



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده مهندسی مکانیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

مهندسی مکانیک-گرایش ساخت و تولید

عنوان

امکان سنجی ساخت میکروپیل سوختی اکسید جامد پایه زیرکونیا به روش

الکتروفورتیک

نگارش:

رحمت اله خرد

استاد راهنما:

دکتر مجتبی قطعی

بهمن ۱۳۹۴

دانشکده: مهندسی مکانیک

گروه: جامدات

پایان نامه کارشناسی ارشد آقای رحمت اله خرد به شماره دانشجویی ۹۲۰۵۸۵۴ تحت عنوان امکان‌سنجی ساخت میکرو پیل سوختی اکسید جامد پایه زیرکونیا به روش الکتروفورتیک در تاریخ..... توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد در مهندسی مکانیک-ساخت و تولید مورد ارزیابی و با مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
			دکتر مجتبی قطعی

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	دکتر رضا طاهریان		دکتر سید هادی قادری
			دکتر مهدی گردویی

تعهد نامه

اینجانب رحمت‌اله خرد دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی مکانیک گرایش ساخت و تولید دانشکده مکانیک دانشگاه شاهرود نویسنده پایان نامه امکان‌سنجی ساخت میکروپیل سوختی اکسید جامد پایه زیرکونیا به روش الکتروفورتیک تحت راهنمایی دکتر مجتبی قطعی متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه شاهرود» و یا «Shahrood University of technology» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (با بافت‌های آن‌ها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است، اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

متن این صفحه باید در ابتدای نسخه‌های تکثیر شده پایان نامه وجود داشته باشد

چکیده

پیل‌های سوختی وسیله‌های الکتروشیمیایی هستند که انرژی ذخیره شده در سوخت را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند. پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای با قطر کمتر از ۵ mm و ضخامت در مقیاس میکرومتر را میکروپیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای می‌نامند. لایه‌نشانی الکتروفوریتیک یکی از فرایندهایی کلونیدی در تولید سرامیک‌ها می‌باشد. در این پروژه از روش الکتروفوریتیک غیرآبی برای ساخت میکروپیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای استفاده شده است. با الکتروفوریتیک متوالی لایه متخلخل آند از جنس اکسید نیکل-زیرکونیا پایدار شده با ایتریا (NiO-YSZ)، لایه چگال الکتروولیت از جنس YSZ و لایه متخلخل کاتد از جنس لانتانوم-استرانسیوم‌منگنات-زیرکونیا پایدار شده با ایتریا (LSM-YSZ) بر روی میله استوانه‌ای گرافیتی لایه‌نشانی شد. بعد از هر مرحله لایه‌نشانی، نمونه‌ها خشک شده و سپس لایه بعد نشانده می‌شود. برای خارج کردن گرافیت زیرلایه یک مرحله پیش تفجوشی در دمای 900°C بر روی نمونه‌ها انجام شد. ولتاژ تولیدی توسط میکروپیل سوختی به روش امیدانس الکتروشیمیایی بررسی شد. تأثیر زمان و ولتاژ لایه‌نشانی و دمای تفجوشی بر روی تخلخل و ضخامت لایه‌ها بررسی شد و زمان و ولتاژ بهینه لایه‌نشانی به دست آمد. نتایج آزمون پتانسیل زتای انجام شده روی دوغاب‌ها نشان داد که، دوغاب‌های تهیه شده برای هر سه لایه دارای پایداری خوبی می‌باشند. ضخامت و ریزساختار لایه‌ها به روش میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. تصاویر به دست آمده از SEM نشان داد که لایه‌های آند و کاتد متخلخل و لایه الکتروولیت چگال می‌باشد. ضخامت لایه‌های آند، الکتروولیت و کاتد به ترتیب برابر $126\ \mu\text{m}$ ، $101\ \mu\text{m}$ و $71\ \mu\text{m}$ اندازه‌گیری شد. ولتاژ خروجی از تک‌سل ساخته شده در دمای 600°C برابر $0.38\ \text{V}$ اندازه‌گیری شد.

واژگان کلیدی: پیل سوختی اکسید جامد، میکروپیل لوله‌ای، لایه‌نشانی الکتروفوریتیک، زیرکونیا

مقاله استخراج شده از پایان نامه

رحمت اله خرد، مجتبی قطعی، (۱۳۹۴)، ” بررسی خواص مکانیکی لایه الکترولیت پیل سوختی اکسید جامد تهیه شده به روش لایه‌نشانی الکتروفورتیک “، سومین کنفرانس ملی و اولین کنفرانس بین المللی پژوهش‌های کاربردی در مهندسی برق، مکانیک و مکاترونیک، تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر و دانشگاه جامع علمی کاربردی.

تقدیم نامہ

تقدیم بہ پیشگاہ مقدس حضرت ولیعصر (عج)؛

تقدیم بہ پدرم:

کہ ہی استوار و حامی من در طول تمام زندگی؛

تقدیم بہ مادرم:

سنگ صوری کہ الفبای زندگی بہ من آموخت

تقدیم بہ خواہرم:

کہ وجودش شادی، بخش و صفایش مایہ آرامش من است.

تقدیم بہ برادرانم:

کہ ہوارہ در طول تحصیل متعل زحائم بودند و تکیہ گاہ من در مواجہہ با مشکلات، و وجودشان مایہ دلگرمی من است.

سپاس‌گزاری

حمد و سپاس خداوند متعال را که نعمت سلامتی و توفیق تحصیل علم و دانش را به من عنایت فرمود، لذا اکنون که در سایه سار بنده نوازی هایش

پایان نامه حاضر به انجام رسیده است، بر خود الزام می‌دانم تا مراتب سپاس را از بزرگوارانی به جا آورم که اگر دست یاریکشان نبود، هرگز

این پایان نامه به انجام نمی‌رسید.

ابتداءً مصداق «من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق» بسی شایسته است از زحمات و مساعدت‌های بی‌شائبه و دلسوزانه‌ی استاد بزرگوارم جناب

آقای دکتر محبتی قطعی شکر و قدردانی نمایم، سلامتی و توفیق روزافزونشان را ظلّ عنایات حضرت ولی عصر (عج) از خداوند متعال خواستارم.

از تمامی اساتید محترم دانشکده مهندسی مکانیک، که از محضر پر فیض تدریسیشان بهره‌برد شکر می‌نمایم. همچنین از تمامی کسانی که مراد انجام این

پایان نامه یاری نمودند، به خصوص دوست عزیزم مهندس علیرضا بدیعی صمیمانه سپاسگزارم.

فهرست عنوان‌ها

فصل ۱ مقدمه ۱

۱-۱- پیل سوختی ۲

۲-۱- پیشینه تاریخی ۲

۳-۱- انواع پیل‌های سوختی ۴

۴-۱- پیل سوختی اکسید جامد ۶

۵-۱- میکروپیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای ۱۰

۶-۱- معرفی اجزای پیل سوختی ۱۱

۶-۱-۱ الکترولیت ۱۱

۶-۱-۲ آند ۱۲

۶-۱-۳ کاتد ۱۲

۷-۱- روش‌های ساخت لایه‌های نازک ۱۳

۸-۱- روش لایه‌نشانی الکتروفورتیک ۱۴

۹-۱- مروری بر مطالعات گذشته ۱۸

۹-۱-۱ معرفی تحقیقات مشابه ۱۸

۹-۱-۲ معرفی تحقیق حاضر ۲۶

فصل ۲ روش آزمایشگاهی ۲۷

۱-۲- تجهیزات و مواد اولیه ۲۸

۲-۲- روش انجام آزمایش ۳۲

۲-۲-۱ تهیه دوغاب آند ۳۲

۳۳ ۲-۲-۲ تهیه دوغاب الکترولیت
۳۴ ۳-۲-۲ تهیه دوغاب کاتد
۳۵ ۳-۲-۳ فرایند لایه‌نشانی
۳۵ ۴-۲ خشک کردن نمونه‌ها
۳۵ ۵-۲ پخت و تف‌جوشی
۳۸ ۶-۲ آماده‌سازی نمونه‌ها برای انجام آزمون‌ها
۳۸ ۱-۶-۲ مانع کردن
۳۹ ۷-۲ اندازه‌گیری وزن لایه‌نشانی
۴۰ ۸-۲ روش انجام آزمون پتانسیل زتا
۴۱ ۹-۲ آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۴۱ ۱۰-۲ بررسی خواص الکتروشیمیایی تکسل
۴۵ ۱-۱۰-۲ روش تهیه چسب

فصل ۳ نتایج و بحث..... ۴۷

۴۸ ۱-۳ شرایط ایده‌آل زمان و ولتاژ نمونه لوله‌ای
۵۳ ۲-۳ شرایط ایده‌آل زمان و ولتاژ نمونه صفحه‌ای
۵۳ ۳-۳ شرایط نمونه‌ها پس از تف‌جوشی
۵۳ ۱-۳-۳ نمونه‌های لوله‌ای
۵۶ ۲-۳-۳ نمونه‌های صفحه‌ای
۵۷ ۴-۳ نتایج اندازه‌گیری وزن لایه‌نشانی
۵۸ ۵-۳ نتایج اندازه‌گیری پتانسیل زتا
۵۹ ۶-۳ نتایج آزمون SEM
۵۹ ۱-۶-۳ نمونه لوله‌ای

۶۱ ۲-۶-۳ نمونه‌ی صفحه‌ای

۶۴ ۷-۳ نتایج خواص الکتروشیمیایی تک‌سل

۶۷ فصل ۴ نتیجه‌گیری

۶۸ ۴-۱- نتیجه‌گیری

۶۹ ۴-۲- پیشنهاد برای کارهای آینده

۷۱ منابع‌ها

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱ اصول عملکرد و دماهای متفاوت انواع پیل‌های سوختی [۶] ۵
- شکل ۲-۱ شماتیکی از پیل سوختی اکسید جامد [۸] ۷
- شکل ۳-۱ طراحی صفحه‌ای پیل سوختی [۱۳] ۹
- شکل ۴-۱ طراحی لوله‌ای پیل سوختی [۱۳] ۹
- شکل ۵-۱ تعداد مقالات منتشر شده با موضوع MT-SOFCs در چند سال اخیر [۱۵] ۱۱
- شکل ۶-۱ شماتیک فرایند الکتروفوریتیک ۱۶
- شکل ۱-۲ منبع تغذیه ۲۸
- شکل ۲-۲ ورق فولادی استوانه‌ای شکل استفاده شده در آزمایش‌ها ۲۹
- شکل ۳-۲ (الف) ترازوی دیجیتال (ب) دستگاه اولتراسونیک (Alex Machine) (ج) همزن مغناطیسی (Dragon Lab) ۳۳
- شکل ۴-۲ (الف) آسیاب سیاره‌ای (ب) همزن غلتکی ۳۳
- شکل ۵-۲ کوره پیش پخت (paragon industries, L.P.) ۳۶
- شکل ۶-۲ کوره نف‌جوشی (Azar Furnaces, Molybdenum Disilicide) ۳۷
- شکل ۷-۲ فلوجارت مراحل ساخت تک‌سل پیل سوختی اکسید جامد پایه آند ۳۷
- شکل ۸-۲ نمونه‌ی مانت شده ۳۹
- شکل ۹-۲ دستگاه پولیش (METCO) ۳۹
- شکل ۱۰-۲ شماتیک دستگاه اندازه‌گیری عملکرد الکتروشیمیایی پیل سوختی ۴۲
- شکل ۱۱-۲ کوره لوله‌ای اتمسفر کنترل ۴۳
- شکل ۱۲-۲ دستگاه امپدانس سنج ۴۳
- شکل ۱۳-۲ دستگاه هیدروژن‌ساز ۴۳
- شکل ۱۴-۲ تک‌سل آب‌بندی شده درون لوله کواتز به همراه سیم پلاتینی متصل شده به آن ۴۴

- شکل ۲-۱۵ تکسل آببندی شده درون لوله کواتز به همراه سیم پلاتینی متصل شده به آن ۴۴
- شکل ۲-۱۶ تصویر مجموعه تهیه شده برای اندازه گیری عملکرد الکتروشیمیایی پیل سوختی ۴۴
- شکل ۳-۱ نمونه پوشش های مربوط به الکترولیت ۵۱
- شکل ۳-۲ لایه های نشانده شده در ولتاژ بالا؛ الف: لایه الکترولیت (پودر 8YSZ) ب: لایه کاتد (کامپوزیت LSM-8YSZ) ج: لایه آند (کامپوزیت ترکیب شده در آزمایشگاه NiO-8YSZ) د: لایه آند (کامپوزیت آماده (NIYSZ) ۵۲
- شکل ۳-۳ لایه آند در شرایط غیر ایده آل ۵۲
- شکل ۳-۴ لایه کاتد در شرایط غیر ایده آل ۵۲
- شکل ۳-۵ لایه الکترولیت لایه نشانی شده روی زیرلایه صفحه ای ؛ الف: زیرلایه فولادی ب: زیرلایه گرافیتی ۵۳
- شکل ۳-۶ لایه راسب شده بر روی نوک اتود پس از پخت ۵۴
- شکل ۳-۷ لایه راسب شده بر روی سیم مسی پس از پخت ۵۴
- شکل ۳-۸ میکروپیل سوختی اکسید جامد لوله ای پایه آند قبل و بعد از خارج کردن گرافیت؛ الف: قبل از پخت ب: بعد از پخت ۵۵
- شکل ۳-۹ میکروپیل سوختی اکسید جامد لوله ای پس از تفجوشی؛ الف: پایه کاتد ب: پایه آند ۵۵
- شکل ۳-۱۰ میکروپیل با قطرهای مختلف ۵۵
- شکل ۳-۱۱ نمونه پخت شده در دمای تفجوشی نامناسب ۵۶
- شکل ۳-۱۲ لایه الکترولیت صفحه ای پس از تفجوشی ۵۶
- شکل ۳-۱۳ تکسل صفحه ای ساخته شده پس از تفجوشی؛ الف: نمای آند ب: نمای کاتد ۵۷
- شکل ۳-۱۴ رابطه وزن لایه نشانی لایه آند با زمان در ولتاژ ثابت ۵۷
- شکل ۳-۱۵ رابطه وزن لایه نشانی لایه کاتد با زمان در ولتاژ ثابت ۵۸
- شکل ۳-۱۶ رابطه وزن لایه نشانی لایه الکترولیت با زمان در ولتاژ ثابت ۵۸
- شکل ۳-۱۷ تصویر SEM از سطح مقطع تکسل با بزرگنمایی ۲۵۰ برابر ۶۰

- شکل ۱۸-۳ تصویر SEM از سطح مقطع لایه آند با بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر ۶۰
- شکل ۱۹-۳ تصویر SEM از سطح مقطع لایه الکترولیت با بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر ۶۱
- شکل ۲۰-۳ تصویر SEM از سطح مقطع لایه کاتد با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر ۶۱
- شکل ۲۱-۳ تصویر SEM لایه الکترولیت از جنس 3YSZ با بزرگنمایی ۵۰۰ برابر ۶۲
- شکل ۲۲-۳ تصویر SEM لایه الکترولیت از جنس 3YSZ با بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر ۶۲
- شکل ۲۳-۳ تصویر SEM لایه الکترولیت از جنس 3YSZ با بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر ۶۳
- شکل ۲۴-۳ تصویر SEM لایه الکترولیت از جنس 8YSZ با بزرگنمایی ۵۰۰ برابر ۶۳
- شکل ۲۵-۳ تصویر SEM لایه الکترولیت از جنس 8YSZ با بزرگنمایی ۳۰۰۰ برابر ۶۳
- شکل ۲۶-۳ منحنی امپدانس الکتروشیمیایی تکسل در دمای 600°C ۶۵

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱ مقایسه انواع پیل‌های سوختی [۵]..... ۵
- جدول ۲-۱ مقایسه پیل‌های سوختی لوله‌ای و صفحه‌ای [۱۴]..... ۱۰
- جدول ۳-۱ مقایسه روش‌های ساخت لایه‌های نازک برای ساخت میکروپیل سوختی اکسید جامد [۱۹]..... ۱۴
- جدول ۱-۲ خواص پودرهای زیرکونیای پایدار شده توسط ایتریا..... ۳۰
- جدول ۲-۲ خصوصیات کامپوزیت NIYSZ..... ۳۰
- جدول ۳-۲ خصوصیات پودر LSM..... ۳۰
- جدول ۴-۲ خصوصیات پودر NiO..... ۳۱
- جدول ۵-۲ خصوصیات ایزوپروپانول..... ۳۱
- جدول ۶-۲ خواص بنزوئیک اسید..... ۳۱
- جدول ۷-۲ درصد وزنی اجزای دوغاب مربوط به لایه آند..... ۳۲
- جدول ۸-۲ درصد وزنی اجزای دوغاب مربوط به لایه الکترولیت [۳۱]..... ۳۴
- جدول ۹-۲ درصد وزنی اجزای دوغاب مربوط به لایه کاتد..... ۳۴
- جدول ۱-۳ شرایط ایده‌آل زمان و ولتاژ مربوط به لایه آند..... ۴۹
- جدول ۲-۳ شرایط ایده‌آل زمان و ولتاژ مربوط به لایه الکترولیت..... ۵۰
- جدول ۳-۳ شرایط ایده‌آل زمان و ولتاژ مربوط به لایه کاتد..... ۵۰
- جدول ۴-۳ مقادیر متوسط پتانسیل زتا و قابلیت تحرک الکتروفورتیک..... ۵۹

فصل ۱ مقدمه

در این فصل، پیل‌های سوختی، پیشینه‌ی تاریخی پیل‌های سوختی و انواع پیل‌های سوختی، پیل سوختی اکسید جامد و میکروپیل سوختی اکسید جامد مطرح می‌شوند، سپس اجزای مختلف میکروپیل و روش‌های ساخت آن‌ها مطرح شده و سپس با روش الکتروفوریتیک و خصوصیات آن آشنا می‌شویم. در پایان به مرور کارهای صورت گرفته در زمینه تولید اجزای پیل سوختی پرداخته شده و سپس تحقیق حاضر معرفی می‌شود.

۱-۱- پیل سوختی^۱

پیل‌های سوختی وسیله‌های الکتروشیمیایی هستند که انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند. پیل‌های سوختی یک فناوری جدید برای تولید انرژی هستند که با ایجاد کمترین آلودگی‌های زیست‌محیطی و صوتی، از ترکیب مستقیم سوخت و اکسیدکننده، انرژی الکتریکی با بازده بالا تولید می‌کنند. مزیت پیل‌های سوختی نسبت به دیگر روش‌های مرسوم تولید انرژی، راندمان بالا و آلودگی اندک آن‌ها است. تبدیل انرژی شیمیایی حاصل از سوخت، به انرژی گرمایی و الکتریکی، بدون محدودیت ترمودینامیکی چرخه کارنو باعث افزایش بازده تئوری و کاهش اتلاف انرژی می‌شود [۱].

پیل‌های سوختی می‌توانند از سوخت‌های متنوعی مانند هیدروژن، متانول، کربن، هیدروکربن و غیره استفاده کنند. استفاده از هیدروژن خالص در پیل‌های سوختی، آلودگی‌های زیست‌محیطی را به حداقل ممکن می‌رساند [۲].

۱-۲- پیشینه تاریخی

پیل سوختی برای اولین بار در سال ۱۸۳۹ توسط یک دانشمند سوئیسی به نام شونبین^۲ اختراع شد. وی ثابت کرد که پیل می‌تواند با ترکیب هیدروژن و اکسیژن کار کند. یک ماه بعد، برای اولین بار یک پیل آزمایشگاهی

^۱ Fuel cell

^۲ Schoenbein

توسط سر ویلیام گرو^۱ ساخته شد که از هیدروژن و اکسیژن در حضور پلاتینیوم^۲ استفاده شد. در سال ۱۸۴۵ سر ویلیام گرو، از پیل سوختی برای تولید برق استفاده کرد. در سال ۱۸۹۴، اوستوالد^۳ ثابت کرد که پیل‌های سوختی می‌تواند راندمان الکتریکی بالاتری نسبت به موتور بخار معمولی داشته باشد. در اواخر قرن نوزدهم یک دانشمند آلمانی به نام والتر نرنست^۴ برای اولین بار یک ماده سرامیکی کشف کرد که شامل ۸۵٪ مول زیرکونیا و ۱۵٪ مول اکسید ایتریا بود. این ماده به‌عنوان کلیدی برای مواد الکترولیت^۵ جامد در پیل‌های سوختی اکسید جامد^۶ مدرن شناخته می‌شود. مفهوم SOFCs برای اولین بار در سال ۱۹۳۷ توسط دانشمندان سوئیسی به نام بور^۷ و پریس^۸ مطرح شد، این پیل متشکل از یک الکترولیت پایه زیرکونیا، کک و اکسید آهن به ترتیب به‌عنوان آند و کاتد بود [۳].

پیل‌های سوختی سرامیکی تا زمانی که پیشرفت‌هایی در زمینه‌ی طراحی انباره‌ای^۹ و فرآیندهای سرامیکی گسترش یابد، به حاشیه رفته بودند. اولین پیل سوختی اکسید جامد مدرن در اوایل دهه‌ی ۶۰ میلادی ساخته شد. در سال ۱۹۶۲ ویسبارت^{۱۰} و روکا^{۱۱} در شرکت وستینگهوس^{۱۲}، یک سلول با الکترولیت زیرکونیای پایدار شده توسط کلسیا^{۱۳} و با استفاده از دو الکترود پلاتینیوم و گاز طبیعی به‌عنوان سوخت ساختند [۴].

در سال ۱۹۶۲ تا ۱۹۶۳ یک گروه تحقیقاتی در شرکت مهندسی ویستینگهوس یک انباره لوله‌ای از SOFC

^۱ Sir William Grove

^۲ Platinum

^۳ Ostwald

^۴ Walther Nernst

^۵ Electrolyte

^۶ Solid oxide fuel cells(SOFCs)

^۷ Bauer

^۸ Preis

^۹ Stack design

^{۱۰} Weissbart

^{۱۱} Ruka

^{۱۲} Westinghouse

^{۱۳} Calcia Stabilized Zirconia

ساختند، این طراحی اساس کار پیل‌های سوختی اکسید جامد با تکیه‌گاه کاتد^۱ شده است. پیل‌های سوختی لوله‌ای توسط شرکت ویستنگهوس و زیمنس^۲ توسعه داده شده‌اند [۳].

در یک دوره زمانی ۱۹۷۰ تا ۱۹۹۰ ایزنبرگ^۳ در شرکت ویستنگهوس از روش لایه‌نشانی بخار الکتروشیمیایی^۴ برای ساخت SOFC استفاده کرد. وی ثابت کرد که، ساخت لایه الکترولیت نازک کاملاً چگال از جنس اکسید زیرکونیا بر روی یک تکیه‌گاه متخلخل، باعث کاهش دمای عملکرد می‌شود. این موفقیت باعث شد که در شرکت ویستنگهوس، انباره‌هایی از SOFC با توان ۲۵۰-۵ kW تولید شود. در این دوره زمانی طراحی انباره برای هندسه صفحه‌ای^۵ و لوله‌ای^۶ پیشرفت‌های زیادی کرد و همچنین مواد متفاوتی برای ساخت لایه‌های آند و کاتد و صفحات اتصال‌دهنده‌ها مورد بررسی قرار گرفت. با اختراع پیل سوختی اکسید جامد صفحه‌ای با تکیه‌گاه آند^۷ در سال ۱۹۹۷ توسط سوزا^۸ و همکاران پیشرفت زیادی در صنعت پیل سوختی حاصل شد [۳].

۱-۳- انواع پیل‌های سوختی

پیل‌های سوختی انواع متفاوتی دارند که بر اساس دمای عملکرد و جنس الکترولیت مورد استفاده، به گروه‌های مختلفی تقسیم‌بندی می‌شوند. اساس کار تمام پیل‌های سوختی شبیه به یکدیگر می‌باشد. در آند، یک سوخت (معمولاً هیدروژن) به الکترون‌ها و پروتون‌ها یا یون‌های اکسیدی تجزیه می‌شود، در کاتد نیز احیای اکسیژن صورت می‌گیرد. پروتون‌ها یا یون‌های اکسیدی از میان الکترولیت‌هایی که رسانایی یونی بالا و رسانایی الکترونیکی بسیار کمی دارند عبور کرده و در سمت دیگر ترکیب شده و در نتیجه توان الکتریکی و آب تولید

^۱ Cathode-supported

^۲ Siemens

^۳ Isenberg

^۴ Electrochemical Vapor Deposition (EVD)

^۵ Planar

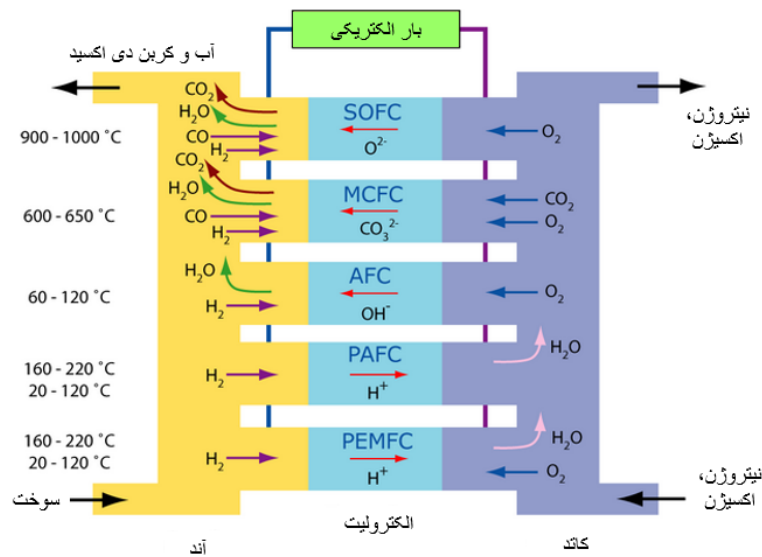
^۶ Tubular

^۷ Anode-supported

^۸ Souza

می‌کنند [۵].

در شکل ۱-۱ اصول عملکرد و دماهای متفاوت انواع پیل‌های سوختی به صورت خلاصه نشان داده شده است. جدول ۱-۱ انواع پیل سوختی، مشخصات، دمای عملکرد، راندمان الکتریکی و محدوده توان تولیدی آن‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۱ اصول عملکرد و دماهای متفاوت انواع پیل‌های سوختی [۶]

جدول ۱-۱ مقایسه انواع پیل‌های سوختی [۵]

محدوده توان (کیلووات)	راندمان الکتریکی (سیستم)	دمای عملکرد (°C)	یون هدایت دهنده	الکتrolیت	نوع پیل سوختی
<۵	۵۵-۳۵٪	۱۲۰-۶۰	OH ⁻	هیدروکسید پتاسیم	قلیایی (AFC)
۵- ۲۵۰	۴۵-۳۵٪	۱۰۰-۵۰	H ⁺	پلیمر جامد	پلیمری (PEMFC)
۲۰۰	۴۰٪	~۲۲۰	H ⁺	اسید فسفریک	اسید فسفریک (PAFC)
۲۰۰ - ۱۰۰۰	>۵۰٪	~۶۵۰	CO ₃ ²⁻	کربنات پتاسیم-لیتیم	کربنات مذاب (MCFC)
۲-۱۰۰۰	>۵۰٪	-۶۰۰	O ²⁻	اکسید جامد (ایتریا، زیرکونیا)	اکسید جامد (SOFC)

همان طور که در جدول ۱-۱ مشاهده می‌شود، از بین انواع مختلف پیل‌های سوختی، پیل‌های سوختی اکسید جامد و کربنات مذاب قابلیت کارکرد در دمای بالا را دارا می‌باشند. کارکرد پیل سوختی اکسید جامد در دمای بالا مزایا و معایبی دارد که در ادامه این فصل به آن‌ها اشاره شده است.

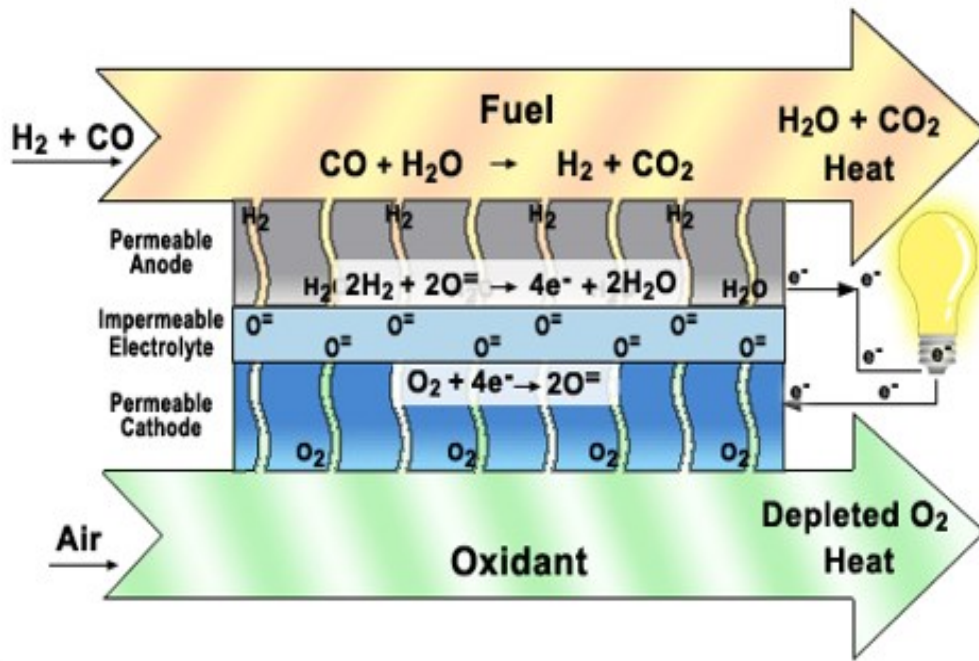
۱-۴- پیل سوختی اکسید جامد

پیل‌های سوختی اکسید جامد به علت عملکرد در دمای بالا ($600-1000^{\circ}\text{C}$) مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند، الکترولیت مورد استفاده در پیل سوختی اکسید جامد، از جنس زیرکونیای پایدار شده با ایتریا^۱ (YSZ) می‌باشد. دمای کارکرد بالای پیل‌های سوختی اکسید جامد باعث تبدیل داخلی سوخت می‌شود.

شکل ۱-۲ شماتیک پیل سوختی اکسید جامد را نشان می‌دهد. در این نوع پیل سوختی از یک ماده سرامیکی جامد مانند YSZ به عنوان الکترولیت استفاده می‌شود. در دماهای بالا این ماده مانند یک رسانای یونی عمل می‌کند و اجازه می‌دهد تا اتم‌های اکسیژن به وسیله الکترون، بر روی سطح متخلخل کاتد احیا شود و بنابراین به یون اکسیدی تبدیل می‌شود. سپس یون‌های اکسیدی از طریق لایه سرامیکی به سمت آند متخلخل (که غنی از سوخت است) حرکت می‌کند. این یون‌های اکسیدی در آند با هیدروژن واکنش می‌دهند و باعث آزاد شدن الکترون‌ها و حرکت آن‌ها در مدار خارجی (شکل ۱-۲) می‌شوند. برای ایجاد یک پیل تنها ۵ جزء الکترولیت، آند، کاتد و دو سیم اتصال‌دهنده کافی است [۳].

پیل‌های سوختی اکسید جامد با عملکرد در دمای بالا و بازدهی در حدود ۶۰٪ می‌توانند، توان الکتریکی معادل ۱۰۰ MW تولید کنند. در حال حاضر تعداد زیادی از محققان روی جنبه‌های مختلف پیل سوختی اکسید جامد جهت بهبود خواص پیل، تحقیقاتی انجام می‌دهند. بیشتر این تحقیقات بر روی خواص و جنس الکترودها و الکترولیت انجام می‌شود [۷].

^۱ Yttria Stabilized Zirconia(YSZ)



شکل ۱-۲ شماتیکی از پیل سوختی اکسید جامد [۸]

به‌طورکلی از مزایای پیل‌های سوختی اکسید جامد می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- ۱- راندمان بالا
- ۲- ضریب اطمینان بالا
- ۳- قابلیت کارکرد با سوخت متفاوت
- ۴- کاهش انتشار SO_x و NO_x
- ۵- عملکرد آرام و بدون ارتعاش
- ۶- خروج گازهای گرم از خروجی آن‌ها اجازه کارکرد در سیستم‌های هیبریدی مانند توربین گاز را می‌دهد.
- ۷- عدم استفاده از الکترولیت مایع [۹].

از مهم‌ترین معایب پیل سوختی اکسید جامد نیز می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- ۱- طولانی بودن زمان راه‌اندازی
- ۲- تشدید خوردگی و خرابی اجزاء به علت کارکرد در دمای بالا
- ۳- گران‌قیمت بودن بعضی از اجزاء [۹].

پیل‌های سوختی اکسید جامد در سطح وسیعی مانند ارتباطات تجاری، صنعتی و خدمات نظامی کاربرد دارند. اخیراً به دلیل، راندمان الکتریکی بالا و عدم نیاز به کاتالیست خاص از پیل سوختی اکسید جامد به جای پیل سوختی پلیمری در خودرو استفاده شده است [۹]. با این حال برای تجاری شدن این نوع پیل سوختی، باید هزینه ساخت آن به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یابد. این هدف، با استفاده از مواد ارزان قیمت، افزایش دانسیته توان خروجی، بهبود عملکرد سلول، بهبود قابلیت اطمینان و از همه مهم‌تر با بهبود روش ساخت میسر می‌گردد [۹].

بالا بودن هزینه مواد اولیه، ساخت و دمای راه‌اندازی از چالش‌های اصلی این نوع پیل می‌باشد. بهترین راه‌حل برای رفع دمای راه‌اندازی، کوچک‌تر کردن هندسه و در نتیجه نازک‌تر شدن لایه الکترولیت می‌باشد [۱۰]. از مهم‌ترین مزایای استفاده از لایه‌های نازک در پیل سوختی اکسید جامد، می‌توان به موارد زیر اشاره کرد.

۱- کاهش ضخامت لایه تا حدود ($1000-100 \mu\text{m}$)، اتلافات اهمی را در پیل سوختی کاهش می‌دهد.

۲- امکان تغییر هدایت الکتریکی با کنترل ریزساختار یک لایه نازک وجود دارد.

۳- پایین آمدن دمای راه‌اندازی [۱۱].

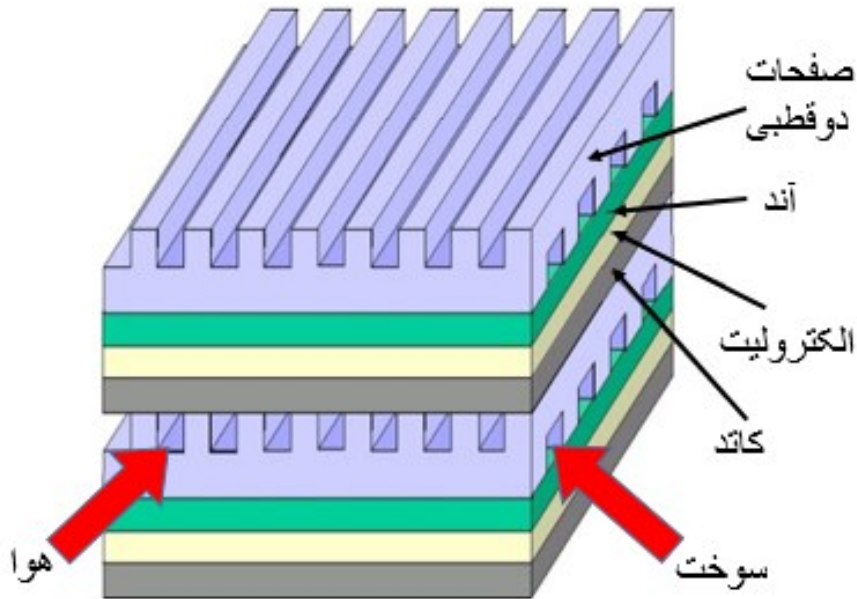
از اوایل دهه ۱۹۶۰، کوچک کردن هندسه پیل‌های سوختی اکسید جامد و افزایش عملکرد آن مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. از بین طراحی‌های مختلف که برای انباره‌ها وجود دارد دو طراحی صفحه‌ای (شکل ۳-۱) و لوله‌ای (شکل ۴-۱) مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند. هر دو طراحی فوق دارای مزایا و معایب خاص خود می‌باشند. به‌طور مثال، پیل سوختی اکسید جامد صفحه‌ای با روش‌های ارزان قیمتی مانند ریخته‌گری نواری^۱ و چاپ توری^۲ و ... می‌تواند ساخته شود. علاوه بر این پیل‌های سوختی اکسید جامد صفحه‌ای ذاتاً از چگالی توان^۳ بالایی برخوردار است. با این حال طراحی صفحه‌ای مشکلاتی مانند، پایین بودن پایداری گرمایی و نیاز به آب‌بندی در سطح گسترده برای بالا بردن دمای سلول دارد.

^۱ Tape casting

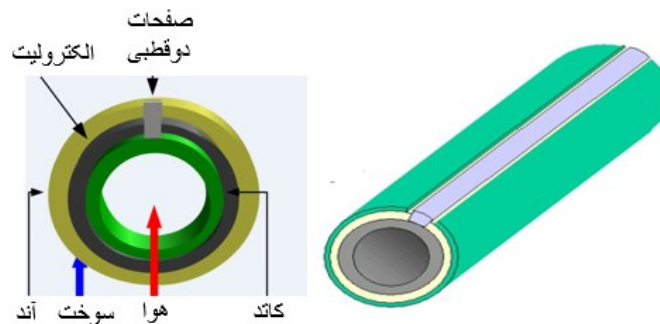
^۲ Screen printing

^۳ Power densities

طراحی لوله‌ای به دلیل پایداری گرمایی بالا و کاهش سطح آببندی در این موارد موفق‌تر می‌باشد. طراحی لوله‌ای باعث بهبود بازده ترمودینامیکی و همچنین آببندی ساده‌تر سلول می‌شود. با این حال در طراحی لوله‌ای به علت افزایش مسیر جریان تلفات اهمی آن بالا می‌رود، همچنین در مقایسه با طراحی صفحه‌ای از دانسیته توان کمتری برخوردار است [۱۲].



شکل ۳-۱ طراحی صفحه‌ای پیل سوختی [۱۳]



شکل ۴-۱ طراحی لوله‌ای پیل سوختی [۱۳]

جدول ۲-۱ مقایسه‌ای مختصر بین دو نوع هندسه لوله‌ای و صفحه‌ای انجام داده است.

جدول ۱-۲ مقایسه پیل‌های سوختی لوله‌ای و صفحه‌ای [۱۴]

ویژگی‌ها و خصوصیات	لوله‌ای	صفحه‌ای
چگالی توان حجمی	کم	بالا
آب‌بندی دمای بالا	نیاز ندارد	نیاز دارد
راه‌اندازی خنک شدن ^۱	سریع	آهسته
اتصال دادن	مشکل	هزینه بالا
هزینه ساخت	بالا	کم

۱-۵- میکروپیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای

پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای با قطر کمتر از ۵ mm و ضخامت در مقیاس میکرومتر را میکروپیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای می‌نامند [۱۴]. در اوایل دهه ۱۹۹۰ کندال^۲ یک سلول پیشرفته به نام میکروپیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای^۳ (MT-SOFC) طراحی کرد. این اختراع باعث شد تلاش زیادی برای بهبود عملکرد MT-SOFC با کاهش اندازه سلول در مقیاس میکرومتر انجام گیرد. MT-SOFC، قابلیت تحمل سیکل‌های حرارتی^۴، توانایی راه‌اندازی سریع‌تر، دانسیته حجمی خروجی^۵ بالاتری در مقایسه با هندسه صفحه‌ای و پیل سوختی‌های اکسید جامد لوله‌ای از خود نشان می‌دهند. این خصوصیات باعث علاقه‌مندی تعداد زیادی از پژوهشگران در زمینه MT-SOFC شده است. شکل ۱-۵ نتایج تحقیقات و مقالات منتشر شده در سال‌های ۲۰۰۳ تا ۲۰۱۳ در زمینه MT-SOFC را نشان می‌دهد. این آمار در فوریه سال ۲۰۱۴ در پایگاه اسکاپوس منتشر شده است [۱۵].

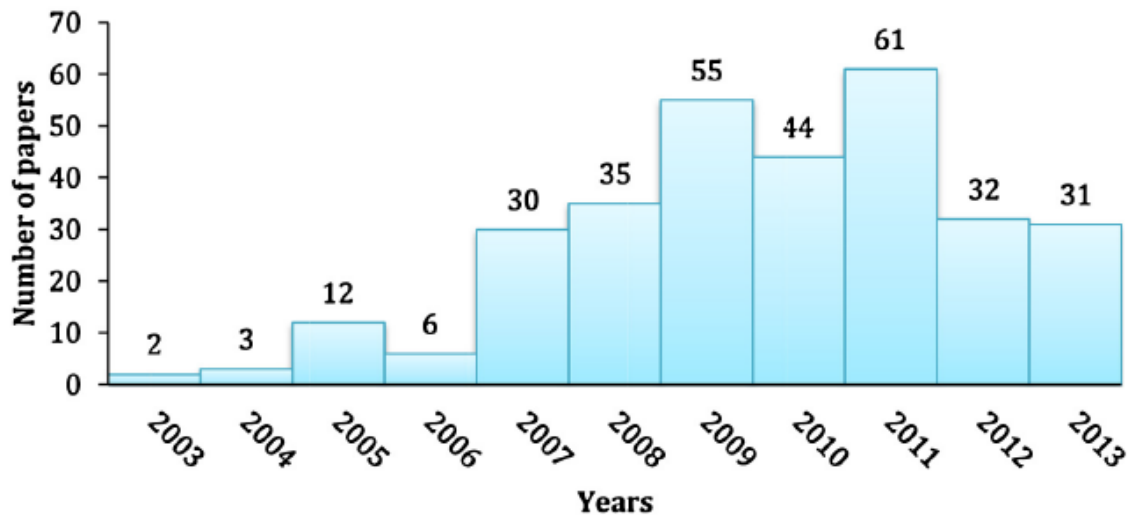
^۱ Start-up cool down

^۲ Kendall

^۳ micro-tubular SOFC (MT-SOFC)

^۴ Thermal cycling

^۵ Volumetric output density



شکل ۱-۵ تعداد مقالات منتشر شده با موضوع MT-SOFCs در چند سال اخیر [۱۵]

۱-۶-۶ معرفی اجزای پیل سوختی

۱-۶-۱-۱ الکترولیت

هر چند که، ترکیبات اکسیدی متنوعی برای الکترولیت غیر متخلخل به کار می‌رود اما متداول‌ترین ماده مورد استفاده YSZ می‌باشد. YSZ با وجود رسانایی بالا در عبور یون اکسیژن، عایق خوبی در برابر عبور الکترون می‌باشد. در آرایش کریستالی ZrO_2 دو یون اکسید در مقابل هر یون زیرکونیم قرار دارد، اما وجود تنها $1/5$ یون اکسید برای هر یون ایتیریم در Y_2O_3 باعث به وجود آمدن جای خالی اکسیژن در ساختار بلوری می‌شود. این نقص‌ها باعث حرکت یون‌های اکسیدی از کاتد به سمت آنند می‌شوند [۱].

رسانایی یونی بالا در دماهای بالا، فراوانی زیاد، پایداری شیمیایی، غیر سمی بودن و صرفه اقتصادی از مهم‌ترین ویژگی‌های YSZ می‌باشد. در برابر این ویژگی‌ها، برخی از محدودیت‌ها مانند ضریب انبساط حرارتی بالا و مشکلات اتصال و آب‌بندی در استفاده از این ماده وجود دارد [۱۲].

الکترولیت به صورت کلی باید دارای دو خاصیت زیر باشد:

۱- رسانای خالص یون

۲- پایداری^۱ در برابر سیکل‌های حرارتی [۴].

امروزه برای پایین آوردن دمای عملکرد پیل‌های سوختی اکسید جامد تا محدوده 500°C و همچنین پایین آوردن هزینه‌های سیستم، از الکترولیت‌های نازک با ضخامت‌هایی در حدود $10-200\ \mu\text{m}$ استفاده می‌شود، برای ساخت لایه‌هایی با این ضخامت از روش‌هایی مانند لایه‌نشانی الکتروفوریتیک^۲ و ریخته‌گری نواری^۳ و غیره استفاده می‌شود [۱۱].

۱-۶-۲ آند

اساسی‌ترین وظیفه‌ی آند در SOFC تقویت فرایند الکتروشیمیایی اکسیداسیون سوخت می‌باشد. در برخی موارد، آند نقش اصلی در ساختار سلول را نیز ایفا می‌کند، در این حالت خواص مکانیکی آن نیز دارای اهمیت می‌باشد [۱۶]. H_2 در آند اکسیده^۴ شده و به H^+ تبدیل شده و از طریق حفره‌های آند با O^{2-} واکنش داده و باعث تولید آب می‌شود. جنس کامپوزیت آند شامل ترکیبی از رسانای یونی و رسانای الکترونی است [۱۷]. به‌صورت کلی آند باید دارای خواص زیر باشد:

۱- تخلخل بالا (برای انتقال گازها)؛

۲- رسانای یونی و الکترونی؛

۳- پایداری و دوام^۵ [۴].

۱-۶-۳ کاتد

سرامیک‌های اکسیدی که رسانای الکترونیکی هستند و فعالیت الکترو-کاتالیستی^۶ خوبی دارند مواد مناسبی

^۱ Stability

^۲ Electrophoretic Deposition (EPD)

^۳ Tape-casting

^۴ Oxidized

^۵ Stability and durability

^۶ Electro-catalytic activity

برای کاتد پیل سوختی اکسید جامد می‌باشند. به دلیل اینکه کاتد باید در محیط کاری خود پایداری شیمیایی داشته باشد، استفاده از اکسیدها بر سایر مواد ترجیح داده می‌شوند. مهم‌ترین مواد شناخته شده برای کاتد لانتانیم استرانسیوم منگنات^۱ (LSM) می‌باشد که رسانایی الکترونیکی بالایی دارد و همچنین فعالیت الکترو-کاتالیستی خوبی از خود نشان می‌دهد که برای احیای اکسیژن ضروری می‌باشد. کاتد متخلخل می‌تواند از جنس LSM و یا LSM همراه با ماده الکترولیت برای بهبود بخشیدن خواص آن باشد. در اکثر تحقیقات در زمینه MT-SOFC از LSM و لانتانیم استرانسیوم کبالت فریت^۲ و یا ترکیبی از هر دو استفاده شده است [۱۲]. کاتد نیز مانند آنند باید دارای تخلخل بالا برای انتقال گازها، رسانای یونی و الکترونی و پایداری و دوام در دمای بالا باشد [۴].

۷-۱- روش‌های ساخت لایه‌های نازک

ساخت لایه نازک مهم‌ترین مرحله در تولید پیل‌های سوختی اکسید جامد می‌باشد. ساخت لایه‌های نازک و چگال سرامیکی مهم‌ترین چالش در ساخت پیل سوختی اکسید جامد می‌باشد [۱۱ و ۱۸]. جهت فرایند ساخت لایه‌های تک‌سل معمولاً از روش‌های مختلف مانند ریخته‌گری نواری، اکستروژن^۳ و EPD برای لایه آنند و همچنین روش‌های پوشش‌دهی چاپ مشبک^۴، انواع روش‌های اسپری^۵، ریخته‌گری نواری^۶، لایه‌نشانی بخار فیزیکی^۷، لایه‌نشانی بخار الکتروشیمیایی، EPD و غیره جهت لایه‌های الکترولیت و کاتد استفاده می‌شود [۱۹]. جدول ۳-۱ مقایسه روش‌های رایج ساخت تک‌سل پیل سوختی اکسید جامد و همچنین مزایا و معایب هر روش را ارائه می‌نماید.

^۱ Strontium Lanthanum Manganite (LSM)

^۲ Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite (LSCF)

^۳ Extrusion

^۴ Screen Printing

^۵ Spray deposition methods

^۶ Slip Casting

^۷ Physical Vapor Deposition (PVD)

جدول ۳-۱ مقایسه روش‌های ساخت لایه‌های نازک برای ساخت میکرووییل سوختی اکسید جامد [۱۹]

فرایند ساخت	نوع مواد	هزینه	مزایا	معایب
لایه‌نشانی تبخیر الکتروشیمیایی	YSZ, cermet anode	بالا	کاربرد زیاد میکروالکترونیک و ساخت لایه‌های یکنواخت با کیفیت بالا	دمای بالای واکنش، خوردگی مواد اولیه، نرخ پایین ساخت
لایه‌نشانی پالس لیزر ^۱	YSZ	بالا	امکان لایه‌نشانی هر ماده‌ای	ترک لایه، عدم لایه یکنواخت
اسپری پلاسما ^۲	YSZ, NiO, LSM	متوسط	ساخت چند لایه با یک فرایند اسپری، لایه چگال، کنترل تخلخل	جهت کنترل مناسب تخلخل به بهینه‌سازی نیاز است
چاپ توری	YSZ, NiO, LSM	متوسط	لایه نشانی چند لایه بر روی زیرلایه با تخلخل یا چگال با کنترل خوب تخلخل	عدم امکان ساخت لایه با ضخامت کمتر از ۱۰ μm
لایه‌نشانی الکتروفوریتیک	YSZ, NiO, LSM	پایین	بدون محدودیت در شکل زیر لایه، تولید انبوه، کنترل خوب، لایه چگال، لایه‌نشانی چند لایه بر روی زیرلایه با تخلخل یا چگال با کنترل خوب تخلخل	عدم ضخامت یکنواخت، ترک سطح
ریخته‌گری نواری	YSZ, Ni-cermet, LSM	پایین	فناوری با قابلیت انطباق بالا، قابلیت تولید انبوه، ساخت لایه‌های چندگانه	ساخت لایه با ضخامت‌های بالای ۵ μm
پوشش دهی سل - ژل ^۳	YSZ, LSM	پایین	ساخت لایه‌های نازک با چگالی بالا و دمای تفجوشی پایین، کنترل ضخامت لایه خوب	تعداد دفعات تکرار زیاد و احتمال تشکیل ترک

با توجه به مقایسه روش‌های مطرح شده، روش ریخته‌گری نواری، چاپ توری و EPD علاوه بر مزایای فنی و اقتصادی قابلیت استفاده در تولید انبوه را دارا می‌باشند [۱۹].

۱-۸- روش لایه‌نشانی الکتروفوریتیک

لایه‌نشانی الکتروفوریتیک برای اولین بار در سال ۱۸۰۸ شناخته شد. در این سال یک محقق روسی به نام

^۱ Pulsed laser deposition (PLD)

^۲ Plasma Spraying

^۳ Sol-gel Coating

روئس^۱ مشاهده کرد که میدان الکتریکی روی حرکت ذرات خاک رس موجود در آب، اثر می‌گذارد. اولین کاربرد عملی این روش در سال ۱۹۳۳ در ایالات متحده، هنگام لایه‌نشانی ذرات توریا^۲ روی کاتد پلاتینی به‌عنوان ساطع‌کننده در لوله‌ی الکترونی می‌باشد. اگرچه فرایند الکتروفوریتیک به‌خوبی شناخته شده است و این مقوله هدف اصلی بسیاری از تحقیقات عملی و تئوری بوده است، اما کاربرد الکتروفوریتیک برای پوشش‌دهی سرامیک‌ها اولین بار به‌وسیله هاماکر^۳ مورد بررسی قرار گرفت. در اوایل دهه‌ی ۱۹۸۰ این فرایند در سرامیک‌های پیشرفته مورد توجه بیشتری قرار گرفت [۲۰].

لایه‌نشانی الکتروفوریتیک یک روش ساده و سریع برای ساخت لایه‌های نازک از ذرات کلوئیدی^۴ است. ذرات پودر به‌صورت باردار در سیستم کلوئیدی معلق می‌باشند. این ذرات تحت اعمال نیروی خارجی به‌وسیله میدان الکتریکی (این رویه در میدان الکتریکی DC انجام می‌شود) به سمت سطح زیرلایه^۵ که دارای بار مخالف است حرکت می‌کنند و به‌صورت یک لایه روی زیرلایه رسوب می‌کند [۲۰].

با توجه به این‌که لایه‌نشانی بر روی کدام الکتروود انجام شود، دو نوع لایه‌نشانی وجود دارد. اگر ذرات پودر دارای بار مثبت باشند، لایه‌نشانی بر روی الکتروود منفی (کاتد) انجام می‌شود که این فرایند، لایه‌نشانی الکتروفوریتیک کاتدی نامیده می‌شود. لایه‌نشانی ذرات با بار منفی بر روی الکتروود مثبت (آند) انجام می‌شود، این فرایند را لایه‌نشانی الکتروفوریتیک آندی می‌نامند. شکل ۱-۶ شماتیک از فرایند الکتروفوریتیک را نشان می‌دهد [۲۰].

فرایند EPD، یک فرایند دو مرحله‌ای است:

(۱) الکتروفورسیس^۶ یک پدیده شناخته شده است که طی آن ذرات دوغاب با بار سطحی محدود، با اعمال میدان الکتریکی، به دلیل نیروهای الکترواستاتیکی حرکت می‌کنند.

^۱ Ruess

^۲ Thoria

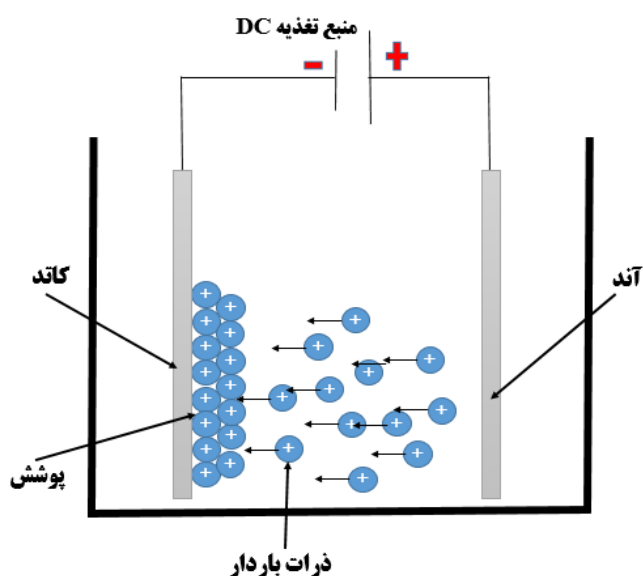
^۳ Hamaker

^۴ Colloidal particles

^۵ Substrate

^۶ Electrophoresis

(۲) لایه‌نشانی (نشستن ذرات روی سطح الکتروود) [۲۰].



شکل ۶-۱ شماتیک فرایند الکتروفوریتیک

دو گروه از پارامترهای تعیین‌کننده ویژگی‌های فرایند الکتروفوریتیک عبارت‌اند از:

(۱) پارامترهای مربوط به دوغاب (شامل: اندازه ذره، ثابت دی‌الکتریک حلال، رسانایی دوغاب، ویسکوزیته

دوغاب، پتانسیل زتا^۱ و پایداری دوغاب و غیره)

(۲) پارامترهای مربوط به فرایند (شامل: تأثیر زمان لایه‌نشانی، ولتاژ اعمالی، غلظت جسم جامد در دوغاب،

رسانایی الکتروود زیرلایه و غیره) [۲۰].

روش لایه‌نشانی الکتروفوریتیک با کاربردهای جدید در فرایندهای تولید مواد سرامیکی پیشرفته و تولید پوشش-

ها، در دو بخش صنعتی و دانشگاهی مورد توجه قرار گرفته است.

مزیت‌های اصلی روش الکتروفوریتیک عبارت است از:

(۱) زمان لایه‌نشانی کوتاه

(۲) ادوات ساده و ارزان قیمت

(۳) امکان استفاده از آن در تولید با مقیاس بزرگ

(۴) پوشش‌دهی زیرلایه با شکل پیچیده

^۱ Zeta potential

۵) عدم نیاز به سوزاندن چسب (که باعث می‌شود مقدار مواد آلی موجود در پوشش خام بسیار کم و یا حتی صفر باشد).

۶) امکان تولید پوشش‌های سرامیکی

۷) امکان ساخت چندلایه روی هم قبل از تفجوشی

۸) امکان ساخت رسوبات متخلخل، لایه‌لایه و هدفمند

۹) سهولت استفاده به‌منظور تولید پوشش‌های با ترکیب شیمیایی مختلف

۱۰) امکان تولید مواد نانوکامپوزیتی (مانند: نانوکامپوزیت‌های دارای نانولوله کربنی [۹ و ۲۰]).

برای برخی از کاربردها، یکی از ملزومات این است که رسوبات سرامیکی تولیدی با روش EPD، دارای چگالی بالایی باشد بنابراین، یک عملیات ثانویه باید بر روی پوشش اعمال شود تا بدین‌صورت، چگالی افزایش یابد. به‌طور معمول این عملیات ثانویه یک عملیات حرارتی معمولی (تفجوشی) در کوره می‌باشد، اما برخی مشکلات مانند جدایش لایه‌ی سرامیکی از زیرلایه، ترک خوردن یا ایجاد تنش‌های باقیمانده به دلیل تفاوت در ضرایب انبساط حرارتی می‌تواند در طی عملیات حرارتی ایجاد شود. علاوه بر این، دمای تفجوشی بالای سرامیک‌ها می‌تواند موجب تخریب زیرلایه شود. برخی اوقات، دمای تفجوشی می‌تواند با افزودن برخی افزودنی‌ها کاهش یابد. روش‌های تفجوشی دیگری مانند تفجوشی با میکروویو، لیزر یا باریکه الکترونی نیز می‌تواند برای کاهش این مشکلات، مورد استفاده قرار گیرد [۲۰].

نیازمندی‌های اصلی برای ایجاد یک EPD مؤثر، استفاده از یک دوغاب مناسب است که در آن ذرات سرامیکی به‌طور مناسب پراکنده و معلق شده باشند [۲۰].

موارد زیر از مهم‌ترین مزایای استفاده از روش الکتروفوریتیک در ساخت پیل سوختی اکسید جامد می‌باشند:

۱- روش الکتروفوریتیک امکان ساخت پیل سوختی اکسید جامد با هر شکلی را می‌دهد.

۲- با روش الکتروفوریتیک، امکان ساخت لایه‌های نازک چگال و متخلخل وجود دارد.

۳- با روش الکتروفوریتیک به‌سادگی می‌توان لایه‌های آند، کاتد و الکترولیت را روی هم لایه‌نشانی کرد.

۴- امکان استفاده از این روش برای ساخت لایه‌های کامپوزیتی وجود دارد [۲۱].

۱-۹- مروری بر مطالعات گذشته

علاقه‌مندی به روش لایه‌نشانی الکتروفوریتیک (EPD) به‌عنوان یک روش فرآوری مواد برای گستره عظیمی از کاربردهای پیشرفته رو به افزایش است. این روش تولید میکروساختار و نانوساختارهای منحصر به‌فردی را برای ترکیبات پیچیده‌ای از مواد با شکل‌های متنوع و ابعاد میکروسکوپی فراهم می‌کند [۲۲]. در این بخش به مرور کارهای صورت گرفته‌ی مربوط به EPD، کاربرد این روش در فرایند مواد سنتی و جدید مختلف به‌خصوص در زمینه‌ی لایه نازک و پیل سوختی، ساخت و بررسی خواص تک‌سل میکروپیل سوختی اکسید جامد می‌پردازیم.

۱-۹-۱ معرفی تحقیقات مشابه

تاکنون تحقیقات متعددی در زمینه‌ی استفاده از روش لایه‌نشانی الکتروفوریتیک برای تهیه‌ی لایه‌ها و پوشش‌های سرامیکی صورت گرفته است. در این بین، تعدادی از این تحقیقات روی انتخاب مواد مناسب و بررسی خواص آن‌ها، برای ساخت لایه‌های نازک میکروپیل سوختی اکسید جامد بوده است. همچنین عوامل متفاوت تأثیرگذار روی پایداری دوغاب و نتیجه‌ی آن بر لایه نشاندن شده بررسی شده‌اند. وانگ و همکاران [۲۳]، ادعا کردند که در فرایندهای صنعتی استفاده از الکتروفوریتیک آبی به دلیل عدم مشکلات زیست‌محیطی مناسب‌تر است. علاوه بر این ادعا کردند که ثابت دی‌الکتریک بالای آب باعث افزایش چسبندگی لایه به زیرلایه فلزی می‌شود، همچنین در طی فرایند امکان تجزیه آب در سطح مشترک الکتروود و دوغاب وجود دارد. این موضوع باعث ایجاد حفره در لایه ساخته شده می‌شود. برای جلوگیری از این مشکل از حلال‌های آلی استفاده می‌شود. استفاده از حلال‌های آلی نیاز به ولتاژ اعمالی بیشتری برای لایه‌نشانی الکتروفوریتیک دارد. همچنین در این تحقیق نشان داده شد که از الکتروفوریتیک می‌توان برای ساخت لایه‌های سرامیکی، کامپوزیت سرامیک-سرامیک و کامپوزیت سرامیک-فلز بر روی زیرلایه فلزی و گرافیتی استفاده کرد. ملکی قلعه و همکاران [۲۴]، از نانوذرات زیرکونیا برای پوشش‌دهی سد حرارتی^۱ بر روی یک زیرلایه‌ی از جنس

^۱ Thermal Barrier Coating

سوپر آلیاژ پایه نیکل استفاده کردند. در این تحقیق روش لایه‌نشانی الکتروفوریتیک به دیگر روش‌های مرسوم نظیر اسپری پلاسما ترجیح داده شده است. نتایج نشانگر این بود که ماده‌ی واسط دوغاب، تأثیر بسزایی در کیفیت محصول نهایی دارد. در تحقیق از سه ماده‌ی اتانول، استون و استیل استون برای بررسی چگونگی پراکندگی نانو ذرات زیرکونیا استفاده شد. پوشش‌های به‌دست‌آمده از استیل استون، بدون ترک، صاف و یکنواخت‌تر بودند. در این تحقیق دوغاب استیل استون ویسکوزیته و پتانسیل زتای بالاتری نسبت به دو دوغاب دیگر داشت. هر دو این پارامترها بر روی پایداری دوغاب تأثیر گذار می‌باشند. اگر پتانسیل زتا به اندازه کافی بالا باشد، نیروی دافعه‌ی الکترواستاتیک لازم برای پایداری دوغاب را تضمین می‌کند. عامل دیگری که روی اندازه کلوخه‌ها در دوغاب و در نتیجه پایداری آن تأثیرگذار است، ویسکوزیته می‌باشد. در واقع احتمال لخته شدن ذرات پودر در دوغاب با ویسکوزیته پایین‌تر، بیشتر است.

ضرابیان و همکاران [۲۵]، با استفاده از فرایند الکتروفوریتیک و کنترل ولتاژ، سه لایه مختلف کامپوزیتی از جنس NiO-8YSZ با مقادیر مختلفی از غلظت NiO و تخلخل ساختند. در این تحقیق اثر پارامترهای مختلف از جمله نوع حلال آلی^۱، غلظت جامد، نسبت NiO به YSZ، یون موجود در محلول الکتروفوریتیک و سرعت لایه‌نشانی مورد مطالعه قرار گرفت. ضخامت هر سه لایه به ترتیب برابر $10\ \mu\text{m}$ ، $44\ \mu\text{m}$ و $68\ \mu\text{m}$ اندازه‌گیری شد. لایه به‌دست آمده می‌تواند به‌عنوان الکتروود با مقاومت در برابر خوردگی بالا و ناحیه واکنش فعال^۲ با الکتروولیت مورد استفاده گیرد.

طالبی و همکاران [۲۶]، به بررسی نقش رسانایی الکتریکی زیرلایه در لایه‌نشانی الکتروفوریتیک پودر YSZ پرداختند. ابتدا ترکیب مشخصی از پودرهای YSZ و NiO را به شکل قرص‌هایی با قطر ۱۳ mm و ضخامت ۰/۷ mm پرس کرده و با یک مرحله پیش تف‌جوشی، کامپوزیت NiO-YSZ متخلخل با استحکام مناسب تولید کردند. این کامپوزیت در حالت عادی رسانای الکتریکی نیست، به همین دلیل برای بهبود رسانایی، بعضی از نمونه‌ها با گرافیت پوشش داده شدند. سپس لایه‌نشانی الکتروفوریتیک را روی کامپوزیت‌های غیر رسانا و پوشش

^۱Type of organic media

^۲ Active reaction zone

داده شده با گرافیت با هم مقایسه کردند. یک پوشش متراکم و یکنواخت روی هر دو نمونه ایجاد شد. ضخامت لایه روی زیرلایه با پوشش گرافیتی به مراتب بالاتر بود. همچنین استحکام چسبندگی بین لایه‌ها در این کامپوزیت‌ها بالاتر بود. پوشش ایجاد شده روی قرص‌های نارسانا پس از تفجوشی نهایی دارای تعداد زیادی ترک‌های ریز بودند و همچنین ضخامت کمتری از خود نشان دادند.

در تحقیق دیگری از ضرابیان و همکاران [۱۶]، با استفاده از روش الکتروفوریتیک، لایه آند پیل سوختی اکسید جامد از جنس نانو کامپوزیت NiO-YSZ ساخته شد. برای این منظور از حلال‌های مختلفی استفاده شد. بررسی‌ها نشان داد که دوغاب تهیه شده در ایزوپروپانول، با افزودن ید دارای بهترین شرایط برای انجام فرایند الکتروفوریتیک است. نتایج نشان داد که افزودن اکسید نیکل با اندازه نانومتر، نه تنها سبب افزایش ضخامت و بهبود کیفیت پوشش می‌شود بلکه موجب افزایش شدید درصد وزنی NiO در کامپوزیت نیز می‌شود. همچنین بررسی‌ها نشان داد که تغییر زمان و میدان الکتریکی تغییری در ترکیب کامپوزیت ایجاد نمی‌کند.

طالبی و همکاران [۲۷]، به بررسی اثر دمای تفجوشی بر روی ریزساختار و ناهمواری الکترولیت لایه‌نشانی شده YSZ در پیل‌های سوختی اکسید جامد پرداختند. از کامپوزیت متخلخل NiO-YSZ به شکل قرص‌های پرس شده، به‌عنوان زیرلایه آند برای انجام الکتروفوریتیک استفاده شد. در این تحقیق لایه‌های YSZ در محدوده $1300-1600^{\circ}\text{C}$ تفجوشی شدند. بر طبق نتایج، بهترین دمای تفجوشی 1400°C تشخیص داده شد. در این دما دانه‌هایی که در دماهای پایین‌تر شکل گرفته‌اند، به یکدیگر می‌پیوندند و یک لایه‌ی چگال، یکنواخت و بدون هرگونه تخلخل و ترک را در سطح کامپوزیت ایجاد می‌شود. همچنین زبری و ناهمواری سطح لایه‌نشانی در این دما کمترین مقدار را دارد.

زو و همکاران [۲۸]، به بررسی تأثیر آسیاب کردن دوغاب بر روی پایداری آن و در نتیجه بهبود عملکرد پیل‌های سوختی اکسید جامدی پرداختند. برای مقایسه اثر آسیاب در پایداری دوغاب، سه نوع دوغاب تهیه شد. در نوع اول، دوغاب با پراکنده کردن مستقیم پودر YSZ در اتانول تهیه شد. دوغاب نوع دوم، مانند نوع اول تهیه شد با این تفاوت که پودر به مدت دو ساعت آسیاب شد. دوغاب سوم علاوه بر آسیاب کاری، پلی‌اتیلن گلیکول نیز به‌عنوان چسب به آن اضافه شده است. در این تحقیق از فولاد زنگ‌نزن با یک پوشش نازک گرافیتی به‌عنوان

زیرلایه، سپس لایه آند از جنس NiO-YSZ بر روی آن پوشش داده شد که به‌عنوان کاتد در فرایند لایه‌نشانی الکتروفوریتیک به کار رفته است. پس از لایه‌نشانی YSZ، با اسپری کردن LSM بر روی این دیسک، یک تک‌سل SOFC ساخته شد. با توجه به نتایج SEM، در صورت استفاده از دوغاب نوع سوم، اندازه‌ی ذرات یکنواخت‌تر، ایجاد کلوخه‌ها و اختلاف اندازه‌ی دانه‌ها کمتر است که این موضوع می‌تواند به دلیل پتانسیل زتای بالاتر این دوغاب باشد.

ژیتومیرسکی و همکاران [۲۹]، از پودر YSZ و چند ترکیب سرامیکی دیگر برای لایه‌نشانی الکتروفوریتیک روی ورقه‌های نیکل و نیکل-زیرکونیای پایدار شده با ایتریا استفاده کردند. طبق این تحقیق سیستم موثر حلال پراکنده‌ساز، چسب برای این مواد می‌تواند به ترتیب اتیل الکل، فسفات استر و پلی‌وینیل بوتیرال باشد. غلظت پودرهای سرامیکی در حلال ۱۰۰ g/L می‌باشد. دوغاب حاضر پایداری بالا و نرخ لایه‌نشانی نسبتاً بالایی را از خود نشان داد. استفاده از چسب PVB موجب چسبندگی موثر لایه نازک سرامیکی روی زیرلایه شد و مقاومت بالایی در مقابل ترک‌خوردگی از خود نشان داد.

کاپرونی و همکاران [۳۰]، از روش الکتروفوریتیک برای ساخت لوله سرامیکی از جنس 8YSZ استفاده کردند. در این تحقیق اثر اندازه ذرات پودر، حلال و پراکنده‌ساز بررسی شد. آن‌ها ادعا کردند که استفاده از ایزوپروپانول به‌عنوان حلال و ۴-هیدروکسی‌بنزویک‌اسید به‌عنوان پراکنده‌ساز، بهترین شرایط برای لایه‌نشانی پودر YSZ می‌باشد.

در مطالعات دیگری که در ذیل آمده است از روش EPD برای ساخت لایه‌های نازک آند، کاتد یا الکترولیت استفاده شده است.

دودانگه‌ای و همکاران [۳۱]، با استفاده از پودر YSZ و روش الکتروفوریتیک غیرآبی، لوله‌های نازک سرامیکی ساختند، این لایه‌ها به‌عنوان لایه الکترولیت در میکروپیل‌های سوختی اکسید جامد قابل استفاده می‌باشد. در این تحقیق از پودر YSZ با درصد‌های مختلفی از ایتریا استفاده شد. ثابت شد که نمونه‌ی ساخته‌شده از کامپوزیت YSZ(3,8) و با استفاده از دوغابی حاوی چسب، دارای بهترین خواص ساختاری و شرایط ساخت می‌باشد. همچنین در این تحقیق نسبت بهینه مواد برای ساخت دوغاب و شرایط بهینه فرایند برای ساخت

لایه الکترولیت گزارش شد.

متیوس و همکاران [۳۲]، با استفاده از روش الکتروفوریتیک آلی با حلال استون لایه‌های نازکی از جنس لانتانیم‌استرانسیم‌گالیم‌منیزیم^۱ (LSGM) ساختند. بعد از انجام هر مرحله لایه‌نشانی به مدت یک ساعت در دمای بین ۱۰۰۰ °C تا ۱۳۰۰ °C یک مرحله تفجوشی انجام شد. در دماهای کمتر از ۱۳۰۰ °C تفجوشی به‌خوبی انجام نشد و لایه‌های ساخته شده متخلخل شد. لایه‌های چگال با ضخامت یکنواخت (حدود ۴ μm) بعد از پنج مرحله تکرار لایه‌نشانی و تفجوشی در دمای ۱۳۰۰ °C به دست آمد. ثابت شد که از فرایند الکتروفوریتیک می‌توان برای ساخت لایه LSGM بر روی زیرلایه متخلخل Ni-YSZ جهت استفاده در پیل سوختی اکسید جامد استفاده کرد. همچنین گزارش شد که در حین فرایند تفجوشی Ni به NiO تبدیل می‌شود که دارای مقاومت بالاتری می‌باشد.

میفو و همکاران [۳۳]، از یک روش خاص برای ساخت لایه نازک الکترولیت از جنس YSZ بر روی یک لایه متخلخل NiO-YSZ استفاده کردند. در این تحقیق، برای متخلخل کردن زیر لایه از ترکیب ذرات نشاسته در داخل پودر اولیه YSZ-NiO استفاده شد. اثر مقادیر مختلفی از ذرات نشاسته، بر تخلخل و انقباض در زمان تفجوشی مورد بررسی قرار گرفت. بر روی لایه متخلخل آند یک لایه الکترولیت با روش الکتروفوریتیک لایه‌نشانی شد. ثابت شد که اختلاف انقباض بین زیر لایه و لایه الکترولیت در مرحله تفجوشی عامل اصلی ایجاد ترک‌ها و حفره‌ها در لایه الکترولیت می‌باشد.

هوسومی و همکاران [۳۴]، نیز با استفاده از روش لایه‌نشانی الکتروفوریتیک، یک لایه الکترولیت از جنس YSZ بر روی کامپوزیت متخلخل نارسای NiO-YSZ، جهت استفاده در پیل‌های سوختی اکسید جامد پرداختند. کامپوزیت زیرلایه با استفاده از روش ریخته‌گری نواری ساخته و از قبل با لایه‌ی نازک گرافیتی در یک سمت پوشش داده شدند. عملیات لایه‌نشانی YSZ، یک‌بار روی سطح زیرلایه بدون لایه‌ی گرافیت و یک‌بار روی سطح زیرلایه با پوشش گرافیت انجام شد. در حالت دوم گرافیت با یک مرحله پخت خارج می‌شود. با استفاده از این روش، ساخت لایه YSZ که به‌صورت مناسب به زیرلایه بچسبد مشکل است، زیرا پس از پخت شکافی

^۱ Lanthanum Strontium Gallium Magnesium (LSGM)

در سطح مشترک آن‌ها باقی می‌ماند. بنابراین ساخت لایه‌ی نازک YSZ روی کامپوزیت متخلخل بدون پوشش گرافیت مناسب‌تر می‌باشد.

تک‌سل میکروپیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای توسط گروه‌های تحقیقاتی زیادی و به روش‌های مختلفی ساخته شده است که در ذیل تعدادی از این تحقیقات معرفی می‌شوند.

سرکار و همکاران [۳۵]، با الکتروفورسیک متوالی، لایه آند از جنس NiO-YSZ و لایه کاترولیت از جنس YSZ بر روی میله گرافیتی پوشش دادند. قسمت ساخته شده سلول در دمای 1400°C به مدت ۴ ساعت پخت کردند. سپس لایه کاتد از جنس LSM-YSZ با روش رنگ کردن قلم مویی^۱ بر روی لایه الکترولیت پوشش دادند. در این تحقیق مشخص شد که میکروپیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای ساخته شده، دارای دانسیته توان حجمی بالاتر، دمای عملکرد پایین‌تر و مقاومت در برابر شوک حرارتی بهتری نسبت به سلول‌های معمولی دارد.

چرنگ و همکاران [۳۶]، بر روی ساخت میکروپیل سوختی با تکیه‌گاه آند با استفاده از الکتروفورسیک آبی تحقیقاتی انجام دادند. در این تحقیق با استفاده از لایه‌نشانی الکتروفورسیک پی‌درپی لایه متخلخل آند از جنس NiO-YSZ، لایه چگال الکترولیت از جنس YSZ و لایه متخلخل کاتد از جنس LSM تهیه شد. در روش الکتروفورسیک، دوغاب معمولاً از محلول‌های غیرآبی تشکیل می‌شود تا از تأثیر زیان‌آور الکترولیز آب بر روی کیفیت لایه‌ی پوشش داده شده جلوگیری شود. ولی در این تحقیق ادعا شده است که با انتخاب پراکنده‌ساز مناسب می‌توان از این پدیده جلوگیری کرد. همچنین مشخص شد که نرخ لایه‌نشانی و تخلخل لایه‌ی NiO-YSZ با افزایش چگالی جریان افزایش می‌یابد.

چرنگ و همکاران [۳۷]، یک تک‌سل میکرو پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای با تکیه‌گاه آند با لایه‌نشانی متوالی به روش الکتروفورسیک آبی، بر روی یک سیم نازک مسی ساختند. لایه متخلخل آند از جنس NiO-YSZ و لایه الکترولیت چگال از جنس 8YSZ و لایه متخلخل کاتد از جنس LSM ساخته شد. سپس با جدا

^۱ Brush painting

کردن سیم مسی و خشک کردن و یک مرحله تفجوشی، سلول ساخته شد. ریزساختار میکروپیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای شامل ضخامت و تخلخل هر لایه به وسیله پارامترهای فرایند مانند بارگذاری جامد، چگالی جریان، غلظت پراکنده ساز^۱ و دمای تفجوشی کنترل شد. عملکرد الکتروشیمیایی میکروپیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای با ولتاژ-جریان-توان و اندازه‌گیری امپدانس نشان داده شد. چگالی توان سلول ساخته شده در این تحقیق، در دمای 800°C برابر $363/8 \text{ mW/cm}^2$ اندازه‌گیری شد.

در تحقیق دیگری از چرنگ و همکاران [۳۸]، از روش الکتروفوریک آبی برای ساخت تکسل میکروپیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای با تکیه‌گاه آند استفاده شد. مراحل ساخت شامل الکتروفوریک لایه متخلخل آند از جنس NiO-YSZ، لایه چگال الکترولیت از جنس 8YSZ و لایه متخلخل کاتد از جنس LSM به صورت متوالی بر روی سیم نازک مسی می‌باشد. بعد از جداسازی لایه‌ها از زیرلایه، ابتدا نمونه در دمای اتاق خشک شده و سپس یک مرحله تفجوشی روی آن انجام می‌شود. در این تحقیق اثر ضخامت الکتروود و الکترولیت بر روی مقاومت سلول و عملکرد الکتروشیمیایی میکروپیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای، بر پایه ریزساختار، امپدانس و تحلیل جریان-ولتاژ-توان مورد بررسی قرار گرفت. نشان داده شد که الکترولیت نازک‌تر عملکرد سلول را با پایین آوردن مقاومت اهمی بهبود می‌بخشد.

شیائو و همکاران [۳۹]، یک پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای با تکیه‌گاه آند ساختند. تاثیر رفتار پیش تفجوشی آند بر روی چگالش تکیه‌گاه الکترولیت مورد بررسی قرار گرفت. قبل از پوشش دادن لایه چگال الکترولیت یک مرحله پیش تفجوشی در دمای 1000°C بر روی آند انجام شد، همچنین پس از لایه‌نشانی الکترولیت نیز نمونه در دمای 1400°C تفجوشی شد. برای بالا بردن عملکرد سلول، یک لایه کاری آند، بین آند و الکترولیت قرار گرفت. لایه کاتد از جنس کامپوزیت LSM-YSZ انتخاب شد. بیشترین چگالی توان برای تکسل با الکترولیتی به ضخامت $22 \mu\text{m}$ به دست آمد.

لی و همکاران [۴۰]، ابتدا به ساخت یک تکسل سوختی اکسید جامد لوله‌ای پرداختند. برای ساخت آند از خمیری با ترکیب پودرهای نیکل، 8YSZ و کربن فعال استفاده کردند. میکرولوله آند به روش اکستروژن ساخته

^۱ Surfactant

شد. لایه‌ی الکترولیتی YSZ بر روی سطح پیش تفجوشی شده لوله آند با روش پوشش‌دهی غوطه‌وری^۱ پوشش داده شد و یک لایه‌ی نازک و چگال تشکیل شد. پس از تفجوشی این لایه، لایه‌ی کاتد نیز به روش پوشش‌دهی غوطه‌وری با ترکیبی از پودرهای LSM و LSCF پوشش داده شد. با تفجوشی نهایی این لایه یک تکسل پیل سوختی تهیه می‌شود. در مرحله بعد آزمایش با ترکیب شش تکسل، یک دسته پیل سوختی اکسید جامد تشکیل دادند. این پیل‌های سوختی به گونه‌ای طراحی شدند تا کارکرد هر کدام به تنهایی قابل مشاهده باشد. با اتصال الکتریکی چندین دسته پیل سوختی به صورت سری، یک انباره لوله‌ای از میکروپیل سوختی اکسید جامد با تکیه‌گاه آند با توان ۷۰۰ W ساخته شد.

تارل و همکاران [۴۱]، ریزساختار، خواص الکتروشیمیایی و طول عمر میکرو پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای دمای متوسط (700°C) ساخته شده به روش اکستروژن مورد بررسی قرار دادند. حداکثر توان ۷ mW به ازای هر سلول در دمای 700°C اندازه‌گیری شد. نتایج به‌دست‌آمده دارای مقادیر قابل قبولی در برنامه‌های مربوط به پیل سوختی اکسید جامد می‌باشد.

فنگ و همکاران [۴۲]، بر روی ساختار تکسل پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای بهینه‌سازی انجام دادند. در این تحقیق بیشترین توان خروجی به‌عنوان تابع هدف انتخاب شد. نتایج نشان دادند که توان خروجی موضعی^۲ و دانسیته جریان موضعی^۳ در امتداد پیل سوختی کاهش می‌یابند. ضخامت بهینه آند، کاتد و الکترولیت به ازای طول پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای به‌دست آمد. ثابت کردند که برای شعاع داخلی ثابت، یک ضخامت و طول بهینه وجود دارد که منجر به دو برابر شدن توان خروجی پیل سوختی اکسید جامد بعد از دو مرحله بهینه‌سازی می‌شود. توان خروجی به‌دست‌آمده از پیل سوختی که دارای ساختار بهینه است حدود $18/2\%$ بیشتر از مدل ساخته شده معمولی است.

^۱ Dip-Coating

^۲ Local power output

^۳ Local current density

۱-۹-۲ معرفی تحقیق حاضر

همان طور که قبلاً اشاره شد، پایین آوردن هزینه ساخت و دمای راه اندازی از مهم ترین چالش های پیل سوختی اکسید جامد می باشد. برای حل این چالش ها علاوه بر مواد و تجهیزات ارزان قیمت و مناسب، استفاده از یک روش ساخت ساده و سریع، بسیار مؤثر می باشد.

هدف اصلی این پروژه ساخت میکروپیل سوختی اکسید جامد لوله ای به روش الکتروفوریتیک غیرآبی می باشد. دلیل استفاده از روش لایه نشانی الکتروفوریتیک غیرآبی سادگی و پایین بودن هزینه تجهیزات و جلوگیری از تجزیه آب در لایه نشانی الکتروفوریتیک آبی می باشد.

ساخت هر سه لایه ی تکسل روی هم قبل از تفجوشی به روش الکتروفوریتیک غیرآبی و همچنین ساخت تکسل با قطره های مختلف از نوآوری های این پایان نامه می باشد. ساخت یک نوع چسب دمای بالا، از دیگر نوآوری های این پایان نامه محسوب می شود.

از پودرهای کامپوزیتی NiO-YSZ، LSM-YSZ و YSZ به ترتیب برای ساخت لایه های آند، کاتد و الکترولیت استفاده شد. سهولت لایه نشانی به روش الکتروفوریتیک غیرآبی و قابلیت کارکرد به عنوان لایه های پیل سوختی اکسید جامد در دماهای بالا از مهم ترین دلایل انتخاب این مواد می باشد.

در ادامه این پایان نامه، فصل دوم به توضیح روش آزمایشگاهی به کار رفته در این پروژه، مواد و تجهیزات اولیه مورد نیاز، شیوه انجام آزمایش، نحوه خشک کردن و تفجوشی نمونه ها و معرفی آزمون های انجام شده بر روی نمونه ها اختصاص دارد. در فصل سوم نتایج آزمون های انجام شده روی دوغاب ها و نمونه ها مورد بررسی قرار گرفته است. در فصل چهارم نتیجه گیری از این پروژه و پیشنهادهایی برای زمینه های کاری در آینده مطرح شده است.

فصل ۲ روش آزمایشگاهی

در این فصل به معرفی تجهیزات و مواد اولیه مورد استفاده در آزمایش‌ها، نحوه‌ی انجام آزمایش‌ها و ساخت نمونه سالم و معرفی آزمون‌های صورت گرفته بر روی دوغاب‌ها و نمونه‌ها پرداخته شده است.

۲-۱- تجهیزات و مواد اولیه

برای ساخت لایه‌های نازک میکروپیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای، تجهیزات و مواد مختلفی استفاده می‌شود. به‌منظور انجام فرایند EPD، به یک محفظه دوغاب، دو قطب آند و کاتد، منبع تغذیه مستقیم (شکل ۲-۱) و سیم‌های رابط نیاز می‌باشد.

هر یک از لایه‌های میکروپیل سوختی اکسید جامد، از مواد مختلفی ساخته می‌شوند. در این پروژه برای ساخت لایه متخلخل آند از دو نوع پودر کامپوزیتی، الف: کامپوزیت آماده NIYSZ-TC (Fuel cell materials، آمریکا) و ب: کامپوزیت به دست آمده از دو پودر NiO (Merck، آلمان) و 8YSZ (Advanced materials، چین)، استفاده شده است. از پودر 8YSZ برای ساخت لایه چگال الکترولیت و همچنین از کامپوزیت به دست آمده از دو پودر LSM (Fuel cell materials، آمریکا) و پودر 8YSZ برای ساخت لایه کاتد استفاده شده است.



شکل ۲-۱ منبع تغذیه

مواد انتخاب شده در این تحقیق، متداول‌ترین مواد مورد استفاده برای ساخت پیل‌های سوختی اکسید جامد

می‌باشند. در همه آزمایش‌ها از ایزوپروپانول^۱ (Merck، آلمان) به‌عنوان حلال، از ۴-هیدروکسی‌بنزویک اسید^۲ (Merck، آلمان) به‌عنوان پراکنده‌ساز و از پلی‌وینیل بوتیرال^۳ به‌عنوان چسب استفاده شده است. همچنین در بعضی از آزمایش‌ها از نشاسته ذرت برای کنترل تخلخل لایه‌های آند و کاتد استفاده شده است. با توجه به این که، هدف این پروژه ساخت میکروپیل سوختی اکسید جامد می‌باشد، از میله‌های گرافیتی و گرافیت‌های صفحه‌ای تهیه شده از شرکت توس شرق مشهد به‌عنوان قطب کاتد (زیرلایه) و ورق فولادی زنگ‌زن (شکل ۲-۲) به‌عنوان قطب آند، در فرایند EPD استفاده شده است. همچنین برای انجام آزمایش‌های اولیه و نزدیک شدن به شرایط بهینه، از مغز مداد به قطرهای ۰/۵ و ۰/۷ میلی‌متر، سیم مسی و میله نازک فولادی و ورق‌های فولادی به‌عنوان زیرلایه استفاده شده است. دلیل استفاده از پودر YSZ، دارا بودن ویژگی‌های خاص نظیر: پایداری شیمیایی و حرارتی و رسانای یونی بالا در شرایط مختلف می‌باشد.



شکل ۲-۲ ورق فولادی استوانه‌ای شکل استفاده شده در آزمایش‌ها

در جداول ۱-۲ تا ۶-۲ خواص مربوط به پودرها و مواد اولیه استفاده شده در آزمایش‌ها نشان داده شده است.

^۱ Isopropanol

^۲ 4-Hydroxybenzoic Acid

^۳ Poly Vinyl Butyral (PVB)

جدول ۱-۲ خواص پودرهای زیرکونیای پایدار شده توسط ایتریا

8YSZ	5YSZ	3YSZ	خصوصیات
پودر	پودر	پودر	شکل ظاهری
۷±۲	۷/۴	۱۶±۳	مساحت سطح ویژه (m ² /g)
۵/۹	۵/۸۵	۶/۰۵	چگالی (g/cm ³)
۱۲۵۰	۱۲۵۰	۱۲۵۰	عدد سختی (HV10)
۳۰۰	۱۰۰۰	۱۲۰۰	استحکام خمشی در دمای اتاق (MPa)

جدول ۲-۲ خصوصیات کامپوزیت NIYSZ

پودر سبز رنگ	شکل ظاهری
۱/۲	مساحت سطح ویژه (m ² /g)
۴۰	درصد وزنی YSZ

جدول ۳-۲ خصوصیات پودر LSM

پودر سیاه	شکل ظاهری
۴/۴	مساحت سطح ویژه (m ² /g)
۰/۷-۱/۱	اندازه ذرات (μm)
۱۶۵۰	دمای ذوب (°C)

جدول ۲-۴ خصوصیات پودر NiO

پودر سیاه	شکل ظاهری
۱۹۹۰	دمای ذوب (°C)
۵/۲	چگالی (g/cm ³) (20°C)
۷۴/۶۹	جرم مولی (g/mol)

جدول ۲-۵ خصوصیات ایزوپروپانول

مایع بی‌رنگ	شکل ظاهری
۰/۸۷۶	چگالی (g/cm ³) (۲۰° C)
-۸۹	دمای ذوب (°C)
۸۲/۶	دمای جوش (°C)
۶۰/۱۰	جرم مولی (g/mol)

جدول ۲-۶ خواص بنزویک اسید

بلور سفید	شکل ظاهری
۱/۴۶	چگالی (g/cm ³)
۲۱۴/۵	دمای ذوب (°C)
۴/۵۴	قدرت اسیدی (pKa)
۱۲۸/۱۲۱	جرم مولی (g/mol)

۲-۲- روش انجام آزمایش

برای انجام یک فرایند لایه‌نشانی خوب به روش EPD، به یک دوغاب پایدار نیاز می‌باشد. برای به دست آوردن دوغاب پایدار باید نسبت بهینه‌ای از پودرها، پراکنده ساز و چسب (در صورت استفاده) را در حلال حل کرد.

۲-۲-۱ تهیه دوغاب آند

برای ساخت دوغاب آند، ابتدا مقادیر معینی از پودرهای NiO-YSZ، ۴-هیدروکسی‌بنزوئیک اسید، ایزوپروپانول و نشاسته ذرت توزین شده (برای توزین مواد از ترازوی نشان داده شده در شکل ۳-۲ الف استفاده شده است) و داخل یک محفظه پلی‌آمیدی ریخته و با گلوله‌ای از جنس زیرکونیا به قطر ۱ cm به مدت ۵ h آسیاب کاری می‌شود. شکل ۴-۲ دو نوع دستگاه آسیاب استفاده شده برای تهیه دوغاب را نشان می‌دهد. پس از آسیاب کاری، برای شکستن کلوخه‌های ریز، دوغاب داخل یک بشر ۵۰ mL ریخته شده و به مدت ۱۵ min در دستگاه اولتراسونیک (شکل ۳-۲ ب) قرار داده می‌شود. پس از انجام اولتراسونیک لایه‌نشانی روی زیرلایه گرافیتی انجام می‌شود. در جدول ۷-۲ مقادیر بهینه پودر و حلال برای ساخت لایه آند نشان داده شده است.

جدول ۷-۲ درصد وزنی اجزای دوغاب مربوط به لایه آند

نوع دوغاب	ایزوپروپانول (ml))	پودر NiO-YSZ (g)	۴-هیدروکسی‌بنزوئیک اسید (g)	پودر YSZ (g)	نشاسته ذرت (g)
الف: دارای نشاسته	۲۵	۴	۱/۵	۰/۵	۱
ب: فاقد نشاسته	۲۵	۴	۱/۵	۰/۵	-



شکل ۲-۳- الف) ترازوی دیجیتال (ب) دستگاه اولتراسونیک (Alex Machine) (ج) همزن مغناطیسی (Dragon Lab)



شکل ۲-۴- الف) آسیاب سیاره‌ای (ب) همزن غلتکی

۲-۲-۲ تهیه دوغاب الکترولیت

برای ساخت دوغاب لایه الکترولیت پس از توزین هر جزء ابتدا ۴-هیدروکسی بنزوئیک اسید را در یک بشر ۵۰ mL به ایزوپروپانول اضافه کرده و روی همزن مغناطیسی (شکل ۲-۳ ج) به مدت ۲۰ min هم می‌خورد، سپس پودر زیرکونیا را اضافه کرده و ۲۰ min دیگر هم زده می‌شود. در صورت اضافه کردن چسب در دوغاب، مخلوط ۳۰ min بیشتر هم می‌خورد. پس از این، دوغاب را به مدت ۱۵ min در دستگاه اولتراسونیک قرار داده تا کلوخه‌های ریز آن نیز شکسته شوند و یک دوغاب یک‌دست و پایدار ایجاد شود. به‌منظور بررسی اثر چسب روی ترک‌خوردگی و پیوستگی لایه‌ی راسب‌شده بعضی نمونه‌ها با دوغابی دارای

PVB ساخته می‌شوند. درصد وزنی هر یک از اجزای دوغاب مربوط به لایه الکترولیت در جدول ۸-۲ آورده شده است.

جدول ۸-۲ درصد وزنی اجزای دوغاب مربوط به لایه الکترولیت [۳۱]

نوع دوغاب	ایزوپروپانول (ml)	پودر YSZ (g)	۴-هیدروکسی بنزویک اسید (g)	پلی وینیل بوتیرال (g)
الف: دارای چسب	۲۵	۴	۱/۲۵	۰/۲
ب: فاقد چسب	۲۵	۴	۱/۲۵	-

۲-۲-۳ تهیه دوغاب کاتد

تهیه دوغاب مورد نیاز برای لایه کاتد مانند دوغاب ساخته شده برای لایه آند می‌باشد، با این تفاوت که برای لایه کاتد از کامپوزیت LSM-YSZ به جای کامپوزیت NiO-YSZ استفاده می‌شود. همچنین زمان آسیاب کاری برای این دوغاب ۱۵ h می‌باشد. بعد از انجام آسیاب کاری دوغاب به دست آمده اولتراسونیک شده و یک دوغاب یک‌دست و پایدار به دست می‌آید. مقادیر بهینه پودرها و حلال برای ساخت لایه کاتد در جدول ۹-۲ نشان داده شده است.

جدول ۹-۲ درصد وزنی اجزای دوغاب مربوط به لایه کاتد

نوع دوغاب	ایزوپروپانول (ml)	پودر YSZ (g)	پودر LSM (g)	۴-هیدروکسی بنزویک اسید (g)	نشاسته ذرت (g)
الف: دارای نشاسته	۲۵	۲/۴	۱/۶	۱/۲۵	۱
ب: فاقد نشاسته	۲۵	۲/۴	۱/۶	۱/۲۵	-

۲-۳- فرایند لایه‌نشانی

بعد از تهیه دوغاب مربوط به هر لایه یک مرحله EPD انجام می‌شود. ابتدا استوانه فولادی به قطب مثبت منبع تغذیه و زیرلایه گرافیتی به قطب منفی آن متصل می‌شود، سپس استوانه و الکتروود زیرلایه در داخل دوغاب قرار می‌گیرند. با اعمال ولتاژ، یک میدان الکتریکی در داخل دوغاب ایجاد می‌شود. این میدان الکتریکی باعث حرکت ذرات باردار به سمت زیرلایه با بار مخالف می‌شود و نهایتاً یک لایه روی سطح زیرلایه تشکیل می‌شود. الکتروفورتیک ذرات سرامیکی لایه‌های مختلف، تحت ولتاژهای اعمالی متعدد و زمان‌های متفاوت بر روی کاتد گرافیتی انجام شد. بر این اساس زمان و ولتاژ ایده‌آل برای شرایط متفاوت دوغاب و لایه‌های مختلف به دست آمد.

۲-۴- خشک کردن نمونه‌ها

یکی از مشکلات اساسی در فرایند EPD ترک خوردن و خرابی لایه‌های راسب‌شده در هنگام خشک شدن می‌باشد. روش‌های مختلفی برای جلوگیری از خرابی نمونه‌ها وجود دارد، یکی از این روش‌ها خشک کردن آرام نمونه در یک محیط خاص مثل پتاسیم کلراید می‌باشد [۳۱]. روش دیگر، استفاده از محیط بخار ایزوپروپانول برای خشک کردن نمونه‌ها می‌باشد [۳۱]. در این پروژه نمونه‌ها به آرامی از داخل دوغاب خارج کرده و بنابراین نیاز به روش خاصی برای خشک کردن نمی‌باشد.

۲-۵- پخت و تفجوشی

همان‌طور که قبلاً گفته شد با استفاده از فرایند EPD می‌توان چند لایه متوالی قبل از پخت، روی هم پوشش داد. برای لایه‌نشانی لایه جدید بر روی لایه‌های راسب‌شده باید از خرابی و از بین رفتن لایه‌های قبلی جلوگیری کرد. برای این منظور در این پایان‌نامه، بعد از هر مرحله لایه‌نشانی، نمونه‌ها در دمای 400°C به مدت 5 h خشک می‌شوند. بعد از لایه‌نشانی هر سه لایه، برای خارج کردن کامل گرافیت زیرلایه، نمونه در دمای 900°C با نرخ $111^{\circ}\text{C}/\text{min}$ به مدت ۲ ساعت پخت می‌شود. اگر در ساخت نمونه از چسب استفاده شده باشد،

قبل از این پخت، یک مرحله پیش پخت برای خارج کردن چسب، بر روی نمونه‌ها در دمای 500°C به مدت ۲ ساعت انجام می‌شود. همچنین سرد کردن نمونه به آرامی در محیط کوره خاموش انجام می‌شود. برای خشک کردن نمونه‌ها و پخت اولیه آن‌ها از کوره نشان داده شده در شکل ۲-۵ استفاده شده است. نمونه‌هایی که پس از سوختن گرافیت از کوره خارج می‌شوند، شکل لوله‌ای خود را حفظ می‌کنند ولی بسیار نرم بوده و دارای استحکام کمی می‌باشند. برای بالا بردن استحکام و چگالی نمونه‌ها، باید یک مرحله تفجوشی بر روی نمونه‌ها انجام شود. تفجوشی در دماهای 1300°C ، 1320°C ، 1350°C ، 1400°C و 1450°C انجام شد. برای رسیدن به دمای مورد نظر، نرخ افزایش دمای کوره برابر 200°C/h انتخاب شد، سپس نمونه‌ها به مدت ۲ h در دمای تفجوشی، پخت می‌شوند.

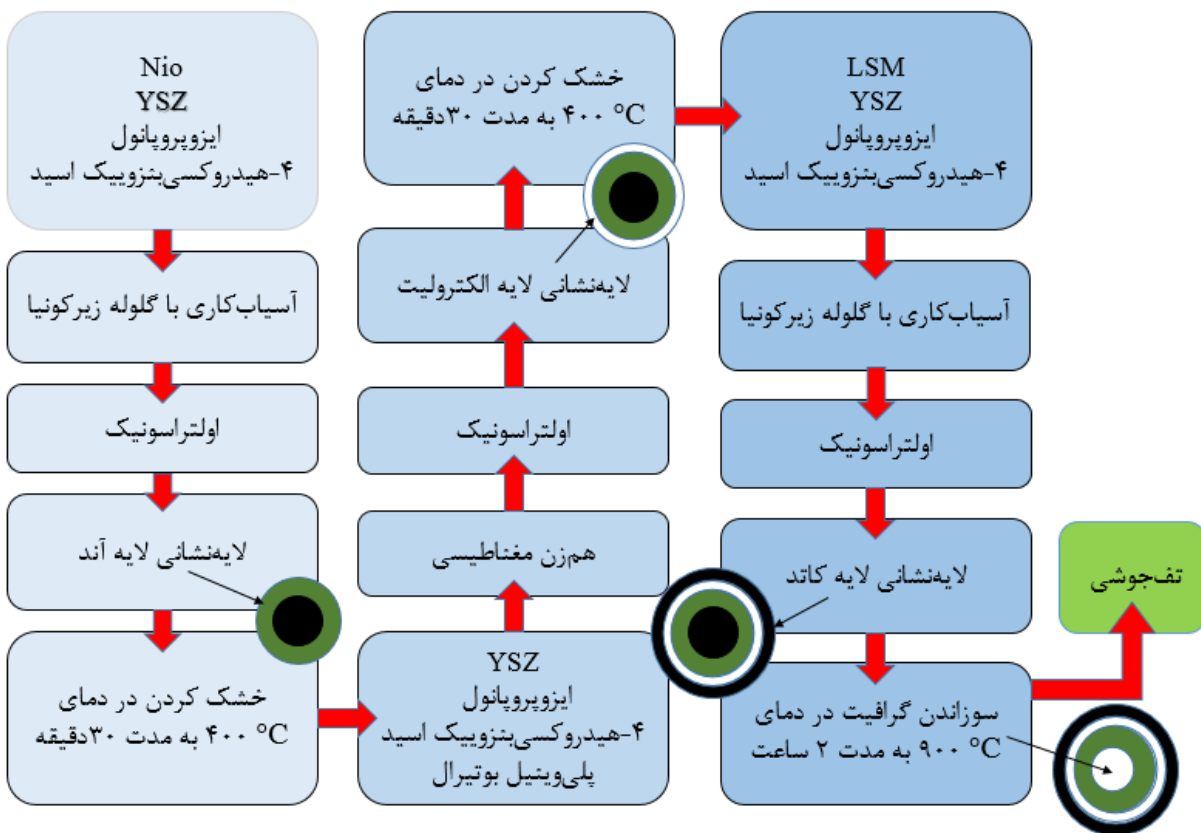
شکل ۲-۶ کوره استفاده شده برای تفجوشی نهایی را نشان می‌دهد. مراحل تهیه دوغاب و ساخت تک سل در شکل ۲-۷ به صورت فلوجارت آورده شده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود برای تهیه هر لایه یک مرحله اولتراسونیک روی دوغاب مربوطه انجام می‌شود. شکل‌های دایره‌ای موجود در شکل، شماتیکی از نمونه قبل از لایه‌نشانی تا بعد از سوزاندن زیرلایه را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۵ کوره پیش پخت (paragon industries, L.P.)



شکل ۲-۶ کوره تفجوشی (Azar Furnaces, Molybdenum Disilicide)



شکل ۲-۷ فلوجارت مراحل ساخت تک سل پیل سوختی اکسید جامد پایه آند

۲-۶- آماده‌سازی نمونه‌ها برای انجام آزمون‌ها

۲-۶-۱- مانت کردن^۱

برای انجام آزمون SEM، نمونه‌های ساخته شده باید سطحی صاف و صیقلی داشته باشند و همچنین به علت کوچک بودن هندسه، نمونه‌ها باید به صورت عمودی و ثابت قرار گیرند، برای این منظور نمونه‌ها مانت می‌شوند. ثابت کردن نمونه در ماده‌ای پلیمری را مانت کردن می‌گویند. مانت انتخاب شده در این پروژه، مانت سرد (مانت در دماهای پایین) می‌باشد. روش مانت کردن بدین صورت انجام می‌شود که پس از توزین رزین^۲ و هاردنر^۳، به نسبت وزنی ۱ به ۰/۴۵، هر ماده را در یک ظرف به صورت جداگانه ریخته و سپس روی هیتر^۴ به مدت ۲۰ min در دمای ۵۰-۶۰ °C حرارت داده می‌شوند. پس از حرارت دادن هر دو ماده با هم ترکیب می‌شوند و مجدداً حرارت داده می‌شوند، در حین حرارت دادن، ترکیب هم زده می‌شود تا به یک حالت ژله‌ای مانند برسد. سپس مخلوط را در قالب‌هایی که از قبل با گریس چرب شده و نمونه‌ها در مرکز آن قرار گرفته است ریخته می‌شوند. خشک شدن مانت چند دقیقه تا چند ساعت طول می‌کشد، پس از خشک شدن مانت را از داخل قالب بیرون آورده و سمباده زده می‌شود (شکل ۲-۸). سمباده با ورقه‌های سمباده با گرید ۱۲۰، ۴۰۰، ۸۰۰ و ۱۵۰۰ به ترتیب انجام می‌شود. سپس نمونه‌ها پولیش می‌شوند. پولیش نیز در دو مرحله انجام شد، یک مرحله پولیش با خمیر ۳-۴ میکرون و مرحله‌ی بعدی با خمیر ۱-۰/۵ میکرون انجام شد تا سطح نمونه کاملاً صاف و صیقلی شود. (شکل ۲-۹) دستگاه پولیش استفاده شده را نشان می‌دهد.

^۱ Mounting

^۲ Resin

^۳ Hardener

^۴ Heater



شکل ۲-۸ نمونه‌ی مانت شده



شکل ۲-۹ دستگاه پولیش (METCO)

۲-۷- اندازه‌گیری وزن لایه‌نشانی

وزن لایه‌ی راسب‌شده در واحد سطح الکتروود زیرلایه (w) در فرآیند EPD توسط رابطه‌ی هاماکر که در معادله (۱-۲) نشان داده شده است، اندازه‌گیری می‌شود [۲۰].

$$w = (2/3)C\varepsilon_0\varepsilon_r\zeta\eta^{-1}EL^{-1}t \quad \text{معادله (۱-۲)}$$

در این معادله C بیانگر غلظت دوغاب، ε_0 ثابت دی‌الکتریک خلأ، ε_r ثابت دی‌الکتریک حلال، ζ پتانسیل زتای ذرات، η ویسکوزیته‌ی حلال، E پتانسیل اعمالی، L فاصله‌ی بین الکتروودها و t مدت زمان لایه‌نشانی می‌باشد.

اندازه‌گیری وزن لایه راسب‌شده با ترازوی دیجیتالی با دقت 0.001 g (شکل ۲-۳ الف) اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری وزن، زیرلایه قبل و بعد از لایه‌نشانی توزین شد، با کم کردن وزن زیرلایه قبل از لایه‌نشانی از زیرلایه به همراه لایه نشانده شده وزن لایه راسب‌شده به دست می‌آید.

۲-۸- روش انجام آزمون پتانسیل زتا

قابلیت تحرک الکتریکی ذرات موجود در یک سیستم کلوئیدی، پتانسیل زتا نامیده می‌شود. از دیدگاه نظری پتانسیل زتا به‌عنوان اختلاف پتانسیل بین مایع واسط دوغاب و لایه ساکن سیال چسبیده به ذرات پراکنده‌ی درون دوغاب شناخته می‌شود. اهمیت پتانسیل زتا در این است که مقدار آن نشانگر میزان پایداری دوغاب است، همچنین پتانسیل زتا میزان دافعه بین ذرات باردار مشابه و مجاور هم در دوغاب را مشخص می‌کند [۲۰].

دوغاب‌هایی با پتانسیل زتای بالا از لحاظ الکتریکی پایدارتر می‌باشند و تمایل به ته‌نشینی و لخته‌شدن در دوغاب‌های با پتانسیل زتای پایین بیشتر است، همچنین آنالیز پتانسیل زتا روشی برای تعیین بار سطحی ذرات در حلال می‌باشد [۳۱].

pH از فاکتورهای مهم و تأثیرگذار بر روی پتانسیل زتا می‌باشد که اسیدی یا بازی بودن محیط را نشان می‌دهد. برای هر سه دوغاب تهیه‌شده مقدار pH اندازه‌گیری شد.

برای اندازه‌گیری پتانسیل زتا ابتدا مقدار 20 cc از دوغاب‌های مربوطه مطابق (جداول ۲-۷ تا ۲-۹) تهیه‌شده و سپس در پژوهشگاه مواد و انرژی و در شرایط محیطی آزمایشگاه (دمای 22°C و رطوبت 20% و فشار 1 at) بر روی نمونه‌ها آزمون پتانسیل زتا انجام شد. دوغاب‌های تهیه‌شده برای انجام آزمون‌ها فاقد چسب و نشاسته می‌باشند. برای هر دوغاب سه مرحله آزمون‌ها تکرار می‌شود، در هر مرحله داده‌های ناسازگار از محاسبات حذف می‌شوند. پتانسیل زتای اندازه‌گیری شده، میانگین نتایج به دست آمده از هر سه مرحله می‌باشد.

۲-۹- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM)

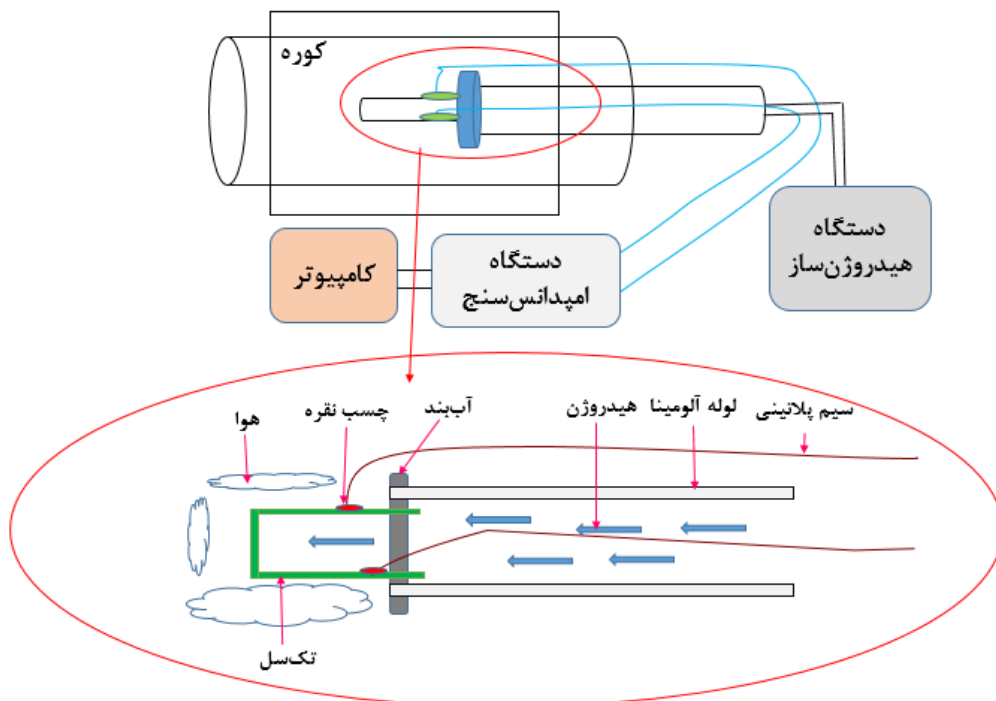
امروزه روش‌های مختلفی جهت شناسایی و بررسی ساختار مواد وجود دارد، یکی از معروف‌ترین آن‌ها، روش‌های میکروسکوپی می‌باشد. با استفاده از این روش می‌توان از نمونه‌ها تصاویری با بزرگنمایی بالا تهیه کرد. SEM که از گروه میکروسکوپ‌های الکترونی است، از معروف‌ترین روش‌های میکروسکوپی به‌شمار می‌رود. SEM علاوه بر تهیه تصاویر بزرگنمایی شده، در صورتی که به تجهیزات اضافی مجهز شود، می‌تواند برای آنالیز شیمیایی و بررسی دیگر خواص ماده نیز به کار گرفته شود. مبنای عملکرد این میکروسکوپ، برهم‌کنش پرتوی الکترونی با ماده است. پرتوهای ساطع شده از این برهم‌کنش می‌تواند جهت بررسی‌ها مورد استفاده قرار گیرد. ساخت SEM سبب شد تا محققان بتوانند نمونه‌ها را به‌سادگی و با وضوح بیشتر مطالعه کنند. بمباران نمونه با پرتوی الکترونی باعث می‌شود تا از نمونه الکترون‌ها و فوتون‌هایی خارج و به سمت آشکارسازها رها شوند که در آن قسمت تبدیل به سیگنال می‌شوند [۴۳]. حرکت پرتو بر روی نمونه مجموعه‌ای از سیگنال‌ها را فراهم می‌کند که بر این اساس میکروسکوپ می‌تواند تصویر متقابل از سطح نمونه را به صورت لحظه به لحظه در صفحه نمایش دهد. در ابتدا مزیت اصلی دستگاه SEM، تهیه تصاویر میکروسکوپی به‌طور مستقیم از نمونه‌های جامد با وضوح و قدرت تفکیک و تمرکز بهتر در مقایسه با میکروسکوپ‌های نوری بود. اما بعدها قدرت اجرایی و عملیاتی دستگاه توسعه یافته و به روش‌های تجزیه و تحلیل، نظیر اشعه ایکس برای تعیین ترکیب شیمیایی مجهز گردید [۴۳]. آزمون SEM بر روی نمونه‌ها در شهرک علمی تحقیقاتی اصفهان و پژوهشکده رنگ و پوشش تهران انجام شد.

۲-۱۰- بررسی خواص الکتروشیمیایی تک‌سل

شکل ۲-۱۰ شماتیک دستگاه اندازه‌گیری عملکرد الکتروشیمیایی پیل سوختی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل نشان داده شده است برای اندازه‌گیری خواص الکتریکی به تجهیزات مختلفی مانند کوره، سیم‌های

^۱ Scanning Electron Microscope (SEM)

رابط، لوله‌ی کواتز، آب‌بند، دستگاه امیدانس‌سنج، کامپیوتر، گاز هیدروژن و چسب نیاز می‌باشد. از کوره (شکل ۲-۱۱) برای گرم کردن تکسل و رسیدن به دمای کارکرد استفاده شده است. خواص الکتریکی تکسل به‌وسیله دستگاه امیدانس‌سنج (شکل ۲-۱۲) و کامپیوتر اندازه‌گیری شد. برای تهیه گاز هیدروژن از دستگاه هیدروژن‌ساز (شکل ۲-۱۳) استفاده شده است. برای تهیه گاز هیدروژن، ۶۰g از هیدروکسید پتاسیم (KOH) داخل ۰/۵ L آب مقطر ریخته می‌شود و هم‌زده می‌شود تا KOH به صورت کامل درون آب حل شود، سپس محلول درون دستگاه هیدروژن‌ساز ریخته شده و با تنظیمات دستگاه، هیدروژن خالص تولید می‌شود. از لوله کواتز یا آلومینا به‌عنوان مجرای گاز هیدروژن درون کوره استفاده شد. برای آب‌بندی تکسل در داخل لوله کواتز از چسب تهیه شده در آزمایشگاه استفاده شد. شکل ۲-۱۴ و شکل ۲-۱۵ تکسل آب‌بندی شده درون لوله کواتز به همراه سیم پلاتینی متصل شده به آن را نشان می‌دهد. خواص تکسل در دمای 600°C اندازه‌گیری شد. در شکل ۲-۱۶ تصویری از مجموعه تهیه شده برای اندازه‌گیری عملکرد الکتروشیمیایی پیل سوختی نشان داده شده است.



شکل ۲-۱۶ شماتیک دستگاه اندازه‌گیری عملکرد الکتروشیمیایی پیل سوختی



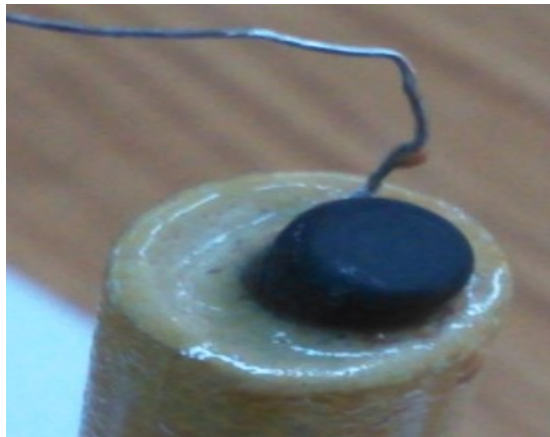
شکل ۱۱-۲ کوره لوله‌ای اتمسفر کنترل



شکل ۱۲-۲ دستگاه امپدانس سنج



شکل ۱۳-۲ دستگاه هیدروژن ساز



شکل ۲-۱۴ تکسل آببندی شده درون لوله کواتز به همراه سیم پلاتینی متصل شده به آن



شکل ۲-۱۵ تکسل آببندی شده درون لوله کواتز به همراه سیم پلاتینی متصل شده به آن



شکل ۲-۱۶ تصویر مجموعه تهیه شده برای اندازه گیری عملکرد الکتروشیمیایی پیل سوختی

۲-۱۰-۱ روش تهیه چسب

برای تهیه چسب دمای بالا، ابتدا فریت بدون سرب و متاسیلیکات سدیم با نسبت وزنی ۹ به ۱ مخلوط شده و سپس مخلوط به دست آمده آسیاب کاری می شود. پس از پودر شدن و ترکیب شدن کامل آنها، مقدار کمی آب مقطر به ترکیب اضافه شده و مخلوط هم زده می شود، سپس مخلوط به دست آمده در دمای 900°C به مدت ۳۰ min حرارت داده می شود تا فرایند تهیه چسب کامل شود.

فصل ۳ نتایج و بحث

در این بخش انواع آنالیزهای صورت گرفته روی نمونه‌ها بررسی شده است. این آنالیزها شامل بررسی شرایط ایده‌آل نمونه‌ها، بررسی شرایط ظاهری و تفجوشی مناسب نمونه‌ها، وزن لایه‌نشانی، پتانسیل زتای دوغاب، بررسی نتایج SEM لایه‌ها و بررسی خواص الکتروشیمیایی تک‌سل می‌باشند.

۳-۱- شرایط ایده‌آل زمان و ولتاژ نمونه لوله‌ای

زمان و ولتاژ ایده‌آل بر اساس، عدم خرابی لایه راسب‌شده پس از خشک شدن، کیفیت سطح، تخلخل ظاهری و ضخامت مناسب پوشش تعیین شده‌اند. ولتاژ و زمان بهینه فرایند ابتدا برای لایه‌نشانی یک لایه مجزا و سپس برای لایه‌نشانی هر سه لایه به صورت متوالی روی هم به دست آمد. ثابت شد که اگر فرایند لایه‌نشانی در یک ولتاژ و زمان بهینه انجام شود، بدون استفاده از روش خاصی می‌توان لایه‌های راسب‌شده را بدون خرابی و ایجاد ترک خشک نمود.

جداول ۳-۱ تا ۳-۳ شرایط ایده‌آل لایه‌نشانی مربوط به هر یک از لایه‌ها را نشان می‌دهند. افزایش ولتاژ، باعث افزایش تحرک ذرات شده و در نتیجه باعث کاهش چسبندگی و چگالی پوشش می‌شود و پوششی متخلخل ایجاد می‌کند. از طرفی، لایه‌های آند و کاتد باید دارای تخلخل باشند، بنابراین شرایط بهینه برای لایه‌های آند و کاتد در ولتاژهای بالا میسر می‌شود. همچنین کاهش ولتاژ، باعث کاهش بازدهی و افزایش زمان پوشش‌دهی می‌شود که باعث ایجاد پوششی صاف و چگال می‌شود، که شرایطی مناسب برای لایه الکترولیت می‌باشد. با افزایش زمان فرایند ضخامت لایه‌های راسب‌شده افزایش می‌یابد، در نتیجه شرایط بهینه زمان فرایند بر اساس ضخامت لایه‌ها محاسبه می‌شود.

لایه‌نشانی هر سه لایه به صورت متوالی روی هم باعث تغییراتی در شرایط لایه‌نشانی شده است. ولتاژ و زمان ایده‌آل ساخت تک‌سل برای هر دو حالت میکروپیل با تکیه‌گاه آند و یا با تکیه‌گاه کاتد به دست آمد. این شرایط بر اساس عدم خرابی لایه قبلی و شرایط ظاهری لایه‌ها و همچنین سالم ماندن نمونه بعد از پخت و تفجوشی به دست آمده است. افزایش ضخامت و تخلخل هر یک از لایه‌های راسب‌شده و تغییر جنس زیرلایه بعد از هر

لایه، باعث کاهش رسانایی زیرلایه، جهت لایه‌نشانی لایه‌های بعدی می‌شود. با افزایش ولتاژ امکان خرابی لایه‌های قبلی وجود دارد. با توجه به این شرایط، برای به دست آوردن شرایط مناسب هر لایه و جلوگیری از خرابی لایه‌های راسب شده قبلی، لایه دوم و سوم در ولتاژهایی کمتر از حالت تک لایه انجام می‌شود. زمان و ولتاژ برای لایه اول به ترتیب برابر ۱۰ s و ۸۰ V و برای لایه دوم و سوم برابر ۴۵ s و ۱۵ V به دست آمد.

جدول ۱-۳ شرایط ایده‌آل زمان و ولتاژ مربوط به لایه آند

ولتاژ (V)	۱۰	۳۰	۵۰	۷۰	۸۰	۱۰۰	۱۲۰	۱۵۰
زمان (s)								
۵	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	-	-	-	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
۱۰	-	-	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
۱۵	-	-	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
۲۰	-	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	-	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
۲۵	-	-	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	-	-
۳۰	<input checked="" type="checkbox"/>	-	-	-	-	-	-	-
۳۵	-	-	<input checked="" type="checkbox"/>	-	<input checked="" type="checkbox"/>	-	-	-
۴۰	<input checked="" type="checkbox"/>	-	<input checked="" type="checkbox"/>	-	-	-	-	-

نمونه سالم نمونه ناسالم

جدول ۲-۳ شرایط ایده آل زمان و ولتاژ مربوط به لایه الکترولیت

ولتاژ (V) زمان (s)	۵	۱۰	۱۵	۲۰	۲۵	۳۰	۴۰	۵۰
۱۵	-	-	-	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	-	<input checked="" type="checkbox"/>
۲۰	<input checked="" type="checkbox"/>	-	-	-	-	-	-	-
۴۵	-	-	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	-	-	-	-
۶۰	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	-	-	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
۷۵	-	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	-	-	-
۹۰	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	-	<input checked="" type="checkbox"/>	-	-
۱۲۰	-	-	-	<input checked="" type="checkbox"/>	-	<input checked="" type="checkbox"/>	-	-
۱۵۰	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	-	<input checked="" type="checkbox"/>	-	<input checked="" type="checkbox"/>	-

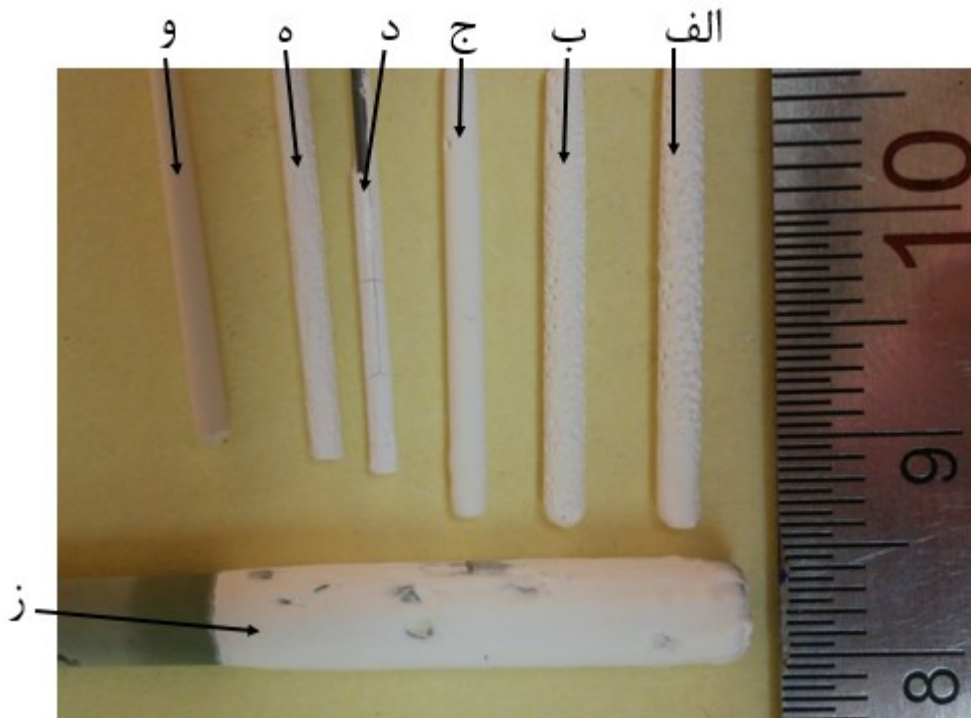
نمونه سالم نمونه ناسالم

جدول ۳-۳ شرایط ایده آل زمان و ولتاژ مربوط به لایه کاتد

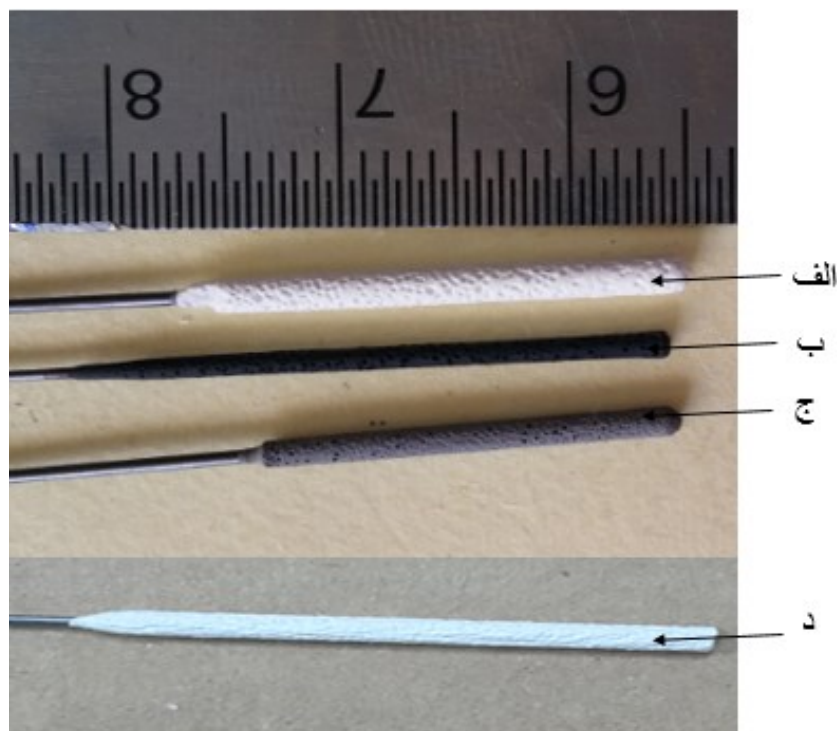
ولتاژ (V) زمان (s)	۱۰	۲۰	۴۰	۶۰	۸۰	۱۰۰	۱۲۰	۱۵۰
۵	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	-	-	<input checked="" type="checkbox"/>	-	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
۱۰	<input checked="" type="checkbox"/>	-	-	-	-	<input checked="" type="checkbox"/>	-	<input checked="" type="checkbox"/>
۱۵	-	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	-	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	-	<input checked="" type="checkbox"/>
۲۰	-	-	-	-	-	<input checked="" type="checkbox"/>	-	<input checked="" type="checkbox"/>
۴۵	<input checked="" type="checkbox"/>	-	-	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	-	-	-

نمونه سالم نمونه ناسالم

در شکل ۳-۱ تعدادی لایه الکترولیت نشانده شده در حالت معیوب و سالم نشان داده شده است. (شکل ۳-۱ الف و شکل ۳-۱ ب) به دلیل ولتاژ بالا و زمان زیاد لایه‌نشانی، دارای سطحی خشن و همچنین ضخامت زیادی می‌باشند. در (شکل ۳-۱ ج) یک حفره دیده می‌شود که می‌تواند به دلیل وجود ناخالصی و یا وجود حباب در محلول باشد. در (شکل ۳-۱ د) ترک‌های ایجاد شده روی لایه به دلیل خشک کردن سریع نمونه یا ولتاژ بالای فرایند می‌باشد. استفاده از پودر نامناسب باعث خرابی سطح لایه در (شکل ۳-۱ ه) شده است. (شکل ۳-۱ و) سالم و بدون عیب می‌باشد. (شکل ۳-۱ ز) خراب شدن لایه قبلی به دلیل خشک نکردن و یا ولتاژ بالای فرایند در حین لایه‌نشانی لایه بعدی را نشان می‌دهد. شکل ۳-۲ لایه‌های نشانده شده با حفره‌های بزرگ برای هر سه لایه را نشان می‌دهد. حفره‌های بزرگ به دلیل ولتاژ بالای فرایند و کاهش فاصله بین آند و کاتد می‌باشد. شکل‌های ۳-۳ و ۳-۴ دو نمونه لایه مربوط به لایه‌های آند و کاتد را نشان می‌دهند که دارای سطحی ناسالم می‌باشند. در شکل ۳-۳ برای تهیه دوغاب از پودر YSZ نامرغوب استفاده شده است. خرابی لایه‌ی راسب‌شده در شکل ۳-۴ به این دلیل می‌باشد که، ابتدا در ولتاژ بالا لایه‌نشانی انجام شده، سپس نمونه از دوغاب خارج شده و مجدداً در ولتاژ پایین‌تری لایه‌نشانی بر روی آن انجام شده است.



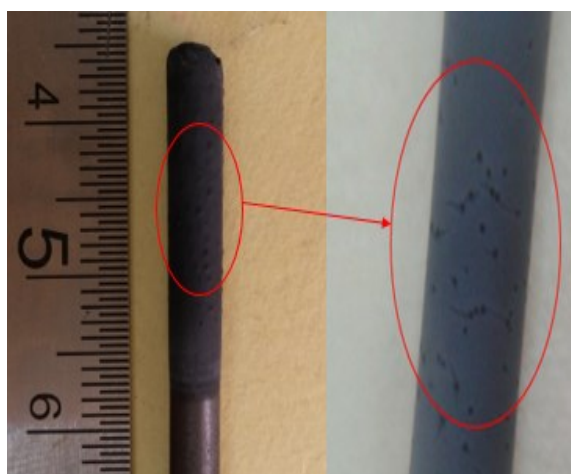
شکل ۳-۱ نمونه پوشش‌های مربوط به الکترولیت



شکل ۳-۲ لایه‌های نشانده شده در ولتاژ بالا: الف: لایه الکترولیت (پودر 8YSZ) ب: لایه کاتد (کامپوزیت LSM-8YSZ) ج: لایه آند (کامپوزیت ترکیب شده در آزمایشگاه NiO-8YSZ) د: لایه آند (کامپوزیت آماده NIYSZ)



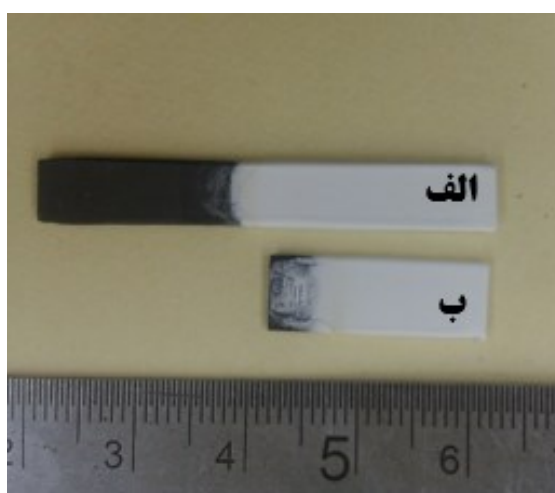
شکل ۳-۳ لایه آند در شرایط غیر ایده‌آل



شکل ۳-۴ لایه کاتد در شرایط غیر ایده‌آل

۳-۲- شرایط ایده آل زمان و ولتاژ نمونه صفحه‌ای

با توجه به آزمایش‌های انجام شده روی زیرلایه صفحه‌ای مشاهده شد که زمان و ولتاژ لایه‌نشانی روی زیرلایه صفحه‌ای نسبت به لایه‌نشانی روی زیرلایه لوله‌ای بالاتر می‌باشد. دلیل تفاوت در زمان و ولتاژ لایه‌نشانی افزایش سطح لایه‌نشانی در نمونه صفحه‌ای می‌باشد. در شکل ۳-۵ دو نمونه لایه الکترولیت پوشش داده شده روی زیرلایه فولادی و گرافیت نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود لایه‌های راسب شده روی هر دو زیرلایه بسیار صاف و چگال می‌باشند.



شکل ۳-۵ لایه الکترولیت لایه‌نشانی شده روی زیرلایه صفحه‌ای ؛ الف: زیرلایه فولادی ب: زیرلایه گرافیتی

۳-۳- شرایط نمونه‌ها پس از تفجوشی

۳-۳-۱ نمونه‌های لوله‌ای

پس از انجام پخت اولیه بر روی نمونه‌ها، مشاهده شد که از بین مواد مختلفی که به‌عنوان زیرلایه در فرایند EPD انتخاب شد تنها گرافیت خالص به صورت کامل و بدون بر جا گذاشتن اثری از ناخالصی سوخته شده و نمونه‌ها به صورت یک لوله توخالی و یکنواخت باقی می‌مانند.

پس از پخت، مغز مداد به علت وجود خاک رس مقدار زیادی خاکستر از خود به‌جای می‌گذارد (شکل ۳-۶). لایه نشاندگی شده بر روی میله فولادی و سیم مسی دارای کیفیت خوبی می‌باشند، اما هنگام جدا کردن آن از زیر لایه باعث خرابی و ایجاد ترک در لایه راسب‌شده می‌شود (شکل ۳-۷). در شکل ۳-۸ میکروپیل سوختگی

اکسید جامد لوله‌ای پایه آند، قبل و بعد از پخت مشاهده می‌شود. با توجه به شکل دیده می‌شود که هر سه لایه بعد از پخت به صورت کاملاً سالم و بی‌عیب می‌باشند. شکل ۳-۹ میکروپیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای پایه آند و پایه کاتد پس از پخت را نشان می‌دهد. در شکل ۳-۱۰ میکروپیل‌های ساخته شده در قطرهای مختلف نشان داده شده است. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که لایه‌نشانی روی زیرلایه با قطرهای زیاد به دلیل افزایش انقباض و تنش در زمان تفجوشی، به دما و شرایط تفجوشی حساس‌تر است.

پس از تفجوشی نمونه‌های با قطر ۵ mm در دماهای مختلف، دمای 1320°C به‌عنوان دمای تفجوشی انتخاب شد. نمونه‌های پخت شده در این دما فاقد هرگونه ترک، اعوجاج یا چروکیدگی می‌باشند. شکل ۳-۱۱ نمونه‌های خراب‌شده در دمای نامناسب تفجوشی را نشان می‌دهد. این خرابی‌ها شامل ترک خوردگی لایه‌ها، چروکیدگی و اعوجاج نمونه‌ها می‌باشد. دلیل اصلی این عیوب تفاوت در ضریب انبساط حرارتی لایه‌ها و شرایط نامناسب تفجوشی می‌باشد. این مشکل با افزایش درصد YSZ در لایه‌های آند و کاتد و کنترل شرایط تفجوشی قابل حل می‌باشد. نمونه‌های با قطر کم‌تر در دماهای 1350°C و 1400°C تفجوشی شده‌اند.



شکل ۳-۶ لایه راسب‌شده بر روی نوک اتود پس از پخت



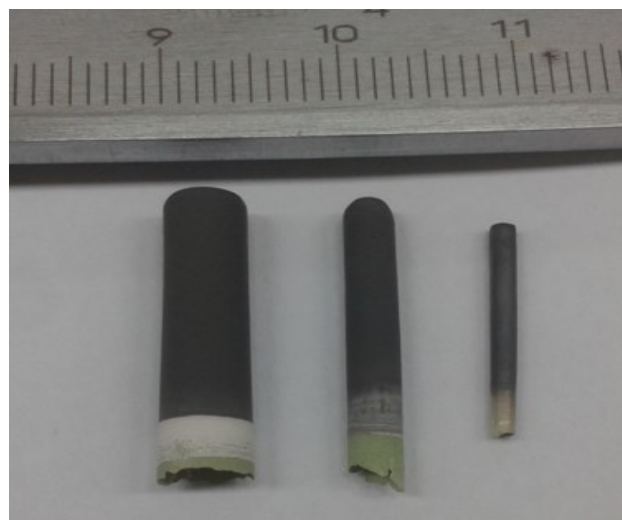
شکل ۳-۷ لایه راسب‌شده بر روی سیم مسی پس از پخت



شکل ۳-۸ میکروپیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای پایه آند قبل و بعد از خارج کردن گرافیت؛ الف: قبل از پخت ب: بعد از پخت



شکل ۳-۹ میکروپیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای پس از تف‌جوشی؛ الف: پایه کاتد ب: پایه آند



شکل ۳-۱۰ میکروپیل با قطرهای مختلف



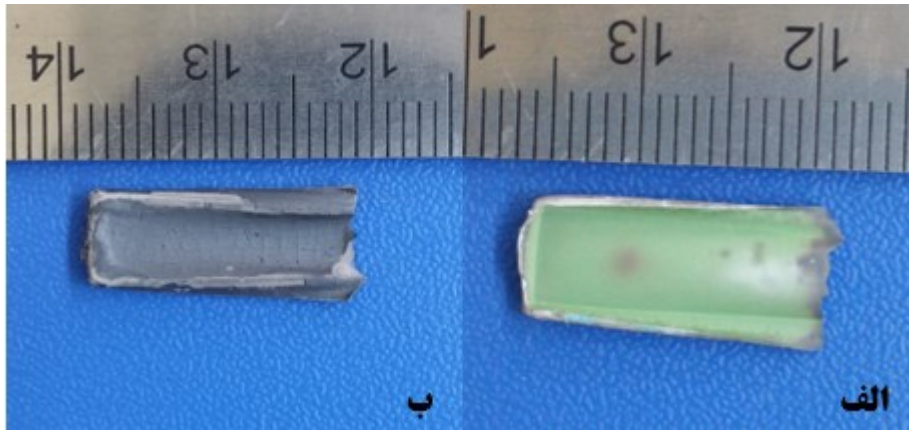
شکل ۱۱-۳ نمونه پخت شده در دمای تفجوشی نامناسب

۲-۳-۳ نمونه‌های صفحه‌ای

پس از خشک کردن و تفجوشی نمونه‌های صفحه‌ای مشاهده شد که لایه الکترولیت نشانده شده روی گرافیت و ورق فولادی، بدون هیچ‌گونه اعوجاج یا خرابی از زیرلایه جدا می‌شود (شکل ۱۲-۳). تک‌سل صفحه‌ای ساخته شده پس از تفجوشی دارای ترک و اعوجاج زیادی می‌باشد (شکل ۱۳-۳). اعوجاج روی نمونه‌ها می‌تواند به دلیل تفاوت در ضریب انبساط حرارتی و یا لبه نمونه‌ها باشد.



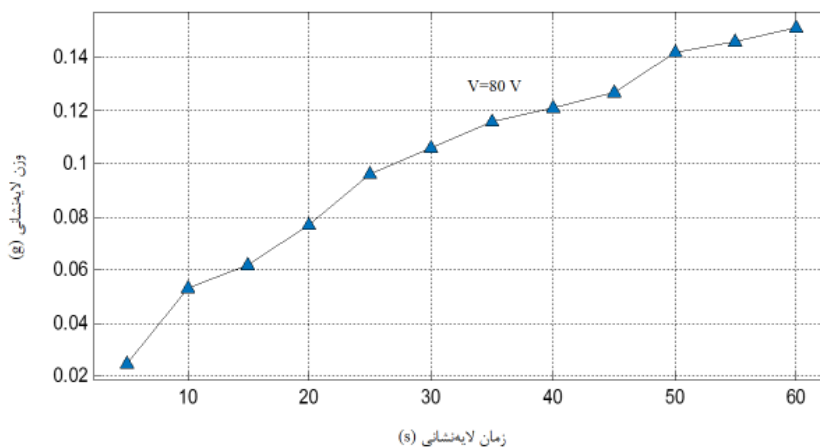
شکل ۱۲-۳ لایه الکترولیت صفحه‌ای پس از تفجوشی



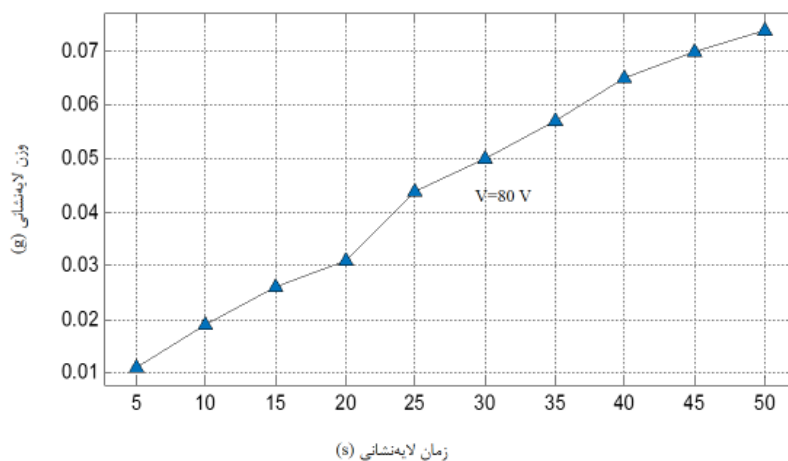
شکل ۳-۱۳ تک سل صفحه‌ای ساخته شده پس از تفجوشی؛ الف: نمای آند ب: نمای کاتد

۳-۴- نتایج اندازه‌گیری وزن لایه‌نشانی

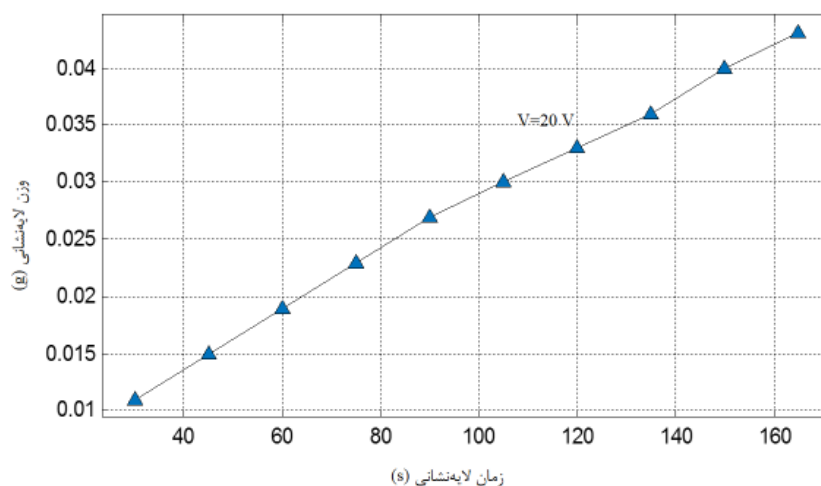
تأثیر زمان بر وزن لایه نشانده شده برای هر سه لایه موردنظر به دست آمد. همان‌طور که در شکل ۳-۱۴، شکل ۳-۱۵ و شکل ۳-۱۶ دیده می‌شود، در یک ولتاژ ثابت وزن لایه نشانده شده افزایش می‌یابد، با توجه به معادله ۲-۱، انتظار می‌رود که با افزایش زمان فرایند، وزن لایه راسب‌شده به صورت خطی افزایش یابد، اما به دلیل تغییر بعضی از پارامترها در حین فرایند، افزایش خطی وزن لایه‌ها مشاهده نمی‌شود. همچنین دیده می‌شود که با افزایش زمان نرخ افزایش وزن کاهش می‌یابد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که، در ولتاژهای بالا، نرخ افزایش وزن لایه‌نشانی، بالاتر است.



شکل ۳-۱۴ رابطه وزن لایه‌نشانی لایه آند با زمان در ولتاژ ثابت



شکل ۳-۱۵ رابطه وزن لایه‌نشانی لایه کاتد با زمان در ولتاژ ثابت



شکل ۳-۱۶ رابطه وزن لایه‌نشانی لایه الکترولیت با زمان در ولتاژ ثابت

۳-۵- نتایج اندازه‌گیری پتانسیل زتا

مقدار pH برای دوغاب لایه آند و کاتد برابر $3/4$ و برای دوغاب الکترولیت برابر $3/2$ اندازه‌گیری شد، این مقادیر pH نشان می‌دهند که هر سه دوغاب دارای محیطی اسیدی می‌باشند. با توجه به اسیدی بودن محیط هر سه نمونه انتظار می‌رود که، مقادیر پتانسیل زتای نمونه‌ها مقادیر مثبتی را نشان دهند. پتانسیل زتای مطابق بخش ۲-۸ اندازه‌گیری شد.

جدول ۳-۴ مقادیر پتانسیل اندازه‌گیری شده را نشان می‌دهد. با توجه به این که مقادیر مثبت یا منفی پتانسیل زتا مطابق با بار سطحی ذرات می‌باشد و همچنین با توجه به این که برای هر سه نمونه مقادیر پتانسیل زتا

مقادیر مثبت است، بنابراین با پوشش روی قطب منفی تطابق دارد. همان‌طور که در جدول ۳-۴ دیده می‌شود، مقادیر پتانسیل زتا برای نمونه‌های مربوط به لایه آند و الکترولیت نسبت به نمونه‌ی مربوط به لایه کاتد بیشتر می‌باشد که نشان می‌دهد که دوغاب‌های مربوط به لایه آند و الکترولیت دارای پایداری بهتری نسبت به دوغاب لایه کاتد می‌باشند.

جدول ۳-۴ مقادیر متوسط پتانسیل زتا و قابلیت تحرک الکتروفوریتیک

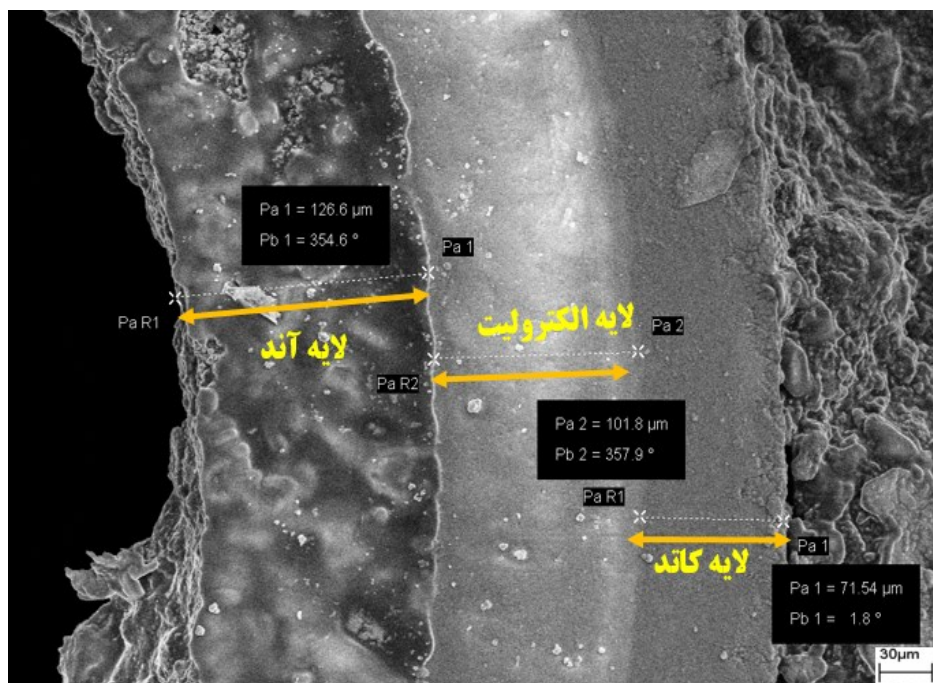
نوع دوغاب	پتانسیل زتای میانگین (mV)	قابلیت تحرک الکتروفوریتیک میانگین ($m^2s^{-1}V^{-1}$)
الف: دوغاب لایه آند	+۴۱/۱	۰/۳۱۵
ب: دوغاب لایه الکترولیت	+۴۱/۴	۰/۳۱۸
ج: دوغاب لایه کاتد	+۳۷/۶	۰/۲۸۸

۳-۶- نتایج آزمون SEM

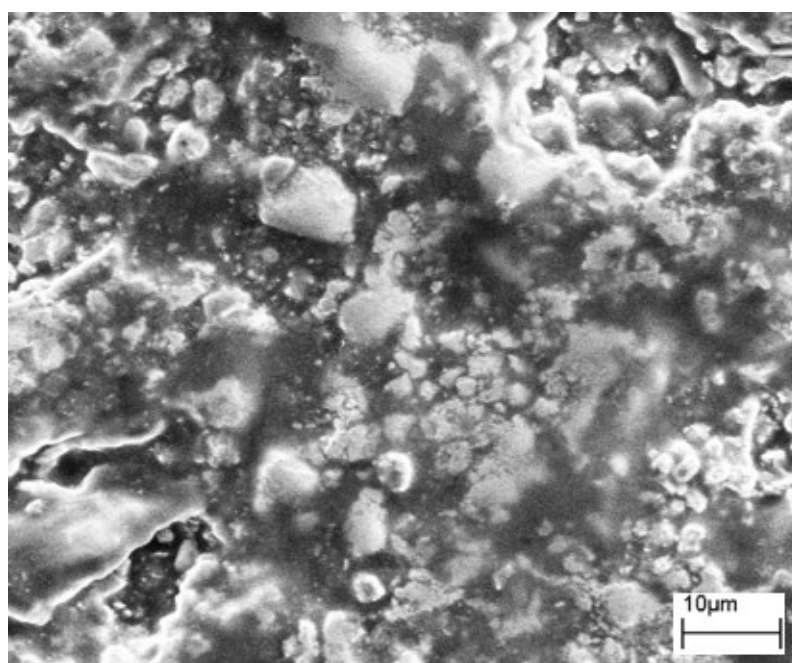
۳-۶-۱ نمونه لوله‌ای

شکل ۳-۱۷ تا شکل ۳-۲۰ تصاویر SEM مربوط به تک‌سل پیل سوختی اکسید جامد تفجوشی شده در دمای $1320^{\circ}C$ را نشان می‌دهند. به‌صورت کلی لایه‌های آند و کاتد باید متخلخل و دارای حفره‌های ریز باشند. خاصیت لایه الکترولیت به‌گونه‌ای است که باید تا حد ممکن چگال و فاقد هرگونه حفره‌ای باشد. در شکل ۳-۱۷ ضخامت هر یک از لایه‌ها نشان داده شده است. ضخامت لایه‌های آند، الکترولیت و کاتد به ترتیب برابر $126 \mu m$ ، $101 \mu m$ و $71 \mu m$ می‌باشد. همان‌گونه که در شکل ۳-۱۸ و شکل ۳-۲۰ دیده می‌شود لایه‌های آند و کاتد دارای حفره‌های ریز بوده و متخلخل می‌باشند که حالتی مفید برای عملکرد پیل سوختی به حساب می‌آید. تصاویر مربوط به لایه الکترولیت (شکل ۳-۱۹) چگال و بدون حفره بودن این لایه را نشان می‌دهد. چگال بودن لایه‌ی الکترولیت از خواص اصلی این لایه به‌شمار می‌رود. با توجه به این که با کاهش ضخامت

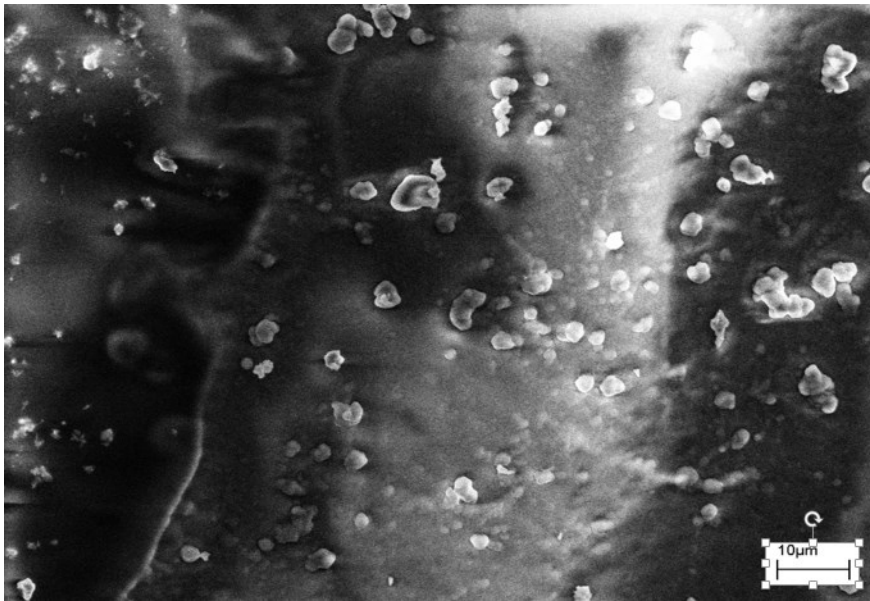
لایه الکترولیت دمای عملکرد پیل سوختی کاهش می‌یابد. بنابراین انتظار می‌رود دمای عملکرد تکسل ساخته شده در محدوده $550-800^{\circ}\text{C}$ باشد.



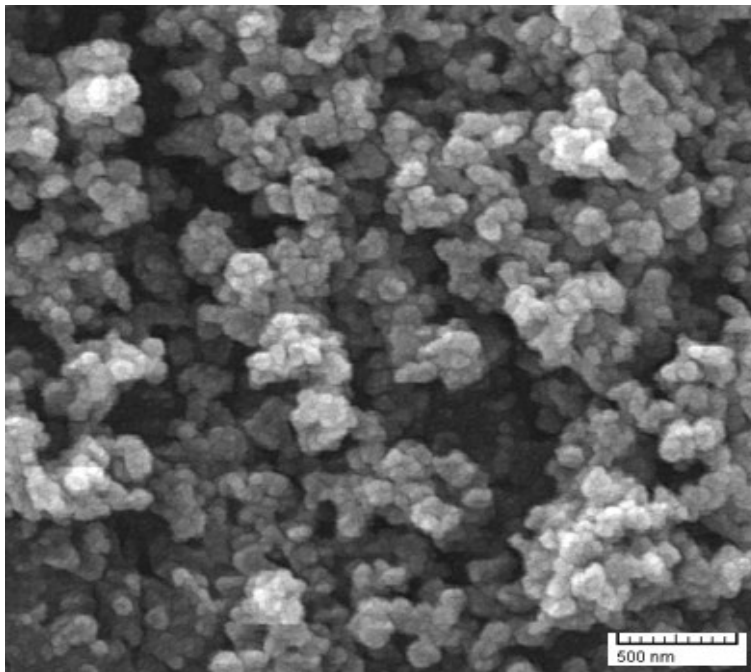
شکل ۳-۱۷ تصویر SEM از سطح مقطع تکسل با بزرگنمایی ۲۵۰ برابر



شکل ۳-۱۸ تصویر SEM از سطح مقطع لایه آند با بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر



شکل ۳-۱۹ تصویر SEM از سطح مقطع لایه الکترولیت با بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر

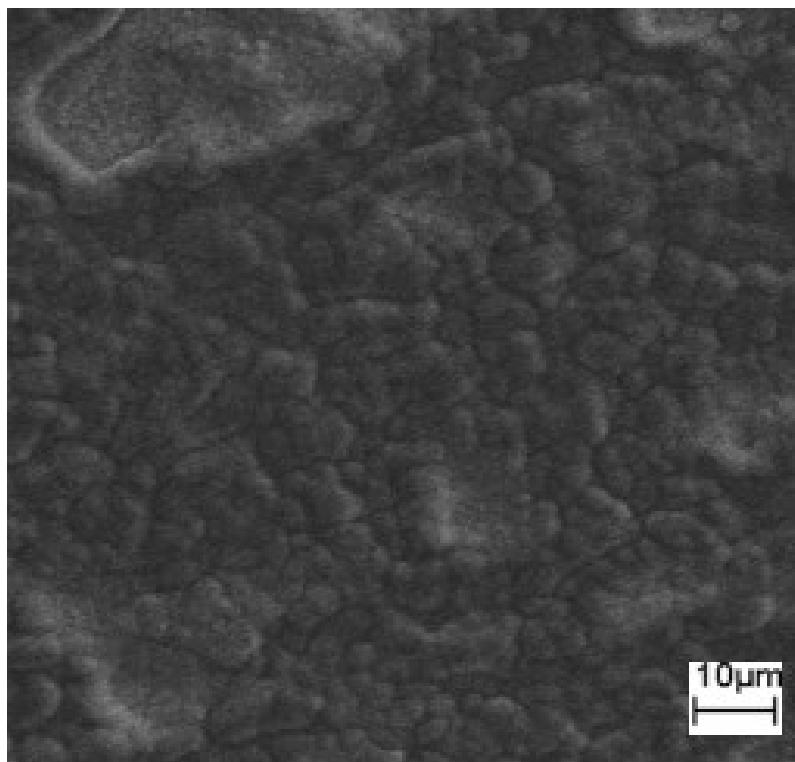


شکل ۳-۲۰ تصویر SEM از سطح مقطع لایه کاتد با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر

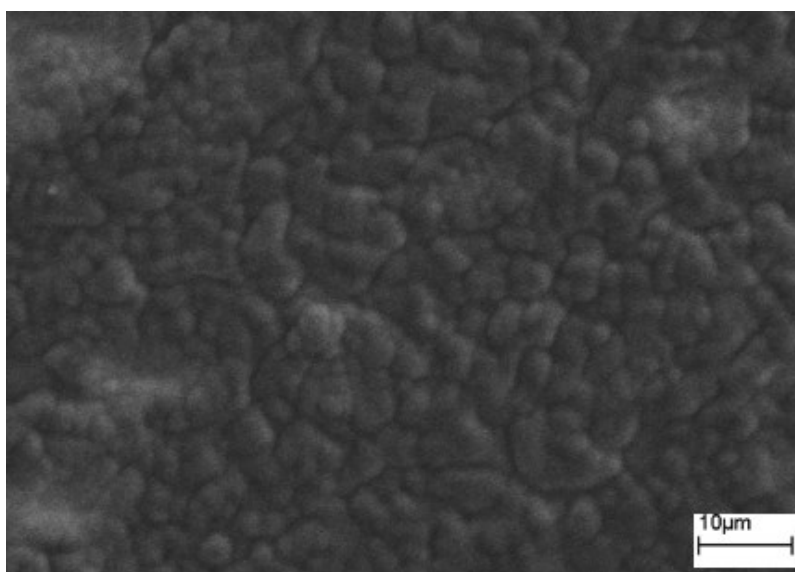
۳-۶-۲ نمونه‌ی صفحه‌ای

تصاویر به دست آمده از آزمون SEM بر روی لایه الکترولیت صفحه‌ای از جنس 8YSZ و 3YSZ در شکل

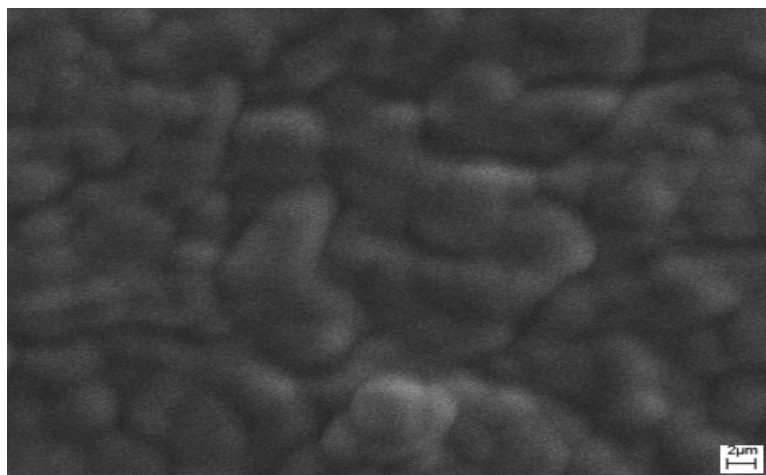
۲۱-۳ تا شکل ۲۵-۳ نشان داده شده است. همان طور که دیده می شود لایه ساخته شده بسیار چگال و فاقد هر گونه ترک یا رشد دانه می باشد. همچنین از تصاویر مشاهده می شود که اندازه متوسط دانه ها کمتر از $5\ \mu\text{m}$ می باشد.



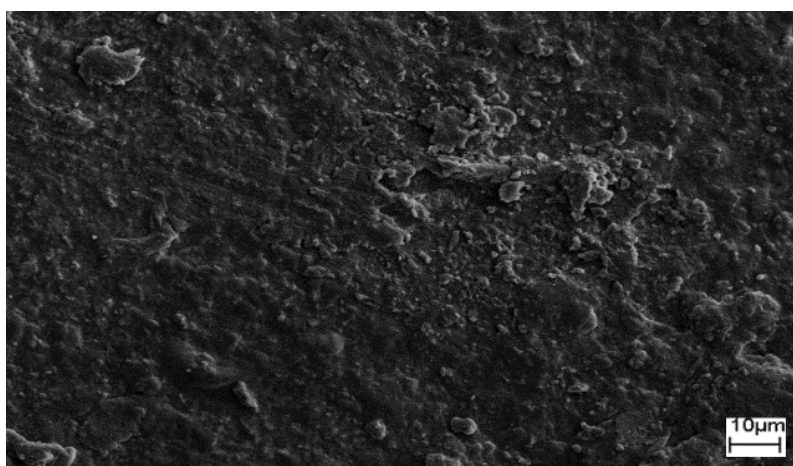
شکل ۲۱-۳ تصویر SEM لایه الکترولیت از جنس 3YSZ با بزرگنمایی ۵۰۰ برابر



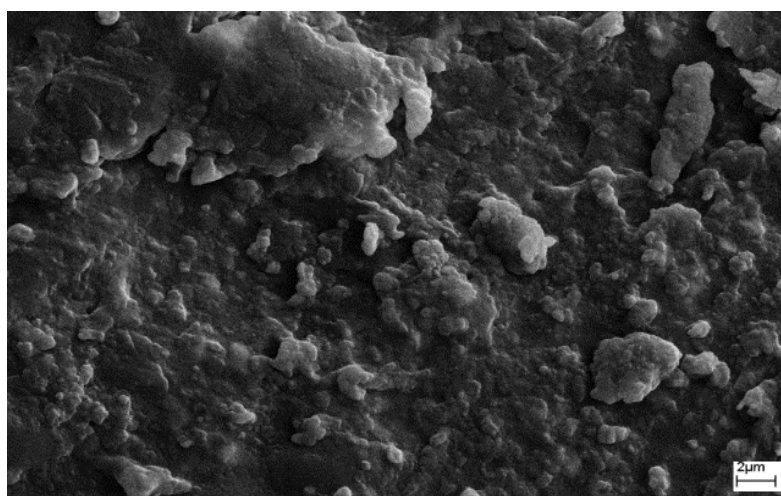
شکل ۲۲-۳ تصویر SEM لایه الکترولیت از جنس 3YSZ با بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر



شکل ۳-۲۳ تصویر SEM لایه الکترولیت از جنس 3YSZ با بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر



شکل ۳-۲۴ تصویر SEM لایه الکترولیت از جنس 8YSZ با بزرگنمایی ۵۰۰ برابر



شکل ۳-۲۵ تصویر SEM لایه الکترولیت از جنس 8YSZ با بزرگنمایی ۳۰۰۰ برابر

۳-۷- نتایج خواص الکتروشیمیایی تک سل

پیل های سوختی به عنوان سلول های گالوانیکی، انرژی آزاد یک واکنش شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می کنند. تغییرات انرژی آزاد گیبس در یک واکنش شیمیایی به ولتاژ سل بر اساس معادله ۳-۱ برقرار می شود:

$$\Delta G = -nFE \quad \text{معادله ۳-۱}$$

که n تعداد الکترون های شامل در واکنش، در مورد پیل های سوختی اکسید جامد برابر با ۲ می باشد، F ثابت فاراده (برابر با 96485 C mol^{-1}) و E ولتاژ سل در حالت تعادل ترمودینامیکی بدون جریان خروجی^۱ (OCV) می باشد. با استفاده از معادلات ترمودینامیکی می توان معادله نرنست^۲ را به صورت زیر از ۳-۲ به دست آورد:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}}\right) \quad \text{معادله ۳-۲}$$

که R ثابت جهانی گازها ($8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)، T دمای مطلق بر حسب کلوین، P_{H_2} ، P_{O_2} و P_{H_2O} به ترتیب فشار جزئی هیدروژن، اکسیژن و بخار آب می باشند. E^0 پتانسیل بازگشت پذیر بر حسب ولت با استفاده از معادله ۳-۳ قابل محاسبه است:

$$E^0 = 1.253 - 2.4516 \times 10^{-4} T \quad \text{معادله ۳-۳}$$

با بررسی افت ها یا قطبش های اعمالی بر تک سل می توان معادله زیر را برای ولتاژ خروجی (V) تک سل بیان نمود:

$$V = E - \eta_{act,a} - \eta_{act,c} - \eta_{conc,a} - \eta_{conc,c} - \eta_{ohmic} \quad \text{معادله ۳-۴}$$

که به ترتیب $\eta_{act,a}$ ، $\eta_{act,c}$ ، $\eta_{conc,a}$ ، $\eta_{conc,c}$ و η_{ohmic} عبارتند از: افت فعال سازی^۳ آند و کاتد و همچنین افت ولتاژ

^۱ Open Circuit Voltage

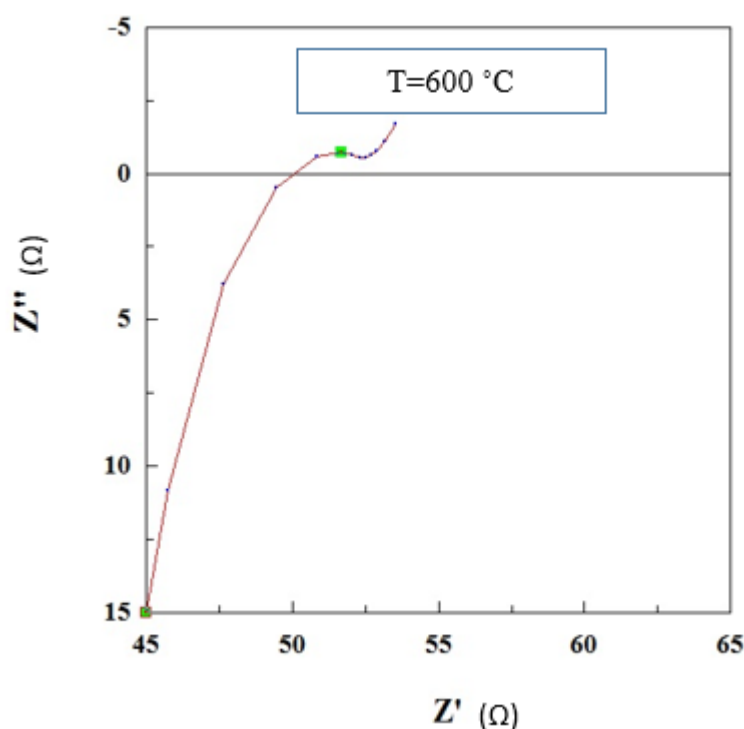
^۲ Nernst equation

^۳ Activation overpotential

غلظتی^۱ آند و کاتد و افت ولتاژ اهمی می‌باشند.

مقدار تئوری ولتاژ جریان باز برابر $V/1$ از معادله نرنست به دست می‌آید. ولتاژ جریان باز به دست آمده از تکسل ساخته شده با قطر 5 mm و ضخامت لایه‌های آند، الکترولیت و کاتد به ترتیب برابر $126\ \mu\text{m}$ ، $101\ \mu\text{m}$ و $71\ \mu\text{m}$ و طول 10 mm در دمای $600\text{ }^\circ\text{C}$ برابر 0.38 V اندازه‌گیری شد. این مقدار در محدوده قابل قبولی از مقادیر گزارش شده نمی‌باشد. پایین بودن ولتاژ تولیدی می‌تواند به دلیل کالیبره نبودن دستگاه، وجود ترک‌های میکروسکوپی در سطح تکسل و نشستی در آب‌بند باشد.

در شکل ۳-۲۶ منحنی امپدانس الکتروشیمیایی تکسل ساخته شده نشان داده شده است. محور افقی مقدار مقاومت حقیقی (DC) و محور عمودی مقدار مقاومت موهومی را نشان می‌دهد. مقدار امپدانس برابر با مجموع مقاومت حقیقی و موهومی می‌باشد.



شکل ۳-۲۶ منحنی امپدانس الکتروشیمیایی تکسل در دمای $600\text{ }^\circ\text{C}$

^۱ Concentration overpotential

فصل ۴ نتیجه گیری

۴-۱- نتیجه‌گیری

نتایج زیر با توجه به آزمون‌های انجام شده بر روی نمونه‌ها به دست آمده است.

۱- زمان و ولتاژ ایده‌آل لایه‌نشانی برای هر یک از لایه‌های میکروپیل سوختی اکسید جامد، بر اساس شرایط لایه‌ها به دست آمد. ثابت شد که، شرایط ایده‌آل برای ساخت لایه‌های آند و کاتد، در ولتاژهای زیاد و زمان‌های کم میسر می‌شود، همچنین ولتاژ کم و زمان زیاد بهترین شرایط برای ساخت لایه الکتrolیت می‌باشد.

۲- برای ساخت هر سه لایه روی هم باید از خرابی لایه‌های نشانده شده جلوگیری کرد، بنابراین لایه‌نشانی لایه‌های دوم و سوم در ولتاژهای کمتری انجام می‌شود.

۳- با لایه‌نشانی هر لایه، رسانایی زیرلایه کاهش می‌یابد، در نتیجه زمان لایه‌نشانی برای لایه‌های بعدی افزایش می‌یابد.

۴- با کنترل زمان و ولتاژ، به روش خاصی برای خشک کردن نمونه‌ها نیاز نمی‌باشد.

۵- با افزایش زمان و ولتاژ لایه‌نشانی وزن لایه راسب شده و در نتیجه ضخامت لایه نشانده شده افزایش می‌یابد.

۶- به دلیل بزرگ‌تر بودن سطح لایه‌نشانی در زیرلایه‌های صفحه‌ای نسبت به زیرلایه لوله‌ای، زمان و ولتاژ لایه‌نشانی برای لایه‌نشانی روی این زیرلایه‌ها بیشتر می‌باشد.

۷- تف‌جوشی نمونه‌های ساخته شده در ولتاژهای مختلفی انجام شد. مشاهده شد که در دمای 1320°C نمونه‌ها فاقد هرگونه خرابی، چروکیدگی یا اعوجاج می‌باشند، بنابراین این دما به‌عنوان دمای تف‌جوشی انتخاب شد.

۸- ساخت میکروپیل لوله‌ای با قطرهای مختلف با تغییر قطر زیرلایه و کنترل شرایط فرایند به‌سادگی امکان‌پذیر می‌باشد.

۹- استفاده از چسب در دوغاب باعث کاهش تحرک ذرات شده و همچنین پایداری دوغاب را افزایش می‌دهد، بنابراین لایه‌نشانی از دوغاب دارای چسب، باید در ولتاژهای بالاتری انجام شود.

۱۰- مقادیر pH دوغاب‌های مربوط به هر سه لایه اسیدی بودن محیط دوغاب را نشان دادند، بنابراین

مقدار پتانسیل زتا برای هر سه نمونه مقداری مثبت می‌باشد. مقادیر پتانسیل زتای نمونه‌ها نشان داد که دوغاب‌های تهیه شده برای هر سه لایه دارای پایداری خوبی برای انجام فرایند الکتروفوریتیک می‌باشند.

۱۱- با توجه به تصاویر به دست آمده از آزمون SEM، ضخامت لایه‌های آند، الکترولیت و کاتد به ترتیب برابر $126 \mu\text{m}$ ، $101 \mu\text{m}$ و $71 \mu\text{m}$ اندازه‌گیری شد، همچنین مشاهده شد که لایه‌های آند و کاتد متخلخل و لایه الکترولیت چگال می‌باشد.

۱۲- ولتاژ جریان باز خروجی از تکسل در دمای 600°C برابر 0.38 V اندازه‌گیری شد، همچنین منحنی امپدانس الکتروشیمیایی از تکسل در دمای 600°C به دست آمد.

۴-۲- پیشنهاد برای کارهای آینده

۱- از مهم‌ترین اقداماتی که می‌توان در آینده انجام داد، ایجاد چیدمان انباره‌ای از چندین تکسل و بررسی توان الکتریکی آن می‌باشد.

۲- ساخت تکسل میکروپیل سوختی اکسید جامد صفحه‌ای و مقایسه آن با تکسل میکروپیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای از جمله کارهای پیشنهادی برای آینده می‌باشد.

۳- ساخت تکسل با سطح مقطع‌های غیر دایره‌ای نیز از کارهای قابل انجام در آینده می‌باشد.

۴- ساخت تجهیزاتی برای انجام الکتروفوریتیک چندین زیرلایه به‌طور هم‌زمان، جهت کاهش هزینه ساخت، می‌تواند بسیار مفید باشد.

۵- طراحی آزمون برای اندازه‌گیری استحکام تکسل و همچنین اندازه‌گیری تخلخل لایه‌های آند و کاتد از کارهای قابل انجام می‌باشد.

۶- شبیه‌سازی فرایند الکتروفوریتیک برای بررسی پارامترهای فرایند و تشخیص شرایط ترک‌خوردگی با استفاده از یک نرم‌افزار تحلیلی از کارهای مفید قابل انجام در آینده می‌باشد.

۷- ساخت تکسل با استفاده از روش‌های دیگر و مقایسه نتایج به‌دست آمده از آن با تکسل ساخته شده به روش الکتروفوریتیک نیز قابل انجام است.

منبعها

- [1] A. B. Stambouli and E. Traversa, "Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy," *Nature*, vol. 6, pp. 433–455, 2002.
- [2] G. Hoogers, "Fuel Cell Technology Handbook" United States of America. 2003.
- [3] K. Huang, and J. B. Goodenough, "Solid oxide fuel cell technology Principles, performance and operations," Cambridge. 2009.
- [4] K. S. Howe, G. J. Thompson, and K. Kendall, "Micro-tubular solid oxide fuel cells and stacks," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 4, pp. 1677–1686, 2011.
- [5] T. Seitarides, C. Athanasiou, and a. Zabaniotou, "Modular biomass gasification-based solid oxide fuel cells (SOFC) for sustainable development," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 12, no. 5, pp. 1251–1276, 2008.
- [6] "<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/types.php>."
- [7] J. H. Hirschenhofer, D. B. Stauffer, R. R. Engleman, and M. G. Klett, "FUEL Fuel Cell Handbook FUEL," United States Government. 1998.
- [8] "http://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2003/18mar_fuelcell/."
- [9] R. D. I. T. Garcia "Production of Micro-Tubular Solid Oxide Fuel Cells." A thesis submitted to the University of Trento For the degree of Doctor of Philosophy In Materials Engineering. 2011.
- [10] V. Lawlor, S. Griesser, G. Buchinger, a. G. Olabi, S. Cordiner, and D. Meissner, "Review of the micro-tubular solid oxide fuel cell. Part I. Stack design issues and research activities," *J. Power Sources*, vol. 193, no. 2, pp. 387–399, 2009.
- [11] D. Beckel, a. Bieberle-Hütter, a. Harvey, a. Infortuna, U. P. Muecke, M. Prestat, J. L. M. Rupp, and L. J. Gauckler, "Thin films for micro solid oxide fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 173, no. 1, pp. 325–345, 2007.
- [12] V. Lawlor, "Review of the micro-tubular solid oxide fuel cell (Part II: Cell design issues and research activities)," *J. Power Sources*, vol. 240, pp. 421–441, 2013.
- [13] "<http://www.aki.che.tohoku.ac.jp/~koyama/html/research/SOFC.html>."
- [14] N. M. Sammes, Y. Du, and R. Bove, "Design and fabrication of a 100 W anode supported

- micro-tubular SOFC stack,” *J. Power Sources*, vol. 145, no. 2, pp. 428–434, 2005.
- [15] S. M. Jamil, M. H. D. Othman, M. a. Rahman, J. Jaafar, a. F. Ismail, and K. Li, “Recent fabrication techniques for micro-tubular solid oxide fuel cell support: A review,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 1, pp. 1–22, 2015.
- [۱۶] مینا ضرابیان، محمد علی فقیهی ثانی، عبدالرضا سیم چی، “ساخت نانو کامپوزیت Nio-YSZ برای آند پیل سوختی اکسید جامد به روش لایه-نشانی الکتروفورتیک،” *مجله مواد نوین*، ۱۳۸۹.
- [17] B. Shri Prakash, S. Senthil Kumar, and S. T. Aruna, “Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 36, pp. 149–179, 2014.
- [18] K. Huang and S. C. Singhal, “Cathode-supported tubular solid oxide fuel cell technology: A critical review,” *J. Power Sources*, vol. 237, pp. 84–97, 2013.
- [۱۹] شهریار بزرگمهری، محسن حامدی، حامد محبی، امیر قبادزاده، حامد اصلان نژاد، “ارزیابی عملکرد و ریزساختار تک سل پیل سوختی اکسید جامد،” *نشریه انرژی ایران*، 1391، صفحه ۳۶–۲۱.
- [20] L. Besra and M. Liu, “A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD),” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 1, pp. 1–61, 2007.
- [21] L. Jia, Z. Lü, X. Huang, Z. Liu, K. Chen, X. Sha, G. Li, and W. Su, “Preparation of YSZ film by EPD and its application in SOFCs,” *J. Alloys Compd.*, vol. 424, no. 1–2, pp. 299–303, 2006.
- [22] I. Corni, M. P. Ryan, and A. R. Boccaccini, “Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 7, pp. 1353–1367, 2008.
- [23] Z. Wang, J. Shemilt, and P. Xiao, “Novel fabrication technique for-the production of ceramic/ceramic and metal/ceramic composite coatings,” vol. 42, pp. 653–659, 2000.
- [24] H. Maleki-ghaleh, M. Rekabeslami, M. S. Shakeri, and M. H. Siadati, “Applied Surface Science Nano-structured yttria-stabilized zirconia coating by electrophoretic deposition,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 280, pp. 666–672, 2013.
- [25] M. Zarabian, A. Y. Yar, S. Vafaenezhad, M. A. F. Sani, and A. Simchi, “Electrophoretic deposition of functionally-graded NiO – YSZ composite films,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 10, pp. 1815–1823, 2013.
- [26] T. Talebi, B. Raissi, M. Haji, and A. Maghsoudipour, “The role of electrical conductivity of substrate on the YSZ film formed by EPD for solid oxide fuel cell applications,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 17, pp. 9405–9410, 2010.
- [27] T. Talebi, M. Haji, and B. Raissi, “Effect of sintering temperature on the microstructure, roughness and electrochemical impedance of electrophoretically deposited YSZ electrolyte for SOFCs,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 17, pp. 9420–9426, 2010.

- [28] Y. Zou, W. Zhou, J. Sunarso, F. Liang, and Z. Shao, "Electrophoretic deposition of YSZ thin-film electrolyte for SOFCs utilizing electrostatic-steric stabilized suspensions obtained via high energy ball milling," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 15, pp. 9195–9204, 2011.
- [29] I. Zhitomirsky and A. Petric, "Electrophoretic deposition of ceramic materials for fuel cell applications," vol. 20, pp. 2055–2061, 2000.
- [30] E. Caproni, D. Gouvêa, and R. Muccillo, "Ytria-stabilized zirconia closed end tubes prepared by electrophoretic deposition," *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 1, pp. 273–277, 2011.
- [۳۱] دودانگه‌ای س، (۱۳۹۲)، پایان‌نامه کارشناسی ارشد: "تهیه الکتروولیت لوله شکل پایه زیرکونیا به روش لایه‌نشانی الکتروفوریتیک"، دانشکده مکانیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [32] T. Mathews, N. Rabu, J. R. Sellar, and B. C. Muddle, "Electrophoretic Deposition and Its Conductivity Measurement," vol. 128, pp. 111–115, 2000.
- [33] M. Meepho, D. Wattanasiriwech, and S. Wattanasiriwech, "Preparation of NiO-YSZ Substrate for Electrophoretic Deposition of thin YSZ Film," *Energy Procedia*, vol. 34, pp. 714–720, 2013.
- [34] T. Hosomi, M. Matsuda, and M. Miyake, "Electrophoretic deposition for fabrication of YSZ electrolyte film on non-conducting porous NiO-YSZ composite substrate for intermediate temperature SOFC," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 1, pp. 173–178, 2007.
- [35] P. Sarkar, L. Yamarte, H. Rho, and L. Johanson, "Anode-Supported Tubular Micro-Solid Oxide Fuel Cell," vol. 108, pp. 103–108, 2007.
- [36] J. S. Cherng, M. Y. Ho, T. H. Yeh, and W. H. Chen, "Anode-supported micro-tubular SOFCs made by aqueous electrophoretic deposition," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. SUPPL. 1, pp. 477–480, 2012.
- [37] J. S. Cherng, C. C. Wu, W. H. Chen, and T. H. Yeh, "Microstructure and performance of micro-tubular solid oxide fuel cells made by aqueous electrophoretic deposition," *Ceram. Int.*, vol. 39, pp. 601–604, 2013.
- [38] F. A. Yu, C. C. Wu, T. H. Yeh, and J. S. Cherng, "ScienceDirect Effects of layer thickness on the performance of micro-tubular solid oxide fuel cells made by sequential aqueous electrophoretic deposition," pp. 5–9, 2015.
- [39] J. Xiao, C. Xiong, L. Ding, H. Yuan, L. Chen, and W. Liu, "Tubular solid oxide fuel cells fabricated by slip-phase inversion combined with a vacuum-assisted coating technique," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 7, pp. 10163–10169, 2014.
- [40] S. B. Lee, T. H. Lim, R. H. Song, D. R. Shin, and S. K. Dong, "Development of a 700 W anode-supported micro-tubular SOFC stack for APU applications," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 9, pp. 2330–2336, 2008.

-
- [41] M. Torrell, a. Morata, P. Kayser, M. Kendall, K. Kendall, and a. Tarancón, “Performance and long term degradation of 7 W micro-tubular solid oxide fuel cells for portable applications,” *J. Power Sources*, vol. 285, pp. 439–448, 2015.
- [42] H. Feng, L. Chen, Z. Xie, and F. Sun, “Constructal optimization for a single tubular solid oxide fuel cell,” *J. Power Sources*, vol. 286, pp. 406–413, 2015.
- [43] “http://edu.nano.ir/index.php?actn=papers_view&id=90.” .

Abstract

Fuel cells are electrochemical devices that convert the chemical energy of a reaction into electrical energy. Micro tubular solid oxide fuel cell is a type of solid oxide fuel cell with a tubular cross section and micro-scale in thickness that has less than 5mm diameter. Electrophoretic deposition (EPD) is one of the colloidal processes used for fabrication of ceramics product. In this project, the non-aqueous EPD method was used for the fabrication of micro-tubular SOFCs. For this purpose, constructive depositions of the porous anode layer (YSZ–NiO), dense electrolyte layer (YSZ) and porous cathode layer (YSZ-LSM) were carried out on the graphite rod substrate, respectively. Each of the layers was dried before the next layer deposition and then prepared samples were pre-sintered at 900 °C in order to burn out graphite substrates. The voltage produced by micro fuel cells made using electrochemical impedance was investigated. The effect of deposition time and voltage and sintering temperature were investigated on layers weight and layers porosity and then optimum values of voltage and time were attained. Results from zeta potential tests on various suspensions used for each layer, revealed that prepared suspensions have good stability to deposition of each layer. The microstructure and thickness of each layer was investigated by Scanning Electron Microscope (SEM). According to SEM images, anode and cathode layers were porous and electrolyte layer was dense and the thicknesses of anode, electrolyte and cathode were 126 µm, 101 µm and 71 µm, respectively. produced voltage from micro tubular SOFC was investigated and was measured 0.38 V 600 °C.

Keywords: Solid oxide fuel cell, Micro-tubular cell, ElectroPhoretic Deposition, Zirconia



Shahrood University of Technology
Department of Mechanical Engineering

Title

**Feasibility of manufacturing of zirconia based micro solid oxide fuel cell by
electrophoretic method**

Written by
Rahmatollah Kherad

Supervisor
Dr. Mojtaba Ghatee

February 2016