



Tanhaei.mohammad@yahoo.com

مهندس محمد تنهائی مولف اصلی این مقاله، دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی سهند می‌باشند.

# بررسی اجزاء، ویژگی‌ها و کاربردهای تکنولوژی پیل‌های سوختی اکسید جامد

محمد تنهائی، مهدی مزمل

دانشگاه صنعتی سهند

**چکیده:** فناوری پیل سوختی اکسید جامد یکی از کارآمدترین و شناخته شده‌ترین فناوری‌های سازگار با محیط زیست بوده که قادر است با استفاده از هیدروژن، گاز طبیعی و دیگر سوخت‌های تجدید پذیر، انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل نماید. ساختار این پیل نسبت به سامانه‌های پیل سوختی دیگر، به دلیل جامد بودن کل ساختار و عدم نیاز به کاتالیست‌های گرانبها نسبتاً ساده‌تر و اقتصادی‌تر است. مفهوم پیل سوختی اکسید جامد در اواخر قرن نوزدهم با ابداع ماده‌ی سرامیکی در نقش الکترولیت توسط دانشمند آلمانی به نام نرنست مطرح گردید. در این مقاله با مروری گذرا به تاریخچه این نوع پیل‌ها، به بررسی اجزای اصلی تکنولوژی پیل‌های سوختی اکسید جامد پرداخته شده است. این نوع از پیل‌ها به دلیل راندمان بالا در تولید انرژی، هم به صورت یک نیروگاه پیل سوختی منفرد و هم به صورت سامانه‌های ترکیبی با توربین‌ها برای تولید هم زمان برق/گرما و یا برق/گرما و سرما مورد استفاده قرار می‌گیرند. در انتهای مقاله به کاربردهای مهم این نوع پیل در زمینه‌های صنعتی و نیروگاهی اشاره شده است.

**کلمات کلیدی:** پیل سوختی اکسید جامد، کاتالیست، الکترولیت، سامانه‌های ترکیبی

## ۱- مقدمه

پیشرفت تکنولوژی در جهان امروزی و نیاز به یک انرژی کارآمد و پاک، سبب گردید تا متخصصین مواد و مکانیک به دنبال جایگزینی استفاده از سوخت‌های فسیلی بعنوان اصلی‌ترین منبع تامین انرژی در جهان، با سیستم‌هایی جدید، نظیر پیل‌های سوختی باشند. در میان انواع مختلف پیل‌های سوختی، پیل‌های سوختی اکسید جامد<sup>۱</sup> بدلیل راندمان کاری بالا مورد توجه بسیاری از صاحب نظران در این زمینه قرار گرفته است. حتی به عقیده برخی از دانشمندان راندمان کاری آن‌ها را می‌توان تا ۷۰٪ افزایش داد چرا که در این نوع پیل‌ها برخلاف مولدهای حرارتی، نیازی به تولید انرژی سینتیکی از انرژی حرارتی وجود ندارد. با این وجود، در صورت استفاده از این پیل‌ها بصورت هیبریدی با سیستم‌هایی نظیر توربین گازی، راندمان کاری آن‌ها بیشتر از مقدار فوق نیز خواهد بود [۱].

## ۲- تاریخچه پیل‌های سوختی اکسید جامد

تاریخچه ظهور پیل‌های سوختی به بیش از ۱۵۰ سال قبل بر می‌گردد. در اوایل سال ۱۸۳۹ اسخانین<sup>۲</sup>، دانشمند اهل کشور سوئیس اولین فردی بود که ادعای امکان ایجاد پیل سوختی با مخلوط کردن هیدروژن و اکسیژن را مطرح نمود. یک ماه بعد دانشمند<sup>۳</sup> انگلیسی تبار به نام رابرت گورو مشاهدات تجربی خود مبنی بر ایجاد ولتاژ در پیل غلظتی (که در آن زمان پیل گازی نامیده میشد) در حضور پلاتین و با مخلوط کردن اکسیژن و هیدروژن را منتشر نمود. در سال ۱۸۴۵ وی با انتشار مقاله‌ای، از لحاظ فنی و به صورت رسمی، امکان استفاده از پیل سوختی به عنوان وسیله‌ی تولید انرژی را تأیید نمود.

<sup>1</sup> Solid oxide fuel cell (SOFC)

<sup>2</sup> Christian Friedrich Schoenbein

<sup>3</sup> William Robert Grove

اما تا قبل از اواخر سال ۱۸۳۹ مفهوم پیل سوختی اکسید جامد به شکل امروزی مطرح نشده بود. تا اینکه در این سال، دانشمندی آلمانی بنام والتر نرنست<sup>۱</sup> با ابداع یک ماده سرامیکی متشکل از ۸۵٪ زیرکونیا و ۱۵٪ ایتریا بعنوان یک ماده کلیدی در نقش الکترولیت و هادی یون اکسیژن، مفهوم جدیدی به پیل سوختی اکسید جامد بخشید. بعد از ایجاد ارتباط مابین الکتروشیمی و ترمودینامیک، مفهوم ترمودینامیکی بین انرژی شیمیایی سوخت و ولتاژ پیل سوختی توسط فردی بنام هلمهولتز<sup>۲</sup> در سال ۱۸۸۲ بیان شد. در سال ۱۸۹۴ اوستوالد<sup>۳</sup> با بیان اینکه پیل سوختی توانایی تولید انرژی الکتریسیته‌ی بسیار کارآمدتری نسبت به ماشین بخار صنعتی دارد، انگیزه بسیار خوبی برای محققان قرن بیستم در این زمینه ایجاد نمود. اگر قرن نوزدهم را بعنوان عصر کنجکاو در زمینه پیل سوختی بدانیم، قرن بیستم دوران تحقیق و توسعه و تلاش برای صنعتی سازی این تکنولوژی است. مطالعات سیستماتیک و گسترده پیرامون پیل سوختی اکسید جامد، بعد از کار انجام شده توسط دانشمند آلمانی<sup>۴</sup> در سال ۱۹۴۳ شروع گردید. وی اولین کسی بود که به وجود تهیج‌های اکسیژن موجود در اکسیدهای ترکیبی همانند زیرکونیای دوپ<sup>۵</sup> شده پی برد و هدایت الکتریکی مشاهده شده در دماهای بالا را، به حرکت این تهیج‌ها در اثر گرادیان فشار جزئی اکسیژن نسبت داد. در سال ۱۹۶۱ دو دانشمند<sup>۶</sup> شرکت الکتریکی وستینگ هاوس، اولین پیل جامد الکترولیت پایه<sup>۷</sup> را طراحی نمودند. بر پایه این تلاش‌های صورت گرفته، گروهی از مهندسين وستینگ هاوس بین سال‌های ۱۹۶۲ تا ۱۹۶۳ موفق به ساخت و تست اولین استک<sup>۸</sup> پیل سوختی لوله‌ای شدند. در دهه‌ی ۱۹۷۰ روش لایه نشانی الکتروشیمیایی فاز بخار<sup>۹</sup> توسط یکی از مهندسين<sup>۱۰</sup> با ذوق این شرکت ابداع و یک لایه نازک کاملاً چگال الکترولیت زیرکونیا بر روی زیرلایه متخلخل لوله‌ای در دمای پایین توسط خود وی ایجاد شد. بر پایه این اختراع بسیار مهم، شرکت وستینگ هاوس موفق به تولید و تست گروهی از پیل‌های سوختی اکسید جامد در گستره ۲۵۰-۵ کیلووات در بین سال‌های ۱۹۷۰ تا ۱۹۹۰ گردید و خود را بعنوان پیشرو در تکنولوژی پیل‌های سوختی اکسید جامد پیشرفته معرفی نمود [۲].

### ۳- تک سل<sup>۱۱</sup> پیل سوختی اکسید جامد

یک تک سل پیل سوختی، شامل دو الکترود متخلخل (آند و کاتد) و یک غشای الکترولیت جامد متراکم، که جداکننده این دو الکترود از همدیگر است، می‌باشد. (شکل ۱) این الکترولیت به عنوان هادی یون اکسیژن در تک سل، عمل می‌نماید. نحوه‌ی عملکرد پیل سوختی به این صورت است که هیدروژن در آند اکسید شده و از طرفی اکسیژن در سمت کاتد احیاء می‌گردد. یون اکسیژن تولید شده از طریق الکترولیت به آند منتقل می‌شود و سپس با یون‌های هیدروژن موجود واکنش می‌دهد که حاصل این واکنش تولید آب خواهد بود. در همین حال الکترودهای تولید شده از آند، از طریق مدار خارجی به منظور تولید انرژی به سمت کاتد هدایت می‌شوند. در این صورت است که می‌توان گفت، تبدیل انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی به وقوع پیوسته است. واکنش‌های انجام گرفته در آند، کاتد و واکنش نهایی با استفاده از سوخت هیدروژن در فرمول‌های ۱ تا ۳ خلاصه شده‌اند.



<sup>1</sup> Walther Nernst

<sup>2</sup> H. von Helmholtz

<sup>3</sup> W. Ostwald

<sup>4</sup> Carl Wagner

<sup>5</sup> doped ZrO<sub>2</sub>

<sup>6</sup> Joseph Weissbart and Roswell Ruka

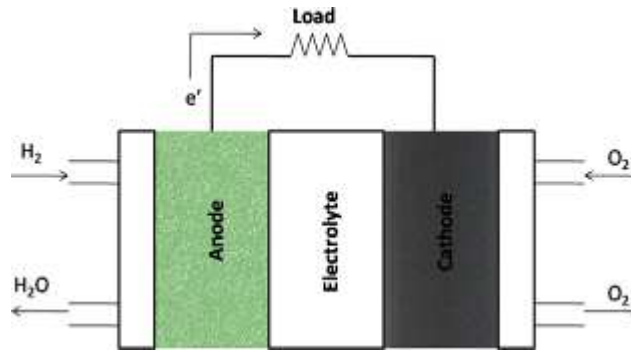
<sup>7</sup> solid-electrolyte-based

<sup>8</sup> stack

<sup>9</sup> electrochemical vapor deposition (EVD)

<sup>10</sup> Arnold Isenberg

<sup>11</sup> single cell



شکل ۱- تک سل پیل سوختی اکسید جامد [۳].

#### ۴- مقایسه بین پیل سوختی، باتری‌ها و موتورهای درون سوز

پیل‌های سوختی و موتورهای حرارتی، هر دو مورد از سیال هیدروژن پایه به عنوان سوخت و از اکسیژن هوا به عنوان اکسیدان استفاده می‌کنند. اما چنانچه اشاره شد پیل‌های سوختی، سوخت و اکسیژن را به روش الکتروشیمیایی با هم مخلوط می‌نمایند، در حالیکه موتورهای حرارتی مخلوط‌سازی این دو را به وسیله احتراق انجام می‌دهند. از طرفی، پیل‌های سوختی انرژی شیمیایی را مستقیماً به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند در حالیکه موتورهای حرارتی برای تولید انرژی الکتریکی، می‌باید ابتدا انرژی حرارتی تولیدی از احتراق را به انرژی مکانیکی تبدیل نمایند و سپس به کمک یک ژنراتور این انرژی مکانیکی را به انرژی الکتریکی تبدیل کنند. به طور کلی هر چه در یک سیستم تعداد مراحل تبدیل انرژی افزایش یابد، میزان راندمان سیستم به همان میزان کاهش پیدا خواهد کرد. پیل‌های سوختی در مقایسه با موتورهای حرارتی، دارای راندمان تئوری و عملی بسیار بالاتری هستند و در عین حال آلاینده‌گی آن‌ها بسیار محدود و در حد صفر است. در نهایت، پیل‌های سوختی در جین کار، صدا و لرزشی از خود ندارند ولی موتورهای حرارتی در جین کار صدا و لرزش بسیار زیادی تولید می‌نمایند.

باتری‌ها و پیل‌های سوختی سیستم تقریباً مشابهی دارند. هر دو، سلول الکتروشیمیایی هستند که از دو الکترود و یک الکترولیت بین آن تشکیل شده‌اند و همچنین هر دو از واکنش‌های اکسایش و کاهش به منظور تولید انرژی الکتریکی از انرژی شیمیایی استفاده می‌نمایند. با این حال ترکیب و نقش الکترودها در هر دو مورد تفاوت اساسی با یکدیگر دارند. الکترودها در باتری معمولاً از جنس فلزاند (روی، سرب و یا لیتیوم) ولی در پیل‌های سوختی مشخصاً در پیل‌های سوختی اکسید جامد، الکترودها معمولاً از جنس سرامیک و یا کامپوزیت سرامیک و فلز (سرمت) می‌باشند. باتری‌ها به عنوان وسیله تبدیل انرژی و ذخیره آن عمل می‌کنند در حالیکه پیل سوختی فقط نقش تبدیل انرژی را بر عهده دارد. باتری‌ها عمر محدودی دارند و تا زمانی می‌توانند کار کنند که الکترودهای آن‌ها تمام نشده باشند و به محض تمام شدن یا باید دوباره شارژ گردند و یا اینکه عوض شوند. اما پیل‌های سوختی از لحاظ تئوری تا زمانیکه سوخت بدان اعمال و محصولات واکنش از آن خارج گردد، می‌توانند کار کنند [۴]. جدول ۱ شباهت‌ها و تفاوت‌های اساسی بین باتری‌ها، پیل‌های سوختی و موتورهای درون سوز را نشان می‌دهد.

جدول ۱- مقایسه بین پیل سوختی، باتری و موتور درون سوز [۴].

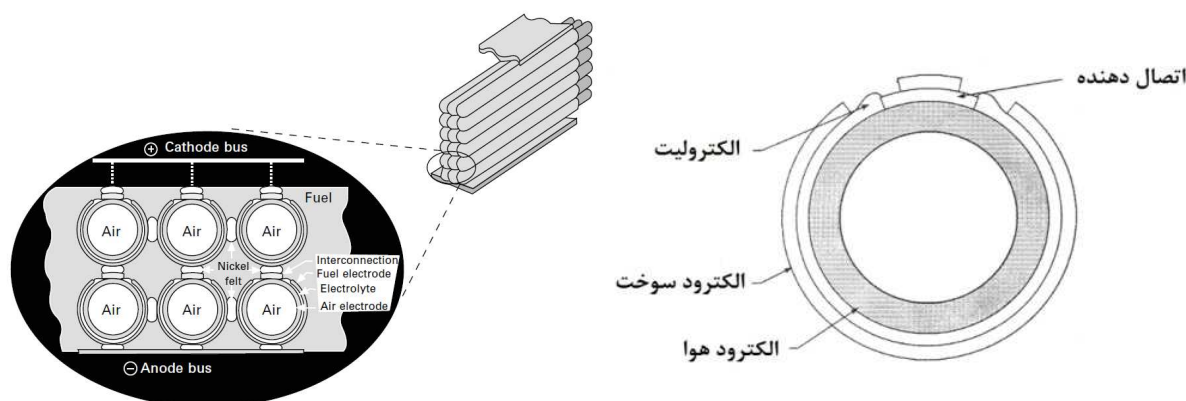
مقایسه	موتور حرارتی	باتری	پیل سوختی
نوع عملکرد	تبدیل انرژی	تبدیل و ذخیره انرژی	تبدیل انرژی
تکنولوژی	احتراق	واکنش‌های الکتروشیمیایی	واکنش‌های الکتروشیمیایی
سوخت	بنزین و گازوئیل	مواد شیمیایی	هیدروژن خالص
خروجی	انرژی مکانیکی	جریان مستقیم	جریان مستقیم
مزیت اصلی	کاربرد وسیع و هزینه پایین	کاربرد وسیع	راندمان بالا و کاهش خروجی مضر
عیب اصلی	راندمان پایین و خروجی مضر	پایداری پایین	هزینه بالا و پایداری پایین

## ۵- انواع مختلف پیل سوختی اکسید جامد

پیل‌های سوختی اکسید جامد معمولاً به دو دسته عمده پیل‌های لوله‌ای<sup>۱</sup> و پیل‌های صفحه‌ای<sup>۲</sup> طبقه‌بندی می‌شوند [۵].

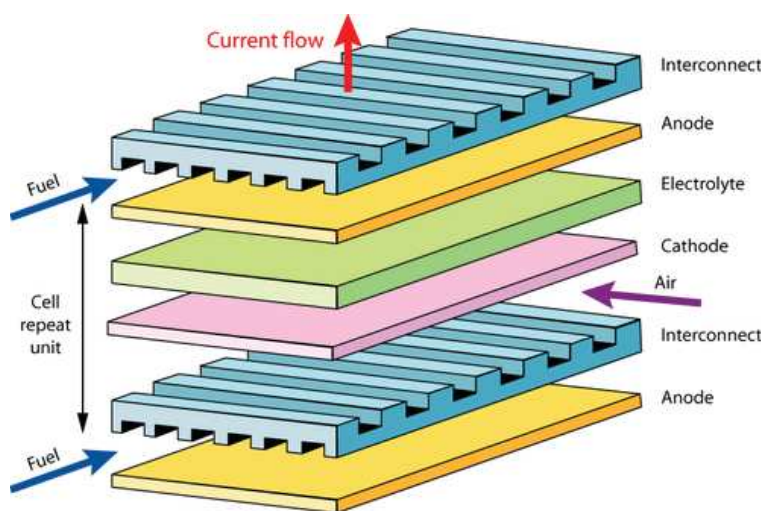
### ۵-۱- پیل‌های لوله‌ای

شکل ۳، سطح مقطع یک پیل سوختی لوله‌ای را نمایش می‌دهد. برای ساختن لوله‌ی کاتدی (الکتروود هوا) از روش اکستروژن استفاده می‌شود که سپس این لوله اکستروود شده تحت عملیات زینترینگ قرار می‌گیرد. این لوله به منظور انتقال مطلوب گاز به فصل مشترک کاتد/الکتروولیت که محل انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی است، باید دارای ۳۰ الی ۴۰ درصد تخلخل باشد. الکتروولیت نیز به روش لایه نشانی الکتروشیمیایی که مدت‌ها به عنوان قلب اصلی تکنولوژی شرکت وستینگ هاوس بود، بر روی کاتد پوش داده می‌شود. جنس آند (الکتروود سوخت) معمولاً سرمت نیکل و زیرکونیای پایدار شده با ایتریا<sup>۳</sup> است [۶].



شکل ۲- سطح مقطع پیل سوختی لوله‌ای شرکت وستینگ هاوس شکل ۳- شماتیکی از ارتباط بین تک‌سل‌های پیل سوختی در یک واحد پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای [۲]. [۶]

شکل ۴، یک واحد پیل سوختی متشکل از چندین پیل سوختی لوله‌ای را نشان می‌دهد. جدول ۲ به بررسی مواد مورد استفاده در طول سال‌های مختلف برای تولید اجزای پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای می‌پردازد.



شکل ۴- اجزای مختلف پیل سوختی اکسید جامد صفحه‌ای [۷]

<sup>1</sup> tubular  
<sup>2</sup> planar  
<sup>3</sup> YSZ (yttria-stabilized zirconia)

جدول ۲- بررسی مواد مورد استفاده در پیل سوختی لوله‌ای [۶].

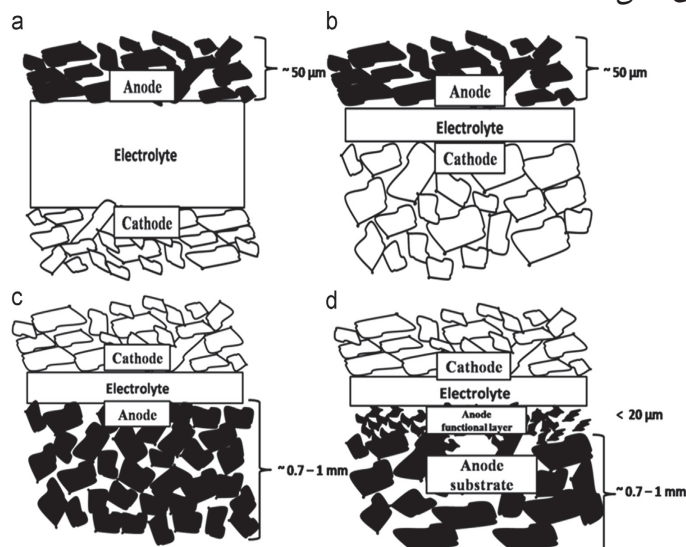
جزء	حال	۱۹۶۵	۱۹۷۵
آند	سرمت Ni/YSZ ضخامت: ۱۵۰ میکرومتر تخلخل: ۲۰ الی ۴۰ درصد	پلاتین متخلخل	سرمت Ni/YSZ
کاتد	منگنات لانتانیم دوپ شده ضخامت: ۲mm تخلخل: ۳۰ الی ۴۰ درصد	پلاتین متخلخل	YSZ پوشش داده شده با SnO دوپ شده با In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
الکترولیت	YSZ ضخامت: ۳۰ الی ۴۰ میکرومتر	YSZ ضخامت: ۵mm	YSZ
اتصال دهنده <sup>۱</sup>	کرومیت لانتانیم دوپ شده ضخامت: ۱۰۰ میکرومتر	پلاتین	Mn دوپ شده با کرومیت کبالت

### ۵-۲- پیل‌های صفحه‌ای

این نوع طراحی یکی از طراحی‌های پر کاربرد خصوصاً برای انجام تحقیقات آزمایشگاهی می‌باشد. در این حالت، آند، کاتد، الکترولیت و اتصال دهنده همگی به صورت مسطح بر روی یکدیگر قرار می‌گیرند. تصویر ساده‌ای از این نوع طراحی را در شکل ۵ می‌بینید.

### ۵-۳- دسته بندی بر اساس جزء ضخیم‌تر

پیل‌های لوله‌ای و یا صفحه‌ای را می‌توان بر اساس جزء ضخیم‌تر نیز دسته بندی نمود. از حیث این نوع دسته بندی پیل‌ها به سه نوع آند پایه<sup>۲</sup>، کاتد پایه و الکترولیت پایه تقسیم بندی می‌شوند. اساس نام‌گذاری آن‌ها بر اساس جزئی است که استحکام مکانیکی کل مجموعه‌ی پیل را تامین می‌کند. به طور نمونه در نوع آند پایه، جزء آند متخلخل (ضخامت در حدود ۰/۵ الی ۱/۵ میلی‌متر) استحکام مکانیکی کل پیل را تامین می‌نماید. در شکل ۶ چهار نمونه‌ی مختلف از این نوع دسته‌بندی برای پیل سوختی اکسید جامد صفحه‌ای نشان داده شده است.

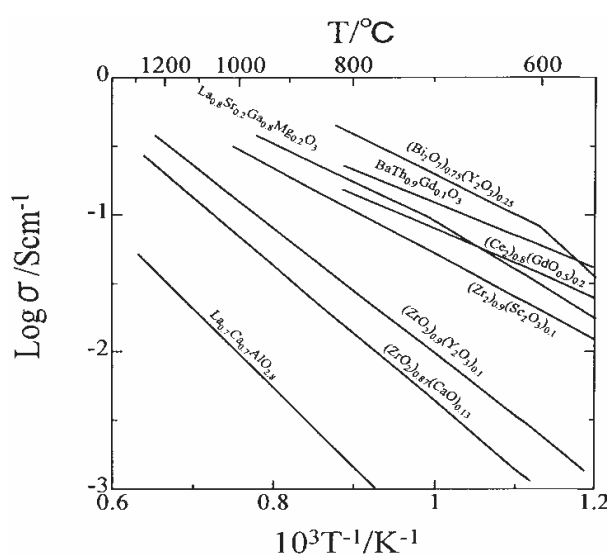


شکل ۵- (a) الکترولیت پایه (b) کاتد پایه (c) آند پایه (d) آند پایه همراه با لایه ثانویه<sup>۳</sup> [۳].

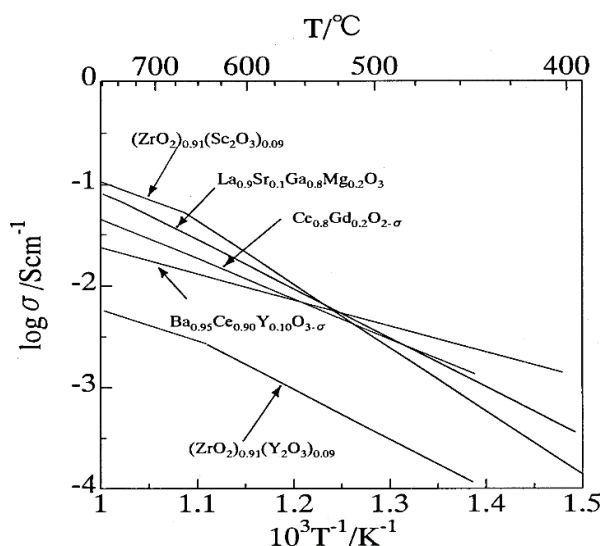
<sup>1</sup> Cell interconnect  
<sup>2</sup> Anode-Supported  
<sup>3</sup> bi-layered structure

## ۶- الکترولیت

به نظر می‌رسد که حداقل در آینده‌ای نزدیک ماده‌ی جدیدی به عنوان الکترولیت، جایگزین کاندیداهای موجود برای استفاده در پیل سوختی اکسید جامد نشود. زیرکونیا و سریای<sup>۱</sup> پایدار شده امروزه به عنوان بهترین الکترولیت در پیل‌های سوختی اکسید جامد کاربرد دارند. در حالیکه ترکیبات بسیار زیادی هدایت یونی بالاتری نسبت به الکترولیت کاربردی YSZ از خود نشان می‌دهند، اما هزینه بسیار بالا، پیچیدگی روش تولید و آسیب‌پذیری شیمیایی بالای آن‌ها، از عوامل استفاده‌ی گسترده‌ی YSZ در پیل‌های سوختی است. نمودارهای هدایت در گستره‌های دمایی بالا و پایین به ترتیب در شکل‌های ۷ و ۸ برای الکترولیت‌های مورد استفاده در پیل سوختی نشان داده است. با توجه به شکل ۷ اکسید بیسموت بیشترین هدایت پذیری را نشان می‌دهد و این در حالیست که اکسید گادولیم<sup>۲</sup> و لاتانیوم استرانسیوم گالیوم منیزیم اکسید<sup>۳</sup> در دماهای پایین‌تر از ۶۰۰ درجه هدایت بهتری را نشان می‌دهند [۸]. در پیل سوختی اکسید جامد، الکترولیت موجود، علاوه بر خاصیت هدایت یونی بالا، باید دارای پایداری در محیط به شدت اکسایده و کاهنده، قابلیت ایجاد لایه‌ی نازک<sup>۴</sup> متراکم و همچنین پایداری فیزیکی و مکانیکی بالا باشد [۹].



شکل ۶- وابستگی هدایت به دما در الکترولیت‌ها (گستره دمایی بالا) [۹].



شکل ۷- وابستگی هدایت به دما در الکترولیت‌ها (گستره دمایی پایین) [۹].

<sup>۱</sup> ceria  
<sup>۲</sup> CGO  
<sup>۳</sup> LSGM  
<sup>۴</sup> Thin film

استحکام و ضریب انبساط خطی، دو مشکل کلیدی برای الکترولیت‌ها می‌باشند. موادی که دارای ضریب انبساط بالایی هستند، در هنگام کار و خاموش شدن سیستم، تغییر قابل توجهی در ابعاد استک ایجاد می‌کنند که این باعث کاهش استحکام و نهایتاً ایجاد ترک در پیل سوختی خواهد شد. استفاده از مواد پایه سیلیکا به دلیل ضریب انبساط پایین و همچنین افزایش تافنس و کاهش عیوب در الکترولیت‌ها باعث افزایش استحکام و در نتیجه افزایش عمر آن‌ها خواهد شد [۸].

## ۷- آند

ماده‌ی آند مورد استفاده در پیل سوختی اکسید جامد باید حائز شرایط زیر باشد:

- مقاومت در برابر آلودگی ناشی از وجود گوگرد و یا ایجاد ترک در اثر حضور کربن در صورت استفاده از سوخت‌های هیدروکربنی
- وجود درصد مناسب تخلخل به منظور انتقال مناسب سوخت
- میزان بالای هدایت الکتریکی و فعالیت کاتالیزوری برای اکسیداسیون مناسب سوخت اعمالی
- پایداری شیمیایی بالا در حضور اتصال دهنده‌ی داخلی و الکترولیت در دماهای بالا و همچنین پایداری مناسب در حضور محیط احیاء<sup>۱</sup>
- استحکام بالا، بالاخص برای پیل‌های آند پایه [۸۱۰] [۸]

در پیل‌های سوختی اولیه، از مواد تک فاز همانند گرافیت، پلاتین و فلزات واسطه به عنوان آند استفاده می‌شد. اما مشکل اصلی در استفاده از گرافیت خوردگی الکتروشیمیایی و برای پلاتین ورقه ورقه شدن آن بود. فلزات متعددی همانند آهن، کبالت، نیکل، پلاتین و روتنیم<sup>۲</sup> نیز به منظور استفاده در آند مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. از میان فلزات واسطه آهن دچار خوردگی شده و به تولید اکسید آهن منجر می‌گردد. کبالت پایداری مناسبی دارد اما گران قیمت است. از میان فلزات بالا، نیکل فعالیت الکتروشیمیایی بالاتری را برای انجام واکنش اکسیداسیون هیدروژن نشان می‌دهد. علاوه بر فعالیت الکتروشیمیایی بالا، نسبت به فلزات گرانبهایی چون پلاتین و روتنوم، ارزان‌تر و به صرفه‌تر است. خواص فیزیکی نیکل در جدول ۳ آورده شده است [۳].

جدول ۳- خواص فیزیکی نیکل [۳].

نقطه ذوب	۱۴۵۳ درجه سلسیوس
ضریب انبساط حرارتی	$13 \times 10^{-6} \text{ cm cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$
هدایت الکتریکی در دمای ۲۵ درجه	$138 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$
هدایت الکتریکی در دمای ۱۰۰۰ درجه	$2 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$

## ۷-۱- آند کامپوزیتی Ni/YSZ

سرمت Ni/YSZ، متداول‌ترین آند مورد استفاده در پیل‌های سوختی اکسید جامد می‌باشد. این نوع آند، هدایت الکتریکی و یونی خوبی از خود نشان می‌دهد و در کل راندمان نسبتاً بالایی دارد. این سرمت را بوسیله‌ی مخلوط پودرهای اولیه NiO و YSZ و بال‌میل کردن آن‌ها با استفاده از گلوله‌های زیر کونیایی، بدست می‌آورند. ترکیب شیمیایی متداول مورد استفاده ۵۰٪ NiO و ۵۰٪ YSZ می‌باشد. برای دستیابی به هدایت الکتریکی بالا لازم است که مقدار نیکل در لایه‌های بیرونی تا ۹۰٪ افزایش یابد. استفاده از لایه‌های متعدد در طراحی پیل، باعث افزایش چسبندگی و کاهش تورق ناشی از وجود اختلاف زیاد در ضریب انبساط بین Ni و YSZ می‌شود [۸]. آندهای چند لایه<sup>۳</sup> دارای گرادیان اندازه ذرات و مقدار نیکل در لایه‌های مختلف می‌باشند که این باعث ایجاد اختلاف در میزان تخلخل، هدایت الکتریکی و ضریب انبساط حرارتی<sup>۴</sup> در لایه‌ها می‌شود. شکل ۹ تصویر

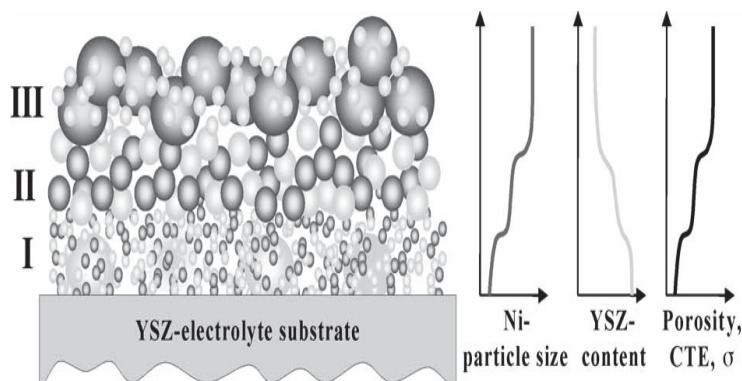
<sup>1</sup> reducing environment

<sup>2</sup> Ru

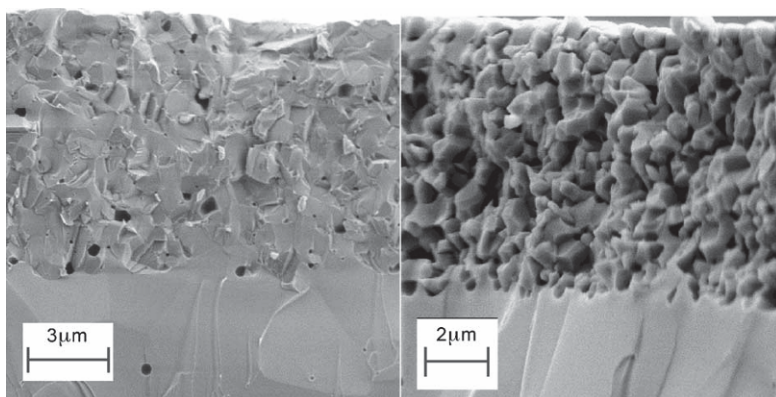
<sup>3</sup> multilayer anode

<sup>4</sup> coefficient of thermal expansion (CTE)

شماتیکی از این نوع آند را نشان می‌دهد. شکل ۱۰ نیز تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از این نوع آند کامپوزیتی Ni/YSZ، بعد از فرآیند زینترینگ در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد و پس از احیاء که توسط مولر<sup>۱</sup> و همکارانش ساخته شده است را نشان می‌دهد. به طور معمول این آند کامپوزیتی در دمای بین ۱۳۰۰ تا ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد پخت می‌شود و در مرحله‌ی بعد در حضور گاز هیدروژن و در دمای تقریبی ۸۰۰ درجه تحت عملیات احیاء قرار می‌گیرد [۱۱].



شکل ۸- نمایش آند چند لایه همراه با گرادیان ترکیب و ریزساختار. با توجه به تغییرات ایجاد شده در ترکیب و ریزساختار لایه‌های مختلف، میزان تخلخل، CTE و  $\sigma$  آن‌ها نیز تغییر خواهد کرد [۱۱].



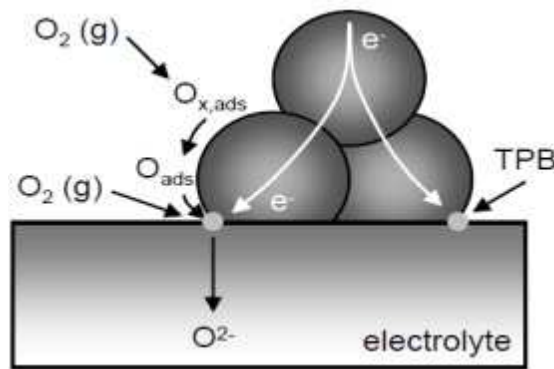
شکل ۹- سمت چپ: آند الکترولیت پخته شده در دمای ۱۴۰۰، سمت راست: همان پیل بعد از عملیات احیاء (آند: لایه متخلخل بالایی، الکترولیت: لایه متراکم پایینی) [۱۱].

از جمله مشکلاتی که این آند کامپوزیتی با آن روبرو است، حضور گوگرد در سوخت است که باعث آسیب دیدگی شدید و افت راندمان آند می‌شود. شرکت زیمنس (وستینگ هاوس سابق) نشان داده است که حضور مقادیر بسیار جزئی در حد ۱ ppm از گوگرد باعث تشکیل سولفید نیکل و سپس افت راندمان می‌شود. مشکل بعدی در استفاده از این آند، ته نشین شدن کربن است. کربن از مولکول‌های سوخت در دماهای پایین وارد شبکه کریستالی نیکل می‌شود و بصورت فیبر در آن رشد می‌نماید که این به ساختار آند خسارت شدیدی وارد می‌کند. ترکیب شیمیایی آند، از عوامل موثر برای ایجاد کربن در ساختار نیکل است. نشان داده شده است که افزودن ۵٪ اکسید سریم به سرمت، باعث کاهش شدید تشکیل کربن در ساختار می‌گردد. افزودنی‌هایی چون مولیبدن، طلا و لیتیوم با مقادیری مشابه برای کاهش اثر حضور کربن گزارش شده است [۸]. علیرغم تمایل شدید این سرمت به کربوریزاسیون و سولفوریزاسیون، بدلیل ارزان و با صرفه بودن، امروزه پرکاربردترین ترکیب آندی برای استفاده در پیل‌های سوختی اکسید جامد بالا است. مفهوم، ریزساختار و ترکیبی که برای آند Ni/YSZ توسط فردی بنام اسپاسیل<sup>۲</sup> ۴۳ سال پیش ارائه شد، تقریباً مشابه با آندی است که امروزه از آن استفاده می‌شود گرچه در طول این سال‌ها با اعمال تغییراتی بر روی آن، راندمان آند کامپوزیتی تا حد قابل توجهی بهبود یافته است [۳].

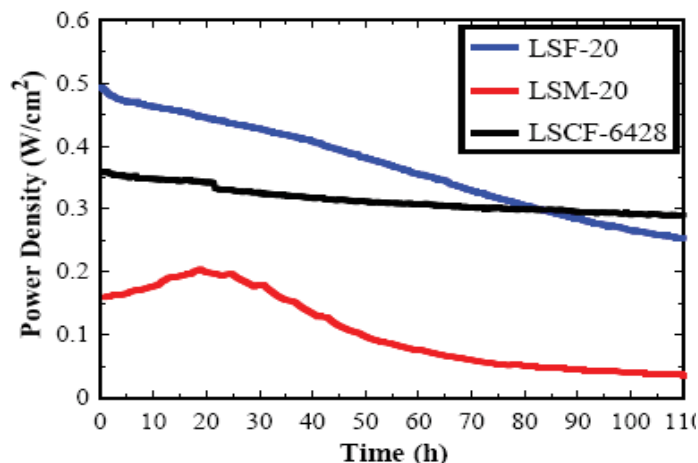
<sup>1</sup> Axel C. Muller  
<sup>2</sup> Spacil

## ۸- کاتد

از آنجاییکه کاتد در محیط به شدت اکسید کننده قرار می‌گیرد، لذا استفاده از فلزات معمول در آن عملاً امکان پذیر نمی‌باشد. به همین علت اکسیدهای نیمه رسانا مانند لانتانیم دوپ شده با کبالت از سال ۱۹۶۰ به عنوان کاندیدای مناسب جهت استفاده در کاتد پیل‌های سوختی مطرح گردید. به دنبال این، در سال ۱۹۷۳ ماده‌ی دیگری بنام لانتانیم منگنات در همین راستا به کار گرفته شد. از خصوصیات مهمی که یک کاتد مناسب باید داشته باشد می‌توان به هدایت الکتریکی بالا، هدایت یونی مناسب، خاصیت کاتالیزوری مناسب برای احیاء اکسیژن و همچنین سازگاری مناسب با الکترولیت و اتصال دهنده، اشاره نمود. از مشکلات کاتدهای دوپ شده با کبالت، می‌توان به واکنش پذیری شدید آن‌ها با الکترولیت YSZ و تطابق انبساطی بسیار ضعیف با آن اشاره کرد. در حالیکه لانتانیم استرانسیوم منگنات<sup>۱</sup> هیچ واکنش‌پذیری در دماهای پایین‌تر از ۱۴۰۰ درجه با الکترولیت نشان نمی‌دهد و همچنین تطابق انبساطی مناسبی با آن دارد. به همین دلیل این ماده مدت هاست که به عنوان کاتد در پیل‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. نشان داده شده است که برای دماهای پایین‌تر از ۷۰۰ درجه، مخلوط کردن ۵۰٪ وزنی LSM با ۵۰٪ وزنی YSZ بهترین لایه‌ی کاتد اولیه در تماس با الکترولیت YSZ را نتیجه می‌دهد. هدف از انتخاب این ترکیب، مهیا شدن بیشترین طول مرز سه فاز<sup>۲</sup> (شکل ۱۱)، جایی که فاز گازی در تماس با هر دو فازهای الکترولیت و الکتروود است، می‌باشد. لایه‌ی متراکم ثانویه‌ی کاتد نیز از جنس LSM بر روی لایه‌ی اولیه و به منظور برقراری تماس الکتریکی با اتصال دهنده، قرار می‌گیرد [۸].



شکل ۱۰- نمایش عملکرد کاتد LSM در حضور گاز اکسیژن و مرز سه فاز<sup>۲</sup> یا TPB [۱۲].



شکل ۱۱- تاثیر آلودگی اکسید کروم بر روی راندمان پیل [۶].

مشکل عمده‌ای که ماده‌ی LSM به عنوان کاتد در پیل‌های سوختی اکسید جامد در محدوده دمایی متوسط با آن روبروست، استفاده از اتصال دهنده‌های فلزی است. بسیاری از این فلزات دارای عنصر کروم هستند که یک لایه‌ی اکسیدی محافظ (اکسید

<sup>۱</sup> Lanthanum strontium doped manganite (LSM)

<sup>۲</sup> three-phase boundary (TPB)

کروم) تشکیل می‌دهد. بخار این لایه‌ی اکسیدی می‌تواند باعث آلودگی شیمیایی کاتد گردد. با اینکه شاید به نظر برسد این مشکل بیشتر به نوع ماده‌ی اتصال دهنده بستگی دارد اما نشان داده شده است (شکل ۱۲) که میزان آلودگی اتفاق افتاده عمیقاً به میزان ترکیب شیمیایی الکترولیت/کاتد بستگی دارد. استفاده از کاتد LSM در دماهای پایین‌تر از ۷۰۰ درجه بدلیل افت شدید راندمان پیل، توصیه نمی‌شود و بجای آن می‌توان از مواد دیگری همچون  $LSC^{1}$  و  $LSCF^{2}$  با هدایت یونی بالاتر در در دماهای پایین استفاده کرد [۶].

## ۹- کاربردها

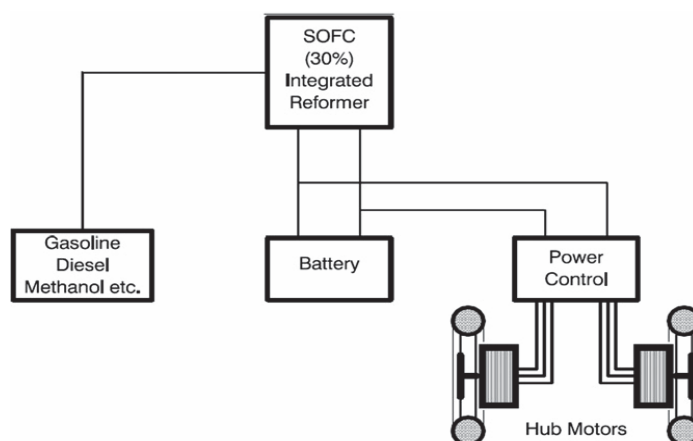
سازگاری پیل‌های سوختی اکسید جامد با محیط زیست، تعمیر و نگهداری آسان، انعطاف‌پذیری در انتخاب سوخت، آلودگی صوتی کم با توجه به عدم وجود قسمت‌های مکانیکی و توانایی تولید همزمان برق و گرما از میزان کیلووات تا مگاوات باعث جلب توجه محققان به کاربرد این نوع از پیل‌های سوختی در مصارف خانگی و صنعتی شده است.

### ۹-۱- ترکیب توربین گازی با پیل سوختی اکسید جامد

مطالعات تئوری سیکل‌های ترکیبی  $SOFC-GT^{3}$ ، در سرتاسر جهان با استقبال خوبی از طرف محققان روبرو شده است. سامانه  $SOFC-GT$  متشکل از شش جزء می‌باشد: کمپرسور هوا، رکوپراتور<sup>۴</sup> (یک نوع مبدل حرارتی با جریان متقاطع)، پیل سوختی دما بالا، محفظه‌ی احتراق، توربین گازی و توربین مولد برق. معمولاً توربین‌های گازی را می‌توان به دو روش متفاوت به  $SOFC$  متصل نمود: ادغام غیر مستقیم و ادغام مستقیم. در ادغام مستقیم،  $SOFC$  مستقیماً از طریق جایگزینی محفظه‌ی احتراق  $GT$ ، به سامانه افزوده می‌شود. هوای فشرده‌ی خروجی از کمپرسور قبل از ورود به بخش آندی  $SOFC$ ، توسط گاز خروجی از توربین پیش گرم می‌شود. متان (گاز طبیعی) وارد بخش کاتدی  $SOFC$  می‌شود. هوای خروجی از کاتد برای سوزاندن هیدروژن، دی اکسید کربن و متان به جای مانده در گاز خروجی بخش آند، مورد استفاده قرار می‌گیرد. مسئله تجهیزات مورد نیاز در ادغام غیر مستقیم  $SOFC-GT$  همواره یک مسئله و موضوع مهم بوده و از این رو معمولاً از این سامانه استفاده نمی‌شود [۱۳].

### ۹-۲- استفاده از پیل سوختی اکسید جامد در سامانه‌های حمل و نقل

سازگاری  $SOFC$  با سوخت‌های هیدروکربنی باعث شده است که  $SOFC$  به یک رقیب قوی در عرصه‌ی حمل و نقل تبدیل گردد. اساساً یک خودرو با  $SOFC$  معمولی، یک خودروی هیبریدی پیل سوختی است، که مجهز به یک باتری بافر کوچک و یک منبع توان نسبتاً کوچک  $SOFC$  بوده که معمولاً به صورت پیوسته بنزین و سوخت‌های متداول دیزلی را به برق DC تبدیل می‌کند. دمای پیل سوختی مطابق با نیاز واقعی خودرو تنظیم می‌گردد. (شکل ۱۳)



شکل ۱۳- ماشین هیبریدی پیل سوختی اکسید جامد [۱۳].

<sup>1</sup> La Sr CoO<sub>3</sub>  
<sup>2</sup> La Sr Fe CoO<sub>3</sub>  
<sup>3</sup> Gas Turbine  
<sup>4</sup> recuperator

برای حذف تمام مشکلات استفاده از پیل‌های سوختی پلیمری همچون نیاز به سوخت هیدروژن و یا فلزات گرانبها، SOFC یک راه حل و گزینه‌ی مناسب است. هر نوع سوختی را می‌توان در SOFC استفاده نمود. در این سیستم به هیچ کاتالیست فلزی گرانبهایی نیاز نیست. گازهای داغ هدر رفته از طریق لوله‌ی خروجی جمع‌آوری و حذف می‌شوند. هیچ محدودیت آب و هوایی و هیچگونه محدودیت مسافت، در این سامانه وجود ندارد. همچنین دمای عملیاتی بالای SOFC باعث بروز مشکل جدی نمی‌شود. از طرفی، می‌توان مشکل تاخیر زیاد در زمان استارت SOFC را به وسیله‌ی انرژی حاصل از باتری بافر، که به صورت موازی در این سامانه هیبریدی به پیل سوختی متصل شده است، مرتفع ساخت. علاوه بر این، خروجی SOFC می‌تواند بسته به تنظیم دمای عملیاتی، که مطابق با نیاز واقعی توان یا میزان شارژ باتری بافر می‌باشد، تغییر کند. جدول ۴ تفاوت‌های عمده بین وسیله‌ی نقلیه‌ی ساخته شده با پیل سوختی پلیمری و اکسید جامد را نشان می‌دهد [۱۳].

جدول ۴- مقایسه بین وسیله‌ی نقلیه‌ی ساخته شده با پیل سوختی پلیمری و اکسید جامد [۱۳].

ویژگی	پیل سوختی اکسید جامد	پیل سوختی پلیمری
دمای کارکرد	۷۵۰ درجه سانتیگراد	۸۰ درجه سانتیگراد
نسبت توان به وزن استک	۱ کیلووات به کیلوگرم	۱ کیلووات به کیلوگرم
راندمان کل	٪۵۰	٪۴۰
محدوده کارکرد	۱۰۰۰ کیلومتر	۸۰۰ کیلومتر
سیستم سرمایش	نیاز ندارد	نیاز دارد
پیچیدگی سیستم	کم	زیاد
سیستم الکتریکی	ساده	پیچیده
سوخت	هیدروژن/گاز طبیعی	هیدروژن
زمان شروع به کار	در حد دقیقه	در حد ثانیه

## مراجع

- [1] Yoon, Daeil, Jong-Jin Lee, Hae-Gu Park, and Sang-Hoon Hyun. "NiO/YSZ-YSZ nanocomposite functional layer for high performance solid oxide fuel cell anodes." *Journal of The Electrochemical Society* 157, no. 4 (2010): B455-B462.
- [2] Huang, Kevin, and John B. Goodenough. *Solid oxide fuel cell technology: principles, performance and operations*. Elsevier, 2009.
- [3] Shri Prakash, B., S. Senthil Kumar, and S. T. Aruna. "Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 36 (2014): 149-179.
- [4] Sharaf, Omar Z., and Mehmet F. Orhan. "An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32 (2014): 810-853
- [5] Singhal, Subhash C. "Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications." *Solid State Ionics* 152 (2002): 405-410.
- [6] Handbook, Fuel Cell. "EG&G technical services." Inc., Albuquerque, NM, DOE/NETL-2004/1206 (2004)
- [7] TLP library, Solid oxide fuel cells, Doitpoms, [http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/high\\_temp\\_sofc.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/high_temp_sofc.php), (accessed November 25, 2014)
- [8] Kendall, K. "Progress in solid oxide fuel cell materials." *International materials reviews* 50, no. 5 (2005): 257-264.
- [9] Yamamoto, Osamu. "Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects." *Electrochimica Acta* 45, no. 15 (2000): 2423-2435.
- [10] Kim, Young Nam, "PEROVSKITE-RELATED AND TRIGONAL RBaCo4O7-BASED OXIDE CATHODES FOR INTERMEDIATE TEMPERATURE SOLID OXIDE FUEL CELLS", University of Texas, 2011.
- [11] Müller, Axel C., Dirk Herbristrit, and Ellen Ivers-Tiffée. "Development of a multilayer anode for solid oxide fuel cells." *Solid State Ionics* 152 (2002): 537-542.
- [12] Peters, Christoph. *Grain-Size Effects in Nanoscaled Electrolyte and Cathode Thin Films for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)*, University Karlsruhe, 2009.
- [13] Choudhury, Arnab, H. Chandra, and A. Arora. "Application of solid oxide fuel cell technology for power generation—a review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 20 (2013): 430-442.