

استفاده از کامپوزیتهای سرامیک-فلز با قابلیت هدایت یونی در کاتد پیلهای سوختی اکسید جامد (SOFC)

بهزاد میرفخرایی، امیر مقصودی پور، بابک رئیسی دهکردی و فتح‌ا... مضطرزاده

پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

b-mirfakhraei@merc.ac.ir

چکیده: پیل‌های سوختی ابزاری هستند که انرژی شیمیایی سوخت را به طور مستقیم به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند، از این رو، بازده بالاتری از روش‌های ترمومکانیکی دارند و اثر آنها بر محیط زیست بسیار ناچیز است. پیل‌های سوختی اکسید جامد از انواع دمای بالای این نوع ابزار تولید الکتریسیته هستند و قابلیت استفاده مستقیم از گاز طبیعی به عنوان سوخت را دارا هستند. در این مقاله ضمن بیان نحوه عملکرد پیل‌های سوختی اکسید جامد و نیازهای اساسی اجزای مختلف آنها، تاثیر مقدار رسوب اکزالاتی و دمای سینتر بر مشخصات کاتدی کامپوزیت اکسید بیسموت پایدار شده با اکسید ایتیریم و اکسید نقره (که در دمای بالاتر از 180°C تبدیل به نقره فلزی می‌شود)، مورد بررسی قرار می‌گیرد. برای این منظور، کامپوزیت اکسید بیسموت دارای ۲۵ درصد مولی افزودنی اکسید ایتیریم $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.25}$ با ۴۵ درصد وزنی اکسید نقره و مقادیر مختلف رسوب اکزالاتی و دماهای سینتر ۷۵۰، ۸۰۰ و ۸۵۰ درجه سانتیگراد از نظر چگالی نسبی، تخلخل ظاهری، عبورپذیری و هدایت الکتریکی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین نحوه توزیع نقره و اثر رسوب اکزالاتی بر ریزساختار به وسیله تصاویر SEM ارزیابی شد. اندازه‌گیری‌های انجام شده نشان داد که استفاده از مقادیر ۷ درصد وزنی رسوب اکزالاتی و ۴۵ درصد وزنی اکسید نقره در ترکیب، به تهیه محصولی با قابلیت عبورپذیری و هدایت الکتریکی می‌انجامد.

کلیدواژه‌ها: پیل سوختی اکسید جامد، کاتد کامپوزیت، اکسید بیسموت پایدار شده با اکسید ایتیریم، روش هم‌رسوبی.

۱- مقدمه

پیل سوختی یک دستگاه تبدیل انرژی است که انرژی شیمیایی سوخت را بدون نیاز به مرحله میانی سوختن، به‌طور مستقیم تبدیل به انرژی الکتریکی و گرما می‌کند. از این رو، بازده آن به مراتب بالاتر از روش‌های ترمومکانیکی می‌باشد. یک پیل سوختی می‌تواند مادامی که سوخت و عامل اکسیدکننده در الکترودها وجود داشته باشند، کار کند و تاثیر آن بر محیط اطراف، قابل صرف‌نظر کردن است [۱].

در جدول ۱ مشخصات بعضی از انواع مهم پیل‌های سوختی با یکدیگر مقایسه شده‌اند. بازده جریان الکتریسیته این پیل‌ها در حدود ۶۰-۵۰٪ می‌باشد که در صورتی که همانند سیستم‌های ترکیبی، از گرمای حاصل از انجام واکنش نیز استفاده گردد، امکان افزایش بازده تا ۹۰٪ وجود دارد. به‌علاوه پیل‌های سوختی کربنات مایع و اکسید جامد، به دلیل دمای کارکرد بالا، نشان، قابلیت استفاده از گاز طبیعی را دارا می‌باشند. امروزه در بین انواع پیل‌های سوختی، پیل‌های سوختی پلیمری و اکسید جامد از اقبال بیشتری برخوردار هستند [۱].

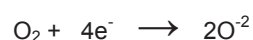
۲- مکانیزم کارکرد پیل‌های سوختی اکسید جامد

به طور کلی یک پیل سوختی از سه قسمت اصلی کاتد، الکترولیت و آند تشکیل شده است. اصول عملکرد پیل‌های سوختی در شکل ۱ نشان داده شده است. در این پیل‌ها، اکسیژن از طریق کاتد متخلخل به سیستم

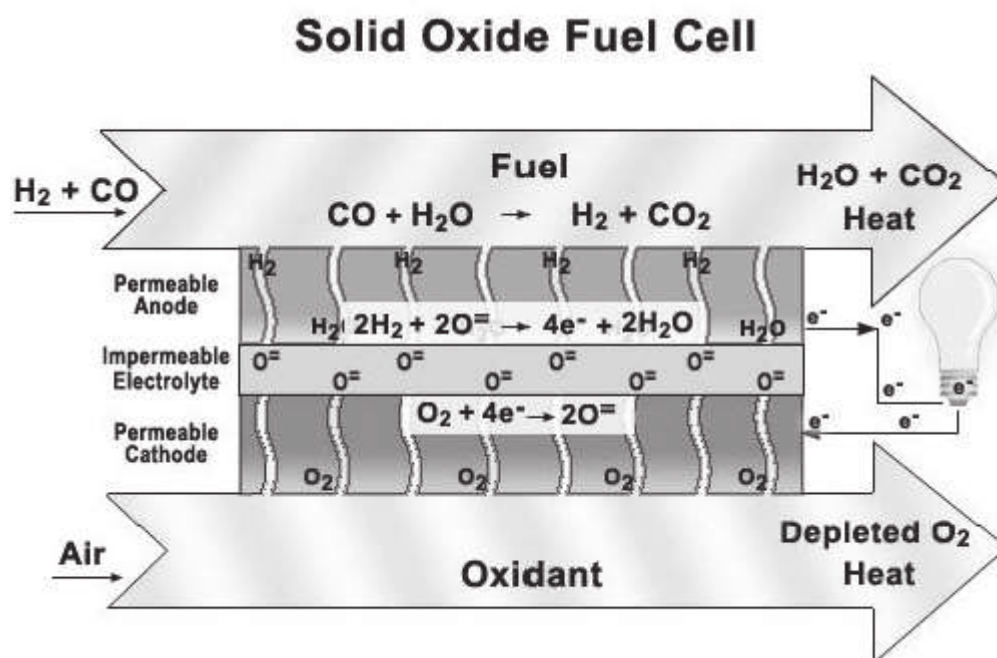
جدول ۱- مشخصات فنی پیل‌های سوختی مختلف [۱]

نوع پیل سوختی	الکترولیت	دمای کارکرد	سوخت	بازده الکتریکی
قلیایی (AFC)	هیدروکسید پتاسیم	$50-200^{\circ}\text{C}$	هیدروژن	۵۵-۵۰٪
متانول مستقیم (DMFC)	پلیمر	$60-200^{\circ}\text{C}$	متانول مایع	۵۵-۴۰٪
اسید فسفریک (PAFC)	اسید فسفریک	$160-210^{\circ}\text{C}$	هیدروکربن‌ها و الکل	۵۰-۴۰٪
پلیمری (PEMFC)	پلیمر	$50-80^{\circ}\text{C}$	هیدروکربن‌ها و متانول	۵۰-۴۰٪
کربنات مایع (MCFC)	نمک‌های مذاب	$630-650^{\circ}\text{C}$	گاز طبیعی و پروپان	۶۰-۵۰٪
اکسید جامد (SOFC)	سرامیک‌های هادی یون اکسیژن مانند YSZ	$600-1000^{\circ}\text{C}$	گاز طبیعی و پروپان	۶۰-۴۵٪

وارد می‌شود و در مرزهای سه فاز (TPB)، شامل کاتد (هادی الکتریکی)، الکترولیت (هادی یون اکسیژن) و هوا به عنوان جزء دارای اکسیژن مولکولی، طبق واکنش زیر، مولکول اکسیژن تبدیل به یون اکسیژن می‌شود و به درون الکترولیت نفوذ می‌کند:



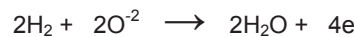
بدین ترتیب یک کاتد پیل سوختی می‌بایست قابلیت الکتروکاتالیستی مناسبی برای احیای اکسیژن از خود نشان دهد. از آنجایی که این ماده به عنوان یک جمع‌کننده جریان مورد استفاده قرار می‌گیرد، می‌بایست هدایت الکترونی مناسبی نیز داشته باشد. ترکیب دمای بالا و اتمسفر اکسیدکننده، منجر به بروز مشکلات زیادی برای ماده مورد استفاده در کاتد می‌شود. لذا علاوه بر دو مورد فوق، ماده مورد استفاده در کاتد باید در محدوده گسترده‌ای از فشار جزئی اکسیژن پایدار باشد، تبخیر نشود، هیچگونه تغییرات فازی مخربی از خود نشان ندهد و در محدوده گسترده دمایی، اتصالی مناسب و با مقاومت بسیار پایین با الکترولیت تشکیل دهد [۹-۲].



شکل ۱- اصول عملکرد پیل سوختی دمای بالای الکترولیت جامد [۲]

یون اکسیژنی که در فصل مشترک کاتد و الکترولیت تولید می‌شود از طریق الکترولیت که یک هادی قوی یون اکسیژن با ساختاری کاملاً متراکم و فاقد تخلخل می‌باشد به سمت آند (الکتروکسوخت) منتقل می‌شود. الکترولیت مرسوم از جنس ZrO_2 پایدار شده به وسیله Y_2O_3 می‌باشد که حد افزودنی ۱۰ درصد مولی، ساختار فلوئوریت را پایدار می‌کند و به خاطر حضور یونهای متحرک O^{2-} ، هدایت یونی بالایی را دارا خواهد بود. یک الکترولیت پیل سوختی اکسید جامد می‌بایست هدایت یونی بالا و هدایت الکترونی پایین، پایداری شیمیایی مناسب در مقابل الکترودها و گازهای ورودی، چگالی بالا جهت ممانعت از عبور سوخت و اکسیژن مولکولی و ضریب انبساط حرارتی متناسب با دیگر اجزای پیل سوختی داشته باشد. موادی نظیر Bi_2O_3 و CeO_2 دارای افزودنی‌های مختلف، در دماهای پایین‌تر، هدایت یونی بیشتری نسبت به زیرکونیای پایدار شده از خود نشان می‌دهند، اما با مشکلاتی نظیر پایداری در اتمسفر احیای شدید و استحاله‌های فازی مواجه هستند که جهت فائق آمدن بر این مشکلات مطالعات زیادی بر روی این مواد انجام می‌شود [۱۰].

یون اکسیژنی که از طریق الکترولیت به آند انتقال یافته است، در آند با سوخت مورد استفاده (مانند هیدروژن یا گاز طبیعی) طبق رابطه زیر واکنش کرده و الکترون آزاد می‌کند:



الکترون آزاد شده از طریق مدار خارجی برای واکنش مربوطه به کاتد برده می‌شود. این جابجایی الکترون، جریان الکتریسیته مورد نظر را ایجاد می‌کند. از این رو ماده مورد استفاده در آند یک پیل سوختی می‌بایست خواص کاتالیستی موثر اکسیداسیون، هدایت الکترونی بالا، پایداری مکانیکی و شیمیایی در اتمسفر احیا (بخصوص قابلیت تحمل ناخالصی سولفور)، ضریب انبساط حرارتی متناسب با الکترولیت و دیگر اجزای پیل سوختی و ساختار فیزیکی با مقاومت کم در برابر انتقال سوخت داشته باشد [۲].

یک سرمت از جنس Ni/YSZ با هدایت الکترونی مناسب، این خواص آندی را در پیل‌های سوختی بر اساس الکترولیت YSZ ، دارا می‌باشد. برخلاف الکترودهای سنتی، از آنجایی که امکان اکسیداسیون سوخت در کل سطح این آندهای کامپوزیتی وجود دارد، نیازی به طراحی خاص برای مرزهای سه فازی نیست [۱۰]. تلفات کلی در پیل‌های سوختی اکسید جامد به طور عمده توسط واکنشهای کاتدی کنترل می‌شوند. تلفات کاتدی شامل، قسمت اهمی، نفوذ گازی و مقاومت پلاریزاسیون کاتدی می‌باشند. مقاومت پلاریزاسیون کاتدی به دلیل احیای الکتروشیمیایی اکسیژن و واکنشهای همراه و فرآیندهای انتقال ایجاد می‌شود. برای دستیابی به کاتدی با قابلیت بالا، یک لایه میکروسکوپی متخلخل با توجه به طراحی پیل و ترکیب مواد مورد استفاده در کاتد نیاز است. در صورت کاربرد هندسه مناسب و تأمین گاز، تلفات اهمی به دلیل نفوذ گازی قابل صرف نظر کردن است. تلاشهای بسیاری برای افزایش کارایی کاتد توسط بهینه کردن مواد مورد استفاده در کاتد، ریزساختار متخلخل لایه کاتدی و فصل مشترک الکترولیت/کاتد انجام پذیرفته است [۱۱-۱۳].

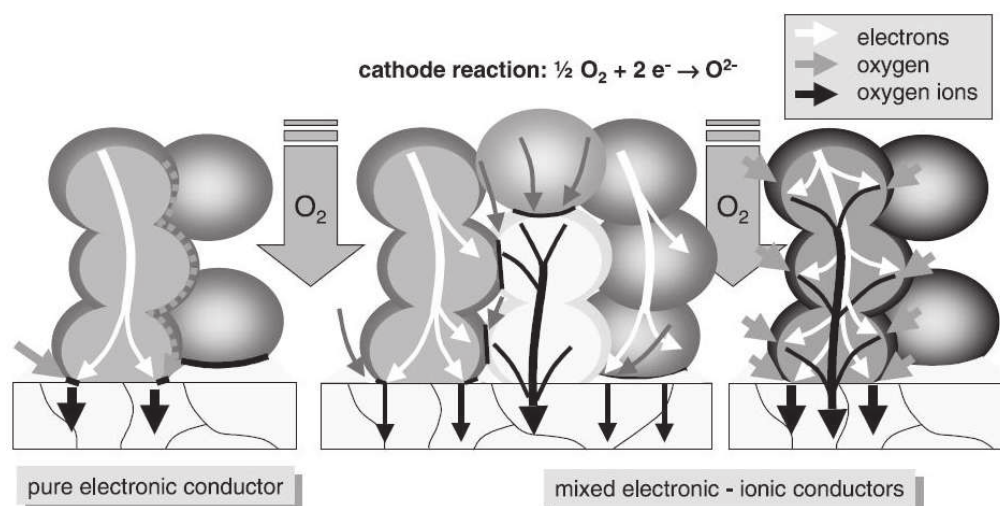
مواد مورد استفاده در کاتد SOFC به دو دسته تقسیم می‌شوند:

۱. هادیهای الکتریکی EC (مانند فلزات و بعضی از اکسیدهای فلزی).

۲. هادیهای مخلوط یونی-الکترونی $MIEC$ که به طور عمده اکسیدهای فلزی می‌باشند.

در کاتدهای EC ، اکسیژن در فاز گازی (نفوذ گازی) و یا به صورت اجزای جذب شده، بر روی سطح ساختار الکترود متخلخل (نفوذ سطحی)، انتقال می‌یابد. با فرض یک الکترولیت ایده‌آل با هدایت الکتریکی ناچیز، اتصال اکسیژن به الکترولیت به مرز سه فازی (TPB) محدود می‌گردد. از این رو، مقاومت پلاریزاسیون به طور مستقیم به ریزساختار الکترود ارتباط دارد. در کاتدهای $MIEC$ ، یونهای اکسیژن همچنین می‌توانند در طول بالک ماده کاتد به سمت فصل مشترک الکترولیت حرکت کنند. در این حالت، مقاومت پلاریزاسیون به

ضریب نفوذ^۴ (D) یونهای اکسیژن، ضریب تبدیلی سطح^۵ (k) مواد کاند و مقاومت انتقال از کاند به الکترولیت وابسته است [۱۴]. در شکل ۲ مرزهای سه فاز و مسیر حرکت مولکول و یونهای اکسیژن در کاتدهای مختلف نشان داده شده است. در کاتدهای EC واکنش احیا به فصل مشترک کاند و الکترولیت محدود می-شود، در حالی که در کاتدهای کامپوزیت هادی یونی- الکترونی، مرزهای سه فاز به درون حجم کاند گسترش می-یابند [۱۵].



شکل ۲- مسیرهای حرکت الکترون، مولکول و یون اکسیژن در انواع کاتدهای پیل سوختی [۱۵]. (الف) کاند هادی مختلط یونی- الکترونی، (ب) کاند کامپوزیت هادی یونی- الکترونی، (ج) کاند هادی الکترونی.

با توجه به خواص مورد نیاز برای کاتدهای SOFC، تا به امروز اکسیدهای فلزی بهترین انتخاب محسوب می-گردند. ساختارهای نوع پروسکایت^۶ (ABO_3)، با ترکیب $(A)M_{1-x}O_{3-x}$ ، که در آن لاتانیدها (Ln): معمولاً (La) با افزودنی فلزهای قلیایی خاکی ($CaA: Sr$) بر روی مکانهای A و فلزات انتقالی ($Co, Fe, Mn, M_{1-x}Cr$)، روی مکانهای B قرار می-گیرند. عمده-ترین مواد مورد استفاده در کاند برای SOFC محسوب می-شوند. نوع ترکیب اثر مهمی روی خصوصیات الکتریکی و الکتروکاتالیستی، پایداری شیمیایی، ضریب انبساط حرارتی و انطباق شیمیایی با الکترولیت دارد [۲].

پیلهای سوختی اکسید جامد بر پایه YSZ، در دماهای نزدیک به $1000^\circ C$ کار می-کنند. کارکرد پیل سوختی در این دماها مشکلاتی نظیر تنشهای حرارتی در فصل مشترک الکترولیت و الکتود، نفوذ درهم اجزای پیل سوختی و افت کارکرد را به همراه دارد. از این رو استفاده از هادیهای یونی که بتوانند در دماهای میانه ($800^\circ C - 600^\circ C$) کار کنند، باعث دوام بیشتر پیل طی زمانهای طولانی می-شود. استفاده از الکترولیتهایی مانند سرات باریم دارای افزودنی گادولینیوم^۷ ($BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_3$) که توانایی کارکرد در دماهای فوق-الذکر را دارد، نیازمند الکترودهای جدیدی است که قابلیت کار با شرایط این الکترولیتها را داشته باشند. فلزاتی که فعالیت کاتالیستی مناسب و پایداری خوبی در دماهای بالا دارند (نظیر طلا، پلاتین و پالادیم) به عنوان الکترودهای SOFC بر پایه YSZ مورد بررسی قرار گرفته-اند، اما قیمت بالای این مواد امکان استفاده تجاری از آنها را غیرممکن می-سازد. اما نقره نیز، که دارای قیمت بسیار پایین-تری نسبت به موارد فوق است، خاصیت کاتالیستی بالایی برای احیای اکسیژن دارد. متأسفانه نقره به دلیل سرعت تصعید زیاد در دماهای بالا، گزینه

4 - Diffusion Coefficient

5 - Surface Exchange Coefficient

6 - Perovskite

7 - Gadolinium-doped Barium Cerate

مناسبی برای این مجموعه‌ها نیست و کاتدهای مورد استفاده در این پیلها به اکسیدهای پروسکایتی مانند LaMnO_3 و LaCoO_3 محدود می‌شوند [۵].

اما سرعت تصعید نقره در دمای 750°C تقریباً برابر $0.3 \mu\text{m/s}$ در سال می‌باشد که با کاهش دما بشدت از مقدار آن کاسته می‌شود. از این رو، نقره یک ماده مناسب برای استفاده در پیل‌های سوختی دمای متوسط می‌باشد. در عین حال استفاده از نقره خالص به عنوان الکترود دو مشکل اساسی ایجاد می‌کند. نقره خالص به دلیل اختلاف ضریب انبساط حرارتی زیادی که با الکترولیت‌های سرامیکی دارد، اتصال مناسبی با الکترولیت برقرار نمی‌کند. (ضریب انبساط حرارتی نقره و $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ به ترتیب برابر $19 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ و $9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ می‌باشد). مشکل دوم این است که الکترود نقره در دماهای نه چندان زیاد 850°C - 900°C که دمای سینتر نمونه‌ها می‌باشد بسرعت متراکم می‌شود و در نتیجه تخلخل الکترود کاهش می‌یابد. این موضوع باعث کاهش شدید مواضع سه فاز گاز-الکترولیت-فلز می‌شود. اما با استفاده از این ماده به صورت یک کامپوزیت سرامیک-فلز، می‌توان بر مشکلات فوق فائق آمد و الکترودی با تخلخل مناسب به دست آورد. به علاوه در صورتی که این ماده سرامیکی دارای هدایت یونی نیز باشد، کامپوزیت حاصل دارای هدایت یونی-الکترونی خواهد بود که در نتیجه مواضع واکنش‌های الکتروشیمیایی، از فصل مشترک الکترود-الکترولیت فراتر رفته و در بهترین حالت به کل توده الکترود، گسترش پیدا می‌کند [۵].

بنابراین فاز سرامیکی مورد استفاده می‌بایست یک هادی یونی یا یک هادی مختلط یونی-الکترونی باشد. گزارش شده است که اکسید بیسموت پایدار شده با ایتریا (YSB) با ترکیب $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_3$ دارای خواص منحصر به فردی است. هادی‌های مختلط بر پایه اکسید بیسموت (مانند Ag-YSB) هدایت بالای اکسیژن را در دماهای میانه از خود نشان می‌دهند. مقاومت پلاریزاسیون این کاتدها، در دمای 600°C ، یک مرتبه توانی کمتر از سایر کاتدهای کامپوزیت (نظیر YSZ-LSM و GDC-LSM) می‌باشد [۱۸-۱۶]. از این رو در این بررسی تاثیر مقدار رسوب اگزالاتی و دمای سینتر بر خواص پس از پخت کامپوزیت اکسید بیسموت پایدار شده با اکسید ایتیریم و نقره با عنایت به خواص مورد نیاز یک کاتد پیل سوختی اکسید جامد مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۳- فعالیتهای تجربی

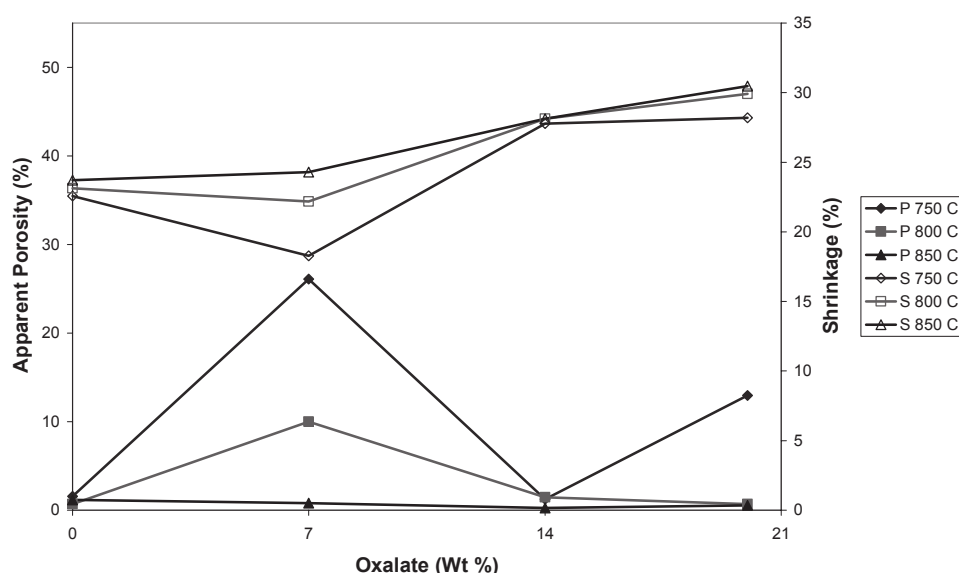
در این بررسی با انتخاب ترکیب اکسید بیسموت دارای ۲۵ درصد مولی افزودنی اکسید ایتیریم BY_{25} (که از این پس $\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.25}$) که از این پس BY25 نامیده می‌شود، به عنوان یک ترکیب مرجع که دارای ساختار مکعبی می‌باشد، تاثیر مقادیر مختلف رسوب اگزالاتی و دمای سینتر، بر عبورپذیری گاز نیتروژن، چگالی نسبی، تخلخل ظاهری، انقباض پخت، هدایت الکتریکی و ریز ساختار قرص‌های پرس شده با ۴۵ درصد وزنی اکسید نقره (که در دمای بالاتر از 1800°C تبدیل به نقره فلزی می‌شود) مورد بررسی قرار گرفت. برای تهیه اکسید بیسموت پایدار شده به وسیله اکسید ایتیریم از روش هم‌رسوبی اگزالات استفاده شد. برای این منظور، ابتدا نسبت‌های استوکیومتری از نیترات بیسموت، $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Riedel >98.5%) و نیترات ایتیریم، $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich >99.9%) توزین شدند و به محلول اسیدنیتریک رقیق اضافه شدند. این مخلوط به مدت دو ساعت به وسیله همزن مغناطیسی همزده شد تا محلول شفاف حاصل شود. سپس محلول اسید اگزالیک با غلظتی متناسب با یونهای فلزی بیسموت و ایتیریم موجود در محلول اولیه تهیه شد. در ادامه، محلول شفاف اسید نیتریک و نیترات‌های بیسموت و ایتیریم به وسیله بورت و به صورت قطر قطره به محلول اسید اگزالیک که با سرعت همزده می‌شد اضافه گردید تا رسوب سفید رنگ اگزالاتی حاصل شود. پس از پایان مرحله رسوب‌گیری، رسوب حاصل به وسیله کاغذ صافی از محلول جدا شد و در دمای 110°C خشک شد و در ادامه در دمای 800°C حرارت داده شد.

برای بررسی اثر رسوب اگزالاتی کلسینه نشده بر مقدار تخلخل ظاهری و عبورپذیری نمونه‌ها، مخلوط‌هایی با

مقادیر صفر، ۷، ۱۴ و ۲۰٪ وزنی رسوب اگزالاتی تهیه شدند. مقدار پودر BY25 کلسینه شده موجود در ترکیب، تابعی از مقدار اکسید نقره و رسوب اگزالاتی ترکیب می‌باشد. مخلوط مواد مورد بحث جهت هموژن شدن بهتر، ۱۶ ساعت در محیط استن در جارمیل مخلوط شدند. برای بهبود قابلیت پرس، به پودر همگن حاصل پس از خشک شدن در دمای 110°C ، ۵ درصد وزنی محلول CMC با غلظت ۲ g/lit اضافه شد و ۲۴ ساعت جهت همگن شدن پودر به آن زمان داده شد. پس از آماده‌سازی پودر، از پرس تک محور برای شکل‌دهی نمونه‌ها استفاده شد. نمونه‌های پرس شده، قبل از عملیات پخت در دماهای 750°C ، 800°C و 850°C در دمای 110°C خشک شدند. برای بررسی شرایط نمونه‌ها جهت استفاده در کاتد پیل‌های سوختی اکسید جامد، انقباض پخت، چگالی نسبی، تخلخل ظاهری و هدایت الکتریکی نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. همچنین برای بررسی وضعیت راه به در بودن تخلخل‌های ایجاد شده، عبورپذیری نمونه‌ها به وسیله دستگاه فراتراوا موجود در پژوهشگاه مواد و انرژی اندازه‌گیری شد.

۴- نتایج و بحث

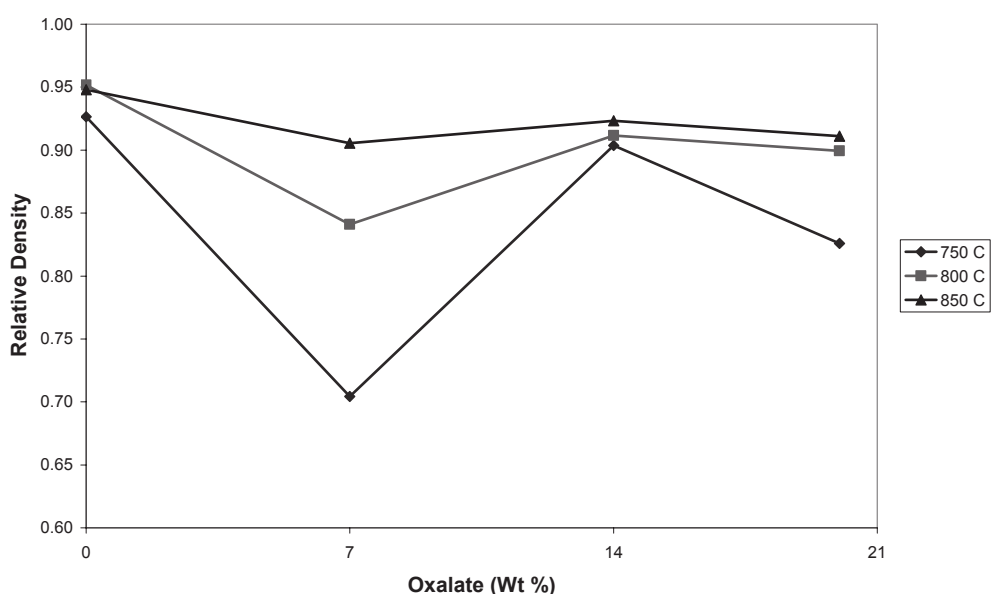
مقادیر چگالی نسبی، تخلخل ظاهری و انقباض پخت نمونه‌های دارای مقادیر مختلف رسوب اگزالاتی که در دماهای 750°C ، 800°C و 850°C سینتر شده‌اند، در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است.



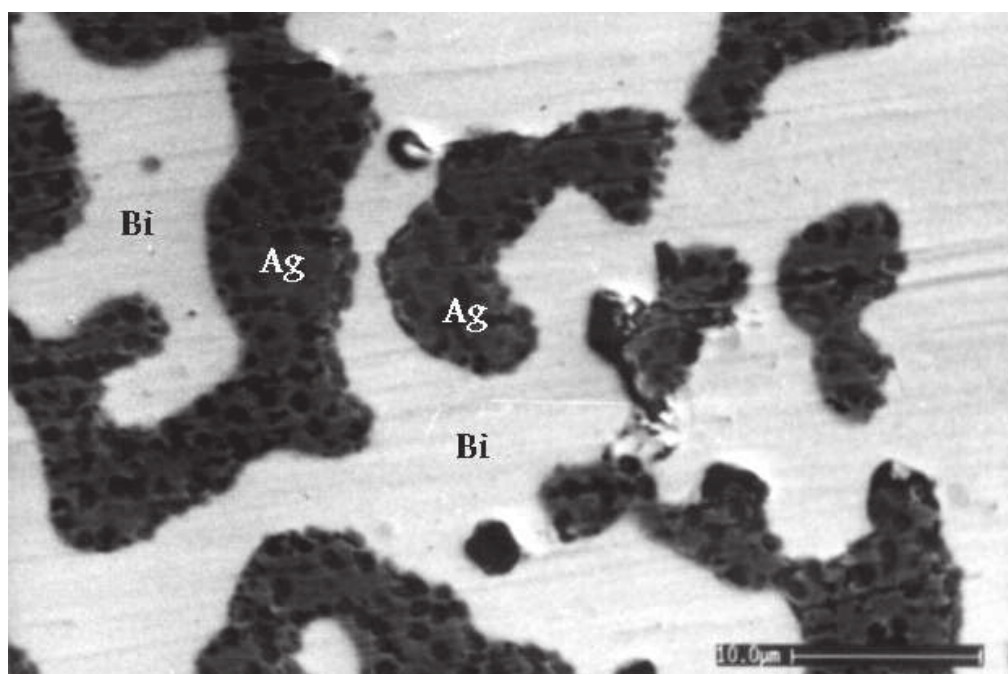
شکل ۳- تغییرات انقباض پخت و تخلخل ظاهری بر حسب میزان رسوب اگزالاتی (S: انقباض پخت، P: تخلخل ظاهری)

بر اساس تئوری گذردهی^۸ در صورتی که توزیع ذرات فاز ثانویه در یک کامپوزیت به صورت بی‌نظم فرض شود، هنگامیکه جزء حجمی آن ماده در ترکیب کلی به بیش از یک سوم افزایش پیدا کند، امکان برقراری ارتباط بین ذرات فاز ثانویه وجود دارد [۵]. از این رو، در این نمونه‌ها با توجه به اینکه جزء حجمی فلز نقره آزاد شده در همه ترکیبها بیش از ۳۳ درصد می‌باشد، لذا ذرات نقره با یکدیگر مرتبط هستند. از آنجایی که هدایت الکتریکی فاز زمینه (اکسید بیسموت) در دمای محیط بسیار ناچیز است، هدایت الکتریکی اندازه‌گیری شده در نمونه‌ها مربوط به فاز نقره است که بر اساس تئوری فوق یک شبکه پیوسته را تشکیل داده است. چگونگی اتصال ذرات نقره به یکدیگر در نمونه سینتر شده در دمای 850°C به وسیله تصویر الکترون برگشتی و تصویر الکترون ثانویه همان سطح در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده‌اند. در شکل ۵ گروهی از ذرات نقره (به

رنگ تیره) که کاملاً به یکدیگر متصل شده‌اند در کنار ذرات مجزای نقره در فاز زمینه نشان داده شده‌اند. بررسی‌های بیشتر میکروسکوپی با بزرگنمایی کمتر ایجاد یک شبکه به هم پیوسته کلی را نشان می‌دهند [۱۹]. این مساله وجود هدایت الکتریکی در نمونه‌ها را توجیه می‌کند. بر این اساس، با توجه به قابلیت سینتر بهتر فلز نقره نسبت به BY25 در دماهای پخت نمونه‌ها، سینتر نمونه‌ها به مقدار زیادی تحت تاثیر نحوه سینتر نقره قرار می‌گیرد. همانطور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، در نمونه سینتر شده در دمای 850°C تخلخل بسیار کمی مشاهده می‌شود که نتایج تخلخل ظاهری این نمونه‌ها را نیز تایید می‌کند.



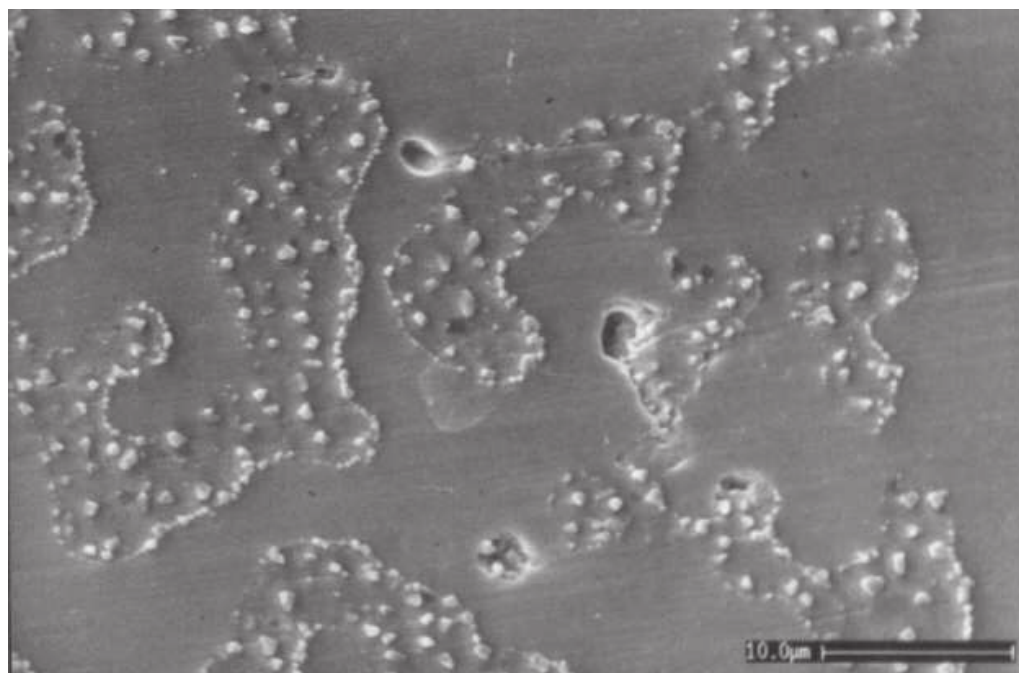
شکل ۴- تغییرات چگالی نسبی بر حسب میزان رسوب اگزالاتی



شکل ۵- تصویر الکترون برگشتی از سطح پولیش شده نمونه فاقد رسوب اگزالاتی (سینتر شده در دمای 850°C درجه سانتیگراد)

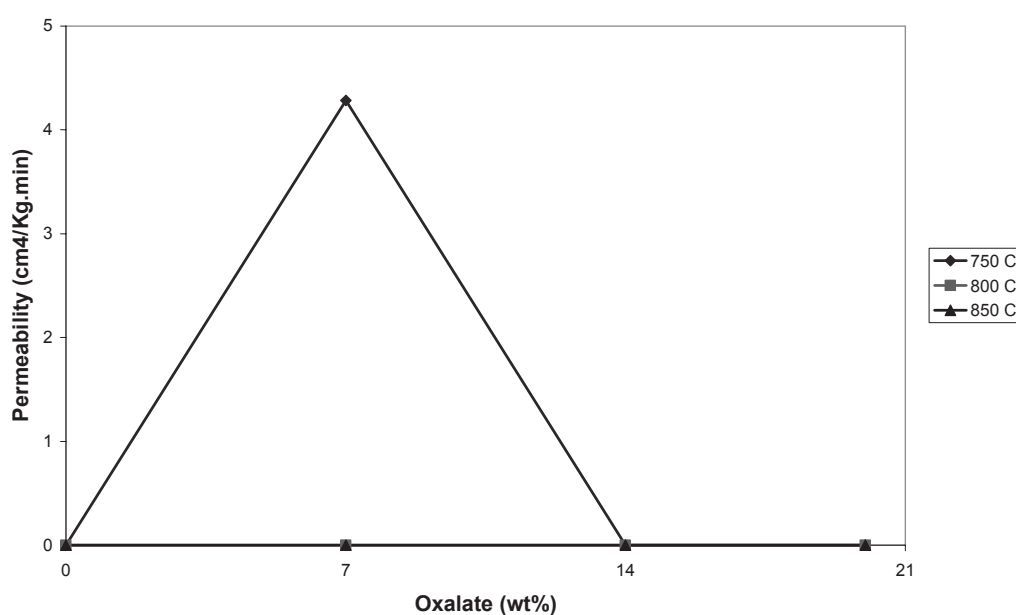
در نمونه‌های فاقد رسوب اگزالاتی، تخلخل ظاهری نمونه‌ها برابر صفر می‌باشد. در این نمونه‌ها، نقره موجود

در قطعه فرایند سینتر را تا جایی پیش برده است که تخلخلهای موجود در قطعه حذف شده‌اند و تنها مقدار کمی تخلخل بسته (با توجه به چگالی نسبی در شکل ۴) در سیستم باقی‌مانده است.



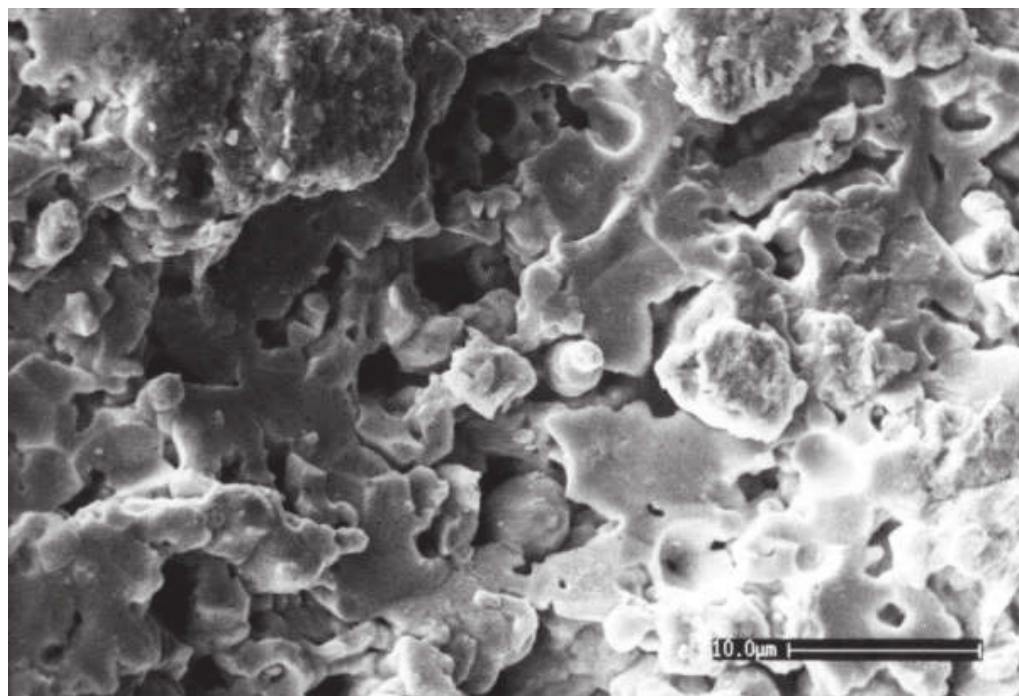
شکل ۶- تصویر الکترون ثانویه از شکل ۵

اما اضافه شدن ۷ درصد وزنی رسوب اگزالاتی به ترکیب باعث ایجاد تخلخلهایی در نمونه می‌شود که تنها سینتر این نمونه‌ها در دمای 850°C توانایی حذف آنها را دارد. عدم حذف این تخلخلها باعث کاهش چگالی نسبی و انقباض پخت نمونه‌ها می‌شود (شکل‌های ۳ و ۴). تخلخل به جا مانده پس از سینتر نمونه در دمای 750°C به‌صورتی است که در این نمونه عبورپذیری نیز مشاهده می‌شود (شکل ۷). همانطور که شکل ۸ نشان می‌دهد، با اضافه شدن ۷ درصد وزنی رسوب اگزالاتی به ترکیب، تخلخلهایی در نمونه ایجاد می‌شوند که شرایط لازم برای عبورپذیری نمونه را تامین می‌کنند.



شکل ۷- تغییرات عبورپذیری بر حسب مقدار رسوب اگزالاتی

افزایش مقدار رسوب اگزالاتی موجود در ترکیب به ۱۴ درصد وزنی، باعث کاهش مجدد تخلخل و حذف عبورپذیری می گردد. اما افزایش بیشتر رسوب اگزالاتی به ۲۰ درصد وزنی در نمونه سینتر شده در دمای 750°C اندکی تخلخل به جا می گذارد. به نظر می رسد که این حفرات باقی مانده در نمونه بقایای پودر رسوب اگزالاتی تجزیه شده و مسیرهای ایجاد شده به هنگام خروج گازهای حاصل از تجزیه می باشند که دمای سینتر برای حذف آنها کافی نبوده است.



شکل ۸- تصویر ریزساختار سطح شکست نمونه دارای ۷ درصد وزنی رسوب اگزالاتی (نمونه در دمای 750°C درجه سانتیگراد سینتر شده است).

رسوب اگزالاتی اضافه شده به ترکیب اثر دوگانه ای بر ریزساختار دارد. در مرحله تجزیه این رسوب که در دمای حدود 300°C اتفاق می افتد، کاهش حجم زیادی حاصل می شود که در نتیجه تخلخل از خود به جا می گذارد. به علاوه تجزیه رسوب مذکور تولید حجم قابل توجهی گاز می کند که این مساله نیز تخلخلهای راه به دری در سیستم ایجاد می کند. اما محصول تجزیه، پودر ریز دانه و فعالی است که با افزایش دما به مقدار ماکزیمم، امکان سینتر سریعتر نمونه را فراهم می کند. افزایش و کاهش مشاهده شده در تخلخل ظاهری و عبورپذیری نمونه ها ناشی از رقابت دو عامل فوق الذکر می باشد.

۵- نتیجه گیری

اندازه گیری های انجام شده نشان داد که استفاده از مقادیر ۷ درصد وزنی رسوب اگزالاتی و ۴۵ درصد وزنی اکسید نقره در ترکیب، به تهیه محصولی با قابلیت عبورپذیری می انجامد. از آنجایی که این ترکیب دارای هدایت الکتریکی نیز می باشد، امکان استفاده از آن در کاتد پیل سوختی وجود دارد. بدین ترتیب استفاده از رسوب اگزالاتی به عنوان روشی جهت ایجاد حفرات و تخلخلهای بزرگ و راه به در، که در این پژوهش به صورت ابتکاری مورد بررسی قرار گرفت، روش مناسبی برای ایجاد مقدار بهینه تخلخل در قطعات می باشد. در عین حال، تجزیه رسوب اگزالاتی با رفتاری دوگانه، علاوه بر ایجاد تخلخل، پودر ریزدانه و فعالی از خود به جا می گذارد که افزایش مقدار این پودر به سینتر نمونه کمک می کند و تغییر مقدار آن از حد بهینه، باعث کاهش تخلخل ظاهری و عبورپذیری قطعات می گردد.

مراجع

1. A Boudghene Stambouli and E. Traversa, "Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6 433-455, (2002).
2. W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm, "Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications", Vol. 1&2, John Wiley & Sons, (2003).
3. P. Holtappels, "Fabrication and Performance of Advanced Multi-layer SOFC Cathodes", *J. Eur. Cer. Soc.*, 22 41-48 (2002).
4. R. E. Willford, "Engineered Cathodes for High Performance SOFCs", *J. Power Sources*, 128 45-53 (2004).
5. Z. Wu, and M. Liu, "Ag-Bi_{1.5}Y_{0.5}O₃ Composite Cathode Materials for BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O₃-Based Solid Oxide Fuel Cells", *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [5] 1215-20 (1998).
6. J. Fleig, "On the Width of the Electrochemically Active Region in Mixed Conducting Solid Oxide Fuel Cells Cathodes", *J. Power Sources*, 105 228-238 (2002).
7. K. Sasaki, J. P. Wurth, R. Gschwend, M. Godickemeier and L. J. Gauckler, "Microstructure-Property Relations of Solid Oxide Fuel Cell Cathodes and Current Collectors", *J. Electrochem. Soc.*, 143 [2] 530-543 (1996).
8. T. Horita, "Imaging of Oxygen Transport at SOFC Cathode/Electrolyte Interfaces by Novel Technique", *J. Power Sources*, 106 224-230 (2003).
9. C. Xia, M. Liu, "Composite Cathode Based on Yttria Stabilized Bismuth Oxide for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells", *Applied Physics letters*, 82 [6] 1-4 (2003).
10. S. C. Singhal and K. Kendall, "High Temperature Solid Oxide Fuel Cells, Fundamentals, Design and Applications", Elsevier, (2002).
11. C. W. Tanner, K. Z. Fung and A. V. Virkar, "The Effect of Porous Composite Electrode Structure on Solid Oxide Fuel Cell Performance (Theoretical Analysis)", *J. Electrochem. Soc.*, 144 [1] 21-30 (1997).
12. M. J. Jorgensen, S. Primdahl, and M. Mogensen, "Characterization of Composite SOFC Cathodes Using Electrochemical Impedance Spectroscopy", *Electrochimica Acta*, 44 4195-4201 (1999).
13. C. Xia, W. Rauch, W. Wellborn, and M. Liu, "Functionally Graded Cathodes for Honeycomb Solid Oxide Fuel Cells", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5 [10] A217-A220 (2002).
14. M. Liu, "Transport and Surface Properties of Sr_{0.25}Bi_{0.5}FeO_{1.5} Mixed Conductor", *Solid state Ionics*, 149 299-307 (2002).
15. A. Weber and E. I. Tiffee, "Materials and Concepts for Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) in Stationary and Mobile Applications", *J. Power Sources*, 127 273-283 (2004).
16. J. Fouletier, "Low-Temperature Oxygen Electrode Reaction on Bismuth Ruthenium Oxides/Stabilized Zirconia", *Solid states Ionics*, 107 191-201 (1998).
17. K. Barthel, "Thermal Spraying and Performance of Graded Composite Cathodes as SOFC-Components" 5th international symposium on functionally graded Materials, Germany, (1998).
18. K. Wu, S. Xie, G. S. Jiang, W. Liu, C.S. Chen, "Oxygen Permeation Through (Bi₂O₃)_{0.74}(SrO)_{0.26}-Ag (40% v/o) Composite", *Journal of Membrane Science*, 188 189-193 (2001).
۱۸. بهزاد میرفخرایی، بررسی عوامل موثر بر رفتار ترکیبات اکسید بیسموت پایدار شده با اکسید جهت کاربرد در کاتد پیل‌های سوختی، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، پژوهشگاه مواد و انرژی، ۱۳۸۴.

