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

بهزاد میرفخرایی، امیر مقصودی‌پور، 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 می کنند، 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 اگزالاتی و دمای سینتر بر مشخصات کاتدی کامپوزیت اکسید بیسموت پایدار شده با اکسید ایتریم و اکسید نقره (که در دمای بالاتر از ۱۸۰°C تبدیل به نقره فلزی می‌شود)، مورد بررسی قرار می‌گیرد. برای این منظور، کامپوزیت اکسید بیسموت دارای ۲۵ درصد مولی افزودنی اکسید ایتریم $(Bi_2O_3)_{0.75}(Y_2O_3)_{0.25}$ با ۴۵ درصد وزنی اکسید نقره و مقادیر مختلف رسوب اگزالاتی 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 اگزالاتی بر ریزساختار به وسیله تصاویر SEM ارزیابی شد. اندازه‌گیری‌های 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 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 مرحلهٔ 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 صورتی‌که 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 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 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

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-08]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.3.4.7]

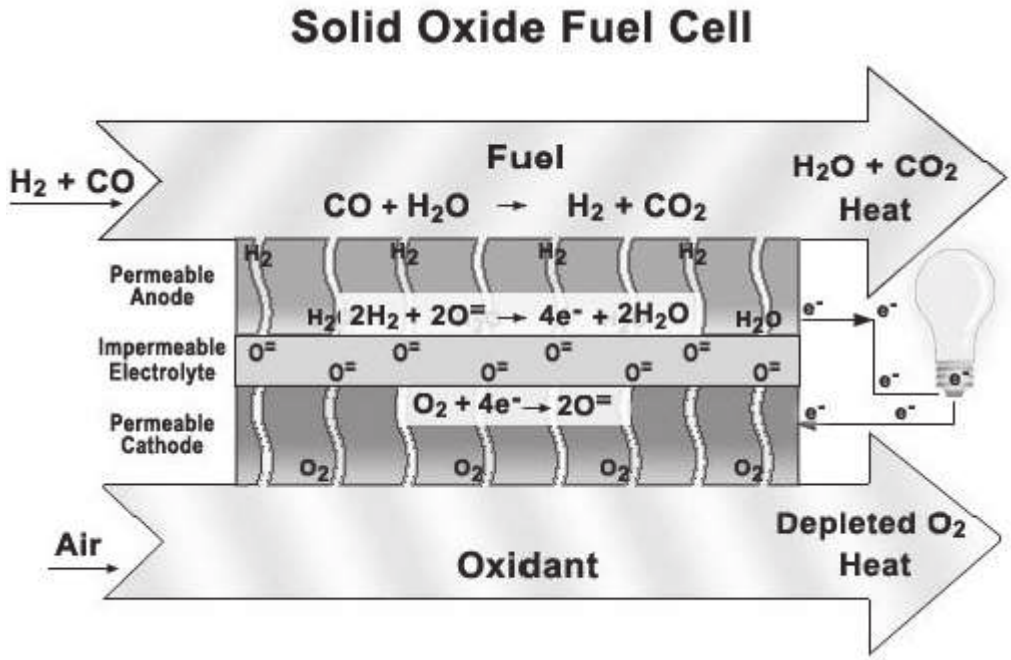
جدول ۱- مشخصات فنی پیلهای سوختی مختلف[۱]

نوع پیل سوختی	الکترولیت	دمای کارکرد	سوخت	بازده الکتریکی
قلیایی (AFC)	هیدروکسید پتاسیم	۵۰-۲۰۰°C	هیدروژن	٪۵۰-۵۵
متانول مستقیم (DMFC)	پلیمر	۶۰-۲۰۰°C	متانول مایع	٪۴۰-۵۵
اسید فسفریک (PAFC)	اسید فسفریک	۱۶۰-۲۱۰°C	هیدروکربن‌ها و الکل	٪۴۰-۵۰
پلیمری (PEMFC)	پلیمر	۵۰-۸۰°C	هیدروکربن‌ها و متانول	٪۴۰-۵۰
کربنات مایع (MCFC)	نمکهای مذاب	۶۳۰-۶۵۰°C	گاز طبیعی و پروپان	٪۵۰-۶۰
اکسید جامد (SOFC)	سرامیکهای هادی یون اکسیژن مانند YSZ	۶۰۰-۱۰۰۰°C	گاز طبیعی و پروپان	٪۴۵-۶۰

وارد می‌شود و در مرزهای سه فازی[۱] (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:

$$O_2 + 4e^- \longrightarrow 2O^{-2}$$

بدین ترتیب یک کاتد پیل سوختی می‌بایست قابلیت الکتروکاتالیستی مناسبی برای احیای اکسیژن از خود نشان دهد. از آنجایی‌که 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]

1 - Three Phase Boundaries

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-08]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.3.4.7]

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 (الکترود سوخت) 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:

$$2H_2 + 2O^{-2} \longrightarrow 2H_2O + 4e$$

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. درصورت کاربرد هندسه مناسب و تأمین گاز، تلفات اهمی به دلیل نفوذ گازی قابل صرف نظرکردن است. تلاشهای بسیاری برای افزایش کارایی کاتد توسط بهینه‌کردن مواد مورد استفاده در کاتد، ریزساختار متخلخل لایه کاتدی و فصل مشترک الکترولیت/کاتد انجام پذیرفته است [۱۳-۱۱].

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.

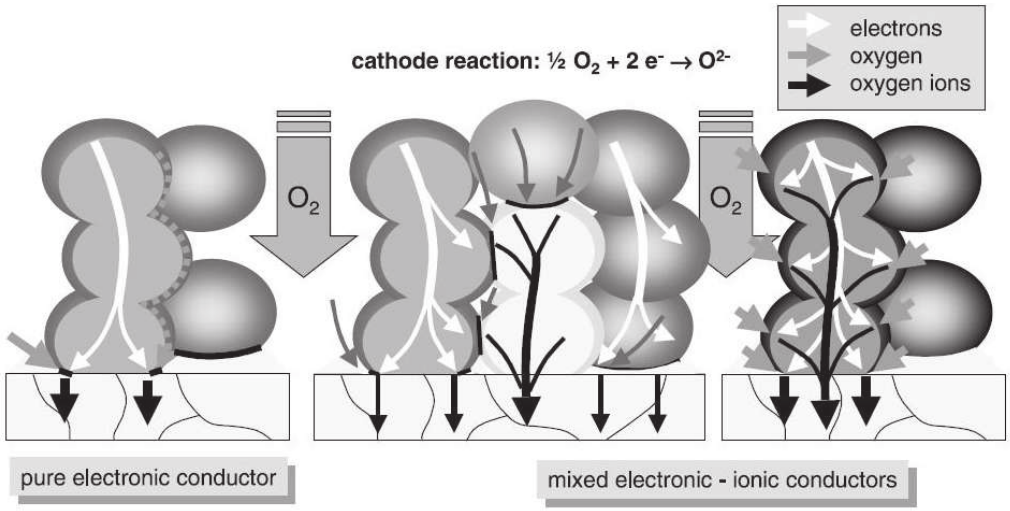
در کاتدهای EC، اکسیژن در فاز گازی (نفوذ گازی) و یا به صورت اجزای جذب شده، بر روی سطح ساختار الکترود متخلخل (نفوذ سطحی)، انتقال می‌یابد. با فرض یک الکترولیت ایده‌آل با هدایت الکتریکی ناچیز، اتصال اکسیژن به الکترولیت به مرز سه فازی (TPB) محدود می‌گردد. از این رو، مقاومت پلاریزاسیون به طور مستقیم به ریزساختار 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

2 - Electronic Conductors
3 - Mixed Ionic-Electronic Conductors

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-08]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.3.4.7]

ضریب نفوذ[۴] (D) یونهای اکسیژن، ضریب تبادلی سطح[۵](k) مواد کاتد و مقاومت انتقال از کاتد به الکترولیت وابسته است[۶و۱۴]. 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 الکترولیت 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 مختلط 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[۶] (ABO_3)، با ترکیب $A(M_TO_3)$،Ln، که در آن لانتانیدها (Ln: معمولاً La) با افزودنی فلزهای قلیایی خاکی (Ca،A: Sr) بر روی مکانهای A و فلزات انتقالی(M_T: Cr، Co، Fe، Mn، Ni) روی مکانهای B قرار می گیرند. عمده‌ترین 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 الکترولیت دارد[۲].

پیلهای سوختی اکسید جامد بر پایه YSZ، در دماهای نزدیک به ۱۰۰۰°C کار می‌کنند. کارکرد پیل سوختی در این دماها مشکلاتی نظیر تنشهای حرارتی در فصل مشترک الکترولیت 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 (۶۰۰°C -۸۰۰°C) کار کنند، باعث دوام بیشتر پیل طی زمانهای طولانی می‌شود. استفاده از الکترولیتهایی مانند سرات باریم دارای افزودنی گادولینیم[۷]($BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_3$) که توانایی کارکرد در دماهای فوق‌الذکر 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 گرفته‌اند، اما قیمت بالای این مواد امکان 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 دارد. متاسفانه نقره به دلیل سرعت تصعید زیاد در دماهای بالا، گزینه

4 - Diffusion Coefficient
5 - Surface Exchange Coefficient
6 - Perovskite
7 - Gadolinium-doped Barium Cerate

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-08]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.3.4.7]

مناسبی برای این مجموعه‌ها نیست و کاتدهای مورد استفاده در این پیلها بـه اکـسیدهای پروسـکایتی ماننـد $LaMnO_3$ و $LaCoO_3$ محدود می‌شوند[۵].

اما سرعت تصعید نقره در دمای ۷۵۰°C تقریباً برابر ۰/۳ μm در سال می‌باشد کـه بـا کـاهش دمـا بـشدت 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. نقـره خـالص بـه دلیل اختلاف ضریب انبساط حرارتی زیادی که با الکترولیتهای سرامیکی دارد، اتصال مناسـبی بـا الکترولیـت برقرار نمی‌کند. (ضریب انبساط حرارتی نقـره و $BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_3$ به ترتیـــب برابـــــر $19\times10^{-6}\ ^\circ C^{-1}$ و $9\times10^{-6}\ ^\circ C^{-1}$ می‌باشد.) مشکل دوم این است که الکترود نقره در دماهای نه چندان زیاد ۹۰۰°C– ۸۵۰°C کـه دمای سینتر نمونه‌ها می‌باشد بسرعت متراکم می‌شود و در نتیجه تخلخل الکترود کاهش می‌یابد. این موضوع باعث کاهش شدید مواضع سه فازی گاز–الکترولیت–فلز می‌شود. اما با استفاده از این ماده بـه صـورت یـک کامپوزیت سرامیک–فلز، می‌توان بر مشکلات فوق فائق آمد و الکترودی با تخلخل مناسب به دست آورد. بـه علاوه در صورتی که این ماده سرامیکی دارای هدایت یونی نیز باشد، کامپوزیت حاصل دارای هدایت یـونی–الکترونی خواهد بود که در نتیجه مواضع واکنشهای الکتروشـیمیایی، از فـصل مـشترک الکتـرود–الکترولیـت 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 مختـلط یـونی–الکترونـی باشـد. گزارش شده است که اکسید بیسموت پایدار شده با ایتریا (YSB) با ترکیب $Bi_{1.5}Y_{0.5}O_3$ 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 ۶۰۰°C، یک مرتبـه تـوانی کمتـر از سایر کاتدهای کامپوزیت (نظیر YSZ-LSM و GDC-LSM) می‌باشد[۱۸–۱۶]. از این رو در این بررسـی تـاثیر مقدار رسوب اگزالاتی و دمای سینتر بر خواص پس از پخت کامپوزیت اکسید بیسموت پایدار شده بـا اکـسید ایتریم و نقره با عنایت به خواص مورد نیاز یک کاتد پیل سوختی اکسید جامد مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۳- فعالیتهای تجربی

در ایـــن بررســـی بـــا انتخـــاب ترکیـــب اکـــسید بیـــسموت دارای ۲۵ درصـــد مـــولی افزودنـــی اکـــسید ایتریم$(Bi_2O_3)_{0.75}(Y_2O_3)_{0.25}$ که از این پس BY25 نامیده می‌شود، به عنـوان یـک ترکیـب مرجـع کـه دارای ساختار مکعبی می‌باشد، تاثیر مقادیر مختلف رسوب اگزالاتی و دمای سـینتر، بـر عبورپـذیری گـاز نیتـروژن، چگالی نسبی، تخلخل ظاهری، انقباض پخت، هدایت الکتریکی و ریز ساختار قرص‌هـای پـرس شـده بـا ۴۵ درصد وزنی اکسید نقره (که در دمای بالاتر از ۱۸۰°C تبدیل به نقره فلزی می‌شود) مورد بررسی قرار گرفت.

برای تهیه اکسید بیسموت پایدار شده به وسیله اکسید ایتریم از روش هم‌رسوبی اگزالات استفاده شـد. بـرای این منظور، ابتدا نسبت‌های استوکیومتری از نیترات بیـسموت، $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ (Riedel>98.5%) و نیتـرات ایتریم، $Y(NO_3)_3.6H_2O$ (Aldrich>99.9%) توزین شدند و به محلول اسیدنیتریک رقیـق اضـافه شـدند. ایـن مخلوط به مدت دو ساعت به وسیلهٔ 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 وسیلهٔ بورت و به صورت قطر قطره به محلول اسید اگزالیک که با سرعت همزده می‌شد اضافه گردید تا رسوب سفید رنگ اگزالاتـی حاصـل شـود. پـس از پایان مرحلهٔ رسوب‌گیری، رسوب حاصل به وسیلهٔ کاغذ صافی از محلول جدا شد و در دمـای ۱۱۰°C خـشک شد و در ادامه در دمای ۸۰۰°C حرارت داده شد.

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

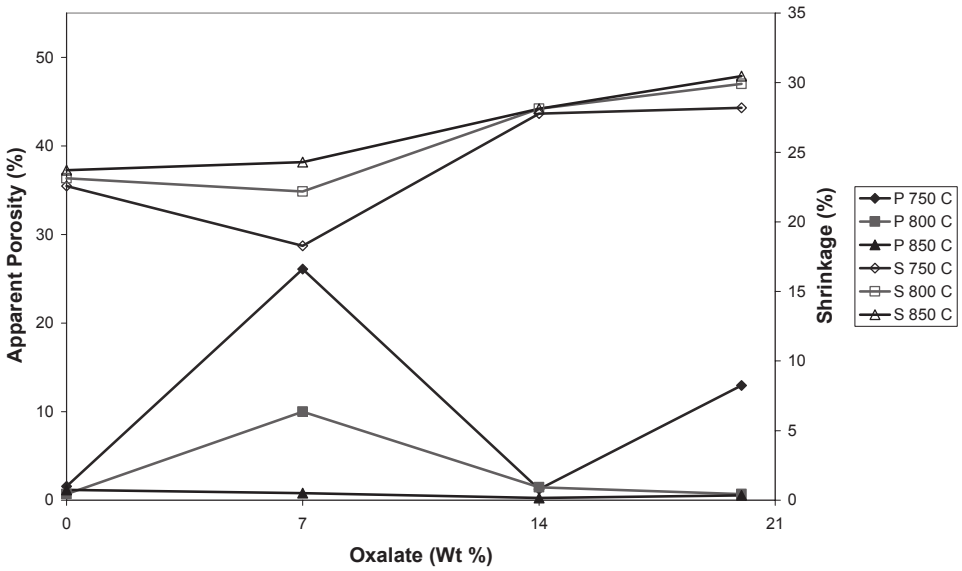
[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-08]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.3.4.7]

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 ۱۱۰°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 ۷۵۰°C، ۸۰۰ و ۸۵۰، 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. 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.

٤- -نتایج و بحث

مقادیر چگالی نسبی، تخلخل ظاهری و انقباض پخت نمونه‌های دارای مقادیر مختلف رسوب اگزالاتی که در دماهای ۷۵۰°C، ۸۰۰ و ۸۵۰ سینتر شده‌اند، در شکلهای ۳ و۴ نشان داده شده است.



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

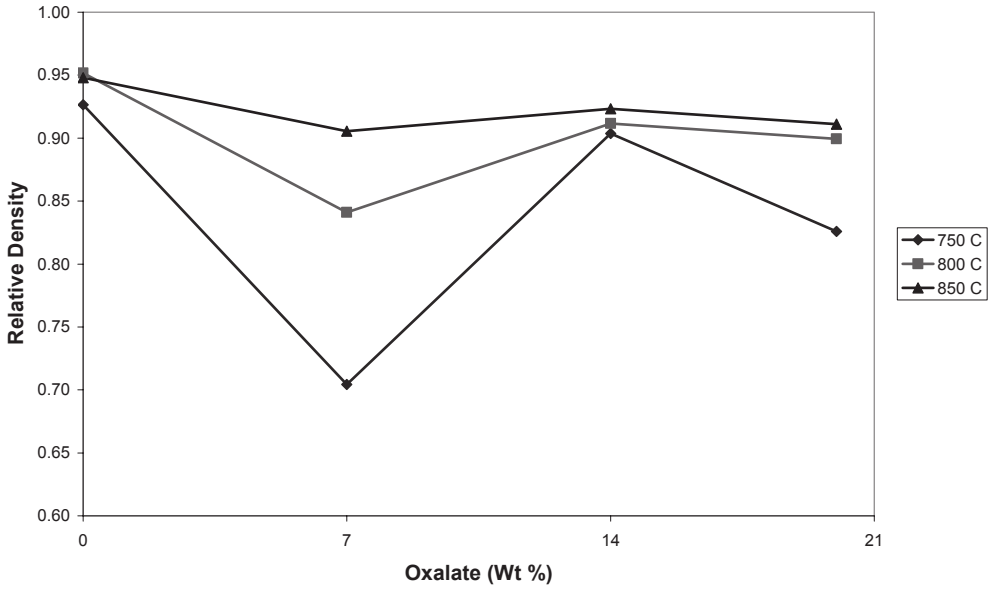
بر اساس تئوری گذردهی[8] در صورتی‌که توزیع ذرات فاز ثانویه در یک کامپوزیت به‌صورت بی‌نظم فرض شود، هنگامیکه جزء حجمی آن ماده در ترکیب کلی به بیش از یک سوم افزایش پیدا کند، امکان برقراری ارتباط بین ذرات فاز ثانویه وجود دارد[۵]. از این رو، در این نمونه‌ها با توجه به اینکه جزء حجمی فلز نقره آزاد شده در همه 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 ۸۵۰°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

8 - Percolation

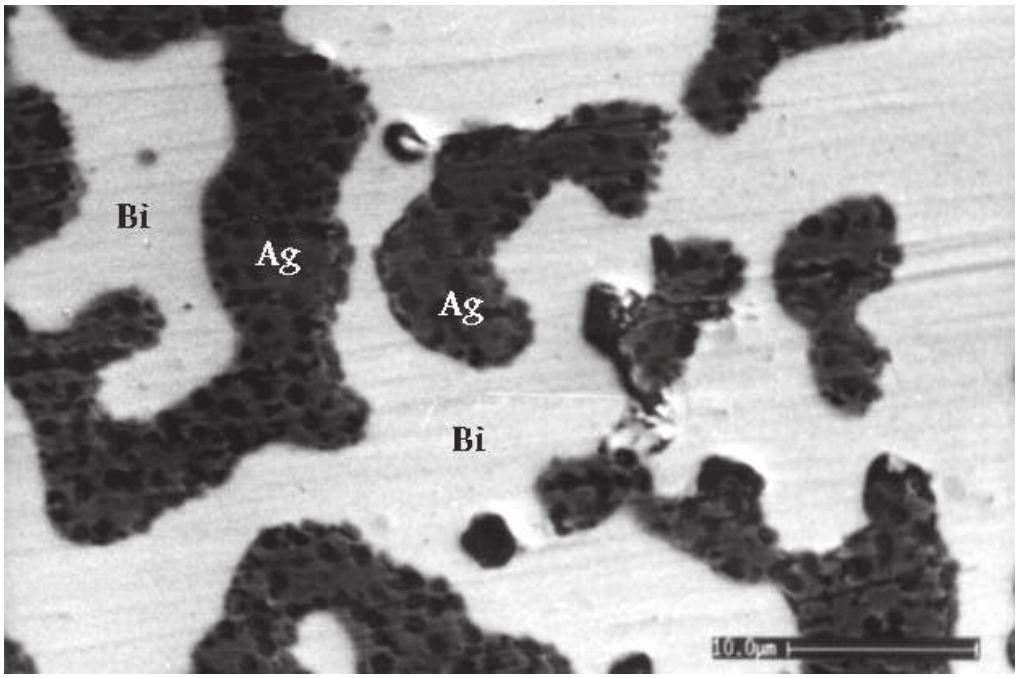
[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-08]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.3.4.7]

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 می گیرد. همانطور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، در نمونه سینتر شده در دمای ۸۵۰°C تخلخل بسیار کمی مشاهده می‌شود که نتایج تخلخل ظاهری این نمونه‌ها را نیز تایید می‌کند.



شکل ٤- تغییرات چگالی نسبی بر حسب میزان رسوب اگزالاتی



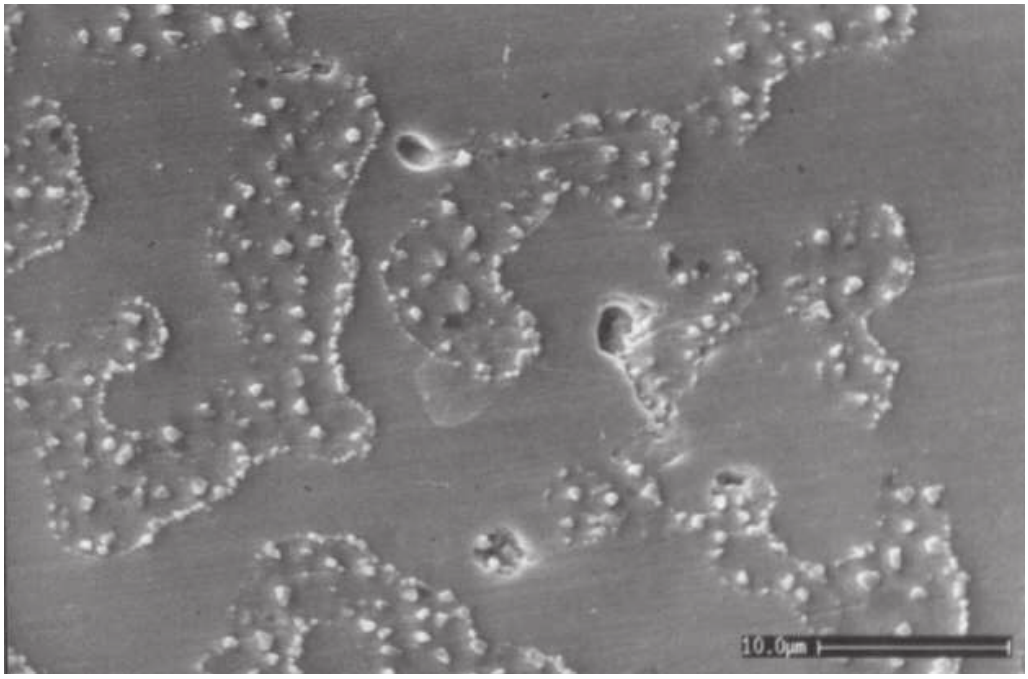
شکل ۵- تصویر الکترون برگشتی از سطح پولیش شده نمونه فاقد رسوب اگزالاتی (سینتر شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد)

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

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-08]

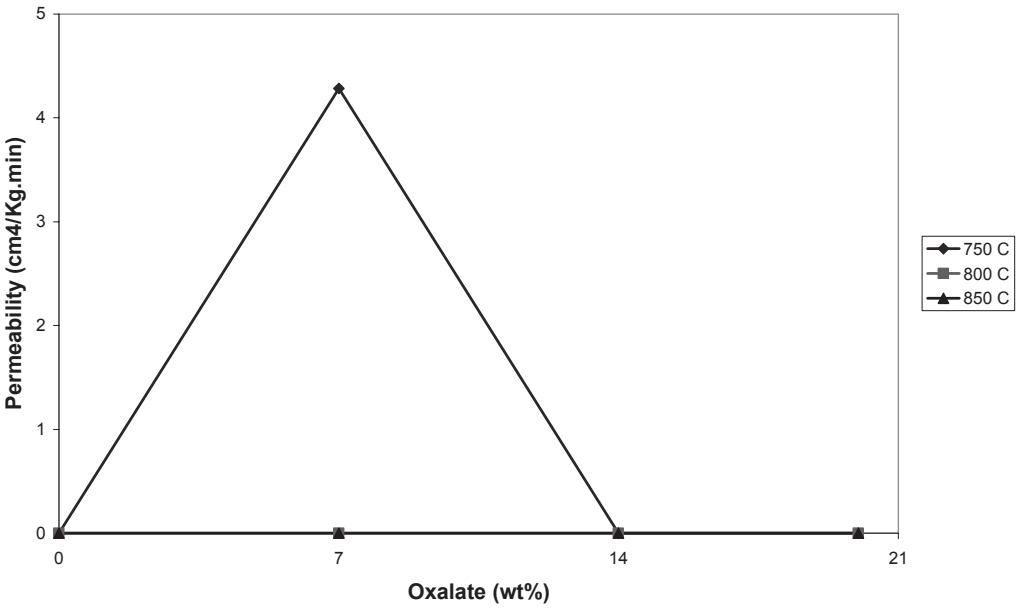
[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.3.4.7]

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



شکل ٦- تصویر الکترون ثانویه از شکل ۵

اما اضافه شدن ۷ درصد وزنی رسوب اگزالاتی به ترکیب باعث ایجاد تخلخلهایی در نمونه می‌شـود کـه تنهـا سینتر این نمونه‌ها در دمای ۸۵۰°C توانایی حذف آنها را دارد. عدم حذف این تخلخلها باعث کـاهش چگـالی نسبی و انقباض پخت نمونه ها می‌شود (شکل‌های ۳ و ۴). تخلخل به جا مانده پس از سینتر نمونه در دمای ۷۵۰°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 ایجـاد مـی‌شـوند کـه شرایط لازم برای عبورپذیری نمونه را تامین می‌کنند.

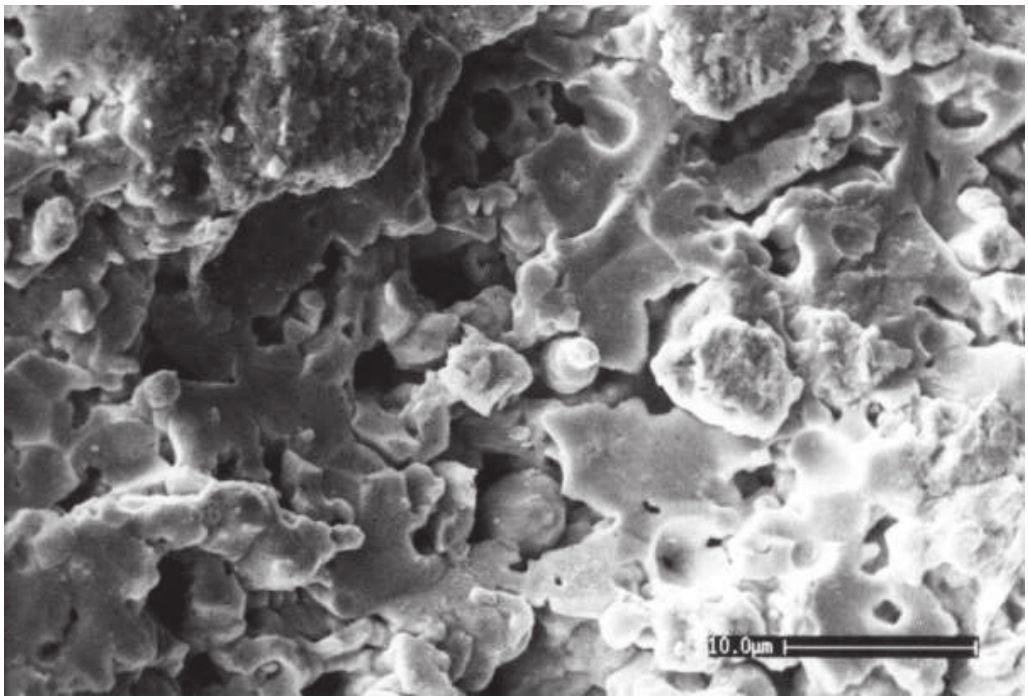


شکل ۷- تغییرات عبورپذیری بر حسب مقدار رسوب اگزالاتی

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-08]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.3.4.7]

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 ۷۵۰°C اندکی تخلخل به جا می گذارد. به نظر می‌رسد که این حفرات باقی مانده در نمونه بقایای پودر رسوب اگزالاتی 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 اگزالاتی (نمونه در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد سینتر شده است).

رسوب اگزالاتی 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 ماکزیمم، امکان سینتر سریعتر نمونه را فراهم می‌کند. افزایش و کاهش مشاهده شده در تخلخل ظاهری وعبورپذیری نمونه‌ها ناشی از رقابت دو عامل فوق‌الذکر می‌باشد.

۵- نتیجه‌گیری

اندازه‌گیری‌های 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 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 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 می‌باشد. در عین حال، تجزیه رسوب اگزالاتی 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.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-08]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.3.4.7]

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. Tiffee، "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).

۱۸. بهزاد میرفخرایی، بررسی عوامل موثر بر رفتار ترکیبات اکسید بیسموت پایدار شده با اکسید ایتریم جهت کاربرد در کاتد پیلهای سوختی، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، پژوهشگاه مواد و انرژی، ۱۳۸۴.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-08]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.3.4.7]