اکسیدهای ردلزدن پاپر بر پایه نیکلات لانتانیدها به عنوان کاتد پیل های سوختی دمای متوسط

محمد خوشکلام، محمد علی فقیهی ثانی

دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

دکتر محمد علی فقیهی ثانی، نویسنده‌ی مسئول مقاله، عضو هیات علمی دانشگاه صنعتی شریف

faghihi@sharif.edu

چکیده: امروزه استفاده از کاتدهای هادی مخلوط یونی و الکترونی به منظور کاهش دمای کاری پیل‌های سوختی اکسید جامد به شدت مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. برای ساخت این کاتدها معمولا از موادی که دارای ناهمسانگردی در ساختار بلوری هستند، مانند اکسیدهای ردلزدن پاپر بر پایه نیکلات لانتانیدها، استفاده می‌شود. مطالعات تجربی نشان داده‌اند که خواص الکتروشیمیایی این دسته از اکسیدها به مراتب از اکسیدهای پروسکایتی متداول بهتر است، و لذا استفاده از این اکسیدها به عنوان کاتد پیل سوختی اکسید جامد، یکی از مهمترین راهکارها برای کاهش دمای کاری این سیستم‌ها به محدوده‌ی دمای متوسط می‌باشد. در این مقاله مروری، ابتدا ساختار بلوری اکسیدهای ردلزدن پاپر نیکلات لانتانیدها و مکانیزم نفوذ یون اکسیژن در آن‌ها مورد بحث و بررسی قرار گرفته و سپس خواص الکتروشیمیایی این دسته از مواد با اکسیدهای پروسکایتی متداول مقایسه می‌گردد.

کلمات کلیدی: کاتد، پیل سوختی اکسید جامد دمای متوسط، ساختار ردلزدن پاپر، نیکلات لانتانیدها.

۱- مقدمه

تامین پایدار انرژی پاک، یک چالش بزرگ جهانی است. برای رسیدن به آینده‌ای همراه با انرژی پاک و پایدار، ضرورت کاهش وابستگی به سوخت‌های فسیلی امری ضروری به نظر می‌رسد. به منظور تحقق این موضوع، پژوهش‌های فراوانی بر روی استراتژی‌های جدید تولید، انتقال و ذخیره‌ی انرژی از منابع تجدید پذیر که به محیط زیست آسیب کمتری می‌رسانند صورت گرفته است. پیل‌های سوختی اکسید جامد[1] به عنوان ابزاری الکتروشیمیایی که انرژی شیمیایی ذخیره شده در سوخت را مستقیما به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند به شدت مورد توجه قرار گرفته‌اند. حذف فرایند سوختن در این تبدیل انرژی مزایای فراوانی همچون بازده بالا، کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای و کاهش آلودگی صوتی را به همراه دارد [۱]. پیل‌های سوختی اکسید جامد همانطور که از نام‌شان بر می‌آید دارای اجزایی جامد بوده و دمای کارکرد بالا (۶۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد) دارند. مهمترین مزیت این دمای کارکرد بالا، قابلیت استفاده از سوخت‌های گوناگون مانند هیدروژن و انواع سوخت‌های هیدروکربنی از جمله گاز طبیعی در این پیل‌های الکتروشیمیایی است [۱، ۲]. بازده‌ی تبدیل انرژی پیل‌های سوختی اکسید جامد در محدوده‌ی دمایی ۶۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه‌ی سانتیگراد بیش از ۵۵٪ می‌باشد. علاوه بر این به دلیل تولید حرارت با کیفیت بالا[2]، در صورت ترکیب این پیل‌ها با سایر سامانه‌های بازیابی گرما و انرژی می‌توان به بازدهی در حدود ۸۵٪ رسید که در میان سایر فناوری‌های تبدیل انرژی بی‌همتا است [۳]. به دلیل وجود اجزای زیاد در پیل‌های سوختی اکسید جامد، دمای کارکرد بالا می‌تواند علاوه بر مزایای ذکر شده معایب متعددی را نیز برای ما ایجاد کند. از مهمترین این عیوب می‌توان به واکنش اجزای مختلف سیستم در حین سیکل‌های حرارتی، تخریب[3] شیمیایی و ریزساختاری و نیاز به اتصال دهنده‌ها و ادوات تبادل حرارتی گران‌قیمت اشاره نمود [۲، ۴، ۵].

[1] Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)
[2] High Quality Heat
[3] Degradation

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-14]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1396.2.50.6.4]

امروزه مانع اصلی برای تجاری سازی گسترده‌ی پیل‌های سوختی اکسید جامد، همچنان هزینه‌ی بالای ساخت و عمر مفید کوتاه آن‌هاست [۱]. لذا بحث پایداری و افزایش طول عمر پیل‌های سوختی اکسید جامد باید در اولویت کارهای پژوهشی قرار گیرد. طول عمر پیل سوختی اکسید جامد به مطابقت اجزای پیل، پایداری شیمیایی تمامی اجزا و نهایتا پایداری ریزساختاری الکترودهای متخلخل تحت شرایط کاری وابسته است [۱]. با توجه به اینکه اکثر مکانیزم‌های کاهش دهنده‌ی طول عمر پیل‌های سوختی اکسید جامد، در دمای بالا تشدید می‌شوند، لذا یکی از راه‌های اصلی برای مقابله با تمامی این چالش‌ها کاهش دمای کاری پیل‌های سوختی اکسید جامد به محدوده‌ی دمایی متوسط[1] یعنی ۵۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد [۲].

با کاهش دمای کاری، سینتیک واکنش‌های کاتدی و آندی در الکترودها و همچنین قابلیت هدایت الکترولیت به شدت کاهش می‌یابد. رخ داد این پدیده‌ها اتلاف شدید در عملکرد پیل سوختی اکسید جامد را به همراه دارد. امروزه با کاهش ضخامت الکترولیت تا حدود ۱۰ الی ۱۵ میکرومتر، کاهش مقاومت اهمی الکترولیت‌ها در محدوده دمایی ۵۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به خوبی محقق شده است. علاوه بر این، احیای الکتروشیمیایی اکسیژن بر روی کاتد در مقایسه با واکنش اکسیداسیون سوخت بر روی آند به مراتب کندتر بوده و لذا اثر مهمتری روی کاهش بازده سیستم دارد. بنابراین توسعه‌ی کاتدهای دارای عملکرد بالا[2] در محدوده‌ی دمایی متوسط، به بزرگترین چالش پژوهشگران برای کاهش دمای کاری پیل‌های سوختی اکسید جامد تبدیل شده است [۱].

کلید رسیدن به محدوده‌ی دمای کاری متوسط، افزایش نرخ واکنش احیای اکسیژن و تسریع در فرایند انتقال یون اکسیژن در درون کاتد می‌باشد. با توجه به این موضوع، با وجود اینکه کاتدهای متداول مانند[3] LSM رساناهای الکترونی خوبی هستند، به دلیل هدایت یونی حجمی[4] ضعیفی که از خود به نمایش می‌گذارند، انتخاب قابل قبولی نمی‌باشند. از طرف دیگر واکنش احیای اکسیژن در این مواد مشخصا به ناحیه سه فازی الکترولیت–کاتد–هوا[5] (TPB) محدود می‌گردد. یک راهکار منطقی برای حل این مشکل استفاده از هادی‌های مخلوط یونی و الکترونی[6] MIEC به عنوان کاتد می‌باشد که در آن‌ها سطح موثر واکنش احیا، به دلیل وجود همزمان هدایت یونی و الکترونی، به ناحیه‌ای فراتر از TPB و در درون حجم ماده گسترش می‌یابد [۱–۳].

معمولا باید این ترکیبات را از میان ساختارهایی با ناهمسانگردی[7] ساختاری، که در آن‌ها مسیرهای ترجیحی برای حرکت یون اکسیژن وجود دارند، برگزید [۲]. یکی از مهمترین ساختارها که چنین خصوصیاتی را به طور همزمان دارا می‌باشد، ترکیبات ردلزدن پاپر[8] درجه یک از نیکلات لانتانیدها، با ترکیب شیمیایی Ln_2NiO_4 هستند (Ln= Pr, La, Nd) که به دلیل قابلیت هدایت یون اکسیژن ذاتی (بدون نیاز به ایجاد جای خالی اکسیژن با افزودن دوپانت) مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این ترکیبات یک لایه پروسکایت[9] $LnNiO_3$ بین دولایه‌ی LnO با ساختار سنگ نمک[10] ساندویچ شده است. این مواد این قابلیت را دارند که اکسیژن اضافی را توسط لایه‌ی LnO و به صورت بین نشین جذب نمایند. این پدیده به نوبه‌ی خود می‌تواند خاصیت هدایت ناهمسانگرد یون اکسیژن را در این ساختار لایه‌ای ایجاد نماید. [۱، ۶].

در این مقاله‌ی مروری سعی شده است تا با معرفی ساختار بلوری اکسیدهای ردلزدن پاپر بر پایه نیکلات لانتانیدها، استفاده از آن‌ها به عنوان کاتدهای پیل سوختی اکسید جامد در دمای متوسط مورد بحث و بررسی قرار گیرد.

۲- ساختار و مکانیزم هدایت یونی در کاتدهای ردلزدن پاپر نیکلاتی

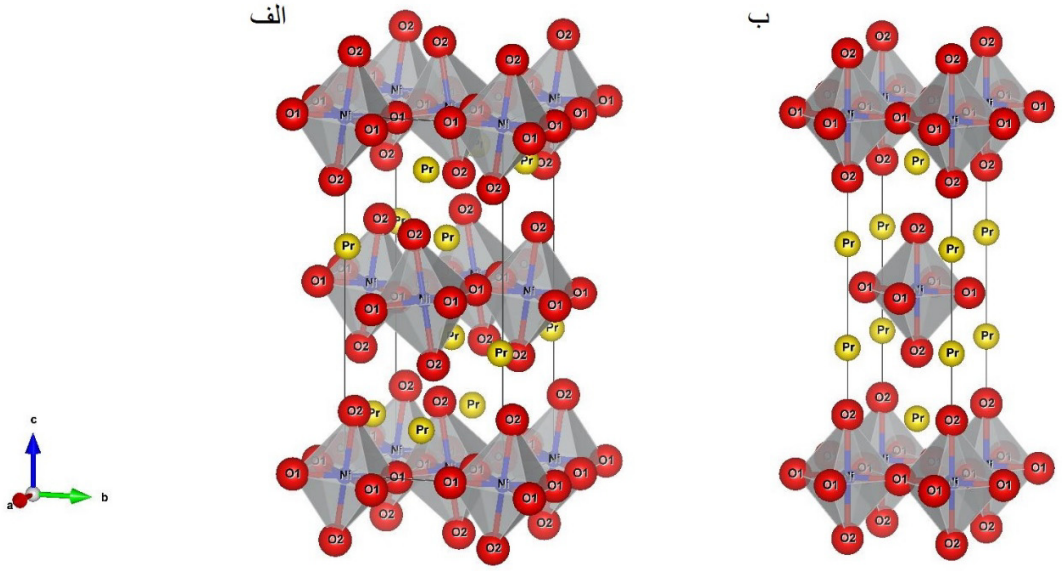
همانطور که گفته شد استفاده از کاتدهای MIEC بواسطه ی افزایش سطح فصل مشترک بین سوخت گازی، الکترود و الکترولیت یا همان TPB، سینتیک انتقال بار الکتریکی را تا حد زیادی ارتقاء می‌بخشد. با توجه به این موضوع، نیکلات لانتانیدها با فرمول

[1] Intermediate Temperature Range
[2] High Performance Cathodes
[3] Lanthanum strontium manganite
[4] Bulk Ionic Conductivity
[5] Triple Phase Boundary (TPB)
[6] Mixed Ionic Electronic Conductor (MIEC)
[7] Anisotropy
[8] Ruddlesden-Popper
[9] Pervoskite
[10] Rock-Salt

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-14]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1396.2.50.6.4]

کلی $A_2NiO_{4+\delta}$ (A=La, Nd, Pr) به عنوان مواد کاتدی MIEC، کاندیدای بسیار مناسبی برای کاربردهای دمای متوسط در پیل‌های سوختی اکسید جامد به شمار می‌روند. این اکسیدها به سری اول (n=1) از خانواده ردلزدن پاپر ($A_{n+1}MnO_{3n+1}$) با ساختار K_2NiF_4 تعلق دارند. این ساختار لایه‌ای، از چینش متناوب یک لایه‌ی پروسکایتی (که در آن هشت وجهی‌های MO_6 از گوشه به هم متصل هستند) و دو لایه با ساختار سنگ نمک در دو طرف آن، تشکیل شده است. در حالت ایده‌آل یعنی ساختار تتراگونال[1] دمای بالا، تطابق کاملی بین لایه‌های پروسکایت و سنگ نمک وجود دارد و این باعث می‌شود که هشت وجهی‌ها در راستای چینش لایه‌ها جهت گیری نمایند. اما در حین سرد کردن، به دلیل عدم انطباق بین لایه‌ها، هشت وجهی‌ها دچار چرخش[2] شده و فازهای جدیدی با ساختارهای تتراگونال (با تقارن متفاوت نسبت به دمای بالا) و یا ارتورومبیک[3] به وجود می‌آید [۷].

ترکیبات ردلزدن پاپر بر پایه نیکلات لانتانیدها با تغییرات دما دچار استحاله‌های فازی می‌گردند. این مواد در دمای اتاق ساختاری ارتورومبیک با گروه‌های فضایی[4] Bmab و یا Fmmm دارند که به آن‌ها ارتورومبیک دمای پایین[5] (LTO) گفته می‌شود. در دمای حدود ۱۵۰۰ کلوین، این ساختار دچار استحاله‌ی فازی شده و به ساختاری تتراگونال با گروه فضایی I4/mmm (تتراگونال دمای بالا[6] (HTT)) تبدیل می‌گردد [۸]. دو ساختار تتراگونال دمای بالا و ارتورومبیک دمای پایین در شکل ۱ به صورت شماتیک نمایش داده شده‌اند.



شکل ۱- الف) ساختار ارتورومبیک دمای پایین Bmab ب) ساختار تتراگونال دمای بالا I4/mmm در ماده‌ی Pr_2NiO_4 (ساختارها با نرم‌افزار VESTA و بر اساس اطلاعات ساختاری از [۸] و [۹] رسم شده‌اند).

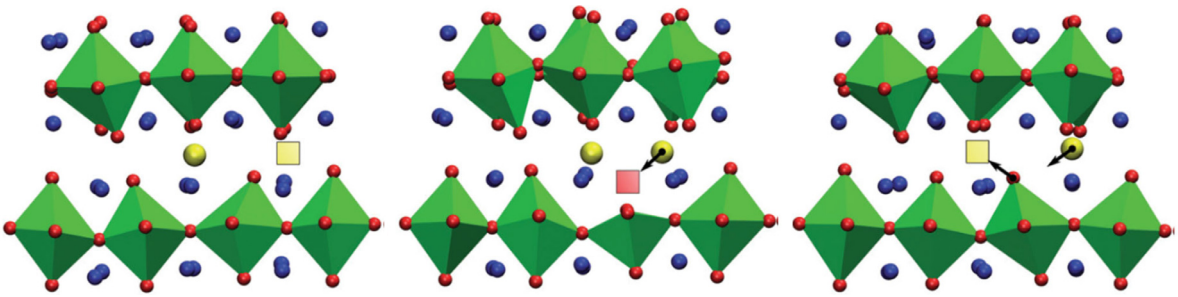
تقریبا مشخص شده است که در شرایط معمول، اکسیدهای K_2NiF_4 به دلیل پذیرفتن یون اکسیژن بین نشین در درون لایه سنگ نمک، به صورت هایپراستوکیومتری[7] هستند. بار الکتریکی این یون بین نشین به وسیله‌ی حفره‌های الکترونی در موضع فلز واسطه[8] خنثی می‌گردد [۷]. رابطه‌ی (۱) واکنش اکسیداسیون شبکه در این ساختار را به نمایش می‌گذارد [۶].

(۱)

[1] Tetragonal
[2] Tilt
[3] Orthorhombic
[4] Space Group
[5] Low Temperature Orthorhombic (LTO)
[6] High Temperature Tetragonal (HTT)
[7] Hyper-stoichiometric
[8] Transition Metal

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-14]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1396.2.50.6.4]

شبیه سازی‌های دینامیک مولکولی[1] انجام شده بر روی مواد ردلزدن پاپر بر پایه نیکلات لانتانیدها پیش‌بینی کرده‌اند که نفوذ پذیری[2] یون اکسیژن در این مواد به وسیله‌ی مکانیزم میان نهاده‌ای[3] ناهمسانگرد به وقوع می‌پیوندد. با توجه به این مکانیزم تقریبا کل نفوذ یون اکسیژن در لایه سنگ نمک (صفحه‌ی a-b) انجام می‌گیرد [۲]. اکسیژن رأس[4] هشت وجهی NiO_6 در فرایند مهاجرت یون اکسیژن بین نشین، مطابق آنچه در شکل ۲ نشان داده شده، مشارکت می‌نماید. در آرایش اولیه، هشت وجهی‌های NiO_6 در مجاورت یون اکسیژن بین نشین (شکل ۲(الف)) دچار چرخش شده و کرنش شدید موضعی در شبکه ایجاد می‌کند. یون اکسیژن رأس یکی از این هشت وجهی‌ها به فضای خالی بین نشین منتقل شده، و متعاقبا یون اکسیژن بین نشین جای آن را می‌گیرد تا به این ترتیب کرنش موضعی از بین برود. آرایش نهایی (شکل ۲ (ج)) دقیقا مشابه حالت اول است با این تفاوت که یون اکسیژن بین نشین در لایه‌ی سنگ نمک جا بجا شده است [۱۰].



الف ب ج

شکل ۲- مکانیزم میان نهاده‌ای نفوذ یون اکسیژن در ساختار ردلزدن پاپر الف) موقعیت اولیه، فاصله گرفتن هشت وجهی‌ها از یون اکسیژن بین نشین ب) موقعیت ناپایدار میانی پس از جابجایی اکسیژن رأس با فضای خالی بین نشین ج) موقعیت نهایی، جابجایی یون اکسیژن بین نشین با جای خالی اکسیژن رأس [۱۰].

مقادیر محاسبه شده ی نفوذپذیری یون اکسیژن در این اکسیدها با در نظر گرفتن این مکانیزم، برای هایپراستوکیومتری‌های (δ) مختلف تطابق بسیار بالایی را با نتایج تجربی از خود نشان داده‌اند [۱۱، ۱۲]. از طرف دیگر، مقادیر محاسبه شده برای انرژی فعال سازی نفوذ، حاکی از وابستگی شدید آن‌ها به درجه‌ی هایپر استوکیومتری می‌باشد (از ۰/۴۹ الکترون ولت برای δ = ۰/۰۲۵ تا ۰/۶۴ الکترون ولت برای δ = ۰/۲) [۱۱]. این وابستگی ضریب نفوذ یون اکسیژن به غلظت یون بین نشین، اطلاعات بسیار مفیدی را درباره‌ی مکانیزم نفوذ به ما ارائه می‌دهد. ضریب نفوذ اکسیژن بین نشین (D) بر حسب دما (T) در رابطه‌ی (۲) ارائه شده است [۲].

(۲)

که در اینجا $[O_i]$ غلظت اکسیژن بین نشین، (D_i) مقداری ثابت، (E_m) انرژی فعال سازی نفوذ و (k_B) ثابت بولتزمن[5] می‌باشند [۲]. در ابتدا با افزایش غلظت اکسیژن بین نشین، نفوذ پذیری به شدت افزایش می‌یابد که با توجه به اینکه این یون‌ها عامل اصلی نفوذ می‌باشند امری منطقی به نظر می‌رسد. اما با رسیدن δ به حدود ۰/۲، ضریب نفوذ به حالت اشباع رسیده و بیش از این افزایش پیدا نمی‌کند. از لحاظ فیزیکی این امر را می‌توان به این شکل تفسیر کرد که با افزایش غلظت یون بین نشین، مقاومت شبکه در برابر حرکت آن‌ها افزایش می‌یابد. اکسیژن‌های بین نشین اولیه به دلیل ایجاد کرنش موضعی، موجب قفل شدن[6] هشت وجهی‌های NiO_6 گردیده و لذا قابلیت چرخش آن‌ها به منظور تسهیل نفوذ یون اکسیژن کاهش می‌یابد [۲].

[1] Molecular Dynamic
[2] Diffusivity
[3] Interstitialcy
[4] Apical Oxygen
[5] Boltzmann Constant
[6] Pinning

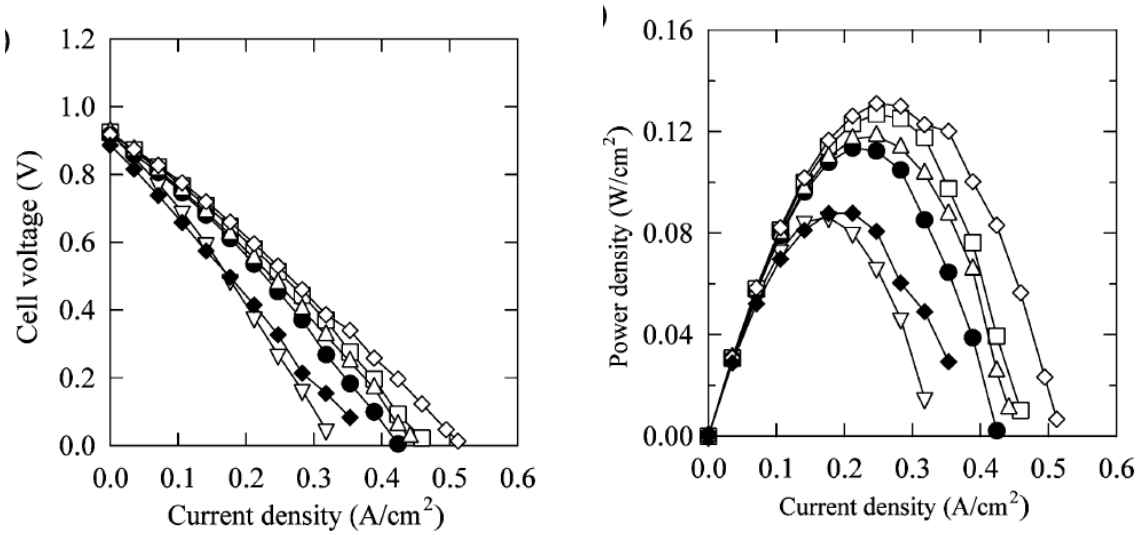
[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-14]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1396.2.50.6.4]

۳- مقایسه خواص الکتروشیمیایی اکسیدهای ردلزدن پاپر و پروسکایتی

همانطور که گفته شد با توجه به ساختار بلوری اکسیدهای ردلزدن پاپر و همینطور نتایج به دست آمده از شبیه سازی، انتظار می‌رود که این مواد در مقایسه با کاتدهای پروسکایتی متداول خواص الکتروشیمیایی به مراتب بهتری داشته باشند. تعدادی از محققین با توجه به این موضوع، با انجام آزمایش‌های تجربی، این امر را مورد بحث و بررسی قرار داده‌اند.

نومورا[1] و همکارانش [۱۳] در یک کار تحقیقاتی، خواص الکتروشیمیایی ترکیبات Pr_2NiO_4 را با اکسید پروسکایتی[2] LSCF، که یکی از کاتدهای متداول برای پیل سوختی اکسید جامد می‌باشد، مقایسه کردند. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، تمامی ترکیبات بر پایه Pr_2NiO_4، نسبت به LSCF دانسیته‌ی توان[3] و ولتاژ پیل بالاتری را تولید می‌نمایند. نومورا و همکارانش این اختلاف را به ضریب نفوذ بالاتر یون اکسیژن O^{2-} در ترکیبات ردلزدن پاپر نیکلاتی و متعاقبا هدایت یونی بالاتر آن‌ها نسبت می‌دهند. طبق گزارش این پژوهشگران، بیشینه‌ی دانسیته‌ی توان تولیدی ۱۳۱ mW/cm^2 در دمای ۷۰۰ درجه‌ی سانتیگراد به پیل منفرد ($[Pr_{1.91}Ni_{0.71}Cu_{0.24}Ga_{0.05}O_4]$/[SDC]/[Ni-SDC]) تعلق دارد [۱۳].



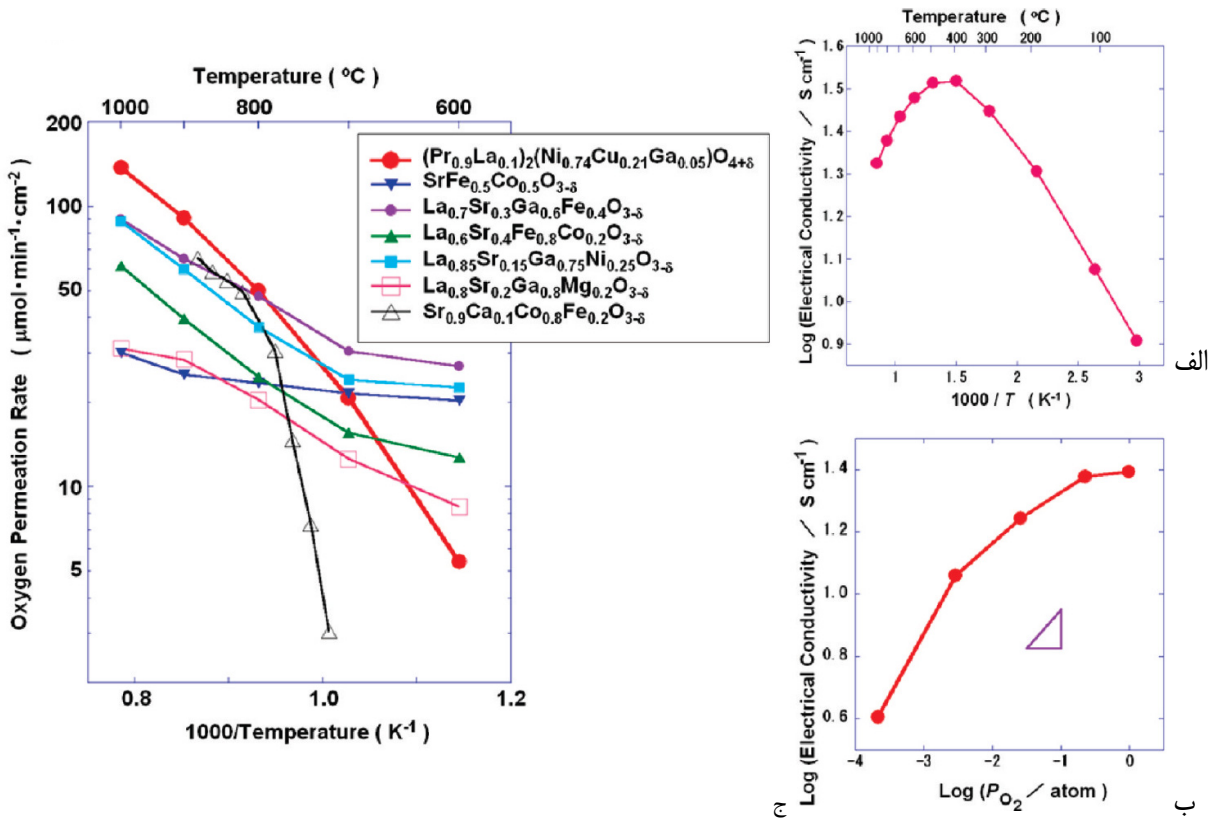
ب الف

شکل ۳- الف) دانسیته‌ی توان بر حسب دانسیته‌ی جریان و ب) ولتاژ پیل بر حسب دانسیته‌ی جریان در ۷۰۰ درجه‌ی سانتیگراد برای Pr_2NiO_4 (دایره)، $Pr_2Ni_{0.9}Cu_{0.1}O_4$ (مثلث)، $Pr_2Ni_{0.75}Cu_{0.25}O_4$ (مربع)، $Pr_{1.91}Ni_{0.71}Cu_{0.24}Ga_{0.05}O_4$ (لوزی توخالی) و $Pr_2Ni_{0.9}Co_{0.1}O_4$ (مثلث وارونه) و LSCF (لوزی توپر) [۱۳].

یاشیما و همکارانش [۱۴] در یک کار پژوهشی دیگر نشان دادند که ترکیبات ردلزدن پاپر نیکلاتی از هدایت الکتریکی بسیار خوبی برخوردار بوده و مقدار این هدایت الکتریکی در بازه ی دمایی ۶۲ °C تا ۳۹۴ °C با افزایش دما، افزایش می‌یابد (رفتاری مشابه نیمه هادی‌ها). با افزایش دما تا ۴۹۰ °C، هدایت الکتریکی شروع به کاهش می‌نماید (رفتار شبه فلزی). نکته‌ی جالب دیگر اینکه هدایت الکتریکی کل با افزایش فشار جزیی اکسیژن افزایش یافته که طبق نظر نویسندگان ناشی از تشکیل زوج الکترون-حفره می‌باشد (با توجه به رابطه‌ی (۱)، افزایش فشار جزیی اکسیژن علاوه بر هدایت الکترونی، هدایت یونی را نیز افزایش می‌دهد). در شکل ۴ نرخ عبوردهی اکسیژن در PLNCG (با ساختار ردلزدن پاپر K_2NiF_4) با برخی از هادی‌های MIEC متداول (با ساختار پروسکایتی ABO_3) مقایسه شده است. نرخ عبوردهی در PLNCG با افزایش دما افزایش یافته و مقدار آن در مقایسه با کاتدهای پروسکایتی متداول به طور قابل توجهی بالا می‌باشد (۱۳۷ $\mu mol\ cm^{-2}\ min^{-1}$ در دمای ۱۰۰۰ °C) [۱۴].

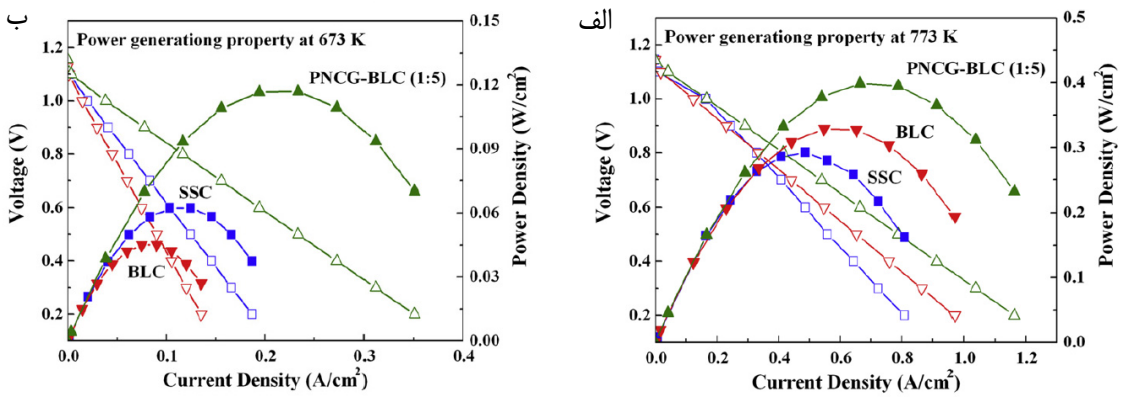
[1] Nomura
[2] Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite
[3] Power Density

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-14]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1396.2.50.6.4]



شکل ۴- الف) هدایت الکتریکی PLNCG بر حسب دما در اتمسفر هوا ب) هدایت الکتریکی PLNCG بر حسب فشار جزیی اکسیژن در دمای ۸۰۰ °C ج) مقایسه‌ی وابستگی دمایی نرخ عبور دهی اکسیژن در PLNCG با هادی‌های MIEC پروسکایتی متداول [۱۴].

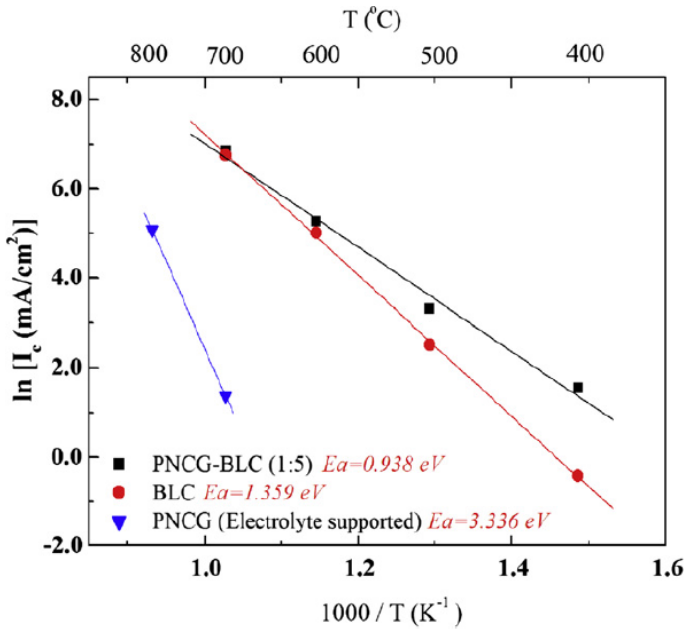
در عین حال می‌توان با استفاده از اکسیدهای ردلزدن پاپر نیکلاتی خواص الکتروشیمیایی اکسیدهای پروسکایتی را بهبود بخشید. در این راستا، شی و همکارانش [۱۵]، اکسید ردلزدن پاپر نیکلاتی (PNCG) $Pr_{1.9}Ni_{0.71}Cu_{0.24}Ga_{0.05}O_{4+\delta}$ را با اکسیدهای پروسکایتی (BLC) $Ba_{0.5}La_{0.5}CoO_3$، (SSC) $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ مخلوط کرده و خواص کاتدی لایه ضخیم کامپوزیتی را مورد بررسی قرار دادند. همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، با افزودن PNCG به BLC، خواص الکتروشیمیایی کامپوزیت حاصل به طور قابل توجهی از اکسید پروسکایتی خالص بالاتر است. شی دلیل این امر را به حضور فاز PNCG با هدایت یونی بالای یون اکسیژن نسبت داده و معتقد است در مقایسه با BLC مواضع احیای یون اکسیژن از مرزهای سه فازی (هوا، کاتد، الکترولیت) به حجم کاتد گسترش بیشتری می‌یابند [۱۵].



شکل ۵- منحنی‌های ولتاژ و دانسیته‌ی جریان برای پیل منفرد دارای الکترولیت LSGM با ضخامت ۵ میکرومتر و کاتدهای لایه نازک BLC، SSC و PNCG-BLC (1:5) [۱۵].

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-14]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1396.2.50.6.4]

شی و همکارانش با محاسبه‌ی شیب منحنی‌های آرنیوسی[1] لگاریتم دانسیته‌ی جریان بر حسب معکوس دما در پتانسیل مازاد ۰/۰۵ V (شکل ۶)، پارامتری تحت عنوان انرژی فعال سازی ظاهری برای واکنش کاتدی (Ea)[2] را مورد بررسی قرار دادند. این انرژی فعال سازی برای لایه نازک کامپوزیتی PNCG-BLC در حدود ۰/۹۳۸ الکترون ولت تخمین زده می‌شود که نشان می‌دهد، پس از اختلاط PNCG و BLC، انرژی اکتیواسیون ظاهری واکنش کاتدی کامپوزیت نسبت به اکسیدهای مادر[3] به شدت کاهش پیدا کرده است [۱۵].



شکل ۶- منحنی‌های آرنیوسی لگاریتم دانسیته‌ی جریان بر حسب معکوس دما در پتانسیل مازاد ۰/۰۵ V [۱۵].

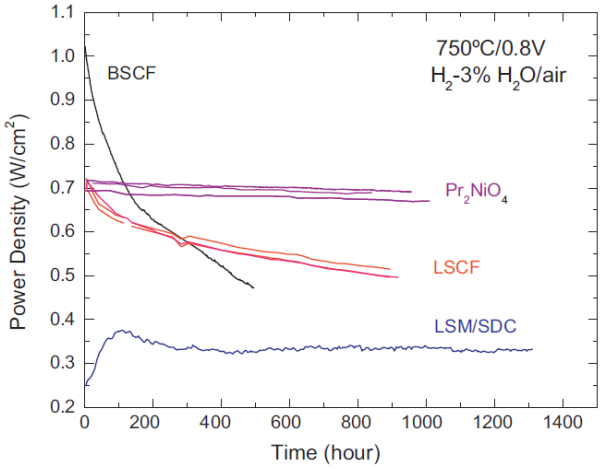
ژو[4] و همکارانش [۱۶] در یک کار پژوهشی، پایداری عملکرد[5] در کاتد Pr_2NiO_4 را مورد بررسی قرار داده و متعاقبا رفتار این ماده را با سایر کاتدهای متداول مقایسه کردند. همانطور که در شکل ۷ نشان داده شده است، اگر چه پیل بر پایه کاتد کامپوزیتی LSM/SDC پس از گذشت بیش از ۱۰۰۰ ساعت همچنان از لحاظ عملکرد پایدار است، اما دانسیته‌ی توان تولیدی آن نسبتا پایین (۰/۳ W/cm^2) می‌باشد. در سیستم‌های LSCF و BSCF[6] (کاتدهای MIEC متداول) مطابق انتظار، توان تولیدی اولیه در دمای ۷۵۰°C بسیار بالا بوده و در مورد BSCF حتی از Pr_2NiO_4 نیز بالاتر است. اما در هر دوی این کاتدها با گذشت زمان، توان تولیدی با نرخ نسبتا زیادی کاهش می‌یابد. ژو ضمن اشاره به ناشناخته بودن مکانیزم تخریب، کاهش در توان تولیدی را به جدایش Sr در حین اعمال پتانسیل الکتروشیمیایی نسبت می‌دهد. در پیل‌های ساخته شده از کاتد Pr_2NiO_4، اگرچه دانسیته‌ی توان تولیدی اولیه با LSCF مشابه است، اما بر خلاف LSCF و BSCF، با گذشت ۱۰۰۰ ساعت در دمای ۷۵۰°C، کاهش در دانسیته‌ی توان تولیدی تنها در حدود ۱ تا ۳ درصد است [۱۶].

نکته‌ی دیگری که باید به آن اشاره کرد، مقاومت بالای ساختارهای ردلزدن پاپر بر پایه نیکلات لانتانیدها مانند Nd_2NiO_4 در برابر اثرات منفی ایجاد شده توسط گونه‌های گازی حاوی کروم ناشی از اتصال دهنده‌ها است. یانگ[7] و همکارانش [۱۷] در یک کار پژوهشی اثر مسمومیت کرومی بر روی ضریب تبادل سطحی اکسیژن (k_{chem}) در $(La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3)$ LSC و Nd_2NiO_4 را در دمای ۶۰۰ °C با یکدیگر مقایسه کردند. این پژوهشگران در این مطالعه، کروم فلزی را با ضخامت ۱۰ تا ۳۰ نانومتر بر روی سطح اکسیدهای مورد بررسی لایه نشانی نمودند (با استفاده از روش رسوب دهی از فاز بخار فیزیکی PVD[8]). در عین حال

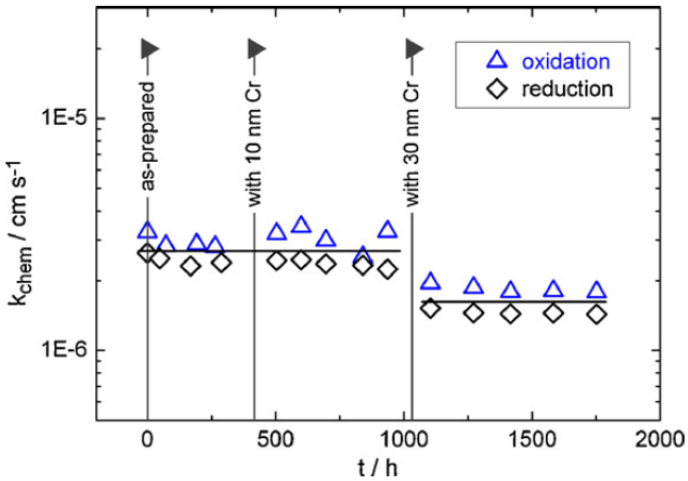
[1] Arrhenius Plots
[2] Activation Energy For Apparent Electrode Reaction
[3] Parent Oxides
[4] Zhou
[5] Performance Stability
[6] Barium Strontium Cobalt Ferrite
[7] Yang
[8] Physical Vapor Deposition

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-14]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1396.2.50.6.4]

ضریب تبادل سطحی اکسیژن بوسیله‌ی ایجاد تغییرات ناگهانی در فشار جزیی اکسیژن (در محدوده‌ی ۰/۱ تا ۰/۱۵ بار) و متعاقبا تغییرات هدایت الکتریکی اندازه گیری شد (با برازش منحنی مقادیر هدایت الکتریکی اندازه گیری شده بر حسب زمان، به روش کمترین مجموع مربعات غیر خطی[1]، با مدل ارائه شده توسط پرایز[2] و زیته[3] [۱۸] می‌توان ضریب تبادل سطحی اکسیژن را محاسبه نمود). یانگ و همکارانش نشان دادند در حضور این لایه ۱۰ نانومتری، k_{chem} در مورد LSC تا حدود ۵۰ درصد کاهش می‌یابد، ولی وجود همین مقدار کروم بر روی سطح Nd_2NiO_4 تقریبا هیچ اثری بر k_{chem} ندارد. همانطور که شکل ۸ نشان می‌دهد، تنها در ضخامت‌های بالای کروم (بیش از ۳۰ نانومتر) است که ضریب تبادل سطحی اکسیژن در ماده‌ی Nd_2NiO_4 اندکی تحت تاثیر قرار می‌گیرد [۱۷].



شکل ۷- عملکرد الکتروشیمیایی پیل منفرد با کاتدهای LSM، LSCF، BSCF و Pr_2NiO_4 بر حسب زمان در دمای ۷۵۰ °C و ولتاژ ۰/۸ v (الکترولیت SDC) [۱۶].



شکل ۸- تغییرات ضریب تبادل سطحی اکسیژن برای ماده‌ی Nd_2NiO_4 در دمای ۶۰۰°C بر حسب زمان و در ضخامت‌های مختلف لایه‌ی کرومی [۱۷].

۴- نتیجه‌گیری

دمای بالا در پیل‌های سوختی اکسید جامد، عامل اصلی تخریب خواص الکتروشیمیایی در این سیستم‌ها می‌باشد. بدین منظور کاهش دمای کاری پیل‌های سوختی اکسید جامد به محدوده ی دمای متوسط یعنی ۵۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد، به اولویت

[1] Non-Linear Least Squares Method
[2] Preis
[3] Sitte

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-14]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1396.2.50.6.4]

اصلی کارهای پژوهشی در این زمینه تبدیل شده است. با توجه به کاهش شدید هدایت یونی با کاهش دما درکاتدهای متداول پروسکایتی، امروزه استفاده از ترکیبات هادی مخلوط الکترونی و یونی که دارای ناهمسانگردی در ساختار بلوری می‌باشند به شدت مورد توجه قرار گرفته است. ناهمسانگردی در ساختار بلوری، منجر به ایجاد مسیرهای ترجیحی برای هدایت یون اکسیژن شده، و متعاقبا می‌توان هدایت یونی بالایی را در محدوده‌ی دمای متوسط بدست آورد. اکسیدهای ردلزدن پاپر بر پایه نیکلات لانتانیدها، از جمله مهمترین اکسیدهایی هستند که چنین خواصی را از خود به نمایش می‌گذارند. مطالعات تجربی نشان داده‌اند که خواص الکتروشیمیایی این دسته از اکسیدها به مراتب از اکسیدهای پروسکایتی متداول بالاتر است، و لذا استفاده از این اکسیدها به عنوان کاتد پیل سوختی اکسید جامد، یکی از مهمترین راهکارها برای کاهش دمای کاری این سیستم‌ها به محدوده‌ی دمای متوسط می‌باشد.

مراجع

[1] Y. Chen, W. Zhou, D. Ding, M. Liu, F. Ciucci, M. Tade, Z. Shao, Advances in cathode materials for solid oxide fuel cells: complex oxides without alkaline earth metal elements, Advanced Energy Materials, 5 (2015) 1500537.

[2] A. Chroneos, B. Yildiz, A. Tarancon, D. Parfitt, J. A. Kilner, Oxygen diffusion in solid oxide fuel cell cathode and electrolyte materials: mechanistic insight from atomistic simulations, Energy and Environmental Science, 4 (2011) 2774-2789.

[3] N. H. Perry, T. Ishihara, Roles of bulk and surface chemistry in the oxygen exchange kinetics and related properties of mixed conducting perovskite oxide electrodes, Materials, 9 (2016) 858.

[4] J. Larminie, A. Dicks, Fuel cell systems explained, second ed, John Wiley and Sons Ltd, (2003).

[5] R. O'Hayre, S.W. Cha, W.G. Colella, F.B. Prinz, Fuel cell fundamentals, third ed, John Wiley and Sons Inc, (2016).

[6] A. Tarancon, M. Burriel, J. Santiso, S.J. Skinner, J.A. Kilner, Advances in layered oxide cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells, Journal of Materials Chemistry, 20 (2010) 3799-3813.

[7] T. Broux, C. Prestipino, M. Bahout, S. Paofai, E. Elkaim, V. Vibhu, J.C. Grenier, A. Rougier, J.M. Bassat, O. Hernandez, Structure and reactivity with oxygen of $Pr_2NiO_{4+\delta}$: an in situ synchrotron X-ray powder diffraction study, Dalton Transactions, 45 (2016) 3024-3033.

[8] S. M. Aspera, M. Sakaue, T. D. K. Wungu, M. Alaydrus, T. P. T. Linh, H. Kasai, M. Nakanishi, T. Ishihara, Analysis of structural and electronic properties of Pr_2NiO_4 through first-principles calculations, Journal of Physics Condensed Matter, 24 (2012) 405504.

[9] M. T. Fernandez-Diaz, J. Rodriguez-Carvajal, J. L. Martinez, G. Fillion, F. Fernandez, R. Saez-Puche, Structural and magnetic phase transitions in Pr_2NiO_4, Zeitschrift fur Physik B Condensed Matter, 82 (1991) 275-282.

[10] A. Chroneos, D. Parfitt, J. A. Kilner, R. W. Grimes, Anisotropic oxygen diffusion in tetragonal $La_2NiO_{4+\delta}$: molecular dynamics calculations, Journal of Materials Chemistry, 20 (2010) 266-270.

[11] D. Parfitt, A. Chroneos, J. A. Kilner, R. W. Grimes, Molecular dynamics study of oxygen diffusion in $Pr_2NiO_{4+\delta}$, Physical Chemistry Chemical Physics, 12 (2010) 6834-6836.

[12] E. Boehm, J. M. Bassat, P. Dodor, F. Mauvy, J. C. Grenier, P. Stevens, Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric $Ln_{2-x}NiO_{4+\delta}$ oxides, Solid State Ionics, 176 (2005) 2717-2725.

[13] T. Nomura, S. Nishimoto, Y. Kameshima, M. Miyake, Electrode properties of doped Pr_2NiO_4 based oxide cathode for intermediate temperature SOFCs, Journal of the Ceramic Society of Japan, 120 (2012) 534-538.

[14] M. Yashima, N. Sirikanda, T. Ishihara, Crystal structure diffusion path and oxygen permeability of a Pr_2NiO_4 based mixed conductor $(Pr_{0.9}La_{0.1})_2(Ni_{0.74}Cu_{0.21}Ga_{0.05})O_{4+\delta}$, Journal of American Chemical Society, 132 (2010) 2385-2392.

[15] J. Xie, Y. W. Ju, M. Matsuka, S. Ida, T. Ishihara, Synergy effects of $Pr_{1.91}Ni_{0.71}Cu_{0.24}Ga_{0.05}O_4$ and $Ba_{0.5}La_{0.5}CoO_3$ composite on cathodic activity for intermediate temperature solid oxide fuel cells, Journal of Power Sources, 228 (2013) 229-236.

[16] X. D. Zhou, J. W. Templeton, Z. Nie, H. Chen, J. W. Stevenson, L. R. Pederson, Electrochemical performance and stability of the cathode for solid oxide fuel cells: V high performance and stable Pr_2NiO_4 as the cathode for solid oxide fuel cells, Electrochimica Acta, 71 (2012) 44-49.

[17] M. Yang, E. Bucher, W. Sitte, Effects of chromium poisoning on the long-term oxygen exchange kinetics of the solid oxide fuel cell cathode materials $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$ and Nd_2NiO_4, Journal of Power Sources, 196 (2011) 7313-7317.

[18] W. Preis, E. Bucher, W. Sitte, Oxygen exchange kinetics of $La_{0.4}Sr_{0.6}FeO_{3-\delta}$ by simultaneous application of conductivity relaxation and carrier gas coulometry, Solid State Ionics, 175 (2004) 393-397.

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-14]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1396.2.50.6.4]