

۱۳۵۶



پژوهشگاه مواد و انرژی

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته مهندسی مواد - سرامیک

اثر عوامل موثر بر خواص پوشش زیرکونیای پایدار شده با ایتریا

(YSZ) بر کامپوزیت NiO-YSZ به روش نشست

الکتروفورزیس جهت کاربرد در پیل سوختی اکسید جامد

دانشجو: طاهره طالبی نمکرودمباری

۱۳۸۹/۲/۶

اساتید راهنما:

گروه امدادات مرکز عملی پلاستیک  
تعمیرات بازرگانی

دکتر بابک رئیسی، دکتر امیر مقصودی پور

تابستان ۱۳۸۸

۱۳۵۰۷۲

## چکیده

در این پژوهش به بررسی عوامل موثر بر خواص لایه نازکی از YSZ پرداخته شد که بر کامپوزیت NiO-YSZ به روش نشست الکتروفورزیس پوشش داده شده بود. این پروژه سعی کرد که دو گروه از عوامل تاثیرگذار بر لایه نشست الکتروولیت YSZ را مورد تحقیق قرار دهد.

در گروه نخست، عوامل موثر بر پخت پذیری، ریزساختار و تخلخل کامپوزیت NiO-YSZ مانند دما و زمان پخت، درصد نشاسته بر میزان تخلخل، اثر فشار پرس و نیز اثر روش هادی سازی زیرلایه آشکار گردید. پس از آن در آزمایشات تجربی تخلخل زیرلایه و مهم تر از آن روش هادی سازی زیرلایه، خود را به صورت عواملی تاثیرگذار بر خواص لایه YSZ نشان دادند و هر دو مورد بررسی های دقیق تر قرار گرفتند.

در گروه دوم، اثر متغیرهای موثر مربوط به فرآیند الکتروفورزیس بر خواص لایه YSZ مانند ولتاژ اعمالی، زمان نشست، نوع سوسپانسیون و اثر افزودن آب دیونیزه مورد بررسی قرار گرفت. در این سری از تجربیات نیز اثر افزودن آب دیونیزه بسیار جالب بود و تاحدی مورد پژوهش قرار گرفت و می تواند مورد بررسی های بیشتر قرار گیرد.

پس از لایه نشانی الکتروفورزیس پودر YSZ بر سطح کامپوزیت NiO-YSZ، نیم پیل ساخته شده در دمای بالا جهت ایجاد چسبندگی با کامپوزیت NiO-YSZ و چگالش مناسب آن زینتر شد.

در نهایت با استفاده از مشاهدات میکروسکوپی میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) و اندازه گیری دقیق وزن های نشست، آزمایشات AFM و طیف امپدانس الکتروشیمیایی، بهینه سازی اکثر متغیرهای ذکر شده انجام گرفت.

به نظر می رسد فرمولاسیون مناسب جهت ساخت زیرلایه نسبت ۵:۵:۲ به ترتیب برای نشاسته: NiO: YSZ بود که در دمای حداکثر ۱۰۰۰ °C پیش پخت گردیده و علاوه بر دارا بودن استحکام پخته کافی، پس از زینتر در دمای ۱۴۰۰ °C نیز دارای تخلخل مناسب جهت کارکرد در پیل سوختی اکسید جامد بود. ولتاژ و زمان مناسب نشست نیز ۲۰ V در زمان ۳ دقیقه برای سوسپانسیون استن - اتانول و زمان ۲ دقیقه برای سوسپانسیون استیل استن - اتانول تعیین گردید. در این شرایط، نشست الکتروفورزیس به صورت یکنواخت و با ضخامت مناسب زیر ۱۰ میکرون حاصل گردید. شرایط زینتر نهایی نیز در دمای ۱۴۰۰ °C به مدت ۴ ساعت حاصل شد که لایه نازکی از YSZ به صورت یکنواخت و چگال بر سطح زیرلایه NiO-YSZ شکل می گیرد.

## فهرست مطالب

۱	فصل اول، مقدمه
	فصل دوم، مروری بر منابع مطالعاتی
۳	۱-۲- پیل‌های سوختی اکسید جامد (SOFCs)
۳	۱-۱-۲- معرفی پیل‌های سوختی
۵	۲-۱-۲- معرفی پیل‌های سوختی اکسید جامد (SOFCs)
۶	۳-۱-۲- اجزاء پیل‌های سوختی اکسید جامد (SOFCs)
۸	۴-۱-۲- اصول تولید برق توسط پیل‌های سوختی اکسید جامد (SOFCs)
۱۰	۵-۱-۲- شکل بندی پیل
۱۲	۶-۱-۲- انواع طراحی‌های مجتمع
۱۳	۱-۶-۱-۲- پیل سوختی اکسید جامد صفحه‌ای
۱۶	۲-۱-۶-۲- پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای
۱۷	۳-۶-۱-۲- طراحی چندپارچه
۱۷	۴-۶-۱-۲- طراحی یکپارچه
۱۸	۷-۲-۲- روش‌های ساخت پیل‌های سوختی اکسید جامد (SOFCs)
۱۹	۱-۷-۱-۲- روش ریخته‌گری نواری
۱۹	۲-۷-۱-۲- روش نورد نواری و چاپ صفحه‌ای
۱۹	۳-۷-۱-۲- روش لایه‌نشانی از فاز بخار الکتروشیمیایی (EVD)
۲۱	۴-۷-۱-۲- روش‌های بر پایه نشست از فاز بخار
۲۱	۵-۷-۱-۲- روش اسپری پلاسما
۲۲	۶-۷-۱-۲- روش غوطه‌وری دوغابی
۲۲	۷-۷-۱-۲- روش صفحه‌چرخان
۲۲	۸-۷-۱-۲- روش سل-ژل
۲۳	۹-۷-۱-۲- روش لایه‌نشانی الکتروفورتیکی
۲۳	۱۰-۷-۱-۲- سایر روش‌ها
۲۴	۲-۲- لایه‌نشانی الکتروفورتیکی
۲۴	۱-۲-۲- معرفی لایه‌نشانی الکتروفورتیکی
۲۵	۲-۲-۲- منشاء بار الکتریکی بر سطح ذرات
۲۷	۳-۲-۲- لایه مضاعف الکتریکی
۳۰	۴-۲-۲- پتانسیل زتا
۳۳	۵-۲-۲- تئوری‌ها و مکانیزم‌های نشست الکتروفورتیکی
۳۳	۱-۵-۲-۲- فلکوله شدن توسط تجمع ذرات
۳۴	۲-۵-۲-۲- مکانیزم خنثی شدن بار ذرات
۳۴	۳-۵-۲-۲- مکانیزم دلمه شدن الکتروشیمیایی ذرات
۳۵	۴-۵-۲-۲- مکانیزم نازک شدن و اعوجاج لایه مضاعف الکتریکی
۳۷	۶-۲-۲- فاکتورهای موثر بر نشست الکتروفورتیکی
۳۹	۱-۶-۲-۲- پارامترهای مربوط به سوسپانسیون

