

سورة



دانشکده مهندسی شیمی و مواد

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی سرامیک

بررسی خصوصیات کامپوزیت Cu/Ni/YSZ به عنوان آند پیل سوختی اکسید جامد پایه

زیرکونیا

نگارنده: نوید رضایی

استاد راهنما:

مجتبی قطعی

شهریور ۱۳۹۶

شماره: ۹۶،۱۳۴  
تاریخ: ۹۳،۷،۱۷

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم / آقای نوید رضایی با شماره دانشجویی ۹۳۰۸۳۳۴ رشته مهندسی مواد گرایش سرامیک تحت عنوان بررسی خصوصیات کامپوزیت Cu/Ni/YSZ به عنوان آند پیل سوختی اکسید جامد پایه زیرکونیا که در تاریخ ۹۶/۶/۲۲ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با امتیاز ۲۲،۱۸،۰۰ درجه استادیوس)  مردود   
نوع تحقیق: نظری  عملی

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر مجتبی قطعی	استادیار	
۲- استاد راهنمای دوم			
۳- استاد مشاور			
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	ماشاء الله رضا کاظمی	استادیار	
۵- استاد ممتحن اول	دکتر رضا طاهریان	استادیار	
۶- استاد ممتحن دوم	دکتر مجید محمدی	استادیار	



نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر محمد جعفری

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

تبره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

تقديم نامه

تقديم به پدرم

## سپاس‌گذاری

**با سپاس فراوان از زحمات و تلاش‌های استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر مجتبی قلمعی و همچنین کمک‌های دوست عزیزم مهندس محمد فواجه زاده که بنده حقیر را در مسیر تکمیل کردن این پروژه یاری کردند. همچنین تشکر و سپاس فراوان از زحمات و حمایت‌های پدر و مادرم.**



## تعهد نامه

اینجانب نوید رضایی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد گرایش سرامیک دانشکده شیمی و مواد دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی خصوصیات کامپوزیت Cu/Ni/YSZ به عنوان آند پیل سوختی اکسید جامد پایه زیرکونیا تحت راهنمایی دکتر مجتبی قطعی متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش های 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 می باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه صنعتی 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 می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت های 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، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. 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 نمی باشد.





## چکیده

پیل سوختی یک مبدل انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی است. پیل سوختی اکسید جامد با عملکرد در دماهای بالا دارای بازدهی بالای ۶۰٪ می‌باشد. سرمت Ni-YSZ، آند معمول برای پیل سوختی اکسید جامد است، یکی از مشکلات اصلی این سرمت وجود پدیده کک‌زدن در حضور سوخت‌های هیدروکربنی می‌باشد. برای غلبه بر این مشکل از فلز مس در ترکیب آند استفاده می‌شود. تاثیر ساماریوم بر عملکرد تک‌سل در دو سوخت متان و هیدروژن مورد بررسی قرار می‌گیرد. روش تزریق یکی از روش‌های ساخت الکترودهای پیل سوختی اکسید جامد صفحه‌ای می‌باشد. در این پروژه از ترکیب سه روش پرس خشک، چاپ صفحه‌ای و تزریق برای ساخت تک سل پیل سوختی اکسید جامد صفحه‌ای استفاده شده است. تک‌سل با لایه نگهدارنده آند، از مخلوط کردن پودر ۸YSZ با اکسید نیکل (NiO) به روش پرس خشک ساخته شد. بعد از پیش‌پخت در دمای ۱۲۰۰°C، لایه‌ی الکترولیت (۸YSZ) با روش چاپ صفحه‌ای بر روی زیرلایه متخلخل پوشش داده می‌شود. پس از پخت الکترولیت در دمای ۱۴۰۰°C، لایه کاتد به صورت دو لایه LSM/YSZ-LSM بر روی آن چاپ می‌شود. دمای پخت برای کاتد ۱۲۵۰°C می‌باشد. بعد از این مرحله با توجه به تخلخل موجود در لایه آند محلول نیترا ته مس و ساماریوم تزریق می‌شود و بعد از خارج کردن نیترات موجود در لایه آند در دمای ۵۰۰°C و سپس پخت نهایی در ۸۵۰°C انجام شد. کارایی پیل به وسیله روش امپدانس الکتروشیمیایی بررسی شد. مقدار بیشینه چگالی توان در دمای ۸۵۰°C برابر با ۱۳۹ mW/cm<sup>2</sup> برای نمونه تزریق شده با مس در حضور گاز هیدروژن بود. نتایج بدست آمده نشان داد که آند Cu/Ni/YSZ پایداری بیشتری در حضور گاز متان دارد. حضور ساماریوم باعث افت عملکرد می‌شود.

**واژگان کلیدی:** پیل سوختی اکسید جامد صفحه‌ای، روش تزریق (Infiltration)، کامپوزیت آند



## فهرست عنوان‌ها

### فصل ۱ مقدمه ..... ۱

- ۱-۱- پیل سوختی ..... ۲
- ۱-۲- پیشینه تاریخی ..... ۳
- ۱-۳- انواع پیل‌های سوختی ..... ۴
- ۱-۴- پیل سوختی اکسید جامد (SOFCs) ..... ۶
  - ۱-۴-۱ اصول طراحی و عملکرد SOFCs ..... ۷
  - ۱-۴-۲ اجزا SOFCs ..... ۸
  - ۱-۴-۳ خصوصیات اجزا SOFCs ..... ۹
  - ۱-۴-۴ مواد SOFCs ..... ۹
- ۱-۵- پیل سوختی اکسید جامد صفحه‌ای و چالش‌های موجود ..... ۲۱
- ۱-۶- روش تزریق ..... ۲۴
- ۱-۷- مروری بر مطالعات گذشته ..... ۲۶
- ۱-۸- معرفی تحقیق حاضر ..... ۳۲

### فصل ۲ ..... ۳۵

- ۲-۱- مواد اولیه و تجهیزات مورد استفاده ..... ۳۵
- ۲-۲- روش انجام آزمایش ..... ۴۰
  - ۲-۲-۱ ساخت کامپوزیت آند ..... ۴۰
  - ۲-۲-۲ ساخت خمیر الکترولیت ..... ۴۱
  - ۲-۲-۳ آماده‌سازی خمیر کاتد ..... ۴۲
  - ۲-۲-۴ آماده‌سازی خمیر LSM ..... ۴۳
- ۲-۳- مراحل ساخت تک‌سل به همراه فرآیند پخت و تف‌جوشی ..... ۴۳
- ۲-۴- تزریق محلول‌های نیتراته ..... ۴۹
- ۲-۵- اتصالات و آب‌بندی نمونه‌ها ..... ۵۶
- ۲-۶- بررسی خواص الکتروشیمیایی تک‌سل SOFCs ..... ۵۸
- ۲-۷- مانت کردن نمونه‌ها ..... ۶۳
- ۲-۸- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ..... ۶۴
- ۲-۹- آزمون اسپکتروسکوپی تفرق انرژی اشعه ایکس (EDX) ..... ۶۵

### فصل ۳ نتایج و بحث ..... ۶۷

- ۳-۱- انتخاب یک تخلخل‌ساز مناسب و بهینه‌کردن آن ..... ۶۷

- ۳-۲- چالش‌های روبه‌رو در تولید دولایه‌های چگال - متخلخل به روش پرس خشک ..... ۶۹
- ۳-۳- پارامترهای متغیر در ساخت تک‌سل ..... ۷۲
- ۳-۳-۱- پارامترهای بهینه شده در ساخت لایه نگهدارنده آند ..... ۷۲
- ۳-۳-۲- بررسی چالش‌های روبه‌رو در چاپ فیلم الکترولیت ..... ۷۳
- ۳-۳-۳- پارامترهای بهینه شده در ساخت لایه کاتد ..... ۷۵
- ۳-۴- پارامترهای بهینه شده در مرحله تزریق ..... ۷۶
- ۳-۴-۱- میزان تخلخل چارچوب الکترو ..... ۷۶
- ۳-۴-۲- غلظت محلول‌های نیتراته ..... ۷۷
- ۳-۴-۳- تعداد سیکل‌های تزریق ..... ۷۷
- ۳-۴-۴- میزان بارگذاری ..... ۷۸
- ۳-۵- دماهای بهینه در هر فرآیند ..... ۷۸
- ۳-۶- نتایج تست عملکرد الکتروشیمیایی تک‌سل ..... ۷۹
- ۳-۷- نتایج تست SEM ..... ۹۵
- ۳-۸- نتایج تست EDX ..... ۹۸

## فصل ۴ نتیجه‌گیری ..... ۱۰۱

- ۴-۱- نتیجه‌گیری ..... ۱۰۱
- ۴-۲- پیشنهاد برای کارهای آینده ..... ۱۰۲

## فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: اصول عملکردی انواع پیل سوختی [6] ..... ۵
- شکل ۲-۱: اجزا و نحوه عملکرد پیل سوختی [7] ..... ۵
- شکل ۳-۱: طرحواره پیل سوختی اکسید به همراه واکنش‌های الکتروشیمیایی [9] ..... ۸
- شکل ۴-۱: مواد مورد استفاده در الکترولیت SOFCs [10] ..... ۱۱
- شکل ۵-۱: رسانایی تقریبی مواد الکترولیت در دماهای مختلف [13] ..... ۱۲
- شکل ۶-۱: دسته‌بندی مواد مورد استفاده در SOFCs [9] ..... ۱۵
- شکل ۷-۱: مواد مورد استفاده در کاتد پیل سوختی اکسید جامد [9] ..... ۱۷
- شکل ۸-۱: اتصال‌دهنده در SOFCs ..... ۲۰
- شکل ۹-۱: شماتیک پشته SOFCs ..... ۲۱
- شکل ۱۰-۱: شماتیک و پیکره SOFCs لوله‌ای [۲۶] ..... ۲۲
- شکل ۱۱-۱: شماتیک و پیکره SOFCs صفحه‌ای [۲۷] ..... ۲۳
- شکل ۱۲-۱: شماتیکی از روش تزریق (Infiltration) [30] ..... ۲۶
- شکل ۱-۲: شکل ظاهری پودر ۸YSZ ..... ۳۶
- شکل ۲-۲: آسیاب سیاره‌ای ..... ۴۱
- شکل ۳-۲: خمیر ۸YSZ برای ساخت لایه الکترولیت ..... ۴۲
- شکل ۴-۲: کامپوزیت کاتد (۵۰YSZ-۵۰LSM) ..... ۴۳
- شکل ۵-۲: الف) وسایل مورد نیاز برای گرانوله کردن ب) پودر گرانوله شده ..... ۴۴
- شکل ۶-۲: قالب و نمونه‌های پرس شده (لایه آند) ..... ۴۴
- شکل ۷-۲: کوره تیوپی ..... ۴۵
- شکل ۸-۲: الف) نمونه‌ها قبل از سیکل حرارتی ب) نمونه‌ها بعد از سیکل حرارتی ..... ۴۶
- شکل ۹-۲: کوره برای پخت لایه الکترولیت ..... ۴۷

- شکل ۲-۱۰: الف) نمونه‌ها قبل از پخت و بعد از چاپ فیلم نازک الکترولیت ..... ۴۸
- شکل ۲-۱۱: پوشش لایه کاند ..... ۴۹
- شکل ۲-۱۲: بلورهای آبی نیترات مس ..... ۵۰
- شکل ۲-۱۳: محلول نیترات مس ۳M ..... ۵۱
- شکل ۲-۱۴: محلول نیتراته ساماریوم (۱M) ..... ۵۲
- شکل ۲-۱۵: ترازو ..... ۵۳
- شکل ۲-۱۶: نمونه بعد از تزریق ..... ۵۵
- شکل ۲-۱۷: نمونه چسب زده شده به همراه وسایل مورد استفاده ..... ۵۷
- شکل ۲-۱۸: نمونه آب‌بندی شده با چسب سرامیکی دما ..... ۵۸
- شکل ۲-۱۹: منحنی پلاریزاسیون با تفکیک انواع افت‌ها ..... ۵۹
- شکل ۲-۲۰: شماتیک تک‌سل در داخل کوره ..... ۶۱
- شکل ۲-۲۱: ستاپ آماده شده به منظور اندازه‌گیری عملکرد الکتروشیمیایی تک‌سل ..... ۶۲
- شکل ۲-۲۲: الف) کوره لوله‌ای (ب) دستگاه هیدروژن‌ساز (ج) دستگاه امپدانس سنج ..... ۶۲
- شکل ۲-۲۳: طرحواره تست اندازه‌گیری عملکرد الکتروشیمیایی تک‌سل ..... ۶۳
- شکل ۲-۲۴: الف) دستگاه میکروکاتر (ب) نمونه‌های مانت شده ..... ۶۴
- شکل ۳-۱: الف) جداسدن دولایه بعد پرس (ب) فروپاشی لایه متخلخل بعد پیش‌پخت ..... ۶۸
- شکل ۳-۲: نفوذ اکسید مس به درون لایه چگال الکترولیت ..... ۶۹
- شکل ۳-۳: الف) نمونه در حال تزریق محلول نیتراته (ب) نمونه‌های تزریق شده بعد از خشک شدن در آون  
ج) تک‌سل‌ها بعد از پخت نهایی ..... ۷۰
- شکل ۳-۴: الف) نمونه سالم (ب) نمونه خراب با نسبت اجزا نامناسب ..... ۷۴
- شکل ۳-۵: توری به همراه چارچوب ..... ۷۴
- شکل ۳-۶: کاردک مورد استفاده در فرآیند چاپ ..... ۷۵
- شکل ۳-۷: بدست آوردن مقادیر R و C با نرم افزا ..... ۸۲

- شکل ۳-۸: عکس SEM با بزرگنمایی هزار نمونه N<sub>1</sub> ..... ۹۶
- شکل ۳-۹: تصویر نمونه N<sub>1</sub> با بزرگنمایی ۳۰۰۰ ..... ۹۶
- شکل ۳-۱۰: تصویر SEM نمونه N<sub>2</sub> با بزرگنمایی ۴۰۰۰ ..... ۹۷
- شکل ۳-۱۱: عکس SEM با بزرگنمایی ۳۰۰۰ برای نمونه N<sub>5</sub> ..... ۹۷
- شکل ۳-۱۲: عکس SEM برای نمونه N<sub>3</sub> با بزرگنمایی ۱۰۰۰ ..... ۹۸
- شکل ۳-۱۳: الگوی EDX برای نمونه N<sub>1</sub> ..... ۹۹
- شکل ۳-۱۴: الگوی EDX نمونه N<sub>5</sub> ..... ۱۰۰





## فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱: مقایسه انواع پیل سوختی [8] ..... ۶
- جدول ۲-۱: مقایسه‌ای مختصر بین SOFCs لوله‌ای و صفحه‌ای [25] ..... ۲۲
- جدول ۳-۱: روش‌های ساخت لایه‌های نازک در فرآیند ساخت پیل سوختی اکسید جامد [25] ..... ۲۴
- جدول ۱-۲: خصوصیات پودر ۸YSZ ..... ۳۵
- جدول ۲-۲: مشخصات پودر NIYSZ-TC ..... ۳۶
- جدول ۳-۲: مشخصات پودر NiO ..... ۳۶
- جدول ۴-۲: خصوصیات پودر LSM ..... ۳۷
- جدول ۵-۲: خصوصیات تریپینئول آلفا در دمای ۲۰ °C ..... ۳۸
- جدول ۶-۲: خصوصیات پودر اتیل سلولز ..... ۳۸
- جدول ۷-۲: خصوصیات چسب پلی وینیل الکل (PVA) ..... ۳۹
- جدول ۸-۲: خصوصیات الکل متانول ..... ۳۹
- جدول ۹-۲: سیکل عملیات حرارتی برای پخت اولیه لایه آند ..... ۴۵
- جدول ۱۰-۲: سیکل حرارتی برای پخت لایه الکترولیت ..... ۴۷
- جدول ۱۱-۲: سیکل حرارتی پخت لایه کاتد ..... ۴۸
- جدول ۱۲-۲: خصوصیات نیترات مس ..... ۵۰
- جدول ۱۳-۲: خصوصیات اکسید ساماریوم ( $Sm_2O_3$ ) ..... ۵۱
- جدول ۱۴-۲: خصوصیات اسید نیتریک ( $HNO_3$ ) ..... ۵۲
- جدول ۱۵-۲: مشخصات هر نمونه به همراه کد مربوط به آن ..... ۵۳
- جدول ۱۶-۲: وزن نمونه‌ها بعد از تزریق ..... ۵۴
- جدول ۱۷-۲: سیکل حرارتی برای پخت نمونه‌های تزریق شده ..... ۵۵
- جدول ۱۸-۲: وزن نمونه‌ها بعد از سیکل حرارتی ..... ۵۵

- جدول ۱۹-۲: جرم مولی ترکیبات نیتراته ..... ۵۶
- جدول ۲۰-۲: میزان بارگذاری هر فلز در نمونه‌ها ..... ۵۶
- جدول ۲۱-۲: سیکل حرارتی به منظور پیش پخت چسب آب‌بند ..... ۵۸
- جدول ۱-۳: سیکل حرارتی برای پیش پخت دولایه ..... ۶۸
- جدول ۲-۳: دماهای بهینه برای پخت هر لایه [53] ، [51] ، [57] ، [58] ، [59] ..... ۷۸
- جدول ۳-۳: مقادیر بیشینه توان و ولتاژ مدار باز برای نمونه N1 ..... ۸۰
- جدول ۴-۳: مقادیر C و جزء مرتبط با آن ..... ۸۲
- جدول ۵-۳: مقادیر مقاومت برای سه لایه در دماهای مختلف (تک‌سل N1) ..... ۸۳
- جدول ۶-۳: مقادیر بیشینه توان و ولتاژ مدار باز برای نمونه N2 ..... ۸۴
- جدول ۷-۳: مقادیر مقاومت اجزا برای نمونه N2 ..... ۸۵
- جدول ۸-۳: مقادیر بیشینه توان و ولتاژ مدار باز برای نمونه N3 در سوخت هیدروژن ..... ۸۶
- جدول ۹-۳: مقادیر مقاومت برای نمونه N3 در سوخت هیدروژن ..... ۸۷
- جدول ۱۰-۳: مقادیر بیشینه توان و ولتاژ مدار باز برای نمونه N3 در سوخت متان ..... ۸۸
- جدول ۱۱-۳: مقادیر مقاومت برای نمونه N3 در سوخت متان ..... ۸۹
- جدول ۱۲-۳: مقادیر توان بیشینه و ولتاژ برای نمونه N4 در هیدروژن ..... ۹۱
- جدول ۱۳-۳: مقادیر مقاومت برای نمونه N4 در هیدروژن ..... ۹۲
- جدول ۱۴-۳: بیشینه توان و ولتاژ برای نمونه N4 در متان ..... ۹۳
- جدول ۱۵-۳: نتایج مقاومت برای سه لایه در نمونه N4 در سوخت متان ..... ۹۳
- جدول ۱۶-۳: مقادیر بیشینه توان، ولتاژ و مقاومت برای نمونه N5 در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  ..... ۹۵
- جدول ۱۷-۳: درصد عناصر در نمونه N1 ..... ۹۹
- جدول ۱۸-۳: درصد عناصر برای تک‌سل N5 ..... ۱۰۰

## فهرست نشانه‌ها

TEC	ضریب انبساط حرارتی	C	غلظت
TPB	مرز مشترک سه فاز	m	جرم
$T$	دما	Hz	فرکانس
$t$	زمان	A	جریان
$F$	ثابت فارادی	W	توان
$R$	ثابت جهانی گازها	V	ولتاژ
$P$	فشار	M	مولار
		SOFCs	پیل سوختی اکسید جامد



## فصل ۱ مقدمه

سوخت‌های فسیلی منابع انرژی رو به زوالی هستند که جامعه‌ی رو به توسعه‌ی انسانی را در آینده‌ای نه چندان دور دچار کمبود سوخت می‌سازند. با رشد سریع جمعیت و رسیدن آن به مرز ۱۰ میلیارد نفر تا ۵۰ سال آینده نیاز به منابع پایان ناپذیر سوخت افزایش خواهد یافت. از طرفی وسعت آلودگی ناشی از سوخت‌های فسیلی زندگی در کره‌ی خاکی را دچار مشکل ساخته است. در این ارتباط شاهد وضع قوانین سخت زیست‌محیطی و تخصیص اعتبارهایی برای تحقیق در زمینه‌ی بهره‌برداری از انرژی‌های نو بوده‌ایم. بهر ترتیب ضرورت انتخاب جایگزین مناسب، ارزان قیمت و تمیز برای سوخت‌های فسیلی آشکار است. از جمله انرژی‌های مطرح، انرژی الکتریکی تولید شده بوسیله‌ی پیل‌های سوختی است، که بدلیل بازدهی بسیار بالا و عدم آلاینده‌ی محیط‌زیست و نیز مصرف هیدروژن به عنوان سوخت، در حال حاضر راه حل مناسبی جهت عبور از تنگنای انرژی و آلودگی محیط زیست می‌باشد (گاز هیدروژن را می‌توان از منابع انرژی تجدیدپذیر و تجدیدنپذیر بدست آورد، امروزه اقتصادی‌ترین روش تولید هیدروژن استفاده از گاز طبیعی است) [۱].

بازدهی پیل‌های سوختی حدود سه برابر موتورهای احتراق داخلی است (بازدهی پیل سوختی ۴۰ تا ۶۰ درصد است، در حالیکه بازدهی خودروهای دارای موتور احتراق داخلی، کمتر از ۱۷ درصد می‌باشد).

پیل‌های سوختی دارای قسمت‌های متحرک نیستند، بنابراین به تعمیر یا تعویض قطعات احتیاج ندارند. صدای ناشی از کار پیل‌های سوختی بسیار کمتر از صدای موتور خودروهای احتراق داخلی است و احتمال انتقال پیل سوختی از یک خودرو به کار افتاده به خودرو دیگر وجود دارد. ابعاد استفاده از پیل‌های سوختی بسیار گسترده است، به عنوان مثال می‌توان از آنها در زیردریایی‌ها، سفینه‌های فضایی، کشتی‌ها، هواپیماها و ... استفاده کرد و یا آنها را در خودروها اعم از اتوبوس‌ها، کامیون‌ها، سواری‌ها بکار برد. در مناطق دورافتاده که امکان استفاده از شبکه‌ی برق سراسری وجود ندارد می‌توان از آنها به مثابه نیروگاه استفاده کرد. همچنین می‌توانند بعنوان منبع نیروی برق برای مناطق حساسی نظیر بانکها، مراکز معاملات سهام، بیمارستانها و مراکز رایانه‌ای باشند. در این فصل به بیان نحوه عملکرد، اجزا و انواع پیل‌های سوختی و فرآیندهای معمول ساخت آن می‌پردازیم [۲].

### ۱-۱- پیل سوختی<sup>۱</sup>

پیل سوختی یک وسیله الکتروشیمیایی است که انرژی شیمیایی ناشی از واکنش‌های شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. پیل سوختی مانند یک کارخانه می‌باشد که ورودی آن سوخت و خروجی آن آب و جریان الکتریسیته است. پیل‌های سوختی سیستم‌هایی با بازده بالا و آلاینده‌ی پایین می‌باشند. مزیت دیگر این سیستم‌های تولید انرژی، استفاده توأم از انرژی گرمایی و الکتریکی می‌باشد که منجر به افزایش راندمان آن می‌شود. این مبدل‌های الکتروشیمیایی در انواع مختلف با محدوده دمایی معین عمل می‌کنند و سوخت‌های مورد استفاده در آن گستره وسیعی از سوخت‌های هیدروکربنی است که در دمای عملکرد پیل سوختی اصلاح و مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲].

از مزایا و معایب عمده این سیستم‌های الکتروشیمیایی می‌توان به مزیت‌های بازدهی بالای آن‌ها و امکان استفاده به عنوان یک نیروگاه ایستا و متحرک برق و همچنین سازگاری با محیط اشاره کرد و از معایب

آن می‌توان به طول عمر پایین با توجه به عملکرد در دمای بالا و زمان استارت زدن بالای پیل اشاره کرد [۳].

## ۲-۱- پیشینه تاریخی

پیل سوختی اولین بار در سال ۱۸۳۹ توسط ویلیام گرو<sup>۱</sup> در حال بررسی پدیده الکترولیز<sup>۲</sup> آب بیان شد. گرو در زمان انجام آزمایش الکترولیز آب مشاهده کرد که با قطع جریان در مدار جریان کمی در جهت مخالف برقرار است که نتیجه‌ی واکنش بین محصولات الکترولیز آب یعنی اکسیژن و هیدروژن بود که با دو الکتروود پلاتین به عنوان کاتالیست برقرار شده بود این پدیده اساس کار پیل سوختی بود. بعدها با سری کردن این سل‌ها ویلیام گرو موفق به ساخت باتری گازی شد [۴]. واژه پیل سوختی پنجاه سال بعد از باتری گازی ویلیام گرو توسط لودویک مند<sup>۳</sup> و چارلز لنجر<sup>۴</sup> در سال ۱۸۸۹ بیان شد آن‌ها نوعی پیل سوختی که هوا و سوخت ذغال سنگ مصرف می‌کرد را ساختند. تلاش‌های متعددی در اوایل قرن بیستم در جهت توسعه پیل سوختی انجام شد که به دلیل عدم درک علمی مسئله هیچ یک موفقیت آمیز نبود. علاقه به استفاده از پیل سوختی با کشف سوخت‌های فسیلی ارزان و رواج موتورهای بخار کم‌رنگ گردید [۵].

در اواخر قرن نوزدهم میلادی والتر نرنست<sup>۵</sup> برای اولین بار از یک ماده سرامیکی شامل ۸۵٪ زیرکونیا و ۱۵٪ اکسید ایتیریم در پیل سوختی اکسید جامد<sup>۶</sup> به عنوان الکترولیت<sup>۷</sup> جامد پیل استفاده نمود. واژه

<sup>۱</sup> William Grove

<sup>۲</sup> Electrolysis

<sup>۳</sup> Mond

<sup>۴</sup> Langer

<sup>۵</sup> Walther Nernst

<sup>۶</sup> Solid oxide fuel cell (SOFCs)

<sup>۷</sup> Electrolyte

#### ۴ بررسی خصوصیات کامپوزیت Cu/Ni/YSZ به عنوان آند پیل سوختی اکسید جامد پایه زیرکونیا

SOFCs اولین بار در سال ۱۹۳۷ توسط دو دانشمند سوئیسی به نام پریس<sup>۱</sup> و بور<sup>۲</sup> مطرح شد. که شامل سه جز جامد الکترولیت، آند و کاتد بود [۶].

پیل سوختی اکسید جامد اولین بار در دهه ۶۰ میلادی مورد بهره‌وری قرار گرفت. در سال ۱۹۶۲ دو مهندس به نام‌های روکا<sup>۳</sup> و ویسبارت<sup>۴</sup> در شرکت وستینگهاوس<sup>۵</sup> آمریکا موفق به ساخت یک سل با الکترولیت زیرکونیای پایدار شده با اکسید کلسیم و الکترودهای پلاتین شدند که با گاز طبیعی به عنوان سوخت کار می‌کرد. مهندسين شرکت وستینگهاوس تحقیقات زیادی بر روی گسترش مواد و ساختار SOFCs انجام دادند که از آن جمله می‌توان به ساخت لایه نازک و چگال الکترولیت زیرکونیا بر روی زمینه متخلخل به روش لایه‌نشانی بخار الکتروشیمیایی<sup>۶</sup> توسط ایزنبرگ<sup>۷</sup> اشاره کرد که منجر به کاهش دمای عملکرد پیل می‌شود. پیل سوختی اکسید جامد در دو هندسه صفحه‌ای و لوله‌ای در شرکت وستینگهاوس ساخته شد و برای اولین بار در سال ۱۹۹۷ سوزا<sup>۸</sup> و همکارانش موفق به ساخت پیل سوختی اکسید جامد صفحه‌ای با لایه نگهدارنده آند<sup>۹</sup> شدند که منجر به یک جهش بزرگ در تکنولوژی پیل سوختی اکسید جامد شد [۶].

### ۳-۱- انواع پیل‌های سوختی

پیل‌های سوختی را می‌توان بر اساس دمای عملکرد و ترکیب اجزای آن به شش نوع مختلف تقسیم‌بندی کرد (شکل ۱-۱). اساس کار این پیل‌ها شبیه هم است هر پیل سوختی از سه جزء اصلی آند، کاتد و الکترولیت تشکیل شده است (شکل ۱-۲). گاز هیدروژن که به عنوان سوخت به کار می‌رود، به الکترو

---

<sup>۱</sup> Pries

<sup>۲</sup> Bauer

<sup>۳</sup> Ruka

<sup>۴</sup> Weissbart

<sup>۵</sup> Westinghouse

<sup>۶</sup> Electrochemical Vapor Deposition

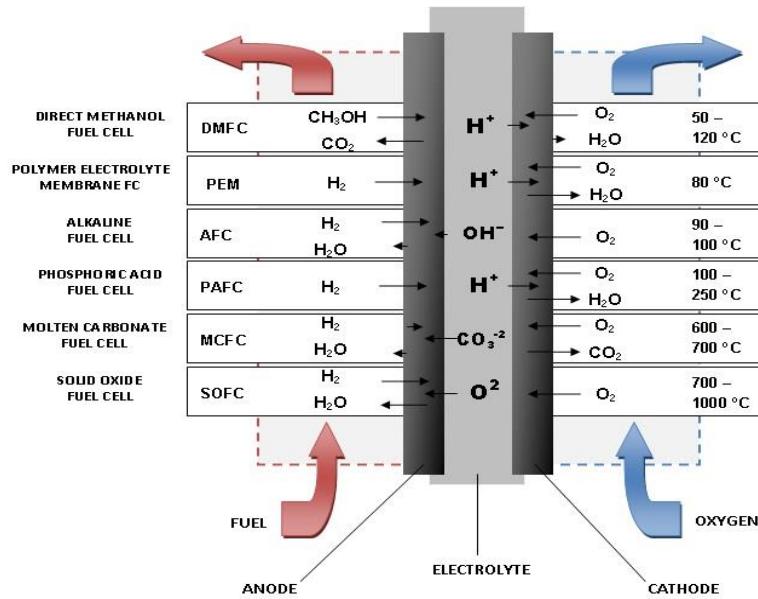
<sup>۷</sup> Isenberg

<sup>۸</sup> Souza

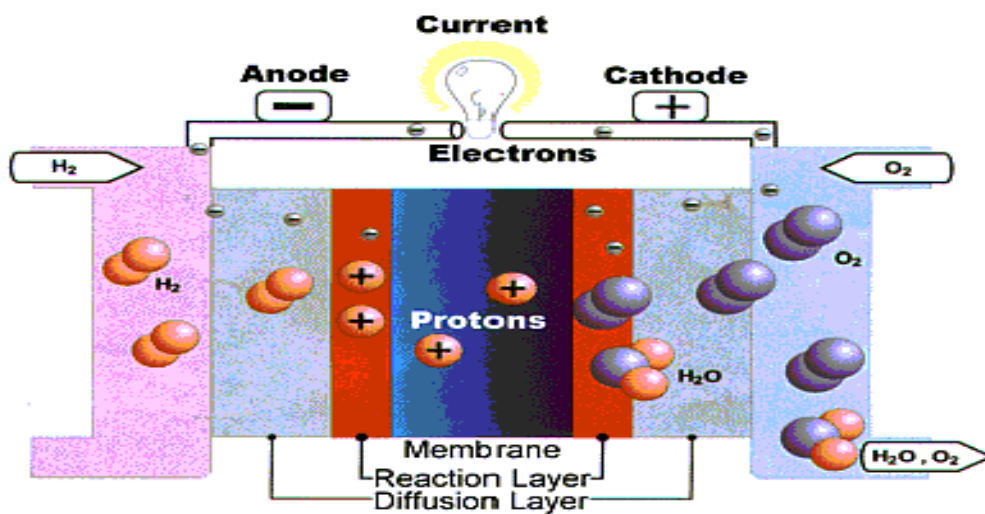
<sup>۹</sup> Anode support cell



آند وارد شده و در آنجا با از دست دادن الکترون، اکسایش می‌یابد. طی این واکنش یون هیدروژن مثبت و الکترون تولید می‌شود. یون‌های اکسیژن از کاتد به آند انتقال می‌یابند. انتقال یون‌های اکسیژن از طریق الکترولیت و انتقال الکترون از طریق یک مدار خارجی صورت می‌گیرد. یون‌های اکسیژن موجود در آند با الکترون‌ها و یون‌های هیدروژن واکنش داده و آب تولید می‌کند [۷].



شکل ۱-۱: اصول عملکردی انواع پیل سوختی [۸]



شکل ۱-۲: اجزا و نحوه عملکرد پیل سوختی [۹]

جدول ۱-۱: مقایسه انواع پیل سوختی [۱۰]

نوع پیل	دمای عملکرد (°C)	الکترولیت	یون هادی	راندمان	محدوده توان (کیلووات)
اکسید جامد (SOFC)	۶۰۰-۱۰۰۰	اکسید جامد	O <sup>2-</sup>	> ۵۰%	۲-۱۰۰۰
قلیایی (AFC)	۶۰-۱۲۰	هیدروکسید پتاسیم	OH <sup>-</sup>	۳۵-۵۵%	< ۵%
پلیمری (PEMFC)	۵۰-۱۰۰	پلیمر جامد	H <sup>+</sup>	۳۵-۴۵%	۵-۲۵۰
اسید فسفریک (PAFC)	~۲۲۰	اسسید فسفریک	H <sup>+</sup>	۴۰%	۲۰۰
کربنات مذاب (MCFC)	~۶۵۰	کربنات پتاسیم-لیتیم	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	> ۵۰%	۲۰۰-۱۰۰۰

همانطور که در جدول ۱-۱ مشاهده می‌کنیم میان گونه‌های مختلف پیل سوختی پیل‌های سوختی کربنات مذاب و اکسید جامد محدوده توان بالاتر و همچنین بازده قابل توجهی را از خود نشان می‌دهند، این می‌تواند به دلیل دمای عملکرد بالای آن‌ها باشد که البته این دمای بالای کارکرد معایبی نیز دارد از جمله کوتاه کردن عمر مفید پیل بخصوص در SOFCs که همه اجزا آن جامد هستند [۱].

#### ۴-۱- پیل سوختی اکسید جامد (SOFCs)

پیل‌های سوختی اکسید جامد یک تکنولوژی امیدوارکننده برای تولید برق در ایستگاه‌های تولید برق در مقیاس بزرگ می‌باشند. این پیل‌ها که در آن از یک جامد سرامیکی به عنوان الکترولیت استفاده می‌شود، در محدوده دمایی بالایی °C ۶۰۰-۱۰۰۰ کار می‌کنند. دمای عملکرد بالا منجر به اصلاح سازی

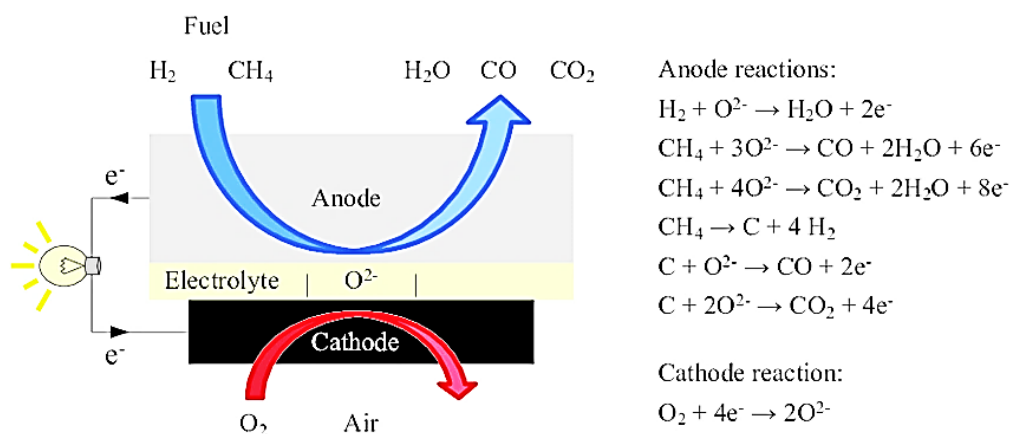
سوخت در داخل خود پیل و افزایش فعالیت کاتالیستی فلزات مورد استفاده در الکترودها و همچنین تولید با توان بالا می‌شود. راندمان این نوع پیل‌ها با بازیابی حرارت تولید شده می‌تواند به ۷۰٪ نیز برسد [۱].

#### ۱-۴-۱ اصول طراحی و عملکرد SOFCs

پیل سوختی اکسید جامد از جنبه‌های زیادی با انواع دیگر پیل سوختی تفاوت دارد. از جمله اینکه تمامی اجزا آن در حالت جامد قرار دارند و این پیل‌ها می‌توانند در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  کار کنند، برعکس انواع دیگر که بازه عملکردی آن‌ها در دمای پایین است. همچنین جامد بودن تمامی اجزا آن محدودیتی در نوع پیکربندی پیل برای سازنده ایجاد نمی‌کند و پیل می‌تواند در دو نوع پیکربندی اصلی لوله‌ای<sup>۱</sup> و صفحه‌ای<sup>۲</sup> ساخته شود. یک SOFCs از دو الکتروود که لایه الکتروولیت از جنس زیرکونیا را در بین خود ساندویچ کرده، تشکیل شده است. در SOFCs هیدروژن به سمت آند تزریق می‌شود و اکسیژن هوا وارد کاتد می‌شود با اکسید شدن سوخت حاوی هیدروژن در سمت آند به وسیله یون‌های اکسیژن که از الکتروولیت عبور می‌کند یک شیب غلظتی در طول الکتروولیت ایجاد می‌شود که این شیب به وجود آمده باعث جذب یون‌های اکسیژن هوا از سمت کاتد به آند می‌شود. در سمت آند طبق واکنش‌های موجود در شکل ۱-۳ الکترون و آب تولید می‌شود و این الکترون‌ها از طریق مدار خارجی به سمت کاتد جریان می‌یابد و برق تولید می‌کند [۱۱].

<sup>۱</sup> Tubular

<sup>۲</sup> Planar



شکل ۱-۳: طرحواره پیل سوختی اکسید به همراه واکنش‌های الکتروشیمیایی [11]

## ۲-۴-۱ اجزا SOFCs

یک SOFCs از دو الکتروود (کاتد و آند) و یک الکتروولیت تشکیل شده است. پیل سوختی اکسید جامد بر پایه انتقال یون اکسیژن و با هیدروژن با خلوص بالا به عنوان سوخت کار می‌کند. اما مشکلی که این سوخت دارد هزینه بالای نگهداری و تولید آن است که می‌بایست از سوخت‌های هیدروکربنی که نگهداری آن‌ها به مراتب آسان‌تر از هیدروژن است استفاده شود. وظیفه اصلی الکتروود رساندن محصولات ناشی از واکنش‌های صورت گرفته در آن به الکتروولیت و جمع‌کننده جریان است. برای آن که واکنش‌ها در الکتروود با سینیتیک بالایی صورت بگیرد می‌بایست ساختار الکتروود به گونه‌ای باشد که سه فاز رسانای الکترونیکی (فلزی)، رسانای یونی (الکتروولیت) و فاز گازی (سوخت یا هوا) در گستره وسیعی در تماس با هم باشند. آند قطب منفی پیل می‌باشد که با توزیع سوخت گازی در ساختار متخلخل خود و جمع‌آوری و انتقال الکترون‌های ناشی از واکنش صورت گرفته به مدار خارجی ایفای نقش می‌کند. کاتد قطب مثبت پیل می‌باشد که با توزیع اکسیژن هوا در ساختار متخلخل خود و تولید یون‌های اکسیژن از ترکیب الکترون‌های برگشتی از مدار خارجی و انتقال این یون‌ها به الکتروولیت در تکمیل کردن فرآیند پیل کمک می‌کند. الکتروولیت نیز تعیین‌کننده دمای عملکرد پیل است و از این که دو الکتروود با هم ارتباط الکترونیکی داشته باشند ممانعت می‌کند و با انتقال یون‌ها بین دو الکتروود تعادل بار الکتریکی کل را حفظ می‌کند [۱].

### ۳-۴-۱ خصوصیات اجزا SOFCs

هر جز از SOFCs وظیفه معینی دارد و می‌بایست خصوصیات منحصر به خود را برای ایفای نقش در طی عملکرد پیل دارا باشد از جمله این خصوصیات می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۱۱]:

۱. ثبات مناسب (شیمیایی، فازی، مورفولوژی و ابعادی)،
۲. رسانایی مناسب (یونی و الکتریکی)،
۳. سازگاری شیمیایی با دیگر اجزا،
۴. انبساط حرارتی<sup>۱</sup> نزدیک اجزا باهم برای جلوگیری از ترک خوردن پیل در طول عملکرد آن،
۵. الکترولیت چگال برای جلوگیری از مخلوط شدن گازها،
۶. کاتد و آنود متخلخل برای عبور گاز و رسیدن به محل انجام واکنش‌ها،
۷. استحکام و سختی بالای اجزا،
۸. قابلیت ساخت آسان،
۹. سازگاری در دماهای بالا که بیشتر ساختارهای سرامیکی در این دماها تشکیل می‌شوند.

### ۴-۴-۱ مواد SOFCs

مواد اجزا SOFCs باید خصوصیتی که در بالا به آن اشاره شد را داشته باشد از اینرو برای هر جز موادی با خصوصیات منحصر به فرد نیاز می‌باشد که محققان زیادی در طی سال‌های گذشته پیرامون آن مطالعه و آزمایش کرده‌اند. تکنولوژی امروزی از مواد سرامیکی برای ساخت SOFCs استفاده می‌کند [۱۲].

✓ الکترولیت

<sup>۱</sup> Thermal expansion

## ۱۰ بررسی خصوصیات کامپوزیت Cu/Ni/YSZ به عنوان آند پیل سوختی اکسید جامد پایه زیرکونیا

در SOFCs، الکترولیت یک اکسید جامد است که به عنوان پلی برای عبور یون‌های اکسیژن ( $O^{2-}$ ) از کاتد به آند عمل می‌کند و نیم واکنش‌های اکسایش<sup>۱</sup> و کاهش<sup>۲</sup> را از هم جدا می‌کند. در طراحی صفحه‌ای SOFCs در دماهای بالا، الکترولیت به عنوان لایه نگهدارنده پیل در طول فرایند ساخت عمل می‌کند. خصوصیتی که الکترولیت می‌بایست داشته باشد در زیر دسته بندی شده است [۱۲]:

✓ رسانایی یونی،

✓ عایق الکترونیکی،

✓ پایداری شیمیایی در دماهای بالا،

✓ پایداری شیمیایی در محیط اکسایش و احیا،

✓ تهی از هر گونه تخلخل و مانع نفوذ گاز،

✓ یک لایه نازک و یکنواخت (برای به حداقل رساندن اتلافات اهمی)،

✓ انبساط حرارتی سازگار با الکترودها،

✓ هزینه پایین مواد مورد استفاده.

مواد مورد استفاده در الکترولیت SOFCs که پیش‌تر توسط محققین مورد بررسی قرار گرفته است در شکل ۱-۴ مشاهده می‌شود.

---

<sup>۱</sup> Oxidation

<sup>۲</sup> Reduction

Zirconia electrolytes	
YSZ	$(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ ( $x \sim 0.08-0.1$ )
SSZ	$(ZrO_2)_x(Sc_2O_3)_{1-x}$ ( $x \sim 0.8$ )
CaSZ	$Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$
Ceria electrolytes	
GDC	$Ce_xGd_{1-x}O_y$ ( $x \sim 0.8, y \sim 1.8$ )
SDC	$Ce_xSm_{1-x}O_y$ ( $x \sim 0.8, y \sim 1.9$ )
YDC	$Ce_xY_{1-x}O_y$ ( $x \sim 0.8, y \sim 1.96$ )
CDC	$Ce_xCa_{(1-x)}O_y$ ( $x \sim 0.9, y \sim 1.8$ )
Lanthanum electrolytes	
LSGM	$La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y}O_3$ ( $x \sim 0.9, y \sim 0.8$ )
LSGMC	$La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y-z}Co_zO_3$ ( $x \sim 0.8, y \sim 0.8, z \sim 0.085$ )
LSGMF	$La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y-z}Fe_zO_3$ ( $x \sim 0.8, y \sim 0.5, z \sim 0.4$ )
LSGMCF	$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.32}Mg_{0.08}Co_{0.2}Fe_{0.4}O_3$
LaAlO <sub>3</sub> -based	$La_{1-x}Ca_xAlO_3$ ( $x = 0.0027-0.008$ ), $La_{1-x}Ba_xAlO_3$ ( $x = 0.1$ )
Others	
BCY	$BaCe_xY_{1-x}O_3$ ( $x \sim 0.25$ )
YStH	$(ThO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ ( $x \sim 0.08-0.1$ )
YSHa	$(HfO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ ( $x \sim 0.08-0.1$ )
Bismuth oxide-based	$(Bi_2O_3)_x(Nb_2O_5)_{1-x}$ ( $x \sim 0.25$ )
Pyrochloroses-based	$YZr_2O_7, Gd_2Ti_2O_7$
Barium brownmillerites	$BaZrO_3, Ba_2In_2O_5, Ba_3In_xAO_y$ ( $A = Ti, Zr, Ce, Hf$ ), $Ba_3Sc_2ZrO_8$
Strontium brownmillerites	$Sr_2ScAl_xA_yO_z$ ( $A = Mg, Zn$ ), $Sr_2ScAlO_5, Sr_3In_2HfO_8$

### شکل ۱-۴: مواد مورد استفاده در الکترولیت SOFCs [12]

زیرکونیای پایدار شده با ایتیریم<sup>۱</sup> و سریا<sup>۲</sup> با ساختار فلورایت<sup>۳</sup> نسبت به مواد با ساختارهای پروسکایت<sup>۴</sup> و هگزاگونال<sup>۵</sup> بیشتر مورد توجه است و موفق نیز عمل می‌کند [۱۳]. در میان مواد بالا YSZ به دلیل قیمت نسبتاً مناسب آن محبوب‌تر است. همچنین دمای کاری پیل در عملکرد الکترولیت نقش مهمی دارد این مسئله در SOFCs صفحه‌ای با لایه نگهدارنده آند<sup>۶</sup> که برای عملکرد بهتر نیاز به یک لایه الکترولیت نازک دارد اهمیت پیدا می‌کند. در دماهای بالا به دلیل رسانایی یونی بالا ضخامت الکترولیت می‌تواند بین ۲۵۰-۱۵۰ میکرومتر باشد [۱۴]. شکل ۱-۵ رسانایی تقریبی مواد مورد استفاده در الکترولیت را نشان می‌دهد. در میان این مواد YSB و LSGMC در دمای  $(600-800)^\circ C$  سانتیگراد بیشترین رسانایی را دارند. در دمای  $800-1000^\circ C$ ، YSZ از مقاومت به شوک حرارتی و پایداری مکانیکی خوبی برخوردار است [۱۵].

<sup>۱</sup> Yttria stabilized zirconia(YSZ)

<sup>۲</sup> Ceria

<sup>۳</sup> Fluorite

<sup>۴</sup> Perovskite

<sup>۵</sup> Hexagonal

<sup>۶</sup> Anode supporte

	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	Average (600-800 °C)	Rank of average (600-800 °C)	Average (800-1000 °C)	Rank of average (800-1000 °C)
<b>Zirconia electrolytes</b>									
YSZ	2.82E-03	8.29E-03	2.00E-02	4.13E-02	7.64E-02	1.04E-02	8	4.59E-02	8
SSZ	2.51E-02	5.38E-02	1.00E-01	1.67E-01	2.58E-01	5.96E-02	5	1.75E-01	5
CaSZ	1.78E-04	8.69E-04	3.16E-03	9.23E-03	2.28E-02	1.40E-03	9	1.17E-02	9
<b>Ceria electrolytes</b>									
GDC	2.82E-02	7.30E-02	1.58E-01	3.01E-01	5.18E-01	8.66E-02	4	3.26E-01	2
YDC	1.00E-02	2.01E-02	3.55E-02	5.68E-02	8.46E-02	2.19E-02	6	5.90E-02	6
CDC	5.01E-03	1.30E-02	2.82E-02	5.36E-02	9.21E-02	1.54E-02	7	5.80E-02	7
<b>Lanthanum electrolytes</b>									
LSGM	3.16E-02	7.69E-02	1.58E-01	2.89E-01	4.79E-01	8.90E-02	3	3.09E-01	4
LSGMC	5.62E-02	1.20E-01	2.24E-01	3.74E-01	5.77E-01	1.34E-01	2	3.92E-01	1
<b>Other electrolytes</b>									
YSB	1.00E-01	1.89E-01	3.16E-01	-	-	2.02E-01	1	3.16E-01	3
YStH	5.62E-05	3.12E-04	1.26E-03	4.00E-03	1.06E-02	5.42E-04	10	5.29E-03	10

شکل ۱-۵: رسانایی تقریبی مواد الکترولیت در دماهای مختلف [۱۶]

الکترولیت YSZ در دماهای زیر  $700^{\circ}\text{C}$  به دلیل رسانایی ضعیف آن به خوبی عمل نمی‌کند از اینرو با نازک کردن ضخامت آن تا یک میکرومتر امکان عمل کردن در دماهای پایین وجود خواهد داشت. از طرفی احتمال شکست و نشت گاز با این ضخامت، افزایش می‌یابد [۱۷]. مواد جایگزین الکترولیت پایه زیرکونیا، الکترولیت‌های برپایه سریا هستند که با گادولینیم<sup>۱</sup>، ساماریوم<sup>۲</sup>، ایتریوم<sup>۳</sup> و کلسیم دوپ شده است. این دسته از مواد دارای رسانایی یونی بالا می‌باشند. الکترولیت‌های پایه سریا در فشارهای جزئی پایین اکسیژن در دماهای بالای  $700^{\circ}\text{C}$  به علت رسانایی الکتریکی بالا و ایجاد اتصال کوتاه ناپایدار هستند. در میان این گروه GDC (گادولیم دوپ شده در سریا) رسانایی یونی بیشتری نسبت به YSZ دارد و ضریب انبساط حرارتی آن نیز با فولاد زنگ نزن فریتی<sup>۴</sup> که به عنوان اتصال‌دهنده در SOFCs عمل می‌کند مطابقت دارد. GDC با بیشتر مواد کاتد سازگاری دارد اما مشکلاتی هم‌چون پایداری کم و هزینه بالا را با خود یدک می‌کشد [۱۵].

✓ آند

<sup>۱</sup> Gadolinium

<sup>۲</sup> Samarium

<sup>۳</sup> Yttrium

<sup>۴</sup> Ferritic Stainless Steel



در SOFCs آند یا همان الکتروود سوخت، مکانی برای احیا سوخت می‌باشد. در طراحی صفحه‌ای آند می‌تواند به عنوان لایه نگهدارنده در فرایند ساخت عمل کند. در هندسه لوله‌ای شکل آند همیشه آخرین لایه‌ای است که پوشش داده می‌شود [۱۴]. آند SOFCs معمولاً به شکل سرمت<sup>۱</sup> (ترکیب فلز و سرامیک) ساخته می‌شود تا از نظر ضریب انبساط حرارتی<sup>۲</sup> با مواد الکتروولیت سازگار باشد و از درشت شدن دانه‌ها جلوگیری شود.

خصوصیاتی که آند باید داشته باشد در زیر لیست شده است [۱۲]:

- رسانایی الکتریکی،
- فعالیت الکتروکاتالیستی بالا،
- مانع رسوب کربن (کک‌زدگی)،
- مرز سه فازی گسترده<sup>۳</sup>،
- پایدار در محیط احیایی،
- در حد امکان نازک و عاری از هر گونه ترک،
- ضریب انبساط حرارتی مشابه با دیگر اجزا،
- سازگاری شیمیایی با اجزا پیل،
- اندازه دانه ظریف،
- مقاوم در برابر سولفور موجود در سوخت،
- هزینه مناسب مواد تشکیل دهنده.

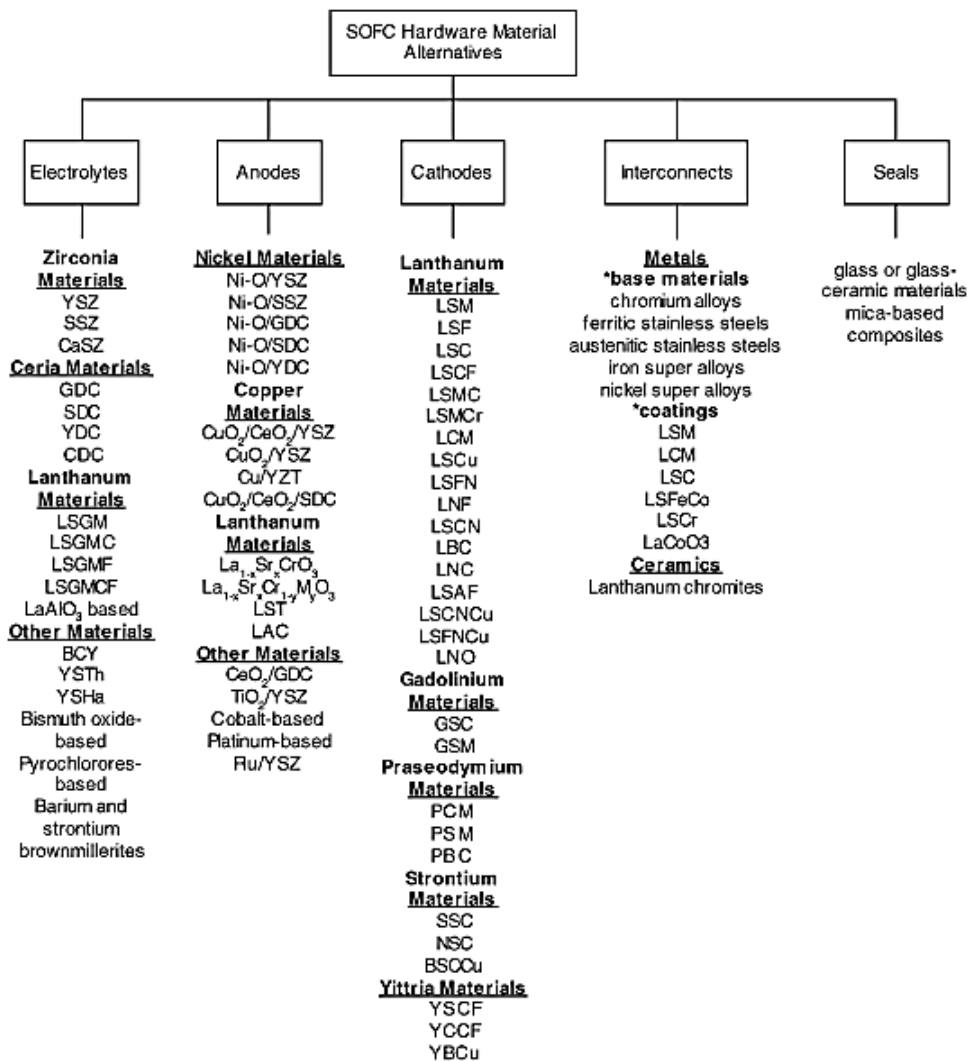
---

<sup>۱</sup> Cermet

<sup>۲</sup> Coefficient of thermal expansion

<sup>۳</sup> Triple Phase Boundary (TPB)

در شکل ۱-۶ دسته‌بندی کلی مواد برای سه لایه اجزا SOFCs آورده شده است. در میان مواد لیست شده برای آند، سرمت Ni-YSZ بیشتر معمول می‌باشد زیرا قیمت آن نسبتاً ارزان و بیشتر نیازهای آند را تامین می‌کند [12]. میزان نیکل در این سرمت معمولاً بین ۴۰-۶۰) Wt.% می‌باشد تا ضریب انبساط حرارتی آن با الکترولیت سازگار باشد. حد آستانه آن بیشتر از ۳۰Wt.% است. برای سهولت انتقال جرم در آند میزان تخلخل آن (۲۰-۴۰)٪ در نظر گرفته می‌شود [۱۱]. با وجود محبوبیت آند Ni-YSZ این سرمت دارای مشکلاتی همچون ناسازگاری با الکترولیت‌های خاص و سوخت‌های معین می‌باشد. علاوه بر این Ni-YSZ در متان خشک و بیشتر سوخت‌های هیدروکربنی به دلیل شکل‌گیری رشته‌های کربنی در دمای بالای ۷۰۰°C به سختی کار می‌کند [۱۸]. برای استفاده از این سوخت‌ها باید بخار کافی برای واکنش سوخت و آب وجود داشته باشد؛ برای مثال نسبت بخار به سوخت گازی بیشتر از ۲ یا ۳ باشد. همچنین میزان سولفور در سوخت کمتر از ۱۰ppm باشد [۱۳]. مشکل دیگر آند Ni-YSZ فروپاشی بعد از سیکل‌های حرارتی متعدد می‌باشد. آلیاژسازی مس با نیکل، ایده‌ای مناسب برای جلوگیری از شکل‌گیری فیبرهای کربنی در آند Ni-YSZ به حساب می‌آید که محققان زیادی بر روی آن کار کرده‌اند و به دنبال جایگزین کردن مس با نیکل هستند [۱۹]. آند ساخته شده با تزریق YSZ با مس عملکرد خوبی از خود نشان داده است. با تزریق نسبت بهینه سریا به عنوان رسانایی الکترونیکی و یونی خواص آند ذکر شده بیشتر بهبود می‌یابد و در صورت نیاز، فعالیت کاتالیستی برای اکسیداسیون سوخت را تامین می‌کند. میزان بهینه تزریق مس در YSZ در حدود ۴۰Wt% است تا با عملکرد سرمت Ni-YSZ برابری کند [20]. آندهای بر پایه لانتانیم (LSCM) دارای پایداری مناسب و فعالیت کاتالیستی مناسبی هستند اما از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیستند. اگر بخواهیم مواد مناسبی جایگزین سرمت آند Ni-YSZ کنیم آندهای حاوی مس و سریا بهترین گزینه می‌باشند [۱۹].



شکل ۱-۶: دسته‌بندی مواد مورد استفاده در SOFCs [11].

✓ کاتد

کاتد یا الکترود هوا، محلی برای احیا اکسیژن به یون‌های اکسیدی است. در طراحی لوله‌ای معمولاً به عنوان لایه نگهدارنده عمل می‌کند. خصوصیتی که کاتد SOFCs را برای عملکرد بهتر آماده می‌سازد عبارت‌اند از [۲۱]:

- رسانایی الکترونیکی بالا،
- سازگاری شیمیایی با دیگر اجزا بخصوص الکترولیت،

- می تواند نازک و متخلخل ساخته شود،
- پایدار در محیط اکسیداسیون،
- مرز مشترک سه فاز (TPB) طویل،
- کاتالیست تجزیه اکسیژن،
- رسانایی یونی بالا،
- چسبندگی خوب با الکتrolیت،
- ضریب انبساط حرارتی سازگار با دیگر اجزا،
- فرآیند ساخت نسبتاً آسان،
- هزینه مواد مناسب.

عملکرد کاتد بیشتر تابع دما، اندازه دانه، ریزساختار و فرآیند ساخت می باشد. در شکل ۱-۷ مواد کاتد همراه با مخفف و فرمول آن نمایش داده شده است. در میان این مواد LSM به علت سازگاری بیشتر با الکتrolیت های پایه زیرکونیا محبوبیت بیشتری در دماهای بالای کارکرد SOFCs دارد. دوپ کردن (۱۰-۲۰)Wt.% استرانسیم در ساختار پروسکایت ( $ABO_3$ ) این کاتد، رسانایی الکتریکی لانتانیوم منگنیت ( $LaMnO_3$ ) را افزایش می دهد. اگر درصد استرانسیم که دوپ شده است خیلی کم باشد رسانایی الکتریکی به میزان قابل توجهی کاهش می یابد. برای گسترش مرز مشترک سه فاز (TPB) و افزایش مکان هایی که واکنش احیا اکسیژن در آن صورت می گیرد معمولاً در ساخت لایه کاتد، YSZ و LSM با هم به نسبت ۵۰-۵۰٪ ترکیب می شوند. LSM در دمای بالای  $1300^\circ C$  با YSZ واکنش نشان می دهد. برای سازگاری LSM با الکتrolیت YSZ، دمای پخت کاتد بهتر است زیر  $1250^\circ C$  و درصد استرانسیم زیر ۳۰Wt.% باشد. با وجود رسانایی الکتریکی پایین، LSF بهترین نماینده برای جایگزینی LSM در گستره دمایی  $650-800^\circ C$  است [۲۲].

Acronym	Representative chemical formulas
<b>Lanthanum cathodes</b>	
LSM	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ ( $x \sim 0.8$ )
LSF	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{FeO}_3$ ( $x \sim 0.8$ )
LSC	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ( $x \sim 0.6-0.8$ )
LSCF	$\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_3$ ( $x \sim 0.4, y \sim 0.2$ )
LSMC	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Mn}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_3$ ( $x \sim 0.8$ )
LSMCr	$(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})_{0.91}\text{Mn}_y\text{Cr}_{(1-y)}\text{O}_3$ ( $x \sim 0.7, y \sim 0.95$ )
LCM	$\text{La}_x\text{Ca}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ ( $x \sim 0.5$ )
LSCu	$\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5}$ ( $x \sim 0.2$ )
LSFN	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Fe}_y\text{Ni}_{(1-y)}\text{O}_3$ ( $x=0.8, y=0.8$ )
LNF	$\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ( $x \sim 0.4$ )
LSCN	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-y)}\text{O}_3$ ( $x \sim 0.6, y \sim 0.98$ )
LBC	$\text{La}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ( $x \sim 0.4$ )
LNC	$\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ ( $x \sim 0.4$ )
LSAF	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Al}_y\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}_3$ ( $x \sim 0.8, y \sim 0.2$ )
LSCNCu	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-y-z)}\text{Cu}_z\text{O}_3$ ( $x \sim 0.8, y \sim 0.8, z \sim 0.05$ )
LSFNCu	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Fe}_y\text{Ni}_{(1-y-z)}\text{Cu}_z\text{O}_3$ ( $x \sim 0.8, y \sim 0.8, z \sim 0.05$ )
LNO	$\text{LaNiO}_3$
<b>Gadolinium cathodes</b>	
GSC	$\text{Gd}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ( $x \sim 0.8$ )
GSM	$\text{Gd}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $x \sim 0.3-0.6$ )
<b>Yttria cathodes</b>	
YSCF	$\text{Y}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}_3$ ( $y=0.7, x \sim 0.3-0.8$ )
YCCF	$\text{Y}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}_3$ ( $x=0.2, y \sim 0.1-0.7$ )
YBCu	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
<b>Strontium cathodes</b>	
SSC	$\text{Sm}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ( $x \sim 0.5$ )
NSC	$\text{Nd}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ( $x \sim 0.8$ )
BSCCu	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$
<b>Praseodymium cathodes</b>	
PSM	$\text{Pr}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ ( $x \sim 0.65$ )
PCM	$\text{Pr}_x\text{Ca}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ ( $x \sim 0.7$ )
PBC	$\text{Pr}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ( $x \sim 0.5$ )

شکل ۱-۷: مواد مورد استفاده در کاتد پیل سوختی اکسید جامد [11].

کاتدهای LSC، LSCF و LSMC در دماهای میانه رسانایی و عملکرد بهتری نسبت به LSM از خود نشان می‌دهند مشکلی که این دسته از مواد پایه لانتانیم دارند عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی آن‌ها با الکترولیت‌های پایه زیرکونیا می‌باشد به همین منظور بیشتر با الکترولیت‌های پایه سریا مورد استفاده قرار می‌گیرند. با استفاده از یک لایه محافظ از سریا بین این مواد و الکترولیت می‌توان مشکل عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی دو لایه را تا حد زیادی برطرف نمود [۲۳].

#### ✓ اتصال دهنده‌ها<sup>۱</sup>

اتصال دهنده‌ها در SOFCs از الکترولیت در برابر واکنش‌های احیایی محافظت می‌کند و ارتباط الکتریکی به کاتد را فراهم می‌سازد. خصوصیتی که می‌بایست دارا باشند عبارت است از [۱۲]:

○ دمای اکسیداسیون بالا و مقاوم در برابر محیط احیایی (در معرض هم‌زمان سوخت و هوا)

○ پایدار در برابر بخارات شیمیایی،

○ رسانایی الکتریکی خیلی بالا،

○ بدون هیچ‌گونه تخلخل و کاملاً متراکم،

○ محکم و دارای مقاومت خزشی بالا در نوع صفحه‌ای،

○ رسانایی حرارتی خوب،

○ پایداری فازی در گستره دمای عملکرد SOFCs.

○ مقاوم در برابر اکسیداسیون، کربونیزاسیون و سولفور،

○ TEC مطابق با بقیه اجزا،

○ هزینه مناسب مواد.

با توجه به تلاش محققان به منظور کاهش دمای عملکرد SOFCs می‌توان گستره مواد مورد استفاده در این بخش از پیل را نیز افزایش داد و از موادی با قیمت پایین‌تر و در مقابل کارایی بهتر استفاده کرد. زیرا موادی که در دمای عملکرد بالا به کار گرفته می‌شوند بر پایه کروم<sup>۲</sup> و با ساختار پروسکایت می‌باشند و یا از جنس فلز با پوشش مواد پروسکایت که در دماهای بالای  $900^{\circ}\text{C}$  در برابر اکسید شدن مقاوم‌اند

---

<sup>۱</sup> Interconnect

<sup>۲</sup> Chromium

است. این موضوع در طراحی صفحه‌ای بیشتر اهمیت پیدا می‌کند. در میان مواد سرامیکی که در SOFCs کاربرد دارند، لانتانیوم دوپ شده در اکسید کرم ( $\text{LaCrO}_3$ ) بیشترین کاربرد را دارد [۲۴]. مشکلات مرتبط با این اتصال‌دهنده‌ها را می‌توان قیمت بالای مواد، قابلیت زینتر شدن سخت آن‌ها و تاب برداشتن در دمای بالا عنوان کرد. مشکل تاب برداشتن به دلیل احیا جزئی در فصل مشترک سوخت گازی و اتصال‌دهنده است که منجر به شکست آب‌بندها می‌شود. اتصال‌دهنده‌های پایه فلزی به چهار گروه تقسیم می‌شوند: آلیاژهای کروم، فولادهای زنگ نزن فریتی<sup>۱</sup>، فولادهای زنگ نزن آستنیتی، سوپرآلیاژهای پایه نیکل و آهن نام این گروه از اتصال‌دهنده‌ها است که می‌تواند همراه با اعمال پوشش و یا بدون هر گونه پوششی استفاده شوند. اگر بخواهیم اتصال‌دهنده‌های فلزی و سرامیکی را با هم مقایسه کنیم، اتصال‌دهنده‌های فلزی محکم‌تر، قابلیت فرم‌پذیری بهتر و دارای رسانایی حرارتی و الکتریکی بهتری هستند ولی از نظر ضریب انبساط حرارتی، TEC بالاتری نسبت به بقیه اجزا دارند. در طرف مقابل اتصال‌دهنده‌های سرامیکی برای کاربرد در دماهای بالا مناسب‌تر هستند زیرا اتصال‌دهنده‌های فلزی در دمای بالا بر روی کاتد اکسید می‌شوند و یک لایه اکسید (معمولاً اکسید کروم) بر روی سطح آن‌ها شکل می‌گیرد که رسانایی پایینی دارد و در طول عملکرد بالای پیل دچار ترک می‌شود. در شکل ۱-۸ نمونه‌ای از اتصال‌دهنده مورد استفاده در یک SOFCs مشاهده می‌شود [۲۵].

---

<sup>۱</sup> Ferritic



شکل ۱-۸: اتصال دهنده در SOFCs [26].

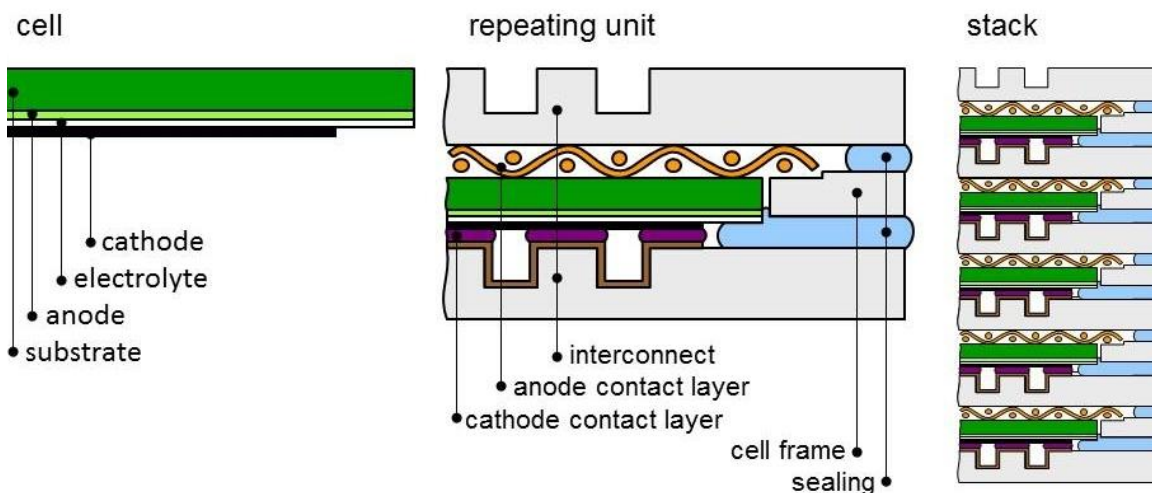
✓ آب بندها<sup>۱</sup>

در SOFCs آب بندها چسبیده به پیل و اتصال دهندهها هستند تا از هر گونه نشت احتمالی جلوگیری کنند. موارد مورد نیاز برای این جزء از پیل عبارتند از [۱۲]:

- عایق الکتریکی،
- هزینه پایین،
- ضریب انبساط حرارتی سازگار با بقیه اجزاء،
- پایداری شیمیایی و فیزیکی در دماهای بالا،
- مانع نشت گاز،
- سازگاری شیمیایی با بقیه اجزاء،
- فراهم کردن پیوند مستحکم مکانیکی.



به علت خصوصیات انبساط حرارتی مناسب، آببندی عالی، ارزان بودن و فرایند ساخت آسان، معمولاً آببندها را از جنس شیشه (پیرکس) و یا شیشه‌های سرامیکی می‌سازند. شیشه‌های سیلیسی ( $\text{SiO}_2$ ) بیشترین کاربرد را در این مورد دارند. اکسید منیزیم ( $\text{MgO}$ ) با درصد‌های مختلف آلومینا ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) و اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) گزینه‌های قابل قبولی برای استفاده به عنوان آبند در SOFCs می‌باشند. همچنین ترکیب  $\text{SrO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-L}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  که بر پایه سیلیس می‌باشد به عنوان آبند به صورت موفقیت آمیزی مورد استفاده قرار گرفته است. شکل ۹-۱ شماتیکی از پیکره‌ی SOFCs را نشان می‌دهد [۲۷].



شکل ۹-۱: شماتیک پشته SOFCs [28].

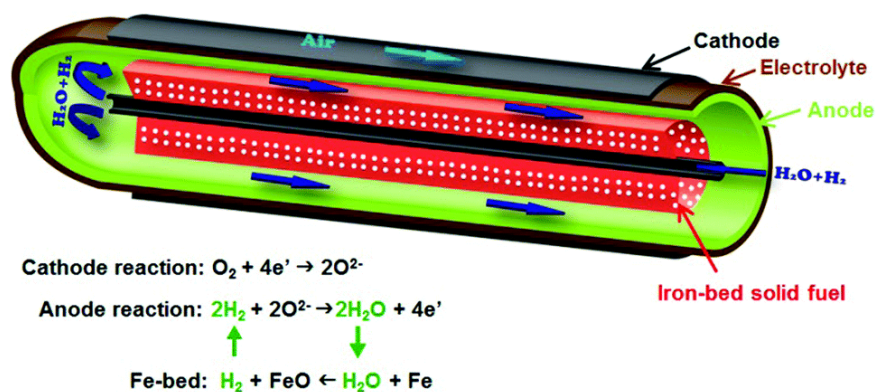
#### ۵-۱- پیل سوختی اکسید جامد صفحه‌ای و چالش‌های موجود

ابتدا تفاوت بین دو هندسه پیل سوختی اکسید جامد (لوله‌ای و صفحه‌ای) از نظر عملکردی بیان می‌شود و در ادامه به روش‌های ساخت و چالش‌های پیش‌رو در ساخت SOFCs صفحه‌ای پرداخته می‌شود. جدول ۱-۲ به طور خلاصه خصوصیات دو هندسه متفاوت SOFCs را نشان می‌دهد [۲۹].

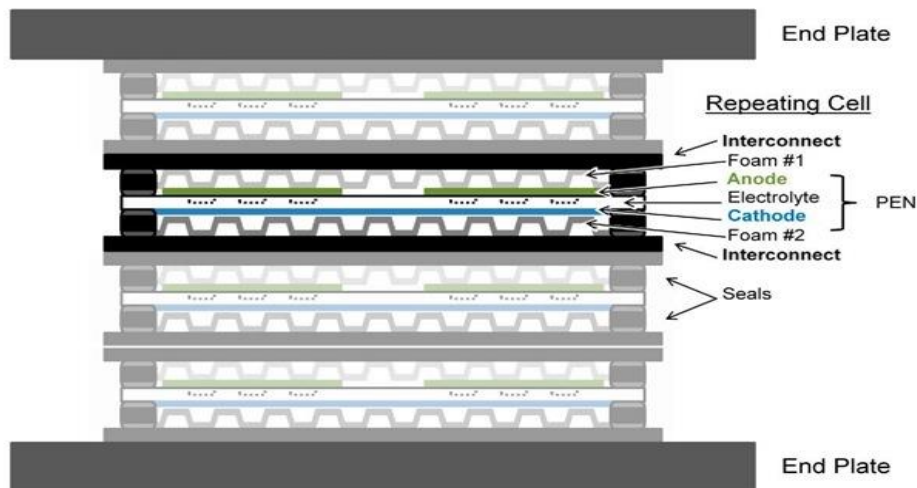
جدول ۱-۲: مقایسه‌ای مختصر بین SOFCs لوله‌ای و صفحه‌ای [29]

مشخصه‌ها	صفحه‌ای	لوله‌ای
چگالی توان	بالا	پایین
دمای بالای آب‌بندی	نیازه	نیازی نیست
دانسیته توان حجمی	بالا	پایین
زمان راه‌اندازی و خنک شدن	آهسته	سریع
هزینه ساخت	پایین	بالا
وضعیت اتصالات داخلی	آسان و هزینه‌بر	مشکل

در شکل ۱۰-۱ و شکل ۱۱-۱ پیکربندی متفاوت SOFCs لوله‌ای و صفحه‌ای را مشاهده می‌شود.



شکل ۱۰-۱: شماتیک و پیکره SOFCs لوله‌ای [۳۰].



شکل ۱-۱۱: شماتیک و بیکره SOFCs صفحه‌ای [۳۱].

همان‌طور که در شکل‌های بالا و جدول ۱-۲ مشاهده می‌شود، SOFCs صفحه‌ای توان بیشتری تولید می‌کند. در عین حال روش ساخت لایه‌های نازک در این نوع از نظر اقتصادی مقرون به صرفه و ساده می‌باشد. اما از نظر آب‌بندی و نشت گاز، نوع لوله‌ای بهتر عمل می‌کند. هندسه صفحه‌ای خود به سه بخش از نظر ترکیب اجزا تقسیم می‌شود که در هر بخش یک جزء اصلی پیل (الکترولیت، آند و کاتد) به‌عنوان لایه نگهدارنده تک‌سل عمل می‌کند. دمای عملکرد بالای SOFCs در هر دو پیکربندی مشکلاتی را در فرآیند ساخت و عملکرد پیل به‌وجود می‌آورد به‌عنوان مثال گستره مواد انتخابی را کاهش می‌دهد و محققان را به استفاده از مواد پرهزینه و امی‌دارد که مسئله تجاری‌سازی SOFCs را با مشکل روبه‌رو می‌سازد به همین دلیل محققان به دنبال ایده‌هایی برای کاهش دمای عملکرد این پیل‌ها می‌باشند که از آن جمله می‌توان به کاهش ضخامت لایه‌های تشکیل‌دهنده پیل اشاره کرد تا به این طریق بتوان در دماهای میانه  $650-800^{\circ}\text{C}$  عملکرد و ثبات بیشتری را از پیل دریافت کرد. در جدول ۱-۳ متداول‌ترین این روشها، و مزایا و معایب هر کدام آورده شده است. با توجه به اطلاعات موجود در جدول ۱-۳ می‌توان برای ساخت تک سل SOFCs از دو یا چند روش استفاده کرد. معمولاً در فرآیند ساخت، لایه نگهدارنده را با دو روش پرس خشک و ریخته‌گری نواری که آسان و کم هزینه است می‌سازند. لایه‌های دیگر نیز با روش‌های ساخت فیلم نازک ساخته می‌شود [۲۹].

جدول ۱-۳: روش‌های ساخت لایه‌های نازک در فرآیند ساخت پیل سوختی اکسید جامد [29]

فرآیند ساخت	مواد	مزایا	معایب	هزینه
ریخته‌گری نواری <sup>۱</sup>	Ni-YSZ, YSZ LSM	قابلیت تولید انبوه، قابلیت انطباق بالا، ساخت لایه‌های چندگانه	ساخت لایه‌هایی با ضخامت بالاتر از ۵μm	پایین
چاپ صفحه‌ای <sup>۲</sup>	LSM, Ni-YSZ, YSZ	لایه‌نشانی چندلایه بر روی زیرلایه متخلخل یا چگال با حفظ تخلخل	عدم امکان ساخت لایه با ضخامتی کمتر از ۱۰μm	متوسط
اسپری پلاسما	LSM, Ni-YSZ, YSZ	ساخت چندلایه با یک فرایند اسپری، کنترل تخلخل	جهت کنترل تخلخل به بهینه‌سازی نیاز	متوسط
لایه‌نشانی بخار شیمیایی	YSZ، سرمت آند	ساخت لایه یکنواخت با کیفیت بالا	سرعت پایین ساخت، دمای بالای واکنش	بالا
الکتروفوروتیک	Ni-YSZ, LSM, YSZ	تولید انبوه، کنترل خوب، لایه چگال، کنترل مناسب تخلخل	عدم ضخامت یکنواخت، ترک سطح	پایین
لایه‌نشانی پالس لیزر	YSZ	امکان لایه‌نشانی هر ماده	عدم یکنواختی و ترک سطح	بالا

### ۱-۶- روش تزریق<sup>۳</sup>

برای عملکرد قابل قبول SOFCs در دماهای میانه<sup>۴</sup> ۶۰۰-۸۰۰ °C سوخت‌های هیدروکربنی، الکترودی

<sup>۱</sup> Tape casting

<sup>۲</sup> Screen printing

<sup>۳</sup> Impregnation

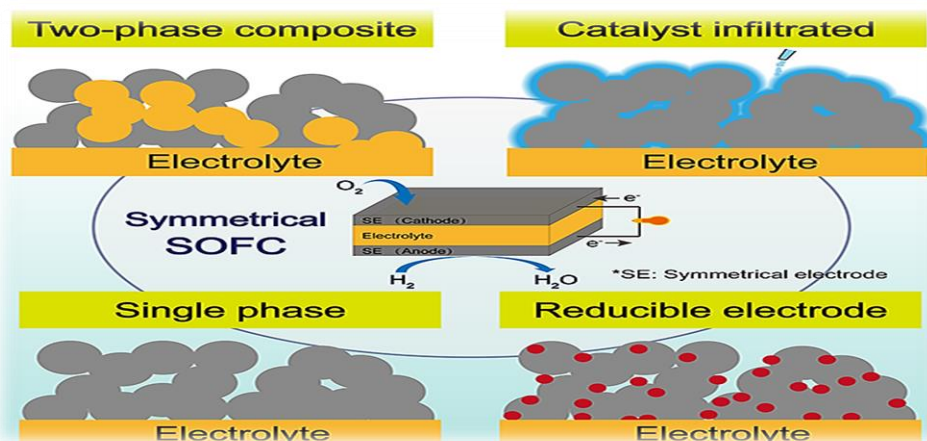
<sup>۴</sup> Intermediate temperature (ITSOFC)

با فعالیت کاتالیستی مناسب برای اکسیداسیون سوخت و احیاء اکسیژن نیاز است. روش تزریق، تکنیکی مناسب برای بدست آوردن ساختاری یکنواخت از کاتالیست مورد استفاده در ساخت الکتروود می باشد. تکنیک فوق برای وارد کردن کاتالیست و فلزات به داخل اسکلت الکتروود می باشد که این اسکلت معمولاً از جنس الکتروولیت است. روش کار بدین صورت است که ابتدا با روش ریخته‌گری نواری و یا پرس خشک<sup>۱</sup> دو لایه (چگال و متخلخل) که تماس خوبی با هم دارند را از یک جنس (ماده الکتروولیت) می سازند. بعد از زینترینگ این دو لایه در دمای میانه (برای خارج کردن عامل تخلخل ساز) و دمای بالا به منظور زینتر شدن لایه‌ها، مواد کاتد را به یکی از روش‌های ساخت لایه‌های نازک اعمال می کنند. بعد از پخت کاتد در دما و زمان مشخص (با توجه به مواد کاتد) می توان کاتالیست را که معمولاً به صورت محلول نیترا ته است به درون اسکلت تزریق نمود. با توجه به میزان حجم محلول تزریق شده و دفعات تزریق، میزان کاتالیست بارگذاری شده محاسبه می شود. بعد از خروج نیترا تها سه لایه کامل ساخته شده است و آماده آب بندی و سپس تست می باشد. از دلایل عمده ای که باعث گسترش این تکنیک شده است می توان به ساختار یکنواخت از نانو ذرات کاتالیست و استفاده از کاتالیست‌هایی با دمای ذوب پایین اشاره نمود. با وجود زمان بر بودن این تکنیک، محققان زیادی در سال‌های اخیر از آن استفاده کرده‌اند [۳۲]. با کاهش دمای کاری SOFCs به ۸۰۰-۶۰۰ °C، عملکرد کلی پیل به علت افزایش مقاومت پلاریزاسیون<sup>۲</sup> الکتروودها و کاهش رسانایی یونی الکتروولیت کاهش می یابد. با کاهش ضخامت الکتروولیت (بین ۱۰ تا ۳۰ میکرومتر) بخش قابل توجه مقاومت ناشی از آن در دمای پایین کاهش می یابد و بیشتر اتلافات متوجه دو الکتروود می شود. از اینرو توسعه مواد الکتروود با فعالیت کاتالیستی بالا و پایداری بیشتر در دماهای میانه امری ضروری است. بنابراین استفاده از این تکنیک و روش‌های مشابه آن مورد توجه قرار می گیرد [۳۳]. جایگزین کردن مواد جدید به جای مواد معمول اجزا SOFCs (YSZ، LSM، و NiO-YSZ) مشکل و هزینه بر است زیرا می بایست تمامی خصوصیات مورد نیاز را دارا باشند. به همین دلیل

<sup>۱</sup> Dry pressing

<sup>۲</sup> Polarization resistance

بهتر است تمرکز بر روی اصلاح ساختار الکترودهای معمول باشد تا اینکه آن‌ها را جایگزین کنیم. در شکل ۱-۱۲ شماتیکی از تکنیک تزریق نشان داده شده است.



شکل ۱-۱۲: شماتیکی از روش تزریق (Infiltration) [34]

همان‌طور که در شکل بالا مشاهده می‌شود بعد از وارد کردن محلول نیتراته به درون اسکلت و تجزیه نیترات، پوششی از نانوذرات کاتالیست بر روی اسکلت باقی می‌ماند که این توزیع گسترده و یکنواخت از ذرات باعث افزایش طول مرز مشترک سه فاز (TPB) می‌شود.

#### ۱-۷- مروری بر مطالعات گذشته

حال آن‌که با اهمیت استفاده از تکنیک تزریق آشنا شدیم جا دارد به مطالعاتی که پیرامون این روش صورت گرفته است بپردازیم. تا با بهره‌گیری از کارهای انجام گرفته و استخراج نکاتی در نحوه ساخت و آماده‌سازی نمونه‌ها، هم شاهد نتایج و عملکرد بهتر تکسل باشیم و هم اینکه در استفاده از مواد و تجهیزات صرفه‌جویی به‌عمل آید.

جی‌آنگ و همکارانش [35]، تکسلی با لایه نگهدارنده الکترولیت (۸YSZ) ساختند. آنها با پوشش دادن سرمت Ni-YSZ بر روی الکترولیت و پخت آن در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت، گادلیوم دوپ شده در سریا<sup>۱</sup> (GDC) را با مخلوط کردن محلول‌های نیتراته ۳M گادلیوم و سریم، بر روی سطح آند تزریق

<sup>۱</sup> Gd-doped Ceria(GDC)

کردند. سوخت مورد استفاده گاز هیدروژن بود و هدف بررسی اثر الکتروکاتالیستی GDC در دماهای میانه SOFCs با بهره‌گیری از روش تزریق بود. عملکرد حاصله نزدیک به سرمت Ni-YSZ بدست آمد و همچنین پوششی یکنواخت از ذرات GDC در اندازه ۱۰۰ تا ۲۰۰ نانومتر بعد از بازبینی تصاویر SEM ثبت شد.

کراسیون و همکاران [۲۰]، در این بررسی که هم‌چون کار قبلی لایه نگهدارنده الکترولیت است، اسکلت متخلخل ۸YSZ با محلول‌های نیتراته مس و نیکل تزریق شد. از محلول نیتراته سریم به عنوان کاتالیست در سرمت آند که با مس تزریق شده بود، استفاده شد. تست در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  انجام شد. عملکرد سرمت Ni با سرمت Cu تقریباً برابر بود. میزان درصد مسی که تزریق شده بود در حدود ۴۰Wt.% بود. از هیدروژن به عنوان سوخت در سمت آند استفاده شد. افزودن ۵ تا ۲۰ درصد سریم به درون اسکلت الکترو، به طور قابل توجهی عملکرد تک سل را افزایش می‌دهد.

پارک و همکاران [۳۶] در بررسی‌های خود از روش ریخته‌گری نواری برای ساخت دو لایه چگال و متخلخل استفاده کردند. آن‌ها این دو لایه را در دمای  $1550^{\circ}\text{C}$  به مدت ۴ ساعت پخت کردند. در مرحله بعد کاتد LSM-YSZ را به صورت لایه نازک بر روی قسمت چگال اعمال کردند. دمای پخت کاتد  $1250^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت در نظر گرفته شد. بعد در مرحله آخر برای قسمت آند محلول نیتراته مس و سریم را به درون اسکلت متخلخل تزریق کردند. سوخت‌های مورد استفاده در این کار هیدروژن، متان و بوتان بود. اثر درصدهای مختلف عامل تخلخل‌ساز مورد بررسی قرار گرفت. عملکرد تک‌سل در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  تا  $800^{\circ}\text{C}$  در هیدروژن نسبت به دو سوخت هیدروکربنی بهتر بوده و چگالی توان بالاتری تولید می‌کند. از آنجایی که مس، بر خلاف نیکل مانع شکل‌گیری رشته‌های کربنی است از اینرو عملکرد پیل در سوخت‌های بوتان و متان نیز قابل توجه بوده و افت شدیدی نداشت.

مک‌این‌تاش و همکاران [۳۷] با افزودن اکسید لانتانیم به سرمت آند Cu-YSZ به روش تزریق، عملکرد این سرمت را مورد بررسی قرار دادند. سوخت اعمال شده بوتان و هیدروژن بود و دمای عملکرد تک‌سل  $700^{\circ}\text{C}$  در نظر گرفته شد. با توجه به مشاهدات، کاتالیست سریا نسبت به اکسید لانتانیم، عملکرد

SOFCS را بیشتر ارتقاء می‌دهد و این به دلیل احیای آسان اکسید سریا توسط گاز هیدروژن و سوخت‌های هیدروکربنی است. اثر افزودن لانتانیوم زمانی که از بوتان به عنوان سوخت استفاده شد بیشتر مورد توجه قرار گرفت. با دوپ کردن ساماریوم در سریا<sup>۱</sup> اندکی عملکرد پیل کاهش یافته و از اثر کاتالیستی سریا برای اکسیداسیون گاز بوتان<sup>۲</sup> کاسته می‌شود.

در پژوهشی دیگر گورته و همکاران [۳۸] بر روی روش‌های ساخت آندهای پایه مس و برخی از خصوصیات عملکردی این سرمت بررسی‌هایی را انجام داده‌اند. از جمله نقش کاتالیزور سریا در این سرمت و عملکرد آن در سوخت‌های مایع مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد که سرمت Cu-YSZ بدون حضور سریا عملکرد ضعیفی دارد. با وجود ولتاژ بالای این سرمت در سوخت هیدروژن و بوتان، اما چگالی توان خیلی محسوس نبود. شواهد نشان داد که سریا به عنوان جمع‌کننده بار در مرز مشترک سه فاز عمل می‌کند. با توجه به نقش چندگانه سریا در این سیستم‌ها، نقش اصلی آن را می‌توان به عنوان کاتالیست اکسیداسیون سوخت بیان کرد. همچنین استفاده از سوخت مایع گازوئیل در دمای ۷۰۰°C مورد بررسی قرار گرفت که اثری از کک‌زدن در آند مشاهده نