

# 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... مضطربزاده

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 اگزالتی و دمای سیستم بر مشخصات کاتدی کامپوزیت اکسید بیسموت پایدار شده با اکسید ایتریم و اکسید نقره (که در دمای بالاتر از  $180^{\circ}\text{C}$  تبدیل به نقره فلزی می‌شود)، مورد بررسی قرار می‌گیرد. برای این منظور، کامپوزیت اکسید بیسموت دارای ۲۵ درصد مولی افزودنی اکسید ایتریم ( $\text{Bi}_2\text{O}_3(0.25)\text{Y}_2\text{O}_3(0.75)$ ) با ۴۵ درصد وزنی اکسید نقره و مقادیر مختلف رسوب اگزالتی و دماهای سیستم 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 اگزالتی بر ریزساختار به وسیله تصاویر SEM ارزیابی شد. اندازه‌گیری‌های انجام شده نشان داد که استفاده از مقادیر ۷ درصد وزنی رسوب اگزالتی 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 ایتریم، روش هم‌رسوبی.

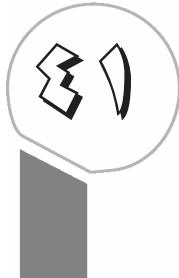
## ۱ - مقدمه

پیل سوختی یک دستگاه تبدیل انرژی است که انرژی شیمیایی سوخت را بدون نیاز به مرحله میانی سوختن، به طور 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 اکسید کننده 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 پیلهای 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. به علاوه پیلهای سوختی کربنات مایع و اکسید جامد، به دلیل دمای کارکرد بالایشان، 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 کار کرد پیلهای سوختی اکسید جامد

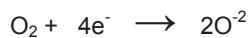
به طور کلی یک پیل سوختی از سه قسمت اصلی کاتد، الکتروولیت و آند تشکیل شده است. اصول عملکرد پیلهای سوختی در شکل ۱ نشان داده شده است. در این پیلهای اکسیژن از طریق کاتد متخلخل به سیستم



جدول ۱ - مشخصات فنی پیلهای سوختی مختلف [۱]

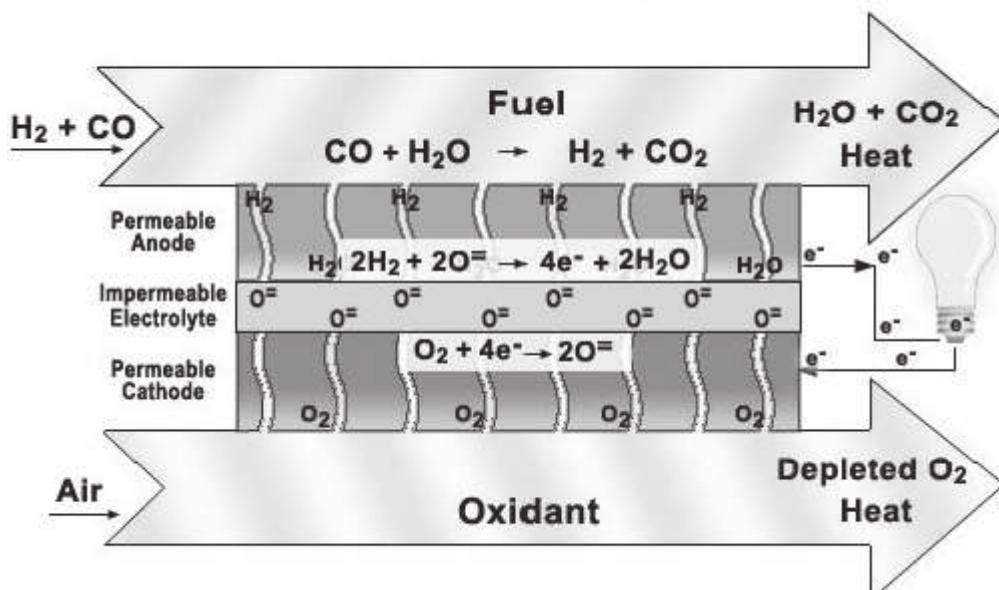
نوع پیل سوختی	الکتروولیت	دما کارکرد	سوخت	بازده الکتریکی
قیلایی (AFC)	هیدروکسید پتاسیم	۵۰-۲۰۰ °C	هیدروژن	%۵۰-۵۵
(DMFC)	پلیمر	۶۰-۲۰۰ °C	متانول مایع	%۴۰-۵۵
(PAFC)	اسید فسفریک	۱۶۰-۲۱۰ °C	هیدروکربن ها و الكل	%۴۰-۵۰
(PEMFC)	پلیمر	۵۰-۸۰ °C	هیدروکربن ها و متانول	%۴۰-۵۰
(MCFC)	نمکهای مذاب	۶۳۰-۶۵۰ °C	گاز طبیعی و پروپان	%۵۰-۶۰
(SOFC)	سرامیکهای هادی یون	۶۰۰-۱۰۰۰ °C	گاز طبیعی و پروپان	%۴۵-۶۰
	اسید یونی	YSZ		

وارد می‌شود و در مرزهای سه فازی ۱ (TPB)، شامل کاتد (هادی الکتریکی)، الکتروولیت (هادی یون اکسیژن) و هوا به عنوان جزء دارای اکسیژن مولکولی، طبق واکنش زیر، مولکول اکسیژن تبدیل به یون اکسیژن می‌شود و به درون الکتروولیت نفوذ می‌کند:



بدین ترتیب یک کاتد پیل سوختی می‌باشد قابلیت الکتروکاتالیستی مناسبی برای احیای اکسیژن از خود نشان دهد. از آنجایی که این ماده به عنوان یک جمع‌کننده جریان مورد استفاده قرار می‌گیرد، می‌باشد هدایت الکترونی مناسبی نیز داشته باشد. ترکیب دما بالا و اتمسفر اکسید کننده، 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 تعییرات فازی مخربی از خود نشان ندهد و در محدوده گسترده دمایی، اتصالی مناسب و با مقاومت بسیار پایین با الکتروولیت تشکیل دهد [۲-۹].

## Solid Oxide Fuel Cell



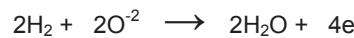
شکل ۱ - اصول عملکرد پیل سوختی دمای بالای الکتروولیت جامد [۲]





یون اکسیژنی که در فصل مشترک کاتد و الکتروولیت تولید می‌شود از طریق الکتروولیت که یک هادی قوی یون اکسیژن با ساختاری کاملاً متراکم و قادر تخلخل می‌باشد به سمت آند (الکتروود سوت) منتقل می‌شود. الکتروولیت مرسوم از جنس  $ZrO_2$  پایدار شده به وسیله  $Y_2O_3$  می‌باشد که حد افزودنی ۱۰ درصد مولی، ساختار فلوریت را پایدار می‌کند و به خاطر حضور یونهای متحرک  $O^{2-}$ ، هدایت یونی بالایی را دارد خواهد بود. یک الکتروولیت پیل سوتی اکسید جامد می‌باشد هدایت یونی بالا و هدایت الکترونی پایین، پایداری شیمیایی مناسب در مقابل الکترودها و گازهای ورودی، چگالی بالا جهت ممانعت از عبور سوت و اکسیژن مولکولی و ضریب انبساط حرارتی مناسب با دیگر اجزای پیل سوتی داشته باشد. موادی نظیر  $CeO_2$  و  $Bi_2O_3$  دارای افزودنی‌های مختلف، در دماهای پایین‌تر، هدایت یونی بیشتری نسبت به زیرکونیای پایدار شده از خود نشان می‌دهند، اما با مشکلات اتصالات زیادی بر روی این مواد انجام می‌شود.<sup>[۱۰]</sup>

یون اکسیژنی که از طریق الکتروولیت به آند انتقال یافته است، در آند با سوت 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 برد می‌شود. این جابجایی الکترون، جریان الکتریسیته مورد نظر را ایجاد می‌کند. از این رو ماده مورد استفاده در آند یک پیل سوتی می‌باشد خواص کاتالیستی موثر اکسیداسیون، هدایت الکترونی بالا، پایداری مکانیکی و شیمیایی در اتمسفر احیا (خصوص قابلیت تحمل ناخالصی سولفور)، ضریب انبساط حرارتی مناسب با الکتروولیت و دیگر اجزای پیل سوتی و ساختار فیزیکی با مقاومت کم در برابر انتقال سوت داشته باشد.<sup>[۲]</sup>

یک سرمت از جنس Ni/YSZ با هدایت الکترونی مناسب، این خواص آندی را در پیلهای سوتی بر اساس الکتروولیت YSZ، دارا می‌باشد. برخلاف الکترودهای سنتی، از آنجایی که امکان اکسیداسیون سوت در کل سطح این آندهای کامپوزیتی وجود دارد، نیازی به طراحی خاص برای مرزهای سه فازی نیست.<sup>[۱۰]</sup>

تلفات کلی در پیلهای سوتی 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 الکتروولیت/کاتد انجام پذیرفته است.<sup>[۱۱-۱۳]</sup>

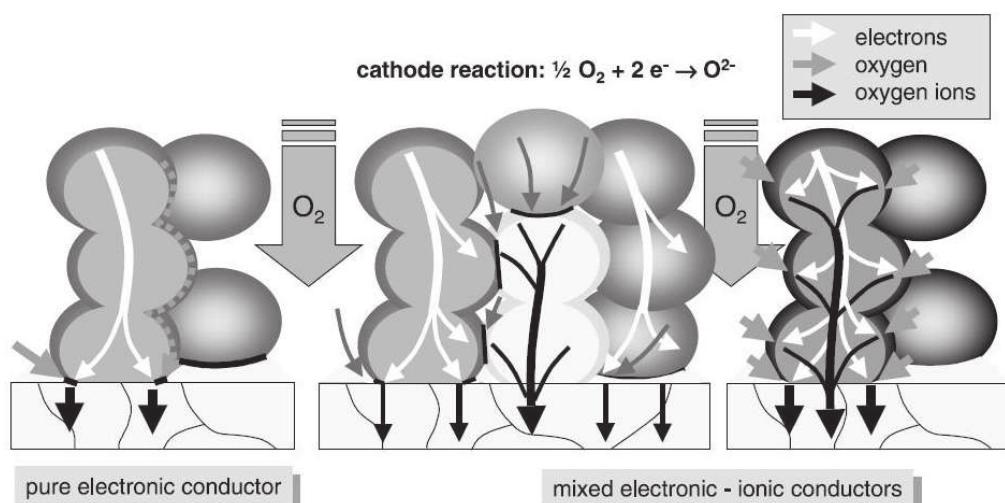
مواد مورد استفاده در کاتد SOFC به دو دسته تقسیم می‌شوند:

۱. هادیهای الکتریکی ۲ (EC) مانند فلزات و بعضی از اکسیدهای فلزی.

۲. هادیهای مخلوط یونی - الکترونی ۳ (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 الکتروولیت ایده‌آل با هدایت الکتریکی ناچیز، اتصال اکسیژن به الکتروولیت 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 الکتروولیت حرکت کنند. در این حالت، مقاومت پلاریزاسیون به

ضریب نفوذ<sup>۴</sup> (D) یونهای اکسیژن، ضریب تبادلی سطح<sup>۵</sup> (k) مواد کاتد و مقاومت انتقال از کاتد به الکتروولیت وابسته است[۱۴]. در شکل ۲ مرزهای سه فازی و مسیر حرکت مولکول و یونهای اکسیژن در کاتدهای مختلف نشان داده شده است. در کاتدهای EC واکنش احیا به فصل مشترک کاتد و الکتروولیت محدود می‌شود، در حالی که در کاتدهای کامپوزیت هادی یونی- الکترونی، مرزهای سه فازی به درون حجم کاتد گسترش می‌یابند[۱۵].



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

با توجه به خواص مورد نیاز برای کاتدهای SOFC، تا به امروز اکسیدهای فلزی بهترین انتخاب محسوب می‌گردند. ساختارهای نوع پروسکایت<sup>۶</sup> (ABO<sub>3</sub>، با ترکیب Ln<sub>A</sub>M<sub>T</sub>O<sub>3</sub>)، که در آن لانتانیدها (Ln: معمولاً La) با افزودنی فلزهای قلیایی خاکی (Ca, A: Sr) بر روی مکانهای A و فلزات انتقالی (Cr, Co, Fe, Mn, T: Ni) روی مکانهای B قرار می‌گیرند. عمدترين مواد مورد استفاده در کاتد برای SOFC محسوب می‌شوند. نوع ترکیب اثر مهمی روی خصوصیات الکتریکی و الکتروکاتالیستی، پایداری شیمیایی، ضریب انبساط حرارتی و انطباق شیمیایی با الکتروولیت دارد[۲].

پیلهای سوختی اکسید جامد بر پایه YSZ، در دماهای نزدیک به ۱۰۰°C کار می‌کند. کارکرد پیل سوختی در این دماها مشکلاتی نظیر تنشهای حرارتی در فصل مشترک الکتروولیت و الکترود، نفوذ درهم اجزای پیل سوختی و افت کارکرد را به همراه دارد. از این رو استفاده از هادیهای یونی که بتوانند در دماهای میانه (۴۰۰°C - ۸۰۰°C) کار کنند، باعث دوام بیشتر پیل طی زمانهای طولانی می‌شود. استفاده از الکتروولیتهاي مانند سرات باریم دارای افزودنی گادولینیم<sup>۷</sup> (BaCe<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>) که توانایی کارکرد در دماهای فوق الذکر را دارد، نیازمند الکترودهای جدیدی است که قابلیت کار با شرایط این الکتروولیتها 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 گرفته‌اند، اما قیمت بالای این مواد ممکن استفاده تجاری از آنها را غیرممکن می‌سازد. اما نقره نیز، که دارای قیمت بسیار پایین‌تری نسبت به موارد فوق است، خاصیت کاتالیستی بالایی برای احیای اکسیژن نقره به دلیل سرعت تصفید 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 پیلهای به اکسیدهای پروسکایتی مانند  $\text{LaCoO}_3$  و  $\text{LaMnO}_3$  محدود می‌شوند<sup>[۵]</sup>.

اما سرعت تضعید نقره در دمای  $750^\circ\text{C}$  تقریباً برابر  $3\text{ }\mu\text{m}/\text{سال}$  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 الکتروولتهای سرامیکی دارد، اتصال مناسبی با الکتروولیت 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 ( $850^\circ\text{C}$  -  $900^\circ\text{C}$ ) که دمای سینتر نمونه‌ها می‌باشد بسرعت متراکم می‌شود و در نتیجه تخلخل الکترود کاهش می‌باید. این موضوع باعث کاهش شدید مواضع سه فازی گاز-الکتروولیت-فلز می‌شود. اما با استفاده از این ماده به صورت یک کامپوزیت سرامیک-فلز، می‌توان بر مشکلات فوق فائق آمد و الکتروودی 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-الکتروولیت فراتر رفته و در بهترین حالت به کل توده الکترود، گسترش پیدا می‌کند<sup>[۵]</sup>.

بنابراین فاز سرامیکی مورد استفاده می‌باشد که 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  $600^\circ\text{C}$ ، یک مرتبه توانی کمتر از سایر کاتدهای کامپوزیت (نظیر YSZ-LSM و GDC-LSM) می‌باشد<sup>[۱۶-۱۸]</sup>. 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 ایتریم 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 ایتریم  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.25}$  (BY25) که از این پس  $\text{BY}_2\text{O}_3$  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 فرصلهای پرس شده با ۴۵ درصد وزنی اکسید نقره (که در دمای بالاتر از  $180^\circ\text{C}$  تبدیل به نقره فلزی می‌شود) مورد بررسی قرار گرفت. برای تهیه اکسید بیسموت پایدار شده به وسیله اکسید ایتریم از روش همروبوی 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 ایتریم،  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich >99.9%) توزیں شدند و به محلول اسیدنیتریک رقیق اضافه شدند. این محلول 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 ایتریم موجود در محلول اولیه تهیه شد. در ادامه، محلول شفاف اسید نیتریک و نیترات‌های بیسموت و ایتریم 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 رسوب گیری، رسوب حاصل به وسیله کاغذ صافی از محلول جدا شد و در دمای  $110^\circ\text{C}$  خشک شد و در ادامه در دمای  $800^\circ\text{C}$  حرارت داده شد.

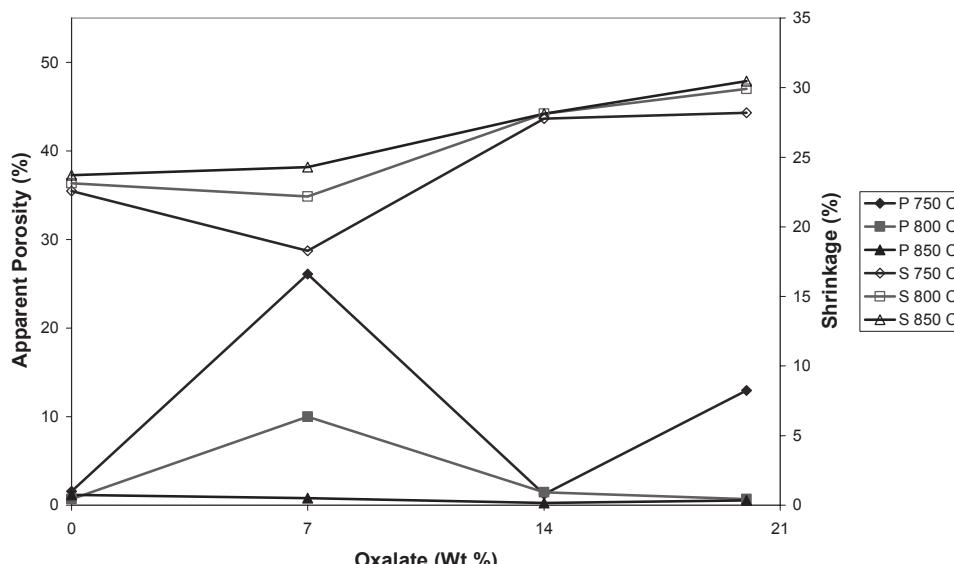
برای بررسی اثر رسوب اگزالاتی کلسینه نشده بر مقدار تخلخل ظاهری و عبورپذیری نمونه‌ها، محلوشهایی با



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 هموزن 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 ۱۱۰°C ۵ درصد وزنی محلول CMC با غلظت ۲ g/lit اضافه شد و ساعت جهت همگن شدن پودر به آن زمان داده شد. پس از آماده‌سازی پودر، از پرس تک محور برای شکل دهنی نمونه‌ها استفاده شد. نمونه‌های پرس شده، قبل از عملیات پخت در دماهای ۷۵°C، ۸۰°C و ۸۵°C در دمای ۱۱۰°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. همچنانی 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 ۷۵°C، ۸۰°C و ۸۵°C سینتر شده‌اند، در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است.

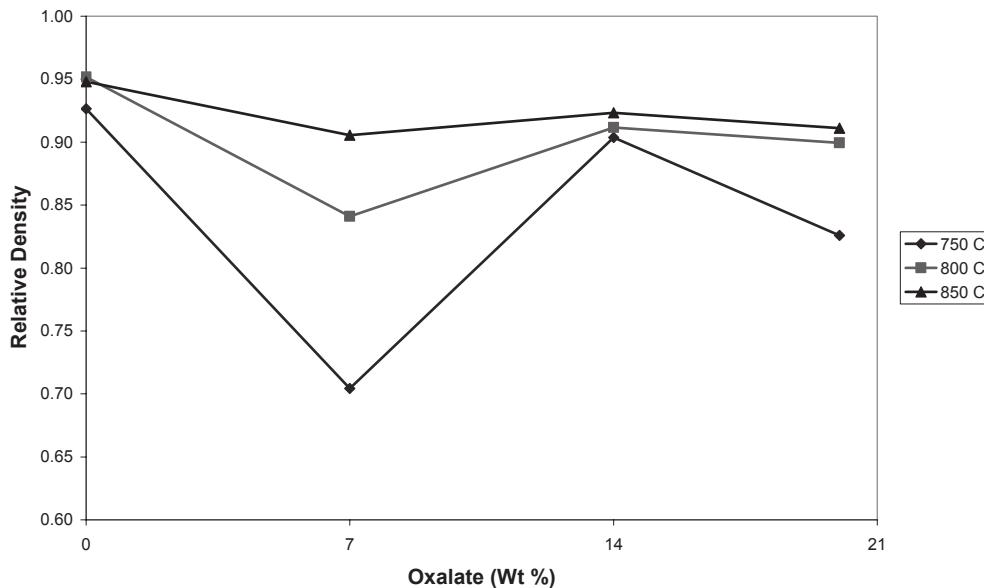


شکل ۳- تغییرات انقباض پخت و تخلخل ظاهری بر حسب میزان رسوب اگزالاتی (S: انقباض پخت، P: تخلخل ظاهری)

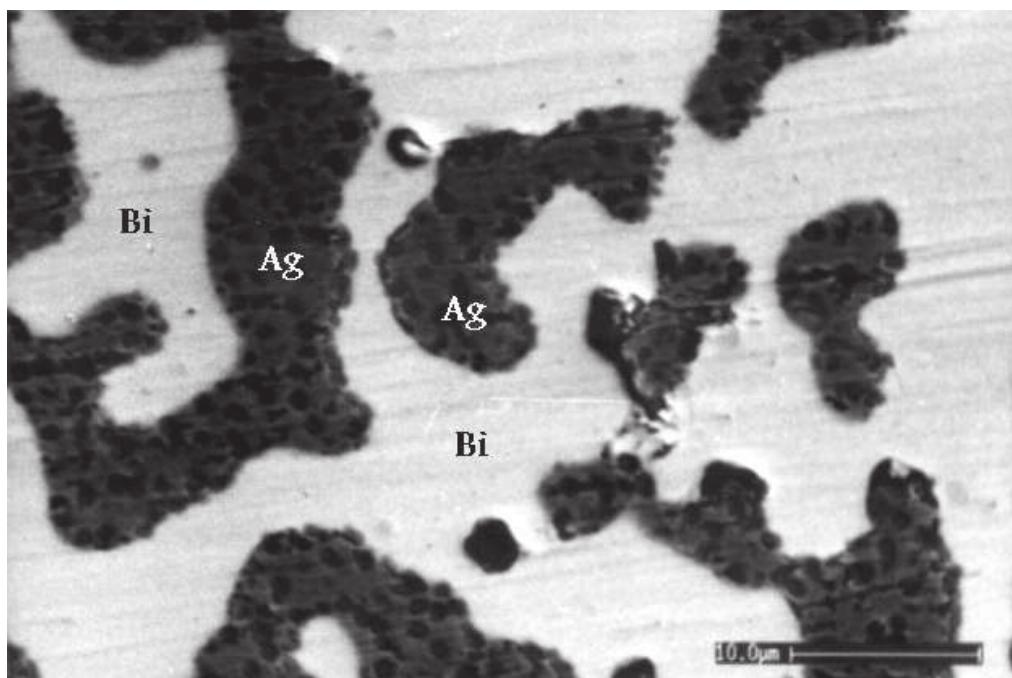
بر اساس تئوری گذردهی<sup>۸</sup> در صورتی که توزیع ذرات فاز ثانویه در یک کامپوزیت به صورت بی‌نظم فرض شود، هنگامیکه جزء حجمی آن ماده در ترکیب کلی به بیش از یک سوم افزایش پیدا کند، امکان برقراری ارتباط بین ذرات فاز ثانویه وجود دارد<sup>[۵]</sup>. از این رو، در این نمونه‌ها با توجه به اینکه جزء حجمی فلز 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 ۸۵°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 سیتتر بهتر فلز نقره نسبت به BY25 در دماهای پخت نمونه‌ها، سیتتر نمونه‌ها به مقدار زیادی تحت تاثیر نحوه سیتتر نقره قرار می‌گیرد. همانطور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، در نمونه سیتتر شده در دمای  $85^{\circ}\text{C}$  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

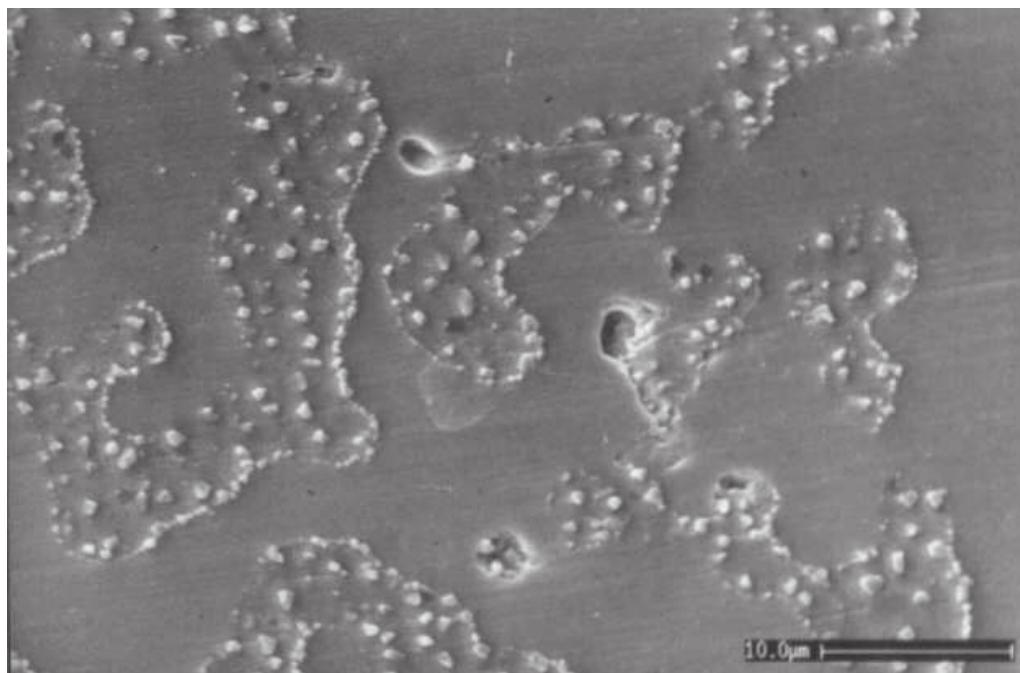


شکل ۵- تصویر الکترون برگشتی از سطح پولیش شده نمونه فاقد رسوب اگزالاتی (سیتتر شده در دمای  $85^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد)

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

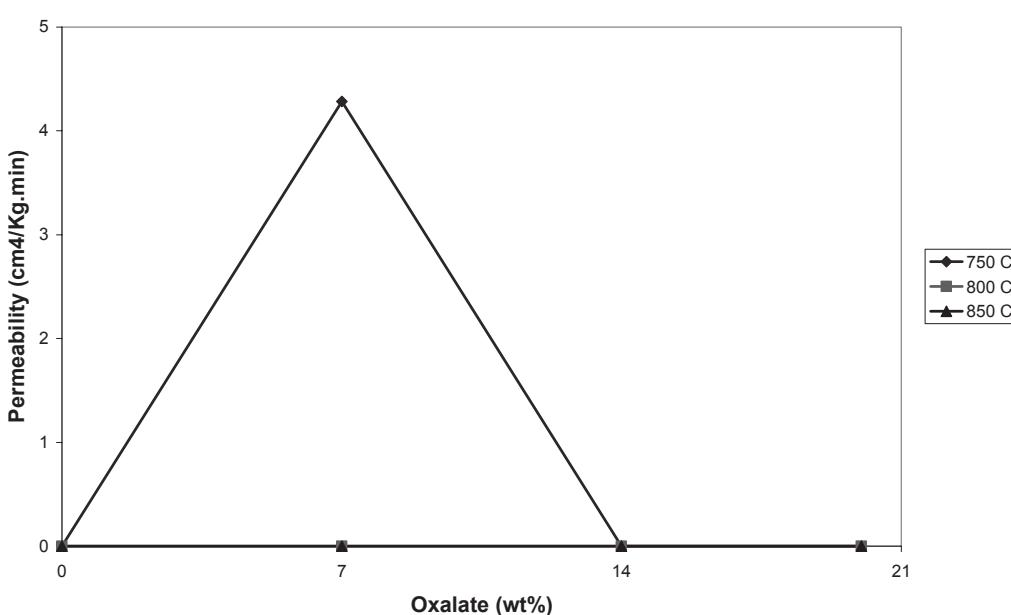


در قطعه فرایند سینتر را تا جایی پیش برد که تخلخلهای موجود در قطعه حذف شده‌اند و تنها مقدار کمی تخلخل بسته (با توجه به چگالی نسبی در شکل ۴) در سیستم باقی‌مانده است.



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  $850^{\circ}\text{C}$  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  $750^{\circ}\text{C}$  به صورتی 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.

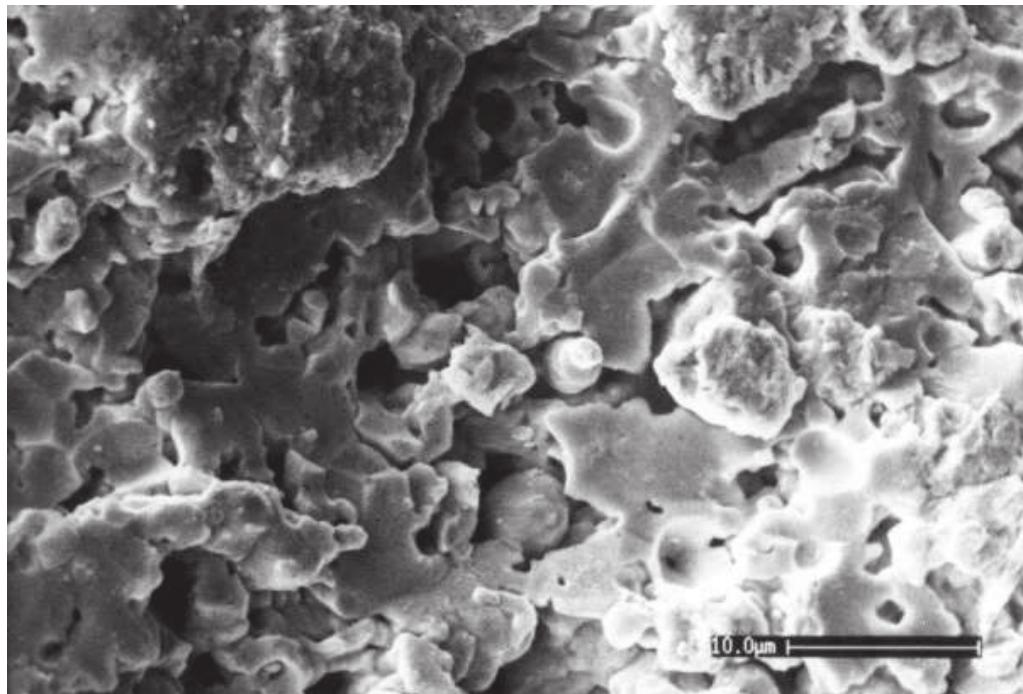


شکل ۷- تغییرات عبورپذیری بر حسب مقدار رسوب اگزالاتی





افزایش مقدار رسوب اگزالتی موجود در ترکیب به ۱۴ درصد وزنی، باعث کاهش مجدد تخلخل و حذف عبورپذیری می‌گردد. اما افزایش بیشتر رسوب اگزالتی به ۲۰ درصد وزنی در نمونه سینتر شده در دمای ۷۵۰°C اندکی تخلخل به جا می‌گذارد. به نظر می‌رسد که این حفرات باقی مانده در نمونه بقایای پودر رسوب اگزالتی تجزیه شده و مسیرهای ایجاد شده به هنگام خروج گازهای حاصل از تجزیه می‌باشند که دمای سینتر برای حذف آنها کافی نبوده است.



شکل ۸- تصویر ریزساختار سطح شکست نمونه دارای ۷ درصد وزنی رسوب اگزالتی (نمونه در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد سینتر شده است).

رسوب اگزالتی اضافه شده به ترکیب اثر دوگانه‌ای بر ریزساختار دارد. در مرحله تجزیه این رسوب که در دمای حدود ۳۰۰°C اتفاق می‌افتد، کاهش حجم زیادی حاصل می‌شود که در نتیجه تخلخل از خود به جا می‌گذارد. به علاوه تجزیه رسوب مذکور تولید حجم قابل توجهی گاز می‌کند که این مساله نیز تخلخلهای راه به دری در سیستم ایجاد می‌کند. اما محصول تجزیه، پودر ریز دانه و فعالی است که با افزایش دما به مقدار ماکریمم، امکان سینتر سریعتر نمونه را فراهم می‌کند. افزایش و کاهش مشاهده شده در تخلخل ظاهری و عبورپذیری نمونه‌ها ناشی از رقابت دو عامل فوق الذکر می‌باشد.

## ۵- نتیجه‌گیری

اندازه‌گیری‌های انجام شده نشان داد که استفاده از مقادیر ۷ درصد وزنی رسوب اگزالتی و ۴۵ درصد وزنی اکسید نقره در ترکیب، به تهیه محصولی با قابلیت عبورپذیری می‌انجامد. از آنجایی که این ترکیب دارای هدایت الکتریکی نیز می‌باشد، امکان استفاده از آن در کاتد پیل سوختی وجود دارد. بدین ترتیب استفاده از رسوب اگزالتی 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 می‌باشد. در عین حال، تجزیه رسوب اگزالتی با رفتاری دوگانه، علاوه بر ایجاد تخلخل، پودر ریزدانه و فعالی از خود به جا می‌گذارد که افزایش مقدار این پودر به سینتر نمونه کمک می‌کند و تغییر مقدار آن از حد بهینه، باعث کاهش تخلخل ظاهری و عبورپذیری قطعات می‌گردد.

## 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-Bi1.5Y0.5O3 Composite Cathode Materials for BaCe0.8Gd0.2O-3-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 Sr0.25Bi0.5FeO1.5 Mixed Conductor", *Solid state Ionics*, 149 299-307 (2002).
- A. Weber and E. I. Tiffey, "Materials and Concepts for Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) in Stationary and Mobile Applications", *J. Power Sources*, 127 273-283 (2004).
15. J. Fouletier, "Low-Temperature Oxygen Electrode Reaction on Bismuth Ruthenium Oxides/Stabilized Zirconia", *Solid states Ionics*, 107 191-201 (1998).
16. K. Barthel, "Thermal Spraying and Performance of Graded Composite Cathodes as SOFC-Components" 5th international symposium on functionally graded Materials, Germany, (1998).
17. 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).
18. بهزاد میرخراibi، بررسی عوامل موثر بر رفتار ترکیبات اکسید بیسموت پایدار شده با اکسید ایتریم جهت کاربرد در کاتد پیلهای سوختی، پایان نامه کارشناسی ارشد، پژوهشگاه مواد و انرژی، ۱۳۸۴.