۳۹	الف) اندازه ذرات
۴۰	ب) ثابت دی الکتریک مایع
۴۰	ج) هدایت الکتریکی سوسپانسیون
۴۱	د) ویسکوزیته سوسپانسیون
۴۱	ه) پتانسیل زتا
۴۳	و) پایداری سوسپانسیون
۴۳	۲-۲-۶- پارامترهای مربوط به فرآیند
۴۳	الف) تاثیر زمان فرآیند
۴۴	ب) تاثیر ولتاژ اعمالی فرآیند
۴۶	ج) غلظت مواد جامد در سوسپانسیون
۴۶	د) هدایت الکتریکی زیرلایه
۴۶	۲-۲-۷- نشست روی زیرلایه های غیرهادی
۴۸	۲-۲-۸- کاربردهای نشست الکتروفورتیکی
۴۸	الف) تشکیل ساختارهای نانومتری
۴۸	ب) ساخت قطعات با اشکال پیچیده و نزدیک به شکل نهایی
۴۹	ج) پیلهای سوختی حالت جامد (SOFC)
۵۰	د) ساخت ساختارهای لایه ای
۵۰	ه) ساخت مواد با ترکیب شیمیایی متغیر (FGM)
۵۲	فصل سوم، فعالیت های تجربی
۵۲	۳-۱- مواد اولیه
۵۴	۳-۲- مراحل انجام پژوهش
۵۴	۳-۲-۱- ساخت کامپوزیت NiO-YSZ
۵۵	۳-۲-۲- روشهای مختلف جهت هادی سازی زیرلایه
۵۵	۱. ایجاد هدایت توسط پوشش گرافیت
۵۵	۲. ایجاد هدایت الکتریکی توسط اشباع زیرلایه متخلخل
۵۵	۳. احیای کامپوزیت NiO-YSZ و ساخت سرامت Ni-YSZ
۵۶	۳-۲-۳- روش تهیه سوسپانسیون
۵۶	۳-۲-۴- انجام نشست الکتروفورزیس
۵۶	۳-۲-۴-۱- تجهیزات الکتروفورزیس
۵۷	۳-۲-۴-۲- شرایط EPD
۵۷	۳-۲-۵- پخت لایه نشست یافته
۶۰	۳-۳- آنالیزهای انجام شده
۶۰	۳-۳-۱- اندازه گیری دقیق جرم نشست EPD
۶۰	۳-۳-۲- اندازه گیری جریان عبوری از مدار هنگام EPD
۶۰	۳-۳-۳- بررسی مورفولوژی سطح لایه نشست یافته و سطح مقطع توسط SEM
۶۰	۳-۳-۴- بررسی پوشش توسط میکروسکوپ نوری
۶۰	۳-۳-۵- بررسی سختی نمونه های خام
۶۱	۳-۳-۶- بررسی رفتار زینترینگ کامپوزیت NiO-YSZ
۶۱	۳-۳-۷- آنالیز FTIR
۶۱	۳-۳-۸- اندازه گیری هدایت الکتریکی سوسپانسیون

۶۱	۳-۳-۹- اندازه گیری پتانسیل زتا و موبیلیته الکتروفورتیک
۶۱	۳-۳-۱۰- آنالیز AFM
۶۲	۳-۳-۱۱- آنالیز امپدانس
۶۲	۳-۳-۱۲- اندازه گیری هدایت الکتریکی زیرلایه
۶۲	۳-۳-۱۳- آنالیز XRD
۶۳	فصل چهارم، نتایج و بحث
۶۳	۴-۱- مقدمه
۶۳	۴-۲- بررسی مشخصات زیرلایه
۶۴	۴-۲-۱- اثر دمای پیش پخت بر درصد تخلخل باز
۶۵	۴-۲-۲- اثر دمای پیش پخت بر درصد جذب آب
۶۵	۴-۲-۳- اثر دمای پیش پخت بر انقباض پخت قرص
۶۶	۴-۲-۴- اثر دمای پیش پخت بر چگالی بالک زیرلایه
۶۷	۴-۲-۵- اثر فشار پرس
۶۸	۴-۲-۶- اثر افزودن چسب و رطوبت بر فرآیند پرس و کیفیت قرص
۶۹	۴-۲-۷- اثر فشار پرس بر کیفیت قرص
۷۰	۴-۲-۸- اثر درصد نشاسته بر کیفیت قرص پخته شده
۷۰	۴-۲-۹- بررسی اختلاط توسط SEM و آنالیز Map
۷۱	۴-۳- ایجاد هدایت الکتریکی بر سطح زیرلایه
۷۲	۴-۳-۱- پوشش دهی با گرافیت خالص
۷۲	۴-۳-۲- بدون هادی سازی
۷۳	۴-۳-۳- ایجاد هدایت الکتریکی توسط احیای کامپوزیت NiO-YSZ و ساخت سرمت Ni-YSZ
۷۵	۴-۴- اثر ولتاژ
۷۵	۴-۴-۱- وزن نشست
۷۵	۴-۴-۲- بررسی های ریزساختاری فیلم های نشست یافته خام
۷۶	۴-۴-۳- بررسی ضخامت فیلم
۷۷	۴-۴-۴- بررسی منحنی های جریان عبوری از مدار فرآیند EPD
۷۹	۴-۵- اثر زمان
۷۹	۴-۵-۱- وزن نشست
۷۹	۴-۵-۲- بررسی های ریزساختاری فیلم های نشست یافته خام
۸۰	۴-۵-۳- بررسی ضخامت فیلم
۸۱	۴-۵-۴- بررسی منحنی های جریان عبوری از مدار فرآیند EPD
۸۲	۴-۵-۵- بررسی های میکروساختاری فیلم های نشست یافته خام توسط میکروسکوپ نوری
۸۳	۴-۶- اثر افزودن آب به سوسپانسیون ها قبل از EPD
۸۳	۴-۶-۱- وزن نشست
۸۵	۴-۶-۲- بررسی های ریزساختاری فیلم های نشست یافته خام
۸۸	۴-۶-۳- بررسی ضخامت فیلم

۸۸	۴-۶-۴- بررسی منحنی های جریان عبوری از مدار فرآیند EPD
۹۰	۴-۶-۵- بررسی واکنش شیمیایی احتمالی در اثر افزودن آب توسط آنالیز FTIR
۹۲	۴-۷-۷- اثر سوسپانسیون مورد استفاده
۹۲	۴-۷-۱- وزن نشست
۹۲	۴-۷-۲- ضخامت فیلم
۹۳	۴-۷-۳- بررسی منحنی های جریان عبوری از مدار فرآیند EPD
۹۴	۴-۸-۸- اثر روش هادی کردن کامپوزیت جهت انجام لایه نشانی الکتروفورزیس
۹۴	۴-۸-۱- وزن نشست
۹۵	۴-۸-۲- بررسی ضخامت فیلم های نشست یافته خام
۹۶	۴-۸-۳- بررسی منحنی های جریان عبوری از مدار فرآیند EPD
۹۶	۴-۸-۴- بررسی های ریزساختاری فیلم های نشست یافته خام توسط SEM
۹۸	۴-۸-۵- اثر روش هادی کردن بر چسبندگی فیلم YSZ به زیرلایه توسط میکروسختی سنجی
۹۹	۴-۸-۶- اثر روش هادی کردن بر چسبندگی فیلم YSZ به زیرلایه توسط SEM
۱۰۰	۴-۸-۷- اثر روش هادی کردن بر کیفیت فیلم YSZ زینتر شده توسط میکروسکوپ نوری
۱۰۱	۴-۸-۸- اثر روش هادی کردن بر کیفیت فیلم YSZ زینتر شده توسط میکروسکوپ الکترونی
۱۰۲	۴-۹-۹- بررسی فیلم زینتر شده YSZ
۱۰۲	۴-۹-۱- بررسی ماکروساختار زینتر شده YSZ توسط میکروسکوپ نوری
۱۰۴	۴-۹-۲- بررسی ریزساختاری فرآیند زینترینگ توسط SEM
۱۰۶	۴-۹-۳- اثر دمای پخت بر اندازه دانه های YSZ
۱۰۹	۴-۹-۴- اثر دمای پخت بر چسبندگی فیلم YSZ به زیرلایه توسط SEM
۱۱۰	۴-۹-۵- اثر زمان پخت
۱۱۲	۴-۱۰-۱- بررسی های AFM از فیلمهای YSZ زینتر شده
۱۱۴	۴-۱۱-۱- بررسی های امیدانسان از فیلمهای YSZ زینتر شده در دماهای مختلف
۱۱۶	فصل پنجم، نتیجه گیری
۱۱۸	منابع

## فهرست شکلها

- شکل ۱-۲- نمای شماتیک از پیل سوختی اکسید جامد (SOFCs). ۵
- شکل ۲-۲- اجزاء پیل سوختی. ۶
- شکل ۳-۲- اصول عملکرد پیل سوختی اکسید جامد و تولید برق توسط آن. ۸
- شکل ۴-۲- انواع شکل بندی های پیلهای صفحه ای. (a) نگهدارنده کاتدی، (b) نگهدارنده آندی، (c) نگهدارنده توسط پایه متخلخل، (d) نگهدارنده توسط اتصال دهنده و (e) نگهدارنده کاتولیتی. ۱۱
- شکل ۵-۲- ریزساختار پیل صفحه ای بر پایه فلزی متخلخل. ۱۱
- شکل ۶-۲- انواع طراحی های مجتمع. (a) طراحی چند پارچه، (b) طراحی لوله ای، (c) طراحی صفحه ای، (d) طراحی یکپارچه ۱۳
- شکل ۷-۲- طراحی SOFC صفحه ای، (a) یک لایه، (b) چند لایه. ۱۴
- شکل ۸-۲- انواع پیل های سوختی اکسید جامد صفحه ای: (a) پیل های سوختی اکسید جامد صفحه ای و نگهدارنده آندی با اتصال دهنده فلزی، (b) پیل های سوختی اکسید جامد صفحه ای و نگهدارنده کاتولیتی با اتصال دهنده فلزی، (c) طرح نگهدارنده کاتولیتی با شکل الکترولیت جعبه تخم مرغی و اتصال دهنده سرامیکی. ۱۵
- شکل ۹-۲- مسیر جریان در SOFC وستینگ هوس، (b) اتصال پیل به پیل در پیل سوختی اکسید جامد لوله ای وستینگ هوس. ۱۶
- شکل ۱۰-۲- سه نوع SOFC لوله ای: (a) هدایت از گردگرد لوله، (b) هدایت در طول لوله، (c) پیل لوله ای چند پارچه. ۱۷
- شکل ۱۱-۲- روش لایه نشانی از فاز بخار الکتروشیمیایی. ۲۰
- شکل ۱۲-۲- نمای کلی از یک سلول EPD. ۲۴
- شکل ۱۳-۲- ایجاد بار بر سطوح قاعده ذرات رسی (مونت موریلونیت) در محیط آبی. ۲۶
- شکل ۱۴-۲- تصویر شماتیک لایه مضاعف، استرن و لایه مضاعف نفوذی و تعادل یونها با محلول. ۲۸
- شکل ۱۵-۲- نمودار پتانسیل زتا بر حسب فاصله از سطح کلویید. ۲۸
- شکل ۱۶-۲- (a) غلظت یونهای منفی و مثبت بر حسب فاصله از سطح ذرات، (b) پتانسیل الکتریکی  $\Phi$  بر حسب فاصله از سطح ذره. ۲۹
- شکل ۱۷-۲- نمای کلی از یک لایه مضاعف و پروفیل پتانسیلی مربوطه: (a) بار سطحی، (b) لایه استرن، (c) لایه نفوذی یونهای مخالف. ۲۹
- شکل ۱۸-۲- توزیع پتانسیل الکتریکی لایه مضاعف محیط بر یک ذره باردار که نقطه تعیین کننده پتانسیل زتا و طول دبی است. ۳۰
- شکل ۱۹-۲- پتانسیل زتا و هدایت سوسپانسیون PZT با تغییرات pH در واسطه آلی. ۳۱
- شکل ۲۰-۲- تصویر شماتیک چگونگی اندازه گیری پتانسیل زتا. ۳۲
- شکل ۲۱-۲- مکانیزم اعوجاج لایه مضاعف در فرایند رسوب دهی الکتروفورتیکی. ۳۵
- شکل ۲۲-۲- تصاویر SEM از نشست الکتروفورتیکی YBCO پوشش داده شده بر الکتروود نقره از سوسپانسیون آن در استن در ۱۰ ولت و ۱۸۰ ثانیه. (a) اندازه ذره  $3 \mu\text{m}$  و (b) اندازه ذره  $0.06 \mu\text{m}$ . فیلمها در  $945^\circ\text{C}$  برای ۱ ساعت زینتر شده اند. و سپس در  $500^\circ\text{C}$  برای ۶ ساعت آتیل گردیده اند. ۳۹
- شکل ۲۳-۲- پتانسیل زتا پودر آلومینا در اتانول. ۴۲
- شکل ۲۴-۲- رابطه بین ضخامت نشست و زمان نشست پوشش ZnO بر الکتروود مسی در ولتاژهای متفاوت. ۴۴
- شکل ۲۵-۲- دانسیته جریان بر حسب زمان نشست برای نشست هیدروکسی آپاتیت در ولتاژهای اعمالی متفاوت: (a) ۵۰ V، (b) ۱۰۰ V، (c) ۲۰۰ V. ۴۴
- شکل ۲۶-۲- تغییرات وزنی رسوب هیدروکسی آپاتیت بر روی زیر لایه  $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$  در مقابل ولتاژ به کار رفته برای زمانهای مختلف رسوب نشانی: (a) 30s و (b) 120s. ۴۵
- شکل ۲۷-۲- منحنی نشان دهنده پایداری و یکنواختی دانسیته جریان عبوری از محلول n- پروپانول در ولتاژهای مختلف. ۴۵



- شکل ۲-۲۸- تاثیر تخلخل زیر لایه بر لایه نشانی الکتروفوریتیکی پودر YSZ بر روی الکتروود عایق NiO-YSZ در محلول استیل استون (سطح مقطع لایه نشانی:  $1.0825 \text{ cm}^2$ ). ۴۷
- شکل ۳-۱- SEM پودر 8YSZ. ۵۲
- شکل ۳-۲- تصویر SEM از داخل دانه‌های پودر 8YSZ. ۵۳
- شکل ۳-۳- تصویر پودر اکسید نیکل سیاه. ۵۳
- شکل ۳-۴- ساختار مولکول نشاسته. ۵۴
- شکل ۳-۵- منحنی پیش پخت دمای  $1000^\circ \text{C}$ ، ۳ ساعت. ۵۵
- شکل ۳-۶- منحنی پخت احیا در دمای  $850^\circ \text{C}$  و به مدت ۳ ساعت. ۵۶
- شکل ۳-۷- نمای شماتیک پیل‌های الکتروفوریتیک مورد استفاده (a) هادی سازی با پوشش کربن، (b) هادی سازی با احیا یا توسط اشباع زیرلایه. ۵۷
- شکل ۳-۸- نمودار پخت دمای  $1400^\circ \text{C}$ ، ۳ ساعت. ۵۸
- شکل ۳-۹- فلوجارت مراحل انجام پژوهش. ۵۹
- شکل ۴-۱- نمودار درصد تخلخل باز برحسب دمای پخت برای سه فرمولاسیون متفاوت. (اعداد به ترتیب از چپ به راست مربوط به پودرهای نشاسته: NiO:YSZ است. زیرلایه ها در فشار 120 bar پرس شده اند). ۶۴
- شکل ۴-۲- تصاویر SEM از سطح مقطع کامپوزیت NiO-YSZ در دماهای پخت متفاوت مربوط به فرمولاسیون ۵:۵:۵ برای نشاسته: NiO:YSZ (a) دمای  $1400^\circ \text{C}$ ، (b) دمای  $1200^\circ \text{C}$ . ۶۴
- شکل ۴-۳- نمودار وابستگی درصد جذب آب و دمای پیش پخت برای سه فرمولاسیون متفاوت. زیرلایه ها در فشار 100 bar پرس شده اند. ۶۵
- شکل ۴-۴- وابستگی انقباض پخت و دما در فرمولاسیون های متفاوت، زیرلایه ها در فشار 100 bar پرس شده اند. ۶۶
- شکل ۴-۵- چگالی بالک برحسب دمای پخت در نسبت های ۱:۵:۵، ۲:۵:۵ و ۵:۵:۵ به ترتیب مربوط به نشاسته: NiO:YSZ. زیرلایه ها در فشار 100 bar پرس شده اند. ۶۶
- شکل ۴-۶- وابستگی درصد تخلخل به فشار پرس در دمای  $1100^\circ \text{C}$  در فرمولاسیون های متفاوت. ۶۷
- شکل ۴-۷- وابستگی درصد جذب آب به فشار پرس در دمای  $1100^\circ \text{C}$  در فرمولاسیون های متفاوت. ۶۸
- شکل ۴-۸- وابستگی چگالی بالک با فشار پرس در فرمولاسیون های متفاوت در دمای  $1100^\circ \text{C}$ . ۶۸
- شکل ۴-۹- تصاویر مربوط به Map عنصر Ni و الکترونیهای ثانویه از سطح شکست مربوطه در سه فرآیند فرمولاسیون متفاوت. (a) و (b) فرمولاسیون ۱:۵:۵، (c) و (d) فرمولاسیون ۲:۵:۵، و (e) و (f) فرمولاسیون ۵:۵:۵. ۷۱
- شکل ۴-۱۰- تغییرات ریزساختاری در اثر انجام عملیات احیاء، (a) و (c) ریزساختار نمونه اکسیدی قبل از عملیات احیاء و (b) و (d) سرمت حاصل پس از عملیات احیاء در بزرگنمایی های متفاوت. ۷۳
- شکل ۴-۱۱- نتایج آنالیز XRD از دو نمونه بعد (a) و قبل از احیا (b). ۷۴
- شکل ۴-۱۲- وزن نشست برحسب ولتاژ در سوسپانسیون استن-اتانول بر قرص پوشش داده شده با گرافیت در زمانهای مختلف. ۷۵
- شکل ۴-۱۳- تصاویر SEM از سطح پوشش در سه ولتاژ مختلف (a) 10، (b) 30 و (c) 50 V و در زمان 2 دقیقه. ۷۶
- شکل ۴-۱۴- تصاویر SEM از سطح مقطع در سه ولتاژ مختلف (a) 10، (b) 30 و (c) 50 V و در زمان 2 دقیقه. ۷۷
- شکل ۴-۱۵- ضخامت فیلم بر حسب ولتاژ EPD، سوسپانسیون اتانول - استن. ۷۷
- شکل ۴-۱۶- منحنی های جریان - زمان در ولتاژهای مختلف سوسپانسیون استن - اتانول. ۷۸
- شکل ۴-۱۷- نمودار جریان - زمان مربوط به سوسپانسیون استیل استن - اتانول. ۷۸
- شکل ۴-۱۸- وزن نشست برحسب زمان در ولتاژ 35 V برای دوسوسپانسیون متفاوت. ۷۹
- شکل ۴-۱۹- تصاویر SEM از سطح پوشش در 4 زمان مختلف (a) 1 دقیقه، (b) 2 دقیقه، (c) 3 دقیقه، (d) 5 دقیقه. ۸۰
- شکل ۴-۲۰- تصاویر SEM از سطح مقطع در 4 زمان مختلف (a) 1 دقیقه، (b) 2 دقیقه، (c) 3 دقیقه، (d) 5 دقیقه. ۸۱
- شکل ۴-۲۱- ضخامت فیلم بر حسب زمان EPD، سوسپانسیون اتانول - استن. ۸۱
- شکل ۴-۲۲- منحنی جریان - زمان دو سوسپانسیون در ولتاژ 40 V. ۸۲

