



## شوشگاه مواد و انرژی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی نانو مواد

موضوع

ایجاد پوشش اسپینلی بر پایه ترکیب منگنز – کبالت بر سطح فلز اتصال دهنده توده پیل سوختی اکسید جامد

با روش لایه نشانی الکتروفوریتیکی و بررسی خواص آن

اساتید راهنما:

دکتر امیر مقصودی پور

دکتر بابک رئیسی دهکردی

نگارنده:

رضا ایران خواه

کد شناسه پروژه:

۳۷۱۳۹۰۰۵۰

سال تحصیلی ۱۳۹۲-۱۳۹۱

اللهم اغفر للمسلمين  
والمسلمات وجميع المسلمين  
الذين ماتوا في هذه  
الليلة المباركة

## تأییدیه هیات داوران

اعضای هیئت داوران، نسخه نهائی پایان نامه آقای: رضا ایران خواه

را با عنوان: ایجاد پوشش اسپینلی بر پایه ترکیب منگنز - کبالت بر سطح فلز اتصال دهنده توده پیل

سوختی اکسید جامد با روش لایه نشانی الکتروفورتیکی و بررسی خواص آن

از نظر فرم و محتوی بررسی نموده و پذیرش آن را برای تکمیل درجه کارشناسی ارشد تأیید می کند.

اعضای هیئت داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنما	امیر مقصودی پور	استادیار	
۲- استاد راهنما	بابک رئیسی دهکردی	دانشیار	
۳- استاد ممتحن	ابراهیم قاسمی	استادیار	
۴- استاد ممتحن	منصور رضوی	استادیار	
۵- نماینده تحصیلات تکمیلی	مسعود علیزاده	استادیار	

تقدیم به

پدر و مادر مهربان و برادران عزیزم

## تشر و قدردانی

خدا را شاکرم که توفیق انجام و اتمام این تحقیق را به اینجانب عنایت فرمود و وظیفه خود می‌دانم از همه عزیزانی که در انجام این تحقیق مرا یاری نمودند تشر و قدردانی نمایم.

در ابتدا از اساتید محترم آقایان دکتر امیر مقصودی پور و دکتر بابک رئیسی دهکردی که راهنمایی‌های خود را از من دریغ ننمودند کمال قدردانی را دارم.

از برادر بزرگوارم آقای دکتر عبدالله ایران‌خواه که در طول این پژوهش از مشاوره‌های ایشان استفاده نمودم کمال سپاسگزاری را دارم. همچنین از مسئولین محترم آزمایشگاه‌های پژوهشگاه مواد و انرژی آقایان حسن‌زاده، جباری، کبیری، کشاورز، حبیبی، نورائی، طباطبایی، بیگ محمدی، عسجدی و خانم‌ها غلامی، غفرانی، جعفری، غفاری، شجاعی، دهقان، نعمتی، شیخانی، فریدونیان و تمامی کسانی که با اینجانب نهایت همکاری را داشته اند کمال تشر را دارم.

## **حق تالیف / گردآوری و تحقیق**

این پروژه تحقیقاتی به شماره شناسه ۳۷۱۳۹۰۰۵۰ در پژوهشگاه مواد و انرژی به ثبت رسیده است و کلیه دستاوردهای تحقیقاتی شامل نتایج نظری، نتایج علمی و عملی، دانش فنی و سایر موارد مربوط به این پروژه متعلق به پژوهشگاه مواد و انرژی می باشد. بهره برداری از نتایج پروژه برای موسسات دولتی و غیر دولتی با مجوز پژوهشگاه مواد و انرژی و درج نام پژوهشگاه مواد و انرژی امکان پذیر است.

## چکیده

پیل سوختی اکسید جامد از دو الکتروود آند و کاتد که توسط الکتروولیت از یکدیگر جدا شده‌اند، ساخته می‌شود. به منظور برقراری اتصال الکتریکی بین آند یک پیل با کاتد پیل مجاور و همچنین جلوگیری از مخلوط شدن دو محیط اکسیدی و احیایی، از اتصال دهنده استفاده می‌شود. به طور کلی در پیل سوختی اکسید جامد از دو نوع اتصال دهنده سرامیکی و فلزی استفاده می‌شود که در بین اتصال دهنده‌های فلزی فولاد زنگ نزن فریتی با ساختار مکعبی مرکزدار و ضریب انبساط حرارتی مناسب و سازگاری زیاد با بقیه اجزاء پیل نسبت به سایر آلیاژها بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. اما مشکل اصلی این اتصال دهنده‌ها تشکیل لایه‌های اکسیدی آلومینا و سیلیکا و در نتیجه افزایش مقاومت الکتریکی و همچنین فراریت کروم است که باعث افزایش مسمومیت کاتد و کاهش کارایی پیل می‌شود. استفاده از لایه محافظ یکی از روش‌های جلوگیری از فراریت کروم است. در این تحقیق اسپینل‌های منگنز - کبالت با فرمول شیمیایی  $Mn_{1+x}Co_{2-x}O_4$  (x دارای مقادیر ۰، ۰/۵، ۱ و ۱/۵) که به روش حالت جامد سنتز شدند و همچنین اکسید کبالت به روش لایه نشانی الکتروفوریتیکی بر روی زیر لایه فولاد زنگ نزن ۴۳۰ پوشش داده شدند. لایه‌نشانی الکتروفوریتیکی در محیط‌های مختلف الکلی و کتونی بررسی و نتایج نشان داد که بهترین محیط برای لایه نشانی، استن می‌باشد. نمونه‌ها در دو اتمسفر هوا و مخلوط (۵%  $H_2/Ar$ ) در دمای  $^{\circ}C$  ۹۰۰ به مدت ۳ ساعت سینتر و سپس در دمای  $^{\circ}C$  ۸۰۰ به مدت ۵۰۰ ساعت تحت عمل اکسیداسیون سیکلی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که پوشش‌های سینتر شده در محیط احیایی (۵%  $H_2/Ar$ ) ثابت سرعت اکسیداسیون به مراتب کمتری نسبت به پوشش‌های سینتر شده در هوا دارند. همچنین با افزایش مقدار منگنز در ترکیب پوشش‌های اسپینلی، از مقاومت به اکسیداسیون پوشش کاسته می‌شود.

**واژگان کلیدی:** پیل سوختی اکسید جامد، اتصال دهنده، لایه نشانی الکتروفوریتیکی، مقاومت به اکسیداسیون، اسپینل منگنز - کبالت.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
د	فهرست جدول‌ها.....
و	فهرست شکل‌ها.....
۱	<b>فصل ۱- مقدمه.....</b>
۲	۱-۱- پیل‌های سوختی.....
۳	۲-۱- پیل سوختی اکسید جامد (SOFC).....
۴	۱-۲-۱- اجزاء پیل سوختی اکسید جامد و مکانیزم عمل آن.....
۸	<b>فصل ۲- مروری بر مطالعات انجام شده در زمینه اتصال دهنده‌ها.....</b>
۹	۱-۲- وظایف اصلی یک اتصال دهنده.....
۹	۲-۲- خصوصیات یک اتصال دهنده.....
۱۰	۳-۲- انواع اتصال دهنده.....
۱۰	۱-۳-۲- اتصال دهنده‌های سرامیکی.....
۱۱	۲-۳-۲- اتصال دهنده‌های فلزی.....
۱۲	۱-۲-۳-۲- آلیاژهای پایه کروم.....
۱۲	۲-۲-۳-۲- آلیاژهای بر پایه آهن - کروم.....
۱۳	۳-۲-۳-۲- فولادهای زنگ نزن.....
۱۳	۴-۲-۳-۲- آلیاژهای پایه نیکل.....
۱۵	۳-۳-۲- مشکلات استفاده از اتصال دهنده‌های فلزی.....
۱۶	۴-۳-۲- پوشش‌های به کار رفته برای انواع اتصال دهنده‌ها.....
۱۶	۱-۴-۳-۲- پوشش‌های نیتریدی.....
۱۷	۲-۴-۳-۲- پوشش‌های پروسکایتی.....
۱۷	۳-۴-۳-۲- پوشش‌های اکسید عناصر فعال (REO).....
۱۸	۴-۴-۳-۲- پوشش‌های MAICrYO.....
۱۸	۵-۴-۳-۲- پوشش‌های اسپینلی.....
۲۱	۵-۳-۲- آلیاژهای فلزی مناسب تر به عنوان اتصال دهنده.....
۲۱	۶-۳-۲- تکنیک‌های مورد استفاده در پوشش دهی اتصال دهنده‌ها.....
۲۲	۷-۳-۲- لایه نشانی الکتروفورتیکی.....
۲۳	۱-۷-۳-۲- لایه مضاعف الکتریکی، طول دبای و پتانسیل زتا.....
۲۵	۲-۷-۳-۲- الکتروکینتیک.....



- ۳-۷-۳-۲ فاکتورهای موثر بر نشست الکتروفورتیکی..... ۲۵
- ۴-۲- تحقیقات انجام شده در زمینه پوشش های اسپینل منگنز-کبالت و اکسید کبالت..... ۲۷
- ۱-۴-۲ پوشش اکسید کبالت..... ۲۷
- ۲-۴-۲ پوشش های اسپینلی منگنز - کبالت..... ۲۷
- ۵-۲- تحقیقات انجام شده در زمینه اعمال پوشش های اسپینلی منگنز-کبالت به روش EPD..... ۳۰
- ۶-۲- ضرورت تحقیق..... ۳۱

### فصل ۳- فعالیت های تجربی..... ۳۲

- ۱-۳- مواد مصرفی..... ۳۳
- ۱-۱-۳ زیرلایه..... ۳۳
- ۲-۱-۳ مواد اولیه..... ۳۳
- ۲-۳ تجهیزات..... ۳۴
- ۳-۳ روش انجام آزمایش ها..... ۳۵
- ۱-۳-۳ سنتز اسپینل..... ۳۵
- ۲-۳-۳ تهیه سوسپانسیون و لایه نشانی الکتروفورتیکی..... ۳۶
- ۳-۳-۳ سینتر و تست اکسیداسیون..... ۳۸
- ۱-۳-۳-۳ علائم اختصاری..... ۳۸

### فصل ۴- نتایج و بحث..... ۴۰

- ۱-۴- سنتز اسپینل..... ۴۱
- ۲-۴- توزیع اندازه ذرات..... ۴۳
- ۳-۴- لایه نشانی الکتروفورتیکی و انتخاب محیط مناسب جهت لایه نشانی..... ۴۳
- ۱-۱-۳-۴ لایه نشانی اکسید کبالت و اسپینل منگنز - کبالت..... ۵۲
- ۴-۴- اکسیداسیون..... ۶۴
- ۱-۴-۴ سینتیک اکسایش..... ۶۴
- ۲-۴-۴ نحوه تشکیل محصولات اکسیداسیون بر سطح زیرلایه فولادی بدون پوشش..... ۶۵
- ۳-۴-۴ نحوه تشکیل محصولات اکسیداسیون فولاد پوشش داده شده با اسپینل منگنز - کبالت..... ۶۶
- ۵-۴- سینتر و اکسیداسیون..... ۶۸
- ۱-۵-۴ سینتر در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد در محیط هوا..... ۶۹
- ۲-۵-۴ سینتر در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد در محیط هوا..... ۷۰
- ۳-۵-۴ بررسی نمونه های سری الف..... ۷۱
- ۱-۳-۵-۴ تحلیل نتایج بدست آمده از نمونه های سری الف..... ۷۴
- ۴-۵-۴ بررسی نمونه های سری ب..... ۸۶

۸۸	۴-۵-۵- بررسی نمونه های سری ج.....
۹۳	۴-۵-۶- تاثیر محیط سینتر بر ثابت سرعت اکسیداسیون.....
۹۴	۴-۶- بررسی ریز ساختار نمونه های با و بدون پوشش بعد از اکسیداسیون.....
۹۷	۴-۷-۷- بررسی فازی نمونه ها توسط آنالیز تفرق اشعه ایکس.....
۹۷	۴-۷-۱- بررسی آنالیز تفرق اشعه ایکس از پوشش اکسید کبالت.....
۱۰۰	۴-۷-۲- نتایج آنالیز اشعه ایکس از پوشش MC2.5.....
۱۰۲	<b>فصل ۵- نتیجه گیری و پیشنهادات.....</b>
۱۰۳	۵-۱- نتیجه گیری و پیشنهادات.....
۱۰۵	<b>فهرست مراجع.....</b>

## فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱ انواع پیل سوختی و خصوصیات آن ها.....	۲
جدول ۱-۲ ترکیب شیمیایی آلیاژهای پایه کروم مورد استفاده در اتصال دهنده.....	۱۲
جدول ۲-۲ ترکیب شیمیایی آلیاژهای پایه آهن - کروم مورد استفاده در اتصال دهنده.....	۱۳
جدول ۳-۲ ترکیب شیمیایی آلیاژهای پایه نیکل مورد استفاده در اتصال دهنده.....	۱۴
جدول ۴-۲ مقایسه کیفی خواص کلیدی آلیاژهای مختلف به کار رفته به عنوان اتصال دهنده.....	۱۵
جدول ۵-۲ ضرایب هدایت الکتریکی اسپینل های مختلف در دمای ۵۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی گراد در هوا.....	۲۰
جدول ۶-۲ مقایسه پوشش های مختلف به کار رفته در اتصال دهنده ها.....	۲۰
جدول ۷-۲ مزایا و معایب روش های پوشش دهی اتصال دهنده ها.....	۲۲
جدول ۸-۲ ضریب انبساط حرارتی و ضریب هدایت الکتریکی اتصال دهنده، پوشش ها و محصولات ناشی از اکسیداسیون.....	۲۸
جدول ۹-۲ برخی از تحقیقات انجام شده در زمینه پوشش های اسپینلی منگنز - کبالت.....	۲۹
جدول ۱-۳ ترکیب شیمیایی فولاد ۴۳۰.....	۳۳
جدول ۲-۳ تجهیزات مورد استفاده در این پژوهش.....	۳۴
جدول ۳-۳ علائم اختصاری به کار رفته برای پوشش ها.....	۳۶
جدول ۴-۳ مشخصات نمونه های مورد بررسی در این پژوهش.....	۳۸
جدول ۵-۳ علائم اختصاری.....	۳۹
جدول ۱-۴ لایه نشانی C در محیط های مختلف.....	۴۵
جدول ۲-۴ لایه نشانی MC0.5 در محیط های مختلف.....	۴۵
جدول ۳-۴ لایه نشانی MC در محیط های مختلف.....	۴۶
جدول ۴-۴ لایه نشانی MC2 در محیط های مختلف.....	۴۷
جدول ۵-۴ لایه نشانی MC1.5 در محیط های مختلف.....	۴۷
جدول ۶-۴ لایه نشانی MC2.5 در محیط های مختلف.....	۴۸
جدول ۷-۴ اثر مقدار دولاپیکس و پلی اتیلن ایمین بر رسانش سوسپانسیون حاوی پودر MC1.5.....	۵۹
جدول ۸-۴ مشخصات نمونه های سینتر شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد در هوا.....	۷۰
جدول ۹-۴ مشخصات نمونه های سری الف.....	۷۱

- جدول ۴-۱۰ ثابت سرعت اکسیداسیون محاسبه شده توسط دیگر محققین..... ۷۴
- جدول ۴-۱۱ نتایج آنالیز BET از پودرهای C، MC و MC2.5..... ۷۹
- جدول ۴-۱۲ نتایج آنالیز شیمیایی از سطح نمونه های بعد از اکسیداسیون (سری الف)..... ۸۰
- جدول ۴-۱۳ مشخصات نمونه های سری ب..... ۸۶
- جدول ۴-۱۴ نسبت تغییر وزن بعد از سینتر در نمونه های سری الف به تغییر وزن بعد سینتر در نمونه های سری ب..... ۸۸
- جدول ۴-۱۵ مشخصات نمونه های سری ج..... ۸۹
- جدول ۴-۱۶ انرژی آزاد تشکیل اکسیدها..... ۹۱
- جدول ۴-۱۷ نتایج آنالیز شیمیایی از سطح نمونه های سری ج بعد از اکسیداسیون..... ۹۲

## فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۲ شمایی از آلیاژهای فلزی به کار رفته در اتصال دهنده های پیل سوختی اکسید جامد.....	۱۱
شکل ۲-۲ شمایی از تشکیل $CrO_2(OH)_2(g)$ و $Cr_2O_3$ در فصل مشترک کاتد و الکترولیت.....	۱۶
شکل ۳-۲ سلول واحد اسپینل.....	۱۹
شکل ۴-۲ شمایی از سلول دو الکترودی مورد استفاده در لایه نشانی الکتروفورتیکی.....	۲۳
شکل ۵-۲: (a) نمایش شماتیک لایه مضاعف الکتریکی بر اساس مدل استرن، (b) نمایش شماتیک پتانسیل الکتریکی روی سطح استرن، روی سطح برشی، طول دبای و محدوده لایه مضاعف الکتریکی.....	۲۴
شکل ۱-۳ مراحل کلی تحقیق.....	۳۵
شکل ۲-۳ سنتز اسپینل $(Mn,Co)_3O_4$ .....	۳۶
شکل ۳-۳ تجهیزات مورد استفاده جهت لایه نشانی الف) واقعی ب) شماتیک.....	۳۷
شکل ۱-۴ آنالیز تفرق اشعه ایکس از پودر اسپینلی $(Mn,Co)_3O_4$ .....	۴۲
شکل ۲-۴ توزیع اندازه ذرات اسپینل اکسید کبالت و اسپینل منگنز - کبالت با ترکیب $MC0.5$ .....	۴۳
شکل ۳-۴ تصاویر نوع نشست اکسید کبالت و اسپینل های منگنز - کبالت در محیط های مختلف.....	۴۹
شکل ۴-۴ هدایت سوسپانسیون حاوی پودر $MC1.5$ در محیط های مختلف با و بدون افزودنی.....	۵۱
شکل ۵-۴ دانسیته جریان عبوری از مدار در طی لایه نشانی در میدان های اعمالی ۳۰، ۱۰۰ و ۳۰۰ ولت از سوسپانسیون متانول حاوی پودر $MC1.5$ با و بدون افزودنی.....	۵۲
شکل ۶-۴ دانسیته جریان عبوری از مدار در طی لایه نشانی در میدان های اعمالی ۳۰، ۱۰۰ و ۳۰۰ ولت از سوسپانسیون استن حاوی پودر $MC1.5$ دارای افزودنی یک قطره PEI.....	۵۲
شکل ۷-۴ نحوه نشست اکسید کبالت الف) ۱۰۰ ولت بدون افزودنی و ب) ۱۰۰ ولت با افزودنی.....	۵۳
شکل ۸-۴ وزن نشست بر حسب زمان و ولتاژ اعمالی برای پودر اکسید کبالت در محیط استن دارای افزودنی یک قطره PEI.....	۵۴
شکل ۹-۴ وزن نشست بر حسب زمان و ولتاژ اعمالی برای پودرهای اسپینل $(Mn,Co)_3O_4$ در محیط استن دارای افزودنی یک قطره PEI.....	۵۵
شکل ۱۰-۴ تصاویر SEM از سطح پوشش خام اکسید کبالت. الف) ۳۰ ولت ب) ۱۰۰ ولت. (مدت زمان لایه نشانی ۱ دقیقه).....	۵۶
شکل ۱۱-۴ دانسیته جریان عبوری از مدار در طی لایه نشانی از سوسپانسیون حاوی اکسید کبالت دارای افزودنی یک قطره PEI و مدت زمان لایه نشانی ۱ دقیقه.....	۵۷

شکل ۴-۱۲ وزن نشست اسپینل MC1.5 بر حسب میدان الکتریکی اعمالی در سوسپانسیون حاوی (A) سه قطره PEI و (B) سه قطره دولاپیکس..... ۵۸

شکل ۴-۱۳ بررسی تاثیر نوع افزودنی بر کیفیت پوشش MC1.5 (تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ۱ تا ۳ از سطح پوشش های لایه نشانی شده در ولتاژهای ۱۵۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ ولت از سوسپانسیون استن حاوی ۳ قطره دولاپیکس و تصاویر ۴ تا ۶ در ولتاژهای ۱۵۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ ولت از سوسپانسیون استن حاوی ۳ قطره PEI)..... ۶۰

شکل ۴-۱۴ تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح پوشش های خام MC ایجاد شده در ولتاژهای الف و ب (۳۰۰ ولت، ج و د) (۴۰۰ ولت ه) (۵۰۰ ولت، ی) (۶۰۰ ولت)..... ۶۲

شکل ۴-۱۵ تصاویر SEM از سطح پوشش های خام الف (MC0.5 ب) MC2.5 ج) C..... ۶۳

شکل ۴-۱۶ ضخامت پوشش خام الف (C در ۱۰۰ ولت ب) MC2.5 در ۳۰۰ ولت..... ۶۴

شکل ۴-۱۷ شماتیکی از نحوه تشکیل محصولات ناشی از اکسیداسیون در فولاد ۴۳۰ الف) اکسیداسیون در مدت زمان کمتر از ۵۰ ساعت..... ۶۵

شکل ۴-۱۸ شماتیکی از فرآیند انتقال یون بین پوشش اسپینلی منگنز - کبالت و زیرلایه فولادی سری ۴۰۰..... ۶۶

شکل ۴-۱۹ شماتیکی از نفوذ کاتیون ها در لایه برهم کنش..... ۶۸

شکل ۴-۲۰ تصاویر پوشش های خام (۱) C، (۲) MC1.5 و (۳) MC2.5..... ۶۹

شکل ۴-۲۱ تصاویر پوشش ها بعد از سینتر در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت..... ۷۰

شکل ۴-۲۲ تغییر وزن نمونه های سینتر شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد در هوا بعد از ۳ ساعت..... ۷۰

شکل ۴-۲۳ تغییر وزن نمونه های سری الف..... ۷۲

شکل ۴-۲۴ گراف تغییرات وزن نمونه های سری الف..... ۷۳

شکل ۴-۲۵ تغییر وزن نمونه های دارای پوشش و بدون پوشش در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد بر حسب زمان اکسیداسیون..... ۷۵

شکل ۴-۲۶ تغییر وزن نمونه های دارای پوشش و بدون پوشش در طی اکسیداسیون همدمما و سیکلی در دمای ۸۵۰ درجه سانتی گراد بر حسب زمان اکسیداسیون (نمونه ها ابتدا در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶۰ ساعت اکسیداسیون شده اند)..... ۷۶

شکل ۴-۲۷ تغییر وزن نمونه های کروفر بدون پوشش و دارای پوشش C و MC در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴۰۰۰ ساعت..... ۷۶

شکل ۴-۲۸ تغییر وزن نمونه های کروفر بدون پوشش و دارای پوشش C و MC در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴۰۰۰ ساعت..... ۷۷

شکل ۴-۲۹ تصاویر SEM از سطح نمونه های سری الف بعد از ۵۰۰ ساعت اکسیداسیون (الف) بدون پوشش (ب) MC2.5 و (ج) تصویر سطح مقطع عرضی از نمونه دارای پوشش C..... ۷۸

شکل ۴-۳۰ (الف) تصویر SEM از سطح مقطع عرضی نمونه بدون پوشش بعد از ۵۰۰ ساعت اکسیداسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد (ب) آنالیز EDS خطی..... ۸۱

شکل ۴-۳۱ (الف) تصویر SEM از سطح مقطع عرضی نمونه دارای پوشش C بعد از ۵۰۰ ساعت اکسیداسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد (ب) آنالیز EDS خطی..... ۸۲

شکل ۴-۳۲ (الف) تصویر SEM و نتایج آنالیز EDS از سطح مقطع عرضی نمونه دارای پوشش C بعد از ۵۰۰ ساعت اکسیداسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد (ب) آنالیز EDS از منطقه A (ج) آنالیز EDS از منطقه B..... ۸۳

شکل ۴-۳۳ (الف) تصویر SEM از سطح مقطع عرضی نمونه دارای پوشش MC2.5 بعد از ۵۰۰ ساعت اکسیداسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد (ب) آنالیز EDS خطی..... ۸۴

شکل ۴-۳۴ (الف) تصویر SEM و نتایج آنالیز EDS از سطح مقطع عرضی نمونه دارای پوشش MC2.5 بعد از ۵۰۰ ساعت اکسیداسیون در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد (ب) آنالیز EDS از منطقه A (ج) آنالیز EDS از منطقه B..... ۸۵

شکل ۴-۳۵ تغییر وزن نمونه های سری ب..... ۸۷

شکل ۴-۳۶ گراف تغییرات وزن نمونه های سری ب..... ۸۷

شکل ۴-۳۷ تغییر وزن نمونه های سری ج..... ۸۹

شکل ۴-۳۸ گراف تغییرات وزن نمونه های سری ج..... ۹۰

شکل ۴-۳۹ نسبت ثابت سرعت اکسیداسیون نمونه های سری الف به نمونه های سری ج..... ۹۳

شکل ۴-۴۰ تصاویر SEM از ریزساختار سطحی نمونه های بعد از ۵۰۰ ساعت اکسیداسیون در ۸۰۰ درجه سانتیگراد (سمت راست نمونه های سری الف و سمت چپ نمونه های سری ج)..... ۹۴

شکل ۴-۴۱ آنالیز XRD از نمونه بدون پوشش (طیف A)، نمونه بدون پوشش سری الف بعد از ۵۰۰ ساعت اکسیداسیون (طیف B) و نمونه پوشش داده شده با اکسید کبالت سری الف بعد از ۵۰۰ ساعت اکسیداسیون (طیف C)..... ۹۷

شکل ۴-۴۲ آنالیز XRD از نمونه خام بدون پوشش بعد از سینتر در اتمسفر هیدروژن/آرگون (گراف A)، نمونه دارای پوشش اکسید کبالت سینتر شده در اتمسفر هیدروژن/آرگون (گراف B) و نمونه دارای پوشش اکسید کبالت سری ج پس از ۵۰۰ ساعت اکسیداسیون (گراف C)..... ۹۹

شکل ۴-۴۳ آنالیز XRD از نمونه پوشش داده شده با MC2.5 سری الف پس از اکسیداسیون به مدت ۵۰۰ ساعت (گراف C)..... ۱۰۰

شکل ۴-۴ آنالیز XRD از نمونه دارای پوشش MC2.5 بعد از سینتر در اتمسفر هیدروژن/آرگون (گراف C) و نمونه MC2.5 سری ج پس از ۵۰۰ ساعت اکسیداسیون (گراف D)..... ۱۰۱



## فصل ۱ - مقدمه

## ۱-۱- پیل های سوختی

پیل سوختی<sup>۱</sup> وسیله‌ای است که می‌تواند انرژی شیمیایی یک سوخت را از طریق یک واکنش الکتروشیمیایی بین سوخت و اکسیدکننده به صورت مستقیم به انرژی الکتریکی و حرارت تبدیل کند [۱]. به عبارتی پیل‌های سوختی همانند باتری‌ها هستند که در آن‌ها سوخت گازی و گاز اکسیدکننده با هم در الکترودها واکنش می‌دهند و یون‌ها از طریق یک الکترولیت عبور می‌کنند. با این حال به عکس باتری‌ها، پیل‌های سوختی خالی نمی‌شوند و احتیاج به شارژ مجدد ندارند. یک پیل سوختی تا زمانی که سوخت و ماده اکسیدکننده با هم به الکترودها برسد می‌تواند کار کند و انرژی تولید نماید (مگر آن‌که پیل سوختی آسیب دیده باشد) [۲]. البته در عمل استهلاک، خوردگی و عمل کردن نامناسب اجزاء تشکیل دهنده پیل طول عمر آن را کاهش می‌دهند [۱]. در جدول ۱-۱ انواع پیل سوختی و خصوصیات هر یک از آن‌ها نشان داده شده است [۳].

جدول ۱-۱ انواع پیل سوختی و خصوصیات آن‌ها [۳].

نوع پیل	الکترولیت	دمای کاری (°C)	توان	بازده (درصد)	کاربرد
پیل سوختی قلبایی	هیدروکسید پتاسیم	۶۰-۹۰	تا ۲۰ کیلو وات	۴۰-۶۰	زیردریایی و کاربردهای فضایی
پیل سوختی متانولی	غشاء پلیمری	۶۰-۱۲۰	کمتر از ۱۰ کیلو وات	۴۰	کاربردهای قابل حمل
پیل سوختی کربنات مذاب	مایع کربنات مذاب	۶۵۰	بیش از ۱ مگا وات	۴۵-۶۰	کاربردهای نیروگاهی
پیل سوختی پلیمری	غشاء تعویض یونی	۸۰	تا ۲۵۰ کیلو وات	۴۰-۶۰	وسایل نقلیه و نیروگاه-های کوچک
پیل سوختی اسید فسفریک	مایع اسید فسفریک	۲۰۰	بیش از ۵۰ کیلو وات	۳۵-۴۰	کاربردهای نیروگاهی
پیل سوختی اکسید جامد	سرامیک	۱۰۰۰	بیش از ۲۰۰ کیلو وات	۵۰-۶۵	کاربردهای نیروگاهی

پیل‌های سوختی کربنات مذاب<sup>۲</sup> و پیل‌های سوختی اکسید جامد<sup>۳</sup> (SOFC) در دمای بالا کار می‌کنند (۶۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد) که به علت کارکرد در دمای بالا می‌توانند سوخت‌هایی همانند متان و گاز طبیعی را به صورت مستقیم مصرف کنند (بدون نیاز به ریفرمینگ اولیه). پیل‌های سوختی مزایای مهمی دارند که از آن جمله می‌توان به بازده بالای تبدیل انرژی (۵۰ الی ۶۵٪)،

<sup>1</sup> Fuel Cell

<sup>2</sup> Molten Carbonate Fuel Cells

<sup>3</sup> Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs)

سازگاری با محیط زیست، زمان راه اندازی کوتاه، بی سر و صدا بودن و استفاده از انواع سوخت‌ها اشاره کرد [۲].

یکی از مشکلات اصلی استفاده از پیل‌های سوختی استفاده از هیدروژن به عنوان سوخت بوده که انبار کردن و نگهداری هیدروژن امری بسیار خطرناک و مشکل است. به طور کلی پیل‌های سوختی اکسید جامد به علت دمای کارکرد بالا و استفاده از الکترولیت سرامیکی جامد دارای مزایای ویژه‌ای نسبت به سایر پیل‌های سوختی می‌باشند. استفاده از سوخت‌های غیرهیدروژنی (و استفاده از جزء کربن سوخت)، بازده بالاتر، استفاده از حرارت تولید شده، جامد بودن الکترولیت، عدم استفاده از مواد گران قیمت از جمله مزایای دیگر این پیل‌ها می‌باشند. اگرچه کار در دمای بالا مزیت این نوع پیل محسوب می‌شود اما عیب نیز محسوب می‌شود. زیرا در دماهای بالا احتیاج به موادی است که بتوانند در آن دما پایدار بمانند و با محیط واکنش ندهند. یکی دیگر از معایب پیل‌های سوختی اکسید جامد زمان رسیدن به دمای کارکرد مطلوب می‌باشد. پیل‌های سوختی پلیمری می‌توانند در صورت وجود سوخت هیدروژن بلافاصله شروع به کار کنند در صورتی که SOFCها برای گرم شدن احتیاج به زمان دارند و این امر سبب شده تا در رقابت با پیل‌های سوختی پلیمری برای کاربرد در وسایل نقلیه کمتر مورد استفاده قرار گیرند [۲].

## ۱-۲- پیل سوختی اکسید جامد (SOFC)

با گسترش کاربرد پیل‌های سوختی اکسید جامد تلاش در جهت اقتصادی کردن تولید آن به صورت چشم‌گیری در حال افزایش است و تحقیقات در این زمینه در حال گذار از مرحله تحقیقاتی به تولید انبوه است. پیل‌های سوختی اکسید جامد که امروزه در تولید انرژی الکتریسیته کاربرد دارند بر حسب دمای کاری به سه دسته زیر تقسیم می‌شوند [۴]:

الف) پیل‌های دما پایین (۵۵۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد).

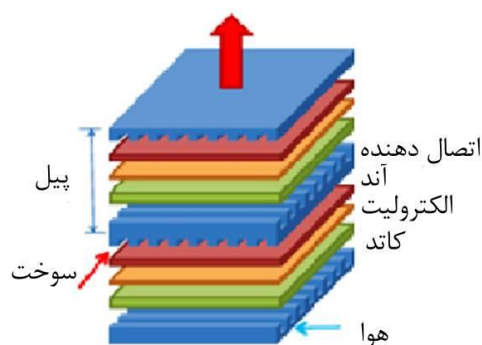
ب) پیل‌های دما متوسط (۶۰۰ تا ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد).

ج) پیل‌های دما بالا (۸۵۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد).

در شکل ۱-۱ شماتیکی از یک توده<sup>۱</sup> پیل سوختی اکسید جامد صفحه‌ای نشان داده شده است (پیل‌های سوختی اکسید جامد از نظر شماتیک دارای دو شکل صفحه‌ای و لوله‌ای می‌باشند). در این توده الکترولیت، آند و کاتد به صورت صفحاتی بر روی یکدیگر قرار گرفته و در اتصال دهنده‌ها کانال‌هایی جهت رساندن سوخت و اکسیژن تعبیه شده است [۵].

---

1 Stack



شکل ۱-۱ شمایی از توده پیل سوختی اکسید جامد صفحه ای و اجزاء آن [۶].

### ۱-۲-۱ اجزاء پیل سوختی اکسید جامد و مکانیزم عمل آن

قبل از پرداختن به اجزاء پیل لازم است تا مکانیزم عمل پیل سوختی اکسید جامد صفحه‌ای از نقطه نظر واکنش‌ها بیان شود. در شکل ۱-۲ واکنش‌هایی که در یک SOFC انجام می‌شود آورده شده است [۱]. یون‌های اکسیژن طبق واکنش (۱-۱) در کاتد ایجاد می‌شوند و از طریق الکترولیت به آند انتقال پیدا می‌کنند.



در آند اگر از هیدروژن به عنوان سوخت استفاده شود واکنش (۲-۱) یا به عبارتی واکنش اکسیدی سوخت رخ داده و الکترون آزاد می‌شود. الکترون آزاد شده به سمت کاتد از طریق مدار خارجی انتقال می‌یابد (الکترون متحرک در مدار خارجی سبب اعمال جریان الکتریکی و تولید برق می‌گردد).



و اگر مونوکسید کربن (CO) نیز به عنوان سوخت وجود داشته باشد، واکنش (۳-۱) نیز رخ می‌دهد.



با انجام این واکنش سوخت اضافی (هیدروژن) جهت استفاده در پیل تولید می‌شود. در نهایت واکنش کلی پیل عبارت است از:

