



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده فیزیک

ساخت و بررسی خواص الکتریکی و الکتروشیمیایی کاتد بر پایه ی لانتانوم
مورد استفاده در پیل سوختی اکسید جامد

پایان نامه کارشناسی ارشد فیزیک

امین پاکزاد

استاد راهنما

دکتر هادی سلامتی



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته فیزیک امین پاکزاد

تحت عنوان

ساخت و بررسی خواص الکتریکی و الکتروشیمیایی کاند بر پایه لانتانوم
مورد استفاده در پیل سوختی اکسید جامد

در تاریخ ۱۳۸۷/۰۱/۲۶ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

- | | |
|----------------------|-------------------------------|
| دکتر هادی سلامتی | ۱- استاد راهنمای پایان نامه |
| دکتر پرویز کاملی | ۲- استاد مشاور پایان نامه |
| دکتر مهین اشراقی | ۳- استاد داور |
| دکتر علی اکبر بابایی | ۴- استاد داور |
| دکتر ظفرالله کلانتری | سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده |

چکیده

در این پایان نامه، خواص الکتریکی و الکتروشیمیایی کاتد (LSCF) $La_{0.16}Sr_{0.14}Co_{0.12}Fe_{0.18}O_{3-\delta}$ که در پیل سوختی اکسید جامد استفاده می‌شود) مورد مطالعه قرار گرفته است. این کاتد به روش حالت جامد تهیه شده است. نتایج حاصل از XRD نشان می‌دهد که ساختار نمونه، شش گوشه است. اندازه گیری مقاومت نمونه بر حسب دما نشان می‌دهد که در دماهای اندازه گیری شده و در فشار محیط، حفره‌های الکترونی مسئول رسانندگی الکتریکی در این نمونه هستند.

با اندازه گیری مقاومت نمونه در حضور گازهای اکسیژن و آرگون و با استفاده از روش واهلش الکتریکی، ضریب پخش توده‌ای محاسبه شده است. انرژی فعال سازی برای رسانندگی الکتریکی و یونی محاسبه شده، که انطباق نتایج با گزارش‌های سایرین، نشان دهنده درستی نسبی تقریب‌های اعمالی برای محاسبه این ضرایب است.

کاتد LSCF دارای پایداری خوبی در فرآیند گرم و سرد شدن است و همچنین میزان رسانندگی الکتریکی بالا و رسانندگی یونی نسبتاً خوب، آنرا گزینه مناسبی برای استفاده به عنوان کاتد پیل سوختی اکسید جامد کرده است.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
هشت	فهرست مطالب
۱	چکیده
	فصل اول: پیل سوختی
۲	۱-۱ مقدمه
۶	۱-۲ بازده
۷	۳-۱ - معادله نرنست
۹	۱-۳-۱ - فشار جزئی هیدروژن
۱۰	۱-۳-۲ - بهره‌وری سوخت و اکسیدانت
۱۰	۳-۳-۱ - فشار سیستم
۱۱	۴-۱ - ولتاژهای پیل سوختی در عمل
۱۳	۱-۴-۱ - تولید جریان در یک الکتروود
۱۴	۲-۴-۱ - افت (قطبش) اکتیواسیون
۱۹	۱-۴-۲ - الف - کاهش دادن اضافه ولتاژ (قطبش) اکتیواسیون
۲۰	۳-۴-۱ - جریانهای داخلی و سوخت عبوری
۲۱	۴-۴-۱ - اتلاف اهمی
۲۱	۵-۴-۱ - ترابرد جرمی یا اتلاف غلظت
۲۳	۶-۴-۱ - ترکیب برگشت ناپذیری‌ها
۲۴	۵-۱ - لایه دوگانه بار
۲۶	۶-۱ - تمایز برگشت ناپذیری‌های گوناگون
۲۹	۷-۱ - انواع پیل سوختی
۳۱	۱-۷-۱ - فواید و مضرات انواع پیل‌ها
۳۴	۸-۱ الکترودها
	فصل دوم: پیل سوختی اکسید جامد
۳۵	۱-۲ - چگونگی کارکرد پیل‌های سوختی
۳۷	۲-۲ - مؤلفه‌های SOFC

۳۷ ۱-۲-۲- الکترولیت
۴۱ ۲-۲-۲- آند (الکتروود سوخت)
۴۱ ۳-۲-۲- کاتد (الکتروود هوا)
۴۲ ۴-۲-۲- متصل کننده
۴۲ ۵-۲-۲- مواد پوشش دهنده
۴۳ ۶-۲-۲- طراحی عملی SOFC
۴۳ ۳-۲-۳- کاتد $La_{.1/6} Sr_{.1/4} Co_{.1/2} Fe_{.1/8} O_{3-\delta}$
۴۵ ۱-۳-۲- ترابرد بار و جرم
۴۷ ۲-۳-۲- فرآیندهای الکتروشیمیایی کاتدهای SOFC
۴۸ ۳-۳-۲- اکسیدهای پروسکایتی
۴۹ ۴-۲- ویژگی و مکانیسم $La_{.1/6} Sr_{.1/4} Co_{.1/2} Fe_{.1/8} O_{3-\delta}$
۵۲ ۵-۲- انتخاب‌های بهینه X و y در ترکیب $La_{1-x} Sr_x Co_{1-y} Fe_y O_{3-\delta}$ (LSCFO)
۵۴ ۶-۲- رسانش در LSCFO ها

فصل سوم: روش‌های ساخت و ابزار مشخصه‌یابی

۶۳ ۱-۳- مقدمه
۶۳ ۲-۳- روش واکنش حالت جامد
۶۴ ۱-۲-۳- استوکیومتری (عنصر سنجی) و توزین پودرها
۶۴ ۲-۲-۳- مخلوط کردن و سایش پودرها
۶۵ ۳-۲-۳- تکلیس
۶۶ ۴-۲-۳- پرس کردن نمونه و ساخت قرص
۶۶ ۵-۲-۳- کلوخه سازی (تفجوشی)
۶۶ ۳-۳- روش سل-ژل
۶۷ ۴-۳- مشخصه‌یابی نمونه
۶۷ ۱-۴-۳- پراش پرتو ایکس (XRD)
۶۷ ۱-۴-۳- نرم افزار Full Prof
۶۹ ۲-۴-۳- میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی (SEM)
۷۰ ۲-۴-۳- الف- میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی (SEM)
۷۱ ۵-۳- اندازه‌گیری ضریب پخش

۷۱ ۳-۵-۱- پخش
۷۵ ۳-۵-۲- تکنیک واهلش هدايت الكتريكي
۷۸ ۳-۶- طيف نمايي امپدانس (IS)

فصل چهارم: ساخت نمونه و بررسی نتایج

۷۹ ۴-۱- مقدمه
۸۰ ۴-۲- ساخت نمونه LSCF به روش واکنش حالت جامد
۸۳ ۴-۳- آنالیز ساختاری XRD
۸۵ ۴-۴- تصویر SEM از نمونه
۸۶ ۴-۵- اندازه گیری مقاومت الكتريكي
۸۷ ۴-۶- آزمایش واهلش الكتريكي
۸۹ ۴-۷- نتایج مربوط به رسانندگی الكتريكي
۹۲ ۴-۸- نتایج مربوط به آزمایش واهلش رسانندگی الكتريكي
۹۹ ۴-۹- نتیجه گیری
۱۰۱ مراجع

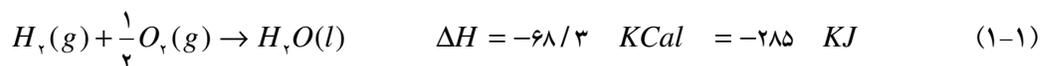
فصل اول

پیل سوختی

۱-۱ مقدمه

پیل‌های سوختی وسایل الکتروشیمیایی هستند که انرژی شیمیایی یک واکنش را مستقیماً به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند [۱]. این تعریف ساده و جامع، نشان دهنده حاکم بودن اصول ساده بر مکانیسم عمل آنهاست. چنانچه، اولین بار ویلیام گروو^۱ در سال ۱۸۳۹، اولین پیل سوختی را ساخت [۲]. اساس کار پیل سوختی، عکس فرآیند الکترولیزاست. در الکترولیز مثلاً آب، با عبور جریان الکتریسیته از یک محلول رقیق اسید یا باز، که درونش دو الکتروود (معمولاً از جنس Pt) قرار دارد، آب به دو جزء متشکله خود یعنی اکسیژن و هیدروژن تفکیک می‌شود. حال اگر این فرآیند معکوس شود، یعنی اگر به نحوی اکسیژن و هیدروژن را با یکدیگر ترکیب کنیم، انرژی حاصل از ترکیب این دو عنصر را می‌توان به صورت انرژی الکتریکی (جریان الکتریکی) استفاده کرد [۳]. یعنی در واکنش ساده $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ می‌توان گفت که هیدروژن در حال سوختن است و این سوختن، به عبارت دیگر تولید انرژی است [۲].

این انرژی آزاد شده از ترکیب اکسیژن و هیدروژن، قابل ملاحظه است که مقادیر آنرا در زیر می‌بینید [۴]:



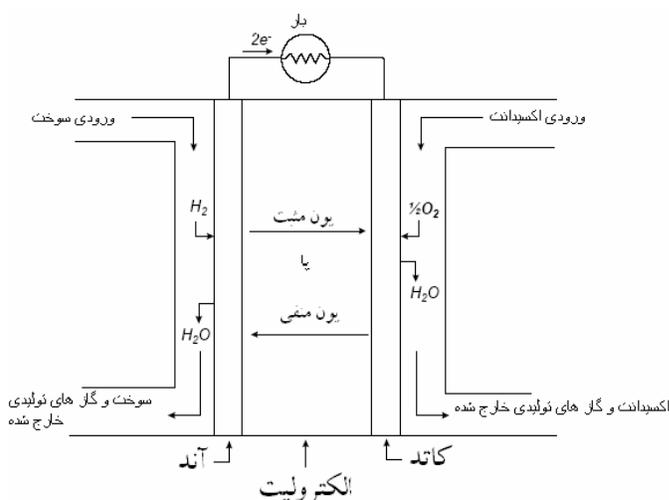
¹ -William Grove

می‌توان یک لامپ 100 W را به مدت 40 دقیقه توسط انرژی 285 KJ روشن نگه داشت. آلساندرو ولتا^۱ (1800) و لوئیجی گالوانی^۲ (1780)، نخستین کسانی بودند که تبدیل انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی را مورد آزمایش قرار دادند. به این دلیل، اینگونه وسایل، پیل ولتایی یا پیل گالوانی نام‌گذاری شدند. در پیل ولتایی ترتیبی می‌دهند که دو نیم واکنش اکسایش و کاهش در دو الکتروود متفاوت انجام پذیرد تا الکترون‌ها بجای آنکه مستقیماً بین دو فلز مبادله شوند، از مدار الکتریکی خارجی بگذرند [۴].

یک پیل سوختی منفرد از سه مؤلفه اساسی تشکیل شده است:

۱- الکتروولیت، ۲- کاتد و ۳- آند

سوخت مورد استفاده در آند (مثلاً هیدروژن) اکسید می‌شود و الکترون‌های حاصل، از مدار خارجی عبور می‌کنند (که این امر به علت عایق بودن الکتروولیت رخ می‌دهد). این الکترون‌ها، در کاتد باعث کاهش اکسیدانت (به طور مثال اکسیژن) می‌شوند. یون‌های مثبت یا منفی (بسته به نوع پیل سوختی) از الکتروولیت عبور می‌کنند تا مدار کامل شود. شماتیک این فرایند در شکل (۱-۱) آمده است.



شکل ۱-۱ شماتیک یک پیل سوختی [۱].

پیل سوختی اگرچه در مؤلفه‌ها و مشخصات، مشابه باتری نوعی است، اما جنبه‌های متمایزکننده بسیاری بین این دو وجود دارد. باتری یک وسیله ذخیره‌کننده انرژی است. بیشینه انرژی ممکن در باتری به وسیله میزان واکنش دهنده‌های ذخیره‌شده داخل خود باتری، معین می‌شود. در باتری هنگامی که واکنش دهنده‌های شیمیایی مصرف شوند، (دشارژ) تولید انرژی الکتریکی متوقف می‌شود و با استفاده از یک منبع خارجی می‌توان دوباره

¹ -Alessandro Volta

² - Luigi Galvani

واکنش دهنده‌ها را داخل باتری بازتولید کرد (شارژ). در حالیکه، پیل سوختی یک وسیله **تبدیل** انرژی شیمیایی به الکتریکی است و از لحاظ نظری، تا زمانیکه سوخت و اکسیدانت برای الکترودها مهیا شوند، توانایی تولید انرژی الکتریکی را دارد. که البته در عمل، بخاطر خوردگی، بدکار کردن اجزاء و ... عمر واقعی پیل سوختی محدود می‌شود [۱].

در پیل سوختی انرژی شیمیایی می‌تواند مستقیماً به انرژی الکتریکی تبدیل شود. بنابراین اگرچه پیل سوختی در معرض محدودیت بازده چرخه کارنو قرار نمی‌گیرد^۱، اما به عنوان یک فرآیند، باید برحسب جملات ترمودینامیکی چون ΔH و ΔS تعریف شود. تغییر انرژی آزاد گیبس مفهوم مفید دیگری است که به وسیله معادله زیر تعریف می‌شود (برای یک تغییر در دمای ثابت):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2-1)$$

در فشار ثابت، گرمای واکنش (که آنتالپی واکنش نیز نامیده می‌شود) نمودی از تفاوت محتوای گرمایی (آنتالپی)، H ، بین مواد تولید شده و مواد واکنش دهنده یک واکنش است که با ΔH مشخص می‌شود. ΔS ، تغییر در آنتروپی واکنش است.

بیشترین کار خالصی (در بعضی سیستم‌ها، واکنش‌ها با ازدیاد حجم صورت می‌گیرد که برای منبسط شدن در فشار ثابت جو باید سیستم کار انجام دهد، که در محاسبه کار خالص (یا کار قابل دسترسی) این کار مربوط به حجم - فشار، منظور نمی‌شود) که می‌توان از یک واکنش شیمیایی، که در فشار و دمای ثابت انجام می‌گیرد، به دست آورد، میزانی از کاهش انرژی آزاد گیبس این سیستم است. از طرف دیگر تغییر انرژی آزاد یک واکنش، همچنین، میزان تمایل وقوع آن واکنش را نیز نشان می‌دهد [۴].

پیل سوختی می‌تواند همچون باتری، یک سیستم برگشت پذیر^۲ در نظر گرفته شود. این سیستم‌ها (باتری، پیل سوختی) هنگامی که هیچ کار خالصی نه بر روی و نه به وسیله این سیستم‌ها انجام نشود، می‌توانند به وسیله اختلاف پتانسیل اندازه‌گیری شده بین الکترودها، توصیف شوند. مثلاً، پتانسیل پیل سرب - اسید تقریباً ۲۷ است. بنابراین در یک واکنش شیمیایی آنچه اهمیت فراوانی دارد، ارتباط برقرار کردن بین پتانسیل‌هایی که مستقیماً اندازه‌گیری

۱- حد کارنو، نشان دهنده بیشینه بازده ممکن برای موتورهای گرمایی یا توربین بخار است که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\text{حد کارنو} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

دمای بیشینه موتور گرمایی، T_1 ؛ دمای سیال گرم خروجی، T_2 .

علت این حد بازده، بخاطر وجود انرژی گرمایی (متناسب با T_2) است که هدر می‌رود [۲].

۲- در فرآیندی که در آن انرژی تلف می‌شود و در واقع به انرژی دسترسی ناپذیر (unavailable) یا انرژی از دست رفته تبدیل می‌شود، به نحوی که بازایی یا برگشت این انرژی از دست رفته امکان پذیر نباشد، با فرآیندی برگشت ناپذیر مواجهیم. اما اگر بازایی این انرژی از دست رفته (که البته در اینجا دیگر از دست رفته نیست بلکه تبدیل شده است) ممکن باشد، فرآیند، برگشت پذیر خواهد بود [۲].

جدول (۱-۱) پتانسیل های الکتروود استاندارد [۳].

Element	Reactions	$E^{\circ}(\text{V})$
Fluorine	$\text{F}_2 + 2e = 2\text{F}^-$	2.87
Chlorine	$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$	1.359
Oxygen	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
Silver	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	0.799
Copper	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	0.337
Hydrogen	$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0.000
Iron	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	- 0.440
Aluminium	$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	- 1.660
Lithium	$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	- 3.045

می‌شوند از یک سو، و از سوی دیگر، جملات انرژی که از تکنیک های گرما شیمی مثل کالریمتری به دست می‌آیند، است [۳]. همچنان که واکنش پیل را می‌توانیم به صورت حاصل جمع دو نیم واکنش در نظر بگیریم نیروی محرکه الکتریکی (E^0)، پتانسیل یا ولتاژ) یک پیل را نیز می‌توانیم حاصل جمع پتانسیل دو الکتروود آند و کاتد بدانیم. پتانسیل های الکتروود استاندارد [$T = 25^{\circ}\text{C}$ و $P = 100 \text{ KPa}$] که در جدول (۱-۱) آمده است، نسبت به پتانسیل مرجع هیدروژن ($E^0 = 0 \text{ V}$) سنجیده می‌شوند. هر چه پتانسیل الکتروود مثبت تر باشد تمایل آن عنصر برای کاهش بیشتر است [۴].

تفاوت پتانسیل دو الکتروود در یک پیل الکتروشیمیایی، اختلاف پتانسیل بیشینه آنرا (با فرض اینکه شرط برگشت پذیری به طور کامل وجود داشته باشد) به دست می‌دهد. به لحاظ عملی، برگشت پذیری به وسیله تعادل برقرار کردن بین اختلاف پتانسیل پیل الکتروشیمیایی با یک پتانسیومتر متعارف آزمایشگاه، به دست می‌آید [۳]. اگر فرآیند، برگشت پذیر باشد، یعنی هیچ گونه انرژی دسترس ناپذیری به هدر نرود ($T\Delta S = 0$)، در واقع تمام محتوای گرمایی واکنش (ΔH) به کار مفید (ΔG) تبدیل می‌شود. کار مفید در اینجا، همان انرژی الکتریکی است. پس، در واکنش زیر که واکنش کلی در پیل سوختی با سوخت هیدروژن و اکسیدانت اکسیژن است، داریم:



بنا به تعریف، برای تغییرات انرژی آزاد گیبس داریم:

$$\Delta G_f = G_f - \text{محصولات} - G_f$$

در آن، G_f ، انرژی آزاد گیبس شکل گیری (formation) است که نشان دهنده انتخاب حالت استاندارد، (۰/۱ MPa و 25°C) برای عناصر خالص به عنوان نقطه انرژی صفر (در واقع نوعی برگزیدن نقطه مرجع انرژی

است) می‌باشد. برای راحتی می‌توان از $(\bar{g}_f)_{H_2O}$ استفاده کرد که نشان دهنده انرژی آزاد گیبس ویژه مولی شکل گیری آب است. بنابراین برای فرمول (۲-۱) داریم:

$$\Delta\bar{g}_f = (\bar{g}_f)_{H_2O} - (\bar{g}_f)_{H_2} - \frac{1}{2}(\bar{g}_f)_{O_2}$$

از طرفی به ازای هر مولکول هیدروژن که در آند، اکسید می‌شود، ۲ الکترون در مدار خارجی جریان پیدا می‌کند:



پس به ازای یک مول هیدروژن مصرفی، $2N_a$ الکترون از مدار خارجی عبور می‌کند. N_a عدد آووگادرو است. اگر $-e$ ، بار یک الکترون باشد، کل بار شارش یافته، به صورت زیر در می‌آید:

$$\text{کولن } -2eN = -2F$$

که F ، ثابت فاراده یا بار یک مول الکترون است و برابر 96485 کولن می‌باشد. اگر E ولتاژ پیل سوختی باشد، کار الکتریکی ناشی از عبور این مقدار بار در مدار می‌شود:

$$J = -2FE = \text{کار الکتریکی انجام شده}$$

چون سیستم برگشت پذیر فرض شده است، بنابراین این کار الکتریکی انجام شده مساوی انرژی گیبس آزاد شده است، یعنی:

$$\Delta\bar{g}_f = -2F.E \quad (4-1)$$

$$E = \frac{-\Delta\bar{g}_f}{2F} \quad (5-1)$$

این معادله مهم، نیروی محرکه (EMF) یا ولتاژ مدار باز برگشت پذیر پیل سوختی هیدروژن را به دست می‌دهد. تعمیم این معادله برای حالتی با سوختی غیر از هیدروژن به صورت زیر است:

$$E = \frac{-\Delta\bar{g}_f}{zF} \quad (6-1)$$

که z تعداد الکترونها عبوری برای هر مولکول از سوخت است. مثلاً برای پیل سوختی متانول، $z=6$ است [۲].

۲-۱ بازده

چون در پیل سوختی، از سوختن مواد، انرژی آزاد می‌شود، از مفهوم ارزش گرمایی یا آنتالپی شکل گیری استفاده می‌شود و بازده به صورت زیر تعریف می‌شود:

انرژی الکتریکی تولید شده به ازای هر مول سوخت

$$\text{بازده} = \frac{\text{انرژی الکتریکی تولید شده به ازای هر مول سوخت}}{-\Delta\bar{h}_f} \quad (7-1)$$

علامت منفی به خاطر این است که به طور قراردادی برای حالت آزاد شدن انرژی، $\Delta\bar{h}_f$ را منفی در نظر می‌گیریم.

چون بیشینه انرژی الکتریکی تولید شده مساوی انرژی آزاد گیبس است، بنابراین یک حد ترمودینامیکی برای بازده در نظر می گیرند:

$$\text{بیشینه بازده ممکن} = \frac{\Delta \bar{g}_f}{\Delta \bar{h}_f} \times 100 \% \quad (8-1)$$

چون در عمل، تمام سوخت ورودی به پیل سوختی، مصرف نمی شود، بنا بر این برای تصحیح، ضریب بهره‌وری سوخت به صورت زیر تعریف می شود:

جرمی از سوخت که در پیل واکنش می دهد

$$\mu_f = \frac{\text{جرمی از سوخت که وارد پیل می شود}}{\text{جرمی از سوخت که در پیل واکنش می دهد}}$$

جرمی از سوخت که وارد پیل می شود

بنابراین بازده به صورت زیر در می آید:

$$\eta = \mu_f \times \frac{\Delta \bar{g}_f}{\Delta \bar{h}_f} \times 100 \% \quad (9-1)$$

۳-۱ - معادله نرنست^۱

آنچه در به دست آوردن معادله نرنست اهمیت اساسی دارد اینست که، $\Delta \bar{g}_f$ ، مقدار ثابتی نیست بلکه با دما، حالت (مایع یا گاز)، فشار و غلظت تغییر می کند. مثلاً برای واکنش (۳-۱)، تفاوت مقدار $\Delta \bar{g}_f$ از $\frac{kg}{mol}$ -228 در دمای $10^\circ C$ (حالت مایع آب) تا مقدار $\frac{kg}{mol}$ -177 در دمای $1000^\circ C$ (حالت گاز آب)، نشاندهنده تغییر محسوس $\Delta \bar{g}_f$ با دما است [۲]. حال ارتباط فشار و غلظت را با $\Delta \bar{g}_f$ بررسی می کنیم. واکنش کلی زیر را در نظر بگیرید:



که j مول از ماده J با k مول از ماده K واکنش می دهد و m مول محصول M بدست می دهد. کمیت مهمی که در ارتباط با متغیر فشار و دما قرار دارد، کمیت «فعالیت»^۲ مواد است. این پارامتر برای گازهایی که به صورت گاز ایده آل رفتار می کنند، به صورت زیر تعریف می شود:

$$a = \frac{P}{P^\circ} \quad (11-1)$$

که P فشار یا فشار جزئی^۳ گاز و P° فشار استاندارد، 0.1 MPa ، است [۲].

^۱ -Nernst equation

^۲ -Activity

۵- بنابر قانون فشارهای جزئی دالتون (۱۸۰۱)، فشار کل مخلوطی از گازها برابر مجموع فشارهای جزئی هر یک از آن گازها است.

←

یعنی: $P_{\text{کل}} = P_1 + P_2 + \dots$ [۴]

فعالیت‌های مواد واکنش دهنده و محصولات، طبق معادله زیر (که می‌توان از استدلال‌ات ترمودینامیکی به دست آورد) می‌توانند انرژی آزاد گیبس را تغییر دهند [۵]:

$$\Delta \bar{g} = \Delta \bar{g}_f - RT \ln \left(\frac{a_J^j \times a_K^k}{a_M^m} \right) \quad (12-1)$$

که $\Delta \bar{g}_f$ ، تغییر انرژی آزاد گیبس شکل گیری در فشار استاندارد است. T، دما، R ثابت گازها و a_J^j فعالیت واکنش دهنده J به توان J است.

مثلاً برای حالت پیل سوختی هیدروژن، معادله (۱-۳)، داریم:

$$\Delta \bar{g} = \Delta \bar{g}_f - RT \ln \left(\frac{a_{H_2} \times a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}} \right) \quad (13-1)$$

می‌بینیم که اگر فعالیت واکنش دهنده‌ها افزایش یابد، $\Delta \bar{g}_f$ بیشتر منفی می‌شود، یعنی انرژی بیشتری آزاد می‌شود. از طرف دیگر، اگر فعالیت محصول افزایش یابد، $\Delta \bar{g}_f$ افزایش می‌یابد یا در واقع کمتر منفی می‌شود، یعنی انرژی کمتری آزاد می‌شود. برای آنکه ببینیم این معادله چگونه ولتاژ را متأثر می‌کند با جایگزینی رابطه (۱-۵)، داریم:

$$\begin{aligned} E &= \frac{-\Delta \bar{g}_f}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{H_2} \times a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}} \right) \quad (14-1) \\ &= E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{H_2} \times a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}} \right) \end{aligned}$$

این معادله، معادله نرنست نام دارد.

EMF، که از این معادله به دست می‌آید، ولتاژ نرنست نام دارد که ولتاژ پیل برگشت پذیر در یک دما و فشار مشخص است [۲].

→ اگر مخلوط گازها شناخته شده باشد، فشارهای جزئی به راحتی مشخص می‌شوند. با استفاده از معادله عمومی گاز $PV=nRT$ می‌توان نشان داد که، نسبت حجمی، نسبت مولی، نسبت فشاری یک مخلوط گازی همه، با هم برابرند. مثلاً برای واکنش زیر $CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO_2$. گاز محصول شامل سه بخش مولی H_2 و یک بخش مولی CO_2 است. بنابراین اگر واکنش در 0.1 MPa انجام شود، فشارهای جزئی H_2 و CO_2 می‌شود:

$$P_{H_2} = \frac{3}{4} \times 0.1 = 0.075 \text{ MPa} \quad \text{و} \quad P_{CO_2} = \frac{1}{4} \times 0.1 = 0.025 \text{ MPa}$$

اهمیت فشار جزئی در اینجا، این است که، اکسیژن که در کاتد پیل سوختی مصرف می‌شود، جزئی از هوا (به عنوان گاز ورودی به کاتد) است. و نیز هنگامی که گاز ورودی به آن، هیدروژن خالص نباشد، فشار جزئی هیدروژن مهم می‌شود [۲].

برای واکنش (۳-۱)، در دمای بالا (مثلاً در پیل سوختی اکسید جامد در 1000°C) بخار حاصله را می توان گاز کامل فرض کرد. پس:

$$a_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P^0}, \quad a_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{P^0}, \quad a_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{p^0}$$

و اگر فشار برحسب بار باشد، در این صورت $P^0 = 1$ و معادله (۱۴-۱)، می شود:

$$E = \frac{-\Delta\bar{g}_f}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{H_2} \times a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}} \right) \quad (15-1)$$

تقریباً در همه موارد، فشارها در معادله (۱۵-۱)، فشار جزئی (از یک مخلوط) گاز است. مثلاً گاز هیدروژن ممکن است مخلوطی از H_2 و CO_2 همراه با بخار تولیدی باشد. یا اینکه اکسیژن ورودی جزئی از هوا است. اغلب، فشار در دو سوی کاتد و آنود تقریباً برابر است که این طراحی پیل را آسانتر می کند. اگر این سیستم، فشار P داشته باشد، داریم:

$$P_{H_2} = \alpha P, \quad P_{O_2} = \beta P, \quad P_{H_2O} = \delta P$$

که α ، β و δ ثابت هایی هستند که به جرم های مولی و غلظت های، H_2 ، O_2 و H_2O وابسته اند. در نتیجه معادله (۱۴-۱) می شود:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\alpha \times \beta^{\frac{1}{2}}}{\delta} \right) + \frac{RT}{4F} \ln(P) \quad (16-1)$$

معادلات (۱۵-۱) و (۱۶-۱) دو شکل از معادله نرنست هستند. نکات زیر را در ارتباط با معادله نرنست می توان در نظر گرفت.

۱-۳-۱- فشار جزئی هیدروژن

در معادله (۱۵-۱)، جمله فشار هیدروژن را مجزا می کنیم. پس:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right) + \frac{RT}{4F} \ln(P_{H_2})$$

حال اگر فشار جزئی هیدروژن از P_1 به P_2 تغییر پیدا کند درحالی که P_{H_2O} و P_{O_2} ثابت بمانند، تغییر ولتاژ حاصل از این تغییر فشار بصورت زیر است [۲]:

$$\Delta V = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad (17-1)$$

که به طور مثال در پیل سوختی اسید فسفریک که در دمای 200°C کار می کند، داریم [۶]:

$$\Delta V = 0.02 \ln \left(\frac{P_r}{P_1} \right) \quad V$$

که با نتایج تجربی همخوان است. مثلاً اگر سوخت از هیدروژن خالص به 50% مخلوط هیدروژن و دی اکسید کربن تغییر کند، باعث کاهش $0.015 V$ در ولتاژ هر پیل می شود [۲].

۱-۳-۲- بهره وری سوخت و اکسیدانت

با عبور هوا از پیل سوختی، اکسیژن مصرف می شود و فشار جزئی کاهش می یابد. همین طور فشار جزئی سوخت نیز به خاطر مصرف سوخت کاهش می یابد، از طرفی محصولات واکنش افزایش می یابند. بنابراین در

معادله (۱-۱۶)، α و β کاهش می یابند درحالی که δ افزایش پیدا می کند. بنابراین جمله $\frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\alpha \cdot \beta^{\frac{1}{2}}}{\delta} \right)$

کوچک می شود و EMF افت پیدا می کند. این کاهش در داخل پیل مقادیر متفاوتی دارد که نزدیک بخش خروجی سوخت که سوخت مصرف می شود، بدتر (افت بیشتری) است. از طرفی، به خاطر صفحات دوقطبی کم مقاومت، روی الکتروود، عملاً بخشهای متفاوت یک پیل، ولتاژهای متفاوتی ندارند. در نتیجه این جریان است که تغییر می کند. چگالی جریان، نزدیک خروجی که غلظت سوخت کمتر است، پایین تر خواهد آمد. جمله RT در معادله نشان می دهد افت ولتاژ نرنست ناشی از بهره سوخت، برای پیل های سوختی دما بالا، بیشتر خواهد بود. در قسمتهای قبل دیدیم که هر چه بهره سوخت (μ_f) بیشتر باشد، سیستم، بازده بیشتری دارد. اما در این قسمت می بینیم که بهره سوخت بالاتر موجب افت ولتاژ بیشتری می شود. بنابراین بهینه سازی این دو عامل متضاد، خصوصاً در پیل های دما بالا، بسیار حائز اهمیت است.

۱-۳-۳- فشار سیستم

از معادله (۱-۱۶) می تواند دید EMF یک پیل سوختی به وسیله فشار سیستم، برطبق رابطه زیر تعیین می شود:

$$\frac{RT}{4F} \ln(P)$$

برای تغییر فشار P_1 به P_2 ، تغییرات ولتاژ برابر است با:

$$\Delta V = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

مثلاً برای یک SOFC که در دمای 1000°C کار می کند، تغییر ولتاژ می شود:

$$\Delta V = 0.027 \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

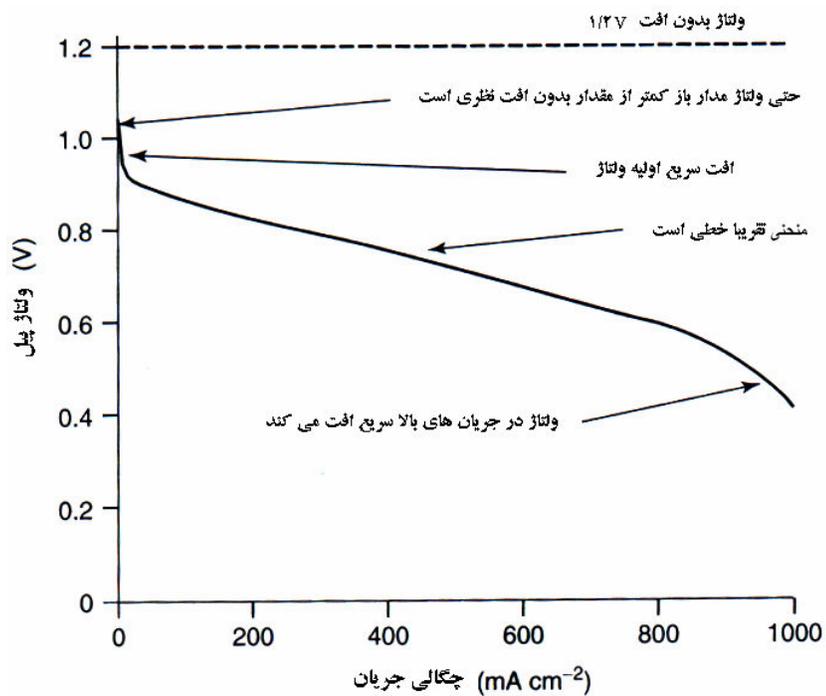
که با نتایج گزارش شده سازگار است [۷].

اما در پیل های سوختی دما پایین، سیستم بیشتر، تحت تأثیر فشار قرار دارد و تفاوت هایی با پیش گویی های معادله نرنست دارد. افزایش فشار در این گونه پیل ها (دما پایین) اتلاف در الکترودها، خصوصاً کاتد، را کاهش می دهد [۲].

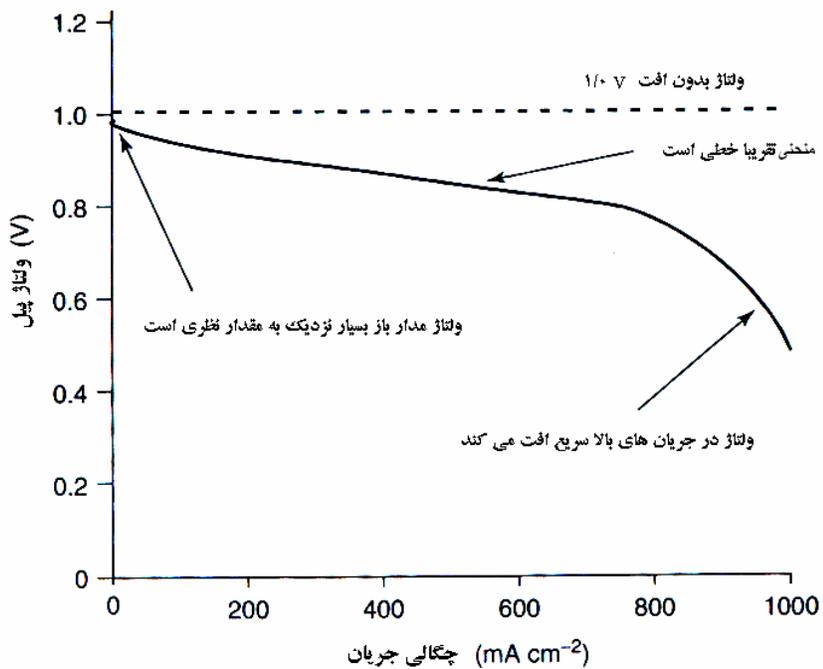
۱-۴- ولتاژهای پیل سوختی در عمل

مقدار نظری ولتاژ مدار باز (OCV)^۱ برای پیل سوختی هیدروژن از فرمول $E = -\frac{\Delta G_f}{rF}$ به دست می آید. اما در عمل، ولتاژ واقعی پیل کمتر از این مقدار است. در شکل های زیر این کاهش ولتاژ برای دو پیل سوختی نوعی، رسم شده است. با مقایسه شکل های (۱-۲) و (۱-۳) می بینیم که اگرچه ولتاژ برگشت پذیر یا بدون اتلاف برای پیل های سوختی دما بالا کمتر است اما به دلیل اینکه افت ولتاژ یا برگشت ناپذیری برای این گونه پیل ها کمتر است بنابراین به طور کلی، ولتاژ عملی این پیل ها بیشتر است. در این بخش دلایل این کاهش ولتاژ و راههای بهبود آنرا شرح می دهیم [۲]. قبل از ورود به بحث اصلی، توضیحاتی در مورد تولید جریان در الکترودها ضروری است.

^۱ -Open Circuit Voltage



شکل ۱-۲ نمودار یک پیل سوختی دما پایین [۲].



شکل ۱-۳ نمودار یک پیل سوختی دما بالا [۲].

۱-۴-۱- تولید جریان در یک الکتروود

هنگامی که شرایط تعادل برقرار باشد در واکنش زیر:



پتانسیل E°_O مساوی $+0.402V$ می‌شود.^۱ (با این فرض که فعالیت واکنش دهنده ها و محصولات، واحد باشد). اگر پتانسیل کاهش پیدا کند، واکنش مستقیم، یعنی تولید یونهای هیدروکسیل، پیش خواهد رفت (حالت کاهش). اما برعکس، اگر پتانسیل افزایش یابد، تولید بیشتر اکسیژن فرایند غالب خواهد بود (حالت اکسایش). نکته مهم این است که با عبور پتانسیل از حالت تعادل، تراپرد الکترونها برقرار خواهد شد (جریان جاری می‌شود). تحت این شرایط، الکتروود، قطبیده می‌شود و برگشت ناپذیری از خود نشان می‌دهد که اختلاف پتانسیل این حالت برگشت ناپذیر و حالت تعادل را اضافه و **ولتاژ^۲ (ΔE)** گویند.

بنابراین حالت تعادل برای معادله



را می‌توان چنین تعریف کرد، که حالتی است که آهنگ اکسایش A با آهنگ کاهش کاتیونهای A^{n+} برابر است یعنی جریان خالص (نهایی) صفر است. تعادل، در نتیجه، بیشتر یک پدیده دینامیکی است تا استاتیکی و می‌تواند برحسب سد انرژی در سطح الکتروود، توصیف شود.

در شکل (۴-۱) سدهای انرژی نزدیک به سطح الکتروود نشان داده شده‌اند که برای اکسید کردن A به A^{n+} ، انرژی آزاد ΔG_A باید فراهم شود. برعکس، کاهش A^{n+} به A با انرژی آزاد اضافی ΔG_A^{n+} می‌تواند انجام شود. تعداد ذراتی که می‌توانند بر این سد انرژی غلبه کنند به وسیله قانون توزیع ماکسول معین می‌شود و آهنگ حالت اکسایش (V_i) اتم‌های A برابر است با:

$$V_i = k_i \exp\left(\frac{-\Delta G_A}{RT}\right) \quad (20-1)$$

که K_1 ثابتی است وابسته به دما، طبیعت و فعالیت اتم‌های A.

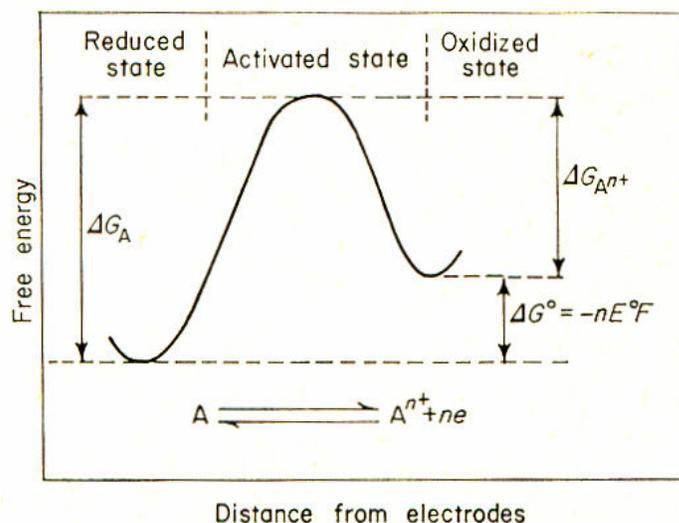
به طور مشابه، آهنگ عکس واکنش بالا (آهنگ حالت کاهش) برابر است با:

$$V_r = k_r \exp\left(\frac{-\Delta G_A^{n+}}{RT}\right) \quad (21-1)$$

در حالت تعادل $V_i = V_r$. بنابراین:

$$(\Delta G_A - \Delta G_A^{n+}) = \Delta G^{\circ} \quad \text{اگر:}$$

$$\exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{nFE^{\circ}}{RT}\right) = \frac{k_i}{k_r} = k = \text{const.} \quad \text{پس:}$$



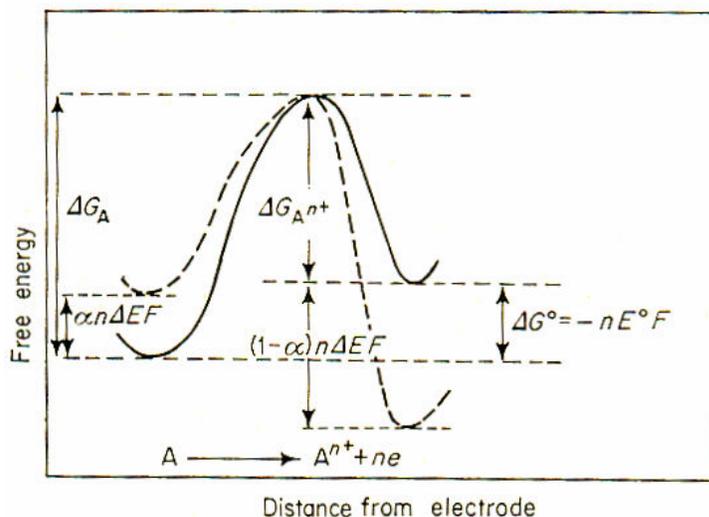
شکل ۴-۱ سد های انرژی نزدیک به سطح الکتروود [۳].

$$\Rightarrow E^{\circ} = \left(\frac{RT}{nF} \ln k \right) \quad (22-1)$$

در نتیجه، پتانسیل الکتروودی مشخصی (E°) برای یک واکنش برگشت پذیر در دما و فعالیت ثابت، وجود دارد [۳].

۱-۴-۲-افت (قطبش) اکتیواسیون

همانطور که در بخش قبل توضیح داده شد، برای داشتن یک جریان خالص باید تغییری در پتانسیل الکتروود نسبت به حالت تعادل ایجاد کنیم. برای حالت اکسایش A، همانطور که در نمودار سد انرژی (شکل ۴-۱) دیده می شود، انتقال پتانسیلی، در انرژی آزاد، به اندازه $-an\Delta E F$ ، برای A، و $(1-\alpha)n\Delta E F$ برای A^+ ایجاد شده است. α ، کسری از اضافه ولتاژ است که به اکسایش A کمک می کند. بنابراین واکنش اکسایش به وسیله کاهش در انرژی آزاد اکسایش A و افزایش در انرژی آزاد واکنش معکوس مطلوب خواهد بود. اگر آهنگ های واکنش را در این شرایط برگشت ناپذیر V_1' و V_2' بنامیم، داریم:



شکل ۵-۱ سد های انرژی نزدیک به سطح الکتروود، هنگام ترابرد الکترون [۳].

$$V'_1 = k, \exp - \left(\frac{\Delta G_A - \alpha n \Delta E F}{RT} \right) = V_1, \exp \frac{\alpha n \Delta E F}{RT} \quad (23-1)$$

و به طور مشابه:

$$V'_r = V_r, \exp - \left(\frac{(1-\alpha)n \Delta E F}{RT} \right) \quad (24-1)$$

آهنگ های واکنش های V'_1 و V'_2 به ترتیب معادل چگالی های جریان i_1 و i_2 هستند و V_r و V_r' به عنوان چگالی جریان تبدلی (i_0) تعریف می شوند که چگالی جریانی است که در حالت تعادل در هر دو جهت (حالت های اکسایش و کاهش) جریان می یابد. چگالی جریان آندی خالص برای اکسایش A (i_a) می شود:

$$i_a = i_1 - i_r = i_1, \exp \left(\frac{\alpha n \Delta E F}{RT} \right) - i_r, \exp - \left(\frac{(1-\alpha)n \Delta E F}{RT} \right) \quad (25-1)$$

در اضافه ولتاژهای بیشتر از $0.05 V$ ، واکنش معکوس (جمله دوم عبارت بالا) آنقدر کوچک است که می توان از آن صرف نظر کرد و عبارت بالا را به صورت زیر باز نویسی کرد: