتد و آند را از لحاظ الکتریکی از هم جدا می‌کند، به طوری که الکترون‌ها مجبور به شارش به داخل مدار خارجی می‌شوند. در عین حال، الکترولیت باید باعث پخش یون‌های اکسیژن نیز شود [۱]. معمولاً الکترولیت دمای کاری پیل سوختی را تعیین می‌کند. همچنین برای حفظ تعادل بار الکتریکی کل، موجب شارش یون‌های باردار از یک الکتروود به الکتروود دیگر می‌شود.

نیم‌واکنش‌های انجام‌شده در الکتروودهای آند و کاتد در معادله‌های ۱-۲ و ۱-۳ و واکنش کلی در معادله‌ی

۱-۴ به صورت زیر می‌باشد [۵]:



۱-۴-۱ مزایای پیل سوختی

- در پیل سوختی آلودگی ناشی از سوزاندن سوخت‌های فسیلی وجود ندارد و تنها محصول جانبی آن آب است.
- در صورتیکه هیدروژن مصرفی حاصل از الکترولیز آب باشد، نشر گازهای گلخانه‌ای به صفر می‌رسد.
- با نصب پیل‌های سوختی نیروگاهی کوچک، شبکه غیر متمرکز نیرو گسترده می‌شود.
- پیل‌های سوختی بازده بالاتری نسبت به سوخت‌های فسیلی متداول نظیر نفت و بنزین دارند.
- هیدروژن در هر مکانی از آب و برق تولید می‌شود، لذا پتانسیل تولید سوخت، غیر متمرکز خواهد شد.
- اکثر پیل‌های سوختی در مقایسه با موتورهای متداول بسیار بی‌صدا هستند.

- انتقال گرما از پیل‌های دما پایین بسیار کم می‌باشد لذا آنها برای کاربردهای نظامی مناسب خواهند بود.
- زمان عملکرد آنها از باطری‌های متداول بسیار طولانی‌تر است. فقط با دوبرابر نمودن سوخت مصرفی می‌توان زمان عملکرد را دوبرابر نمود و نیازی به دوبرابر کردن خود پیل نمی‌باشد.
- سوخت‌گیری مجدد پیل‌های سوختی به راحتی امکان‌پذیر می‌باشد و هیچ‌گونه اثرات حافظه‌ای بر جای نمی‌گذارد.
- به علت عدم وجود اجزای متحرک، نگهداری از آنها بسیار ساده می‌باشد.
- نصب و بهره‌برداری از پیل‌های سوختی بسیار ساده و مقرون به صرفه است.
- پیل‌های سوختی پیمان‌های^۱ می‌باشند یعنی به راحتی توان تولیدی آنها قابل افزایش است.
- این مولدها قابلیت تولید همزمان برق و گرما را دارند.
- امکان استفاده از سوخت‌های تجدیدپذیر و سوخت‌های فسیلی پاک در آنها وجود دارد.
- پیل سوختی به تغییر بار الکتریکی پاسخ می‌دهد.
- پیل سوختی امکان تولید برق مستقیم با کیفیت بالا را دارد.
- پیل‌های سوختی چگالی توان بالایی دارند [۱ و ۶ و ۷].

۱-۴-۲ معایب پیل سوختی

- سوخت‌گیری مشکل اصلی پیل‌های سوختی است. تولید، انتقال، توزیع و ذخیره به علت نبودن زیرساخت مناسب مشکل می‌باشد.
- تبدیل هیدروکربن به هیدروژن از طریق مبدل هنوز با چالش‌هایی روبرو است و هنوز فناوری کاملاً پاکی محسوب نمی‌شود.
- برد خودروهای پیل سوختی کوتاه‌تر و زمان سوخت‌گیری و استارت‌زدن طولانی‌تری نسبت به خودروهای متداول دارند.
- پیل‌های سوختی از باطری‌های متداول سنگین‌تر هستند و محققین در پی کاهش وزن آنها می‌باشند.
- تولید پیل سوختی به دلیل نداشتن خط تولید هنوز گران است.
- برخی پیل‌های سوختی از مواد گران‌قیمت استفاده می‌کنند.
- این فناوری هنوز کاملاً توسعه نیافته و محصولات کمی از آن موجود است [۶ و ۷].

¹ Modularity

۵-۱ انواع پیل سوختی

انواع پیل سوختی را با توجه به مواردی از قبیل نوع سوخت و اکسیدکننده، نوع مبدل سوخت (مبدل داخلی یا خارجی)، نوع الکترولیت، دمای کاری و غیره تقسیم‌بندی می‌کنند. رایج‌ترین طبقه‌بندی پیل‌های سوختی بر مبنای نوع الکترولیت مورد استفاده بوده و شامل موارد زیر است:

- پیل سوختی قلیایی (AFC)^۱
- پیل سوختی با غشاء مبادله‌کننده‌ی پروتون (PEMFC)^۲
- پیل سوختی اسید فسفریک (PAFC)^۳
- پیل سوختی کربنات مذاب (MCFC)^۴
- پیل سوختی اکسید جامد (SOFC)^۵

۱-۵-۱ پیل سوختی قلیایی

در پیل سوختی قلیایی الکترولیت از هیدروکسید پتاسیم با غلظت وزنی ۸۵٪ در دمای کاری بالا (حدود ۲۵۰ °C) و نیز از همین ماده با غلظت ۳۵-۵۰٪ در دمای کاری پایین (حدود ۱۲۰ °C) استفاده می‌کند. الکترو-کاتالیزور پیل سوختی قلیایی از جنس نیکل، نقره و اکسیدهای فلزات کمیاب است. تنها در این نوع از پیل سوختی دما پایین است که می‌توان از کاتالیزورهای فلزات کمیاب استفاده کرد. بازده پیل سوختی قلیایی در حدود ۵۰-۴۵٪ و چگالی توان آن در حدود ۱۰۰-۳۰۰ MW است. طول عمر پیل سوختی قلیایی بیش از ۱۰۰۰۰ ساعت بوده و موارد مصرف آن به دهه‌های ۱۹۶۰ و ۱۹۷۰ محدود می‌شود. این نوع پیل سوختی به دی‌اکسید کربن حساس است. بنابراین باید دی‌اکسید کربن را از سوخت و هوا جدا کرد. عملکرد این پیل در هیدروژن و اکسیژن در مقایسه با دیگر پیل‌ها بسیار بهتر است و این به خاطر فعال‌بودن الکتروکاتد است و نیز انعطاف‌پذیری آن در استفاده از کاتالیزورهای گوناگون بسیار زیاد است. تولید K_2CO_3 و حساسیت پیل به حضور CO_2 در هوای محیط، آنرا تنها برای کاربردهای فضایی به صرفه کرده است [۸].

¹ Alkaline Fuel Cell

² Proton Exchange Fuel Cell

³ Phosphoric Acid Fuel Cell

⁴ Molten Carbonate Fuel Cell

⁵ Solid Oxide Fuel Cell