- شکل ۴-۲۳- تصاویر میکروسکوپ نوری فیلمهای خام YSZ بر سطح کامپوزیت NiO-YSZ در ولتاژ ۲۵ V؛ (a) پوشش داده شده با گرافیت و ۲ دقیقه، (b) زیرلایه اشباع شده و ۲ دقیقه، (c) پوشش داده شده با گرافیت و ۶ دقیقه، (d) زیرلایه اشباع شده و ۶ دقیقه.
- ۸۳
- شکل ۴-۲۴- رابطه وزن نسبت و درصد آب در ولتاژ ۲۰ V و زمان ۳ دقیقه در سوسپانسیون استن-اتانول.
- ۸۴
- شکل ۴-۲۵- رابطه وزن نشست و درصد آب برای سوسپانسیون استیل-اتانول.
- ۸۴
- شکل ۴-۲۶- مقدار پتانسیل زتا برحسب درصد آب در سوسپانسیون های مختلف.
- ۸۵
- شکل ۴-۲۷- تصاویر SEM از سطح پوشش در درصدهای آب متفاوت از (a) ۰، (b) ۲، (c) ۳، (d) ۴، (e) ۵ و (f) ۷٪.
- ۸۶
- شکل ۴-۲۸- تصاویر SEM با بزرگنمایی بیشتر از سطح پوشش در درصدهای آب متفاوت از (a) ۰، (b) ۲، (c) ۳، (d) ۴، (e) ۵ و (f) ۷٪.
- ۸۷
- شکل ۴-۲۹- ضخامت فیلم برحسب درصد آب اضافه شده در زمان ۱ دقیقه و ولتاژ ۲۰ V، سوسپانسیون اتانول - استن.
- ۸۸
- شکل ۴-۳۰- منحنی جریان - زمان در درصدهای مختلف آب مربوط به سوسپانسیون استن - اتانول، ۲۰ V.
- ۸۹
- شکل ۴-۳۱- منحنی جریان - زمان در درصدهای مختلف آب مربوط به سوسپانسیون استیل استن - اتانول، ۲۰ V.
- ۸۹
- شکل ۴-۳۲- رابطه هدایت الکتریکی سوسپانسیون ها برحسب درصد آب.
- ۹۰
- شکل ۴-۳۳- نتایج آنالیز هم وزن FTIR مربوط به نمونه های متفاوت.
- ۹۱
- شکل ۴-۳۵- ضخامت فیلم بر حسب ولتاژ بر اساس سوسپانسیون استفاده شده در زمان ۲ دقیقه.
- ۹۳
- شکل ۴-۳۶- منحنی های جریان - زمان در ولتاژ ثابت ۴۰ V برای هر دو سوسپانسیون.
- ۹۳
- شکل ۴-۳۷- رابطه وزن نشست و ولتاژ در سه روش متفاوت هادی سازی در زمان ۱ دقیقه.
- ۹۴
- شکل ۴-۳۸- ضخامت فیلم - ولتاژ با توجه به روش هادی کردن در زمان ۲ دقیقه، سوسپانسیون اتانول - استن.
- ۹۵
- شکل ۴-۳۹- نمودار جریان - زمان سه روش هادی کردن زیرلایه در ولتاژ ثابت ۲۰ V.
- ۹۶
- شکل ۴-۴۰- تصاویر SEM از سطح پوشش جهت بررسی نشست و روش هادی کردن در زمان ۲ دقیقه و ولتاژ ۲۵ V (a) پوشش دهی با گرافیت، (b) زیرلایه احیا شده، (c) زیرلایه اشباع شده.
- ۹۷
- شکل ۴-۴۱- تصاویر SEM در بزرگنمایی بالاتر از سطح پوشش شکل قبل، (a) پوشش دهی با گرافیت، (b) زیرلایه احیا شده، (c) زیرلایه اشباع شده.
- ۹۸
- شکل ۴-۴۴- تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح فیلم YSZ زینتر شده در دمای ۱۳۵۰ °C به مدت ۴ ساعت (a) پوشش داده شده با گرافیت و (b) اشباع شده (bar = 1000 μm).
- ۱۰۱
- شکل ۴-۴۵- تصاویر SEM سطح فیلم YSZ زینتر شده بر زیرلایه (a, b, c) اشباع شده در بزرگنمایی های متفاوت و (d) پوشش داده شده با گرافیت. مقیاسها یکی نیستند.
- ۱۰۲
- شکل ۴-۴۶- تصاویر میکروسکوپی نوری فیلمهای YSZ زینتر شده بر سطح کامپوزیت NiO-YSZ پوشش داده شده با گرافیت، ولتاژ ۳۰ V و زمان ۲ دقیقه؛ (a) ۱۴۰۰، (b) ۱۴۰۰، (c) ۱۳۵۰ °C و (d) ۱۳۰۰ °C و ۴ h.
- ۱۰۳
- شکل ۴-۴۷- تصاویر میکروسکوپی نوری فیلمهای YSZ زینتر شده بر سطح کامپوزیت NiO-YSZ پوشش داده شده با گرافیت، ۱۴۰۰ °C و ۴ h، ولتاژ ۳۰ V و زمان ۶ دقیقه؛ (a) بر زیرلایه پوشش داده شده با گرافیت، (b) بر زیرلایه اشباع شده.
- ۱۰۳
- شکل ۴-۴۸- تصاویر SEM از سطح پوشش YSZ زینتر شده در دمای ۱۳۵۰ °C و زمان ۴ ساعت، در دو بزرگنمایی مختلف.
- ۱۰۴
- شکل ۴-۴۹- تصاویر SEM از سطح پوشش YSZ زینتر شده در دمای ۱۴۰۰ °C و زمان ۴ ساعت، در دو بزرگنمایی مختلف.
- ۱۰۵
- شکل ۴-۵۰- تصویر SEM از سطح پوشش YSZ زینتر شده در دمای ۱۳۰۰ °C و زمان ۴ ساعت.
- ۱۰۵
- شکل ۴-۵۱- تصاویر SEM از سطح پوشش YSZ زینتر شده در دمای ۱۳۸۰ °C و زمان ۴ ساعت در دو بزرگنمایی مختلف.
- ۱۰۶
- شکل ۴-۵۲- تصاویر SEM از سطح YSZ پخته شده در دماهای مختلف YSZ و به مدت ۴ ساعت. (a) ۱۳۰۰، (b) ۱۳۵۰، (c) ۱۴۰۰، (d) ۱۴۵۰، (e) ۱۵۰۰، (f) ۱۶۰۰ °C. (مقیاسهای تصاویر یکی نیستند).
- ۱۰۷
- شکل ۴-۵۳- تصویر SEM یک دانه رشد یافته در دمای ۱۶۰۰ °C.
- ۱۰۸
- شکل ۴-۵۴- تصاویر SEM از سطح مقطع YSZ پخته شده در دماهای مختلف YSZ و زمان ۴ ساعت. (a) ۱۳۰۰، (b) ۱۳۵۰، (c) ۱۴۰۰، (d) ۱۴۵۰، (e) ۱۵۰۰، (f) ۱۶۰۰ °C.
- ۱۰۹
- شکل ۴-۵۵- تصاویر SEM لایه های نشست یافته از سطح مقطع در دمای (a) ۱۴۰۰ °C و (b) ۱۶۰۰ °C.
- ۱۱۰

- شکل ۴-۵۶- تصاویر ریزساختاری لایه های نشست یافته در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  در زمان های متفاوت برابر (a) ۲، (b) ۴ و (c) ۶ ساعت. (مقیاس ها یکی نیستند). ۱۱۰
- شکل ۴-۵۷- تصاویر SEM لایه های نشست یافته از سطح مقطع در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$ ، در زمان های برابر (a) ۲، (b) ۴ و (c) ۶ ساعت. ۱۱۱
- شکل ۴-۵۸- تصاویر دوبعدی فیلمهای YSZ زینتر شده به مدت ۴ ساعت، (a)  $1300^{\circ}\text{C}$ ، (b)  $1350^{\circ}\text{C}$ ، (c)  $1400^{\circ}\text{C}$ ، (d)  $1500^{\circ}\text{C}$ . ۱۱۲
- شکل ۴-۵۹- هیستوگرام زبری فیلم های YSZ زینتر شده، (a)  $1300^{\circ}\text{C}$ ، (b)  $1350^{\circ}\text{C}$ ، (c)  $1400^{\circ}\text{C}$ ، (d)  $1500^{\circ}\text{C}$ . ۱۱۳
- شکل ۴-۶۰- تصاویر سه بعدی فیلم های YSZ زینتر شده، (a)  $1300^{\circ}\text{C}$ ، (b)  $1350^{\circ}\text{C}$ ، (c)  $1400^{\circ}\text{C}$ ، (d)  $1500^{\circ}\text{C}$ . ۱۱۴
- شکل ۴-۶۱- نتایج طیف شناسی امپدانس الکتروشیمیایی مربوط به ۴ نمونه زینتر شده در دماهای مختلف. ۱۱۵

## فهرست جدولها

- جدول ۱-۲- مشخصات مهم انواع متداولترین پیل های سوختی. ۴
- جدول ۲-۲- اجزاء پیلهای سوختی اکسید جامد و برخی از مشخصات آنها. ۷
- جدول ۲-۳- مشخصات اجزاء متعارف SOFCs. ۸
- جدول ۲-۴- معایب و مزایای هر یک از پیکربندی (با هدف کاربرد در طراحی صفحه ای). ۱۲
- جدول ۲-۵- نیازهای طراحی در SOFC صفحه ای. ۱۴
- جدول ۲-۶- خواص فیزیکی برخی از مواد آلی. ۴۰
- جدول ۳-۱- مشخصات اکسید نیکل. ۵۳
- جدول ۳-۲- مشخصات دستگاه XRD. ۶۲
- جدول ۴-۱- تغییرات کیفیت قرص با درصد چسب در درصد رطوبت ۶٪. ۶۹
- جدول ۴-۲- تغییرات کیفیت قرص با درصد رطوبت در صد چسب ۱۲٪. ۶۹
- جدول ۴-۳- تغییرات کیفیت قرص با فشار پرس در صد چسب ۱۲٪ و رطوبت ۶٪. ۶۹
- جدول ۴-۴- تغییرات کیفیت قرص با فرمولاسیون زیرلایه درصد چسب ۱۲٪ و رطوبت ۶٪ و فشار پرس ۱۰۰ bar. ۷۰
- جدول ۴-۵- بررسی درصد تخلخل و امکان نشست الکتروفوریتیکی. ۷۲
- جدول ۴-۶- وابستگی عدد طول موج و تفسیر مربوطه. ۹۰
- جدول ۴-۷- جدول مقادیر ریشه زبری مربع میانگین ها و میانگین زبری در دماهای متفاوت. ۱۱۳

## فصل اول

### مقدمه

نیاز به تبدیل انرژی با کارایی بالا و تمیز چالشی مهم در اقتصاد و تکنولوژی امروز است. یک روش مقابله با آن استفاده از تبدیل انرژی الکتروشیمیایی به وسیله پیل های سوختی می باشد. پیل های سوختی دارای انواع مختلفی هستند، اما تمرکز این پژوهش بر پیل های سوختی اکسید جامد (SOFCs) است.

امروزه پیل های سوختی اکسید جامد (SOFCs) به دلیل راندمان تبدیل انرژی بالا و عمر طولانی شان به عنوان روشهای جدید تولید برق مورد توجه واقع شده اند. اگرچه SOFCs در ابتدا جهت نیروگاه های تولید برق ثابت ایجاد شدند، انواع کوچکتر آنها به عنوان واحدهای برق کمکی (APUs) در کاربردهای متحرک بکار می روند، و امروزه میکروپیل ها هم تولید گردیده اند. پیل های سوختی اکسید جامد در دمای نسبتا بالایی کار می کنند، که باعث شتاب بخشیدن به واکنش های الکترودی می شود و راه را برای استفاده از انواع سوختها فراهم می کند.

پیل های سوختی اکسید جامد می توانند به دو شکل صفحه ای یا لوله ای ساخته شوند. شکل صفحه ای از چگالی توان ویژه بهتری برخوردار است. پیل الکتروشیمیایی شامل یک الکترولیت است که توسط دو الکتروود جدا شده اند. الکترولیت جامد یون های  $O^{2-}$  را از هوا به سمت مکان سوخت، جهت انجام واکنش هدایت کرده و الکترونها از طریق مدار خارجی عبور می نمایند. سوخت نیز در آند اکسید و اکسیژن در کاتد احیا می گردد. به دلیل دمای عملکرد بالا، به پلاتینیوم (مانند پیل های سوختی ممبران الکترولیت - پلی مر [PEM]) نیازی نیست.

الکترولیتهای نازک و چگال YSZ در پیل های سوختی مطلوب هستند، زیرا دمای کارکرد آن را کاهش داده و کارایی را افزایش می دهند. روشهای بسیار متنوعی جهت ساخت لایه الکترولیت پیل های سوختی اکسید جامد مورد بررسی قرار

گرفته اند. از آن جمله می توان به روشهای نشست بخار شیمیایی و فیزیکی (PVD, CVD) که عموماً روشهای گرائی بوده و برخی از روشهای کلوییدی مانند پوشش دهی دوغابی و نشست الکتروفوریتیک (EPD) اشاره نمود.

نشست الکتروفوریتیک یا EPD فرآیندی است که در آن ذرات باردار موجود در سوسپانسیون تحت اثر میدان الکتریکی DC به سمت الکترود با بار مخالف حرکت می کنند، بر روی آن بار خود را از دست داده و فیلم چگالی را تشکیل می دهند. فرآیند EPD ساده و کم هزینه است و می تواند برای شکل دهی فیلم های یکنواخت نازک بر روی زیرلایه هایی با اشکال پیچیده مانند استک لوله ای پیلهای سوختی به کار رود. علاوه بر آن، این روش دارای سرعت نشست بالا و یکنواختی در لایه تشکیل یافته می باشد. این مزایا فرایند EPD را جهت ساخت پیلهای سوختی بسیار مناسب می سازد.

در این پژوهش، اثر دما و زمان پیش پخت کامپوزیت NiO-YSZ، و نیز اثر فشار پرس شکل دهی به عنوان متغیرهای موثر بر پخت پذیری، ریزساختار و تخلخل زیرلایه مورد بررسی قرار گرفته است.

سپس EPD بر زیرلایه ای از کامپوزیت نارسای NiO-YSZ انجام پذیرفته است. اما زیرلایه فرآیند EPD باید از نظر الکتریکی هادی باشد. بنابراین از سه روش متفاوت جهت ایجاد هدایت الکتریکی استفاده گردید، که عبارتند از: اعمال لایه نازکی از گرافیت بر سطح زیرلایه، ایجاد تخلخل فراوان در زیرلایه، و احیای کامپوزیت NiO-YSZ و تشکیل سرمت Ni-YSZ که دارای هدایت فلزی بود.

پس از آن متغیرهای موثر بر نشست الکتروفوریتیک، وزن نشست EPD، و کیفیت لایه YSZ پوشش داده شده مانند ولتاژ اعمالی، زمان نشست، نوع سوسپانسیون و اثر افزودن آب دیونیزه مورد بررسی قرار گرفته است.

پس از لایه نشانی الکتروفوریزیس پودر YSZ بر سطح کامپوزیت NiO-YSZ، نیم پیل ساخته شده در دمای بالا جهت ایجاد چسبندگی با کامپوزیت NiO-YSZ و چگالش مناسب آن زینتر شد.

در نهایت با استفاده از مشاهدات میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) و اندازه گیری دقیق وزن های نشست، آزمایشات AFM و طیف امپدانس الکتروشیمیایی، بهینه سازی اکثر متغیرهای ذکر شده انجام گرفت.

## فصل دوم

# مروری بر منابع مطالعاتی

## ۱-۲- پیل‌های سوختی اکسید جامد<sup>۱</sup> (SOFCs)

### ۱-۱-۲- معرفی پیل‌های سوختی<sup>۲</sup>

پیل سوختی دستگاهی الکتروشیمیایی (پیل گالوانیک<sup>۳</sup>) است که انرژی آزاد واکنش شیمیایی را به انرژی الکتریکی (برق) تبدیل می‌کند؛ محصولات جانبی فرآیند در صورت استفاده از واکنشگرهای<sup>۴</sup> هیدروژن و هوا گرما و آب / بخار است؛ در صورت استفاده از هیدروکربنها و سوخت‌های فسیلی مقداری دی اکسید کربن نیز به وجود خواهد آمد. در این فرآیند احتراقی وجود ندارد، در نتیجه  $NO_x$  تولید نمی‌شود. گوگرد تمامی انواع پیل‌های سوختی را مسموم می‌سازد و باید قبلاً از سوخت جدا گردد، بنابراین  $SO_x$  نیز تولید نخواهد شد [۱]. پیل‌های سوختی مانند باتری‌ها «خالی» نمی‌شوند و نیاز به «شارژ مجدد» ندارند، و می‌توانند به طور پیوسته تا هنگامی که سوخت و اکسید کننده آنها تامین گردد، برق تولید کنند.

انواع اصلی پیل‌های سوختی که در حال استفاده یا در حال توسعه هستند، عبارتند از: پیل‌های سوختی با غشا تعویض پروتون<sup>۵</sup> (PEMFC) جهت تولید برق در صنعت حمل و نقل، پیل‌های سوختی اتانول مستقیم<sup>۶</sup> (DMFC) جهت تولید برق به

<sup>1</sup> Solid oxide Fuel cells

<sup>2</sup> Fuel Cells

<sup>3</sup> Galvanic cell

<sup>4</sup> Reactants

<sup>5</sup> Proton Exchange Membrane Fuel Cells

<sup>6</sup> Direct Methanol Fuel Cells

صورت قابل حمل، پیل های سوختی قلیایی<sup>۱</sup> (AFC) جهت برنامه های فضایی برای تولید برق و آب آشامیدنی فضانوردان، پیل های سوختی فسفریک<sup>۲</sup> (PAFC)، پیل های سوختی کربنات مذاب<sup>۳</sup> (MCFC) و پیل های سوختی اکسید جامد جهت تولید برق ثابت [۲].

مشخصات مهمترین انواع متداول پیل های سوختی در جدول ۱-۲ آورده شده است [۲].

جدول ۱-۲- مشخصات مهم انواع متداولترین پیل های سوختی [۲].

SOFC	MCFC	PAFC	AFC	DMFC	PEMFC	
منبع برق کمکی و وسایل نقلیه	منبع برق ثابت	منبع برق ثابت	سفینه فضایی و آب نوشیدنی	منبع برق قابل حمل	اتومبیل و منبع برق ثابت	کاربرهای اصلی
زیرکونیای پایدار شده با ایتریا (YSZ)	کربنات مذاب که در زمینه سرامیکی LiAlO <sub>2</sub>	اسید فسفریک ۱۰۰٪	محلول (30-50%) KOH در آب	غشاء پلیمری (پلاستیک)	غشاء پلیمری (پلاستیک)	الکترولیت
۷۰۰-۱۰۰۰	۶۰۰-۷۰۰	۱۵۰-۲۲۰	۵۰-۲۰۰	۰-۶۰	۵۰-۱۰۰	محدوده دمای کارکرد (°C)
O <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	عامل انتقال بار
سرامیک	فولاد ضد زنگ	مواد گرافیتی	مواد کربنی	مواد کربنی	مواد کربنی	اجزاء اصلی پیل
پروسکایت	نیکل	پلاتین	پلاتین	Pt-Pt/Ru	پلاتین	کاتالیست
H <sub>2</sub> , CO	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	متانول	H <sub>2</sub>	سوخت اصلی
ساعت	ساعت	ساعت		ثانیه- دقیقه	ثانیه- دقیقه	زمان شروع
۰.۱-۱.۵	۱.۵-۲.۶	۰.۸-۱.۹	۱	۰.۶	۲.۸-۶.۵	چگالی نیرو (kW/m <sup>3</sup> )
۵۵-۶۵٪	۵۵-۶۵٪	۵۵٪	۵۰-۶۰٪	۳۰-۴۰٪	۵۰-۶۰٪	کارایی پیل سوختی ترکیبی

کارایی سیستم های پیل سوختی به کارایی کارنو محدود نیست، زیرا انرژی تولیدی توسط تبدیل انرژی مکانیکی حاصل نمی شود. در پیل های سوختی قسمت متحرک وجود ندارد، بنابراین قابلیت اطمینان بسیار بالاتری نسبت به نیروگاه های

<sup>1</sup> Alkaline Fuel Cells

<sup>2</sup> Phosphoric Acid Fuel Cells

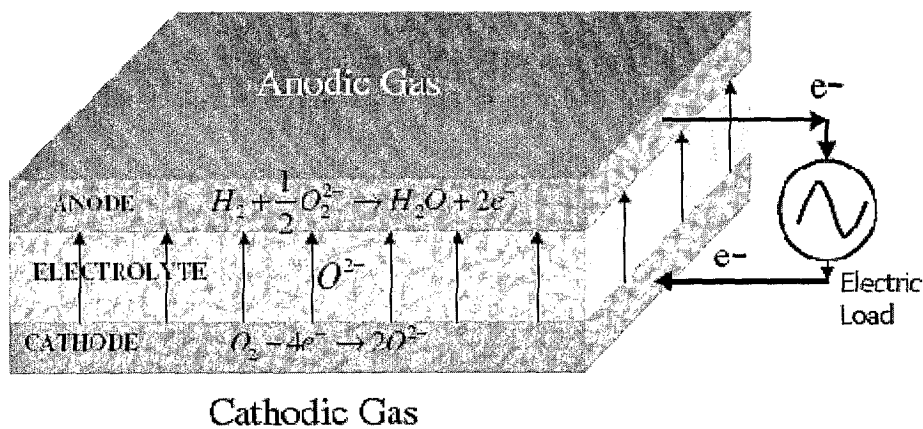
<sup>3</sup> Molten Carbonate Fuel Cells

تولید برق توربینی و حرارتی دارد. در صورت نیاز همانند نیروگاه های بخار نیاز به منابع فراوان آب ندارد، زیرا محصول جانبی نیروگاه آب است. صدای بسیار کم نیز یکی از مزایای مهم این پیلهاست. هیچ خاکستر یا مواد زایدی در نتیجه عملکرد پیل سوختی تولید نمی شود. اما در صورت استفاده از سوخت های فسیلی به جای هیدروژن مقداری  $CO_2$  حاصل خواهد شد. با این وجود هیچگونه  $NO_x$  یا  $SO_x$  از پیل سوختی تولید نمی گردد [۳].

در هر صورت چالشهایی فراروی توسعه و گسترش استفاده از پیل های سوختی وجود دارد که از آن جمله می توان به قیمت بالا، عملکرد و دوام کم، نیاز به تاسیسات ذخیره هیدروژن و میزان در دسترس بودن سوخت های مناسب اشاره کرد [۴-۵].

### ۲-۱-۲- معرفی پیل های سوختی اکسید جامد (SOFCs)

شکل ۱-۲- نمای شماتیک از پیل سوختی اکسید جامد (SOFCs) را نشان می دهد. پیل سوختی اکسید جامد شامل دو الکترود سرامیکی متخلخل و یک الکترولیت جامدی از اکسیدهای فلزی جامد است. به همین دلیل، پیل های سوختی اکسید جامد، پیل های سوختی سرامیکی نیز نامیده می شوند [۶]. پیل سوختی اکسید جامد معمولی و مدرن شامل الکترولیتی از زیرکونیای پایدار شده با ایتریا (YSZ)، آند متخلخل از سمنت نیکل و زیرکونیای پایدار شده با ایتریا (Ni-YSZ)، و کاتد متخلخل از جنس اکسید لانتانیم منگنز دوپ شده ( $LaMnO_3$ ) یا (LSM) است. برای رسیدن به هدایت قابل قبول، باید YSZ را تا دمای نسبتا بالا،  $600-1000^\circ C$ ، گرم کرد [۷].



شکل ۱-۲- نمای شماتیک از پیل سوختی اکسید جامد (SOFCs) [۸].

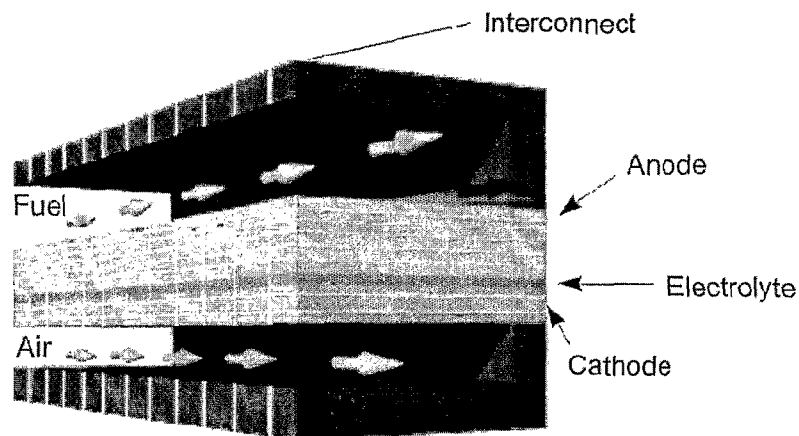
پیل های سوختی اکسید جامد دارای مزایایی مانند بازده بالای تبدیل انرژی، سازگاری با محیط زیست، بی صدا بودن، استفاده از انواع سوختها، تولید همزمان برق و گرما، مسموم نشدن توسط گوگرد به دلیل دمای بالای کارکرد آن، استفاده از مواد مقرون به صرفه تر (عدم استفاده از پلاتین به عنوان الکترود)، عدم پلاریزاسیون و جامد بودن الکترولیت می باشد.



به این وجود، دمای بالای کارکرد می تواند نقطه ضعفی نیز در استفاده از پیل سوختی اکسید جامد به حساب آید. زیرا باید از موادی استفاده کرد که در آن دما پایدار بمانند، با محیط واکنش ندهند، و دچار تخریب یا تغییرات فازی نگردند. این دمای بالای کارکرد، انتخاب مواد مناسب جهت اتصال دهنده<sup>۱</sup> ها یا درزگیر<sup>۲</sup> ها را نیز با مشکل مواجه کرده است [۸].

## ۲-۱-۳- اجزاء پیل<sup>۳</sup> های سوختی اکسید جامد (SOFCs)

همانطور که در جدول ۲-۲ به طور خلاصه نشان داده شده است، اجزاء اصلی پیل سوختی اکسید جامد شامل آند، کاتد و الکترولیت است. الکترولیت اکسیدی بین آند و کاتد قرار می گیرد. در شرایط معمولی کارکرد ( با سوخت هیدروژن و اکسیژن)، یک تک پیل<sup>۴</sup> کمتر از ۱۷ برق تولید می کند. بنابراین SOFCs به صورت واحدهای منفرد بکار نمی روند و توسط مواد رسانای الکتریکی به نام اتصال دهنده ها به هم مرتبط می شوند تا ولتاژ مناسبی را ایجاد کنند. مجموعه ای از پیلها را با نام استک<sup>۵</sup> یا مجتمع شناخته می شوند. این جزء از یک سمت به آند و از سمت دیگر به کاتد تک پیل بعدی مرتبط است. (شکل ۲-۲) [۹].



شکل ۲-۲- اجزاء پیل سوختی [۱۰].

<sup>1</sup> Interconnect

<sup>2</sup> Sealant

<sup>3</sup> Cell components

<sup>4</sup> Single Cell

<sup>5</sup> Stack

جدول ۲-۲- اجزاء پیل‌های سوختی اکسید جامد و برخی از مشخصات آنها [۱۱].

شرایط					
اجزاء	هدایت	پایداری	سازگاری	تخلخل	انبساط گرمایی
الکترولیت از جنس YSZ	هدایت بالای یونی، هدایت بسیار کم الکتریکی	پایداری شیمیایی، فازی، مورفولوژیکی، و ابعادی در محیط سوخت و اکسیدی	نباید با اجزا مجاور برهم کنش شیمیایی یا نفوذ در هم انجام دهد.	کاملاً چگال	انبساط گرمایی باید با اجزا مجاور همخوانی داشته باشد.
کاتد از جنس LaMnO <sub>3</sub> دوپ شده با Sr	هدایت بالای الکتریکی	پایداری شیمیایی، فازی، مورفولوژیکی، و ابعادی در محیط اکسیدی	نباید با اجزا مجاور برهم کنش شیمیایی یا نفوذ در هم انجام دهد.	متخلخل	انبساط گرمایی باید با اجزا مجاور همخوانی داشته باشد.
آند از جنس سرمت Ni-YSZ	هدایت بالای الکتریکی	پایداری شیمیایی، فازی، مورفولوژیکی، و ابعادی در محیط سوخت	نباید با اجزا مجاور برهم کنش شیمیایی یا نفوذ در هم انجام دهد.	متخلخل	انبساط گرمایی باید با اجزا مجاور همخوانی داشته باشد.
اتصال دهنده LaCrO <sub>3</sub> دوپ شده	هدایت بالای الکتریکی، هدایت بسیار کم یونی	پایداری شیمیایی، فازی، مورفولوژیکی، و ابعادی در محیط سوخت و اکسیدی	نباید با اجزا مجاور برهم کنش شیمیایی یا نفوذ در هم انجام دهد.	کاملاً چگال	انبساط گرمایی باید با اجزا مجاور همخوانی داشته باشد.

بنابراین اجزاء اصلی پیل سوختی اکسید جامد مجتمع شامل الکترولیت، آند، کاتد و اتصال دهنده است. هر جزء در پیل سوختی وظایفی را بر عهده دارند و باید شرایط خاصی را داشته باشند. هر جزء باید دارای پایداری مناسب (شیمیایی، فازی، مورفولوژی و ابعادی) در محیط اکسیدی یا احیایی، سازگاری شیمیایی با سایر اجزاء و هدایت مناسب باشند. علاوه بر آن، اجزاء اصلی پیل سوختی سرامیکی باید دارای ضریب انبساط گرمایی مشابه با هم باشند تا از جدایش و ترک خوردن آنها در هنگام ساخت و عملکرد جلوگیری شود.

الکترولیت و اتصال دهنده باید چگال باشد تا از مخلوط شدن گازها جلوگیری کند؛ آند و کاتد نیز باید متخلخل باشند تا بتوانند عمل انتقال گاز به محل واکنش را انجام دهد. شرایط موردنیاز اجزاء مختلف پیل در جدول ۱-۲ خلاصه شده است. علاوه بر شرایط ذکر شده در جدول ۱-۲، از دیدگاه عملی برای اجزاء پیل خواص مطلوب دیگر، تافنس و استحکام بالا، قابلیت ساخت<sup>۱</sup> و قیمت کم می باشد [۱۱].

در جدول ۲-۳ برخی از مشخصات اجزاء متعارف SOFC آورده شده است.

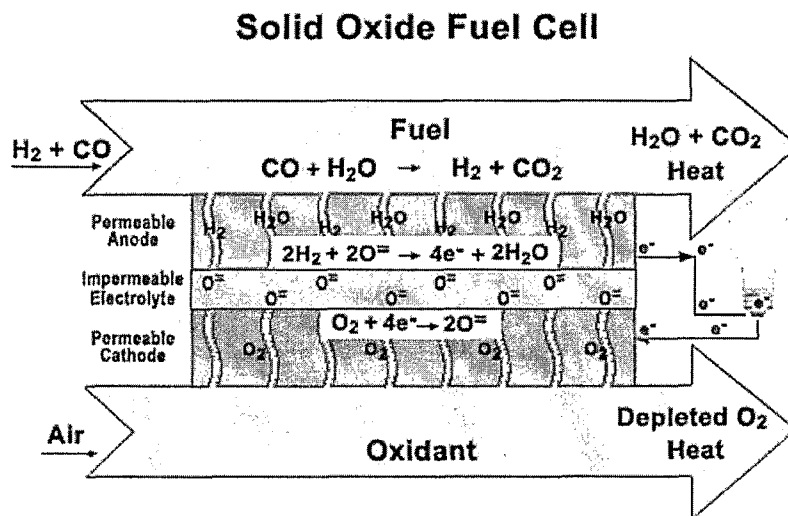
<sup>1</sup> fabricability

جدول ۲-۳- مشخصات اجزاء متعارف SOFCs [۱۲].

متغیرهای موثر بر هدایت جزء	هدایت ویژه در دمای عملکرد SOFC (S/m)	ترکیب	جزء
- نسبت اندازه ذره - مقدار Ni	۴۰۰-۱۰۰۰	Ni/YSZ	آند
- تخلخل کاتد - مقدار Sr	۶-۶۰	$Sr_xLa_{1-x}MnO_{3-\delta}$	کاتد
چگالی الکترولیت	۱۰-۱۵	$Y_2O_3-ZrO_2$	الکترولیت

### ۲-۱-۴- اصول تولید برق توسط پیل های سوختی اکسید جامد (SOFCs)

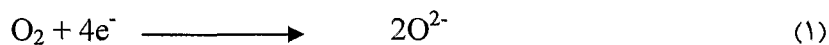
در شکل زیر به صورت شماتیک اصول کار پیل سوختی اکسید جامد و تولید برق توسط آن مشاهده می گردد.



شکل ۲-۳- اصول عملکرد پیل سوختی اکسید جامد و تولید برق توسط آن [۱۴].

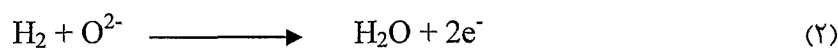
اگرچه مواد هادی پروتون نیز به عنوان الکترولیت SOFC ها مورد بررسی قرار گرفته اند، [۱۳-۱۵] در یک SOFC

"معمولی" یونهای اکسیژن از کاتد به آند مهاجرت می کنند. یونهای اکسیژن طبق واکنش زیر در کاتد ایجاد می شوند:

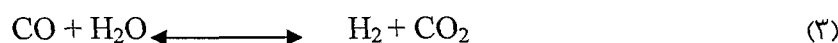


در دمای عملکرد، الکترولیت هدایت الکتریکی و مقاومت الکتریکی بسیار بالایی دارند، بنابراین تنها یونها می توانند به

آند جریان یابند. اگر از هیدروژن به عنوان سوخت استفاده شود، واکنش کلی آند به صورت زیر انجام می گیرد:



اگر مونواکسید کربن نیز وجود داشته باشد، واکنش زیر نیز رخ خواهد داد:



از آنجاییکه CO اثر مسموم کنندگی<sup>۱</sup> ندارد، مونواکسید کربن سوخت اضافی را جهت پیل سوختی فراهم می آورد.

در نهایت واکنش کلی پیل سوختی عبارت است از:



هنگامی که جریان وجود نداشته باشد (یعنی هیچ بار الکتریکی به پیل متصل نشود)، اختلاف ولتاژ بین دو الکترود توسط

معادله نرنست<sup>۲</sup> به دست می آید:

$$E = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln P_{\text{O}_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5)$$

در معادله فوق  $E^0$  ولتاژ برگشت پذیر در فشار استاندارد، R ثابت جهانی گازها، T دما، F ثابت فاراده، و  $P_i$  فشار جزئی

جزء  $i^{\text{th}}$  است. اما مقداری که توسط معادله نرنست بدست می آید معمولاً انحراف کمی را از مقادیر تجربی ولتاژ مدار باز<sup>۳</sup>

(OCV) نشان می دهد [۱۴].

اختلاف بین OCV تجربی و مقدار محاسبه شده توسط معادله نرنست اصولاً به دلیل هدایت الکتریکی الکترولیت است.

هنگامی که الکترولیت از مخلوط مواد هادی الکتریسیته و هادی یون اکسیژن ساخته شود، جریان الکتریکی می تواند از درون

الکترولیت به جای مدار حرکت کند که باعث افت OCV از مقدار تئوری می شود.

پدیده دیگری که به کاهش OCV منجر می شود به نام "عبور متقاطع"<sup>۴</sup> نامیده می شود که باعث عبور گاز کاتدی به

آند و بر عکس می گردد. نتیجه دقیقاً مانند حالت قبل است، یعنی در اثر انتقال هر مول گاز از یک الکترود به دیگری جریانی

در مدار خارجی تولید نمی شود. عبور متقاطع در SOFC ها معمولاً به دلیل زیرترک<sup>۵</sup>ها در الکترولیت ایجاد می گردد [۱۶].

<sup>1</sup> Poisoning Effect

<sup>2</sup> Nernst

<sup>3</sup> Open Circuit Voltage

<sup>4</sup> Cross-Over

<sup>5</sup> micro-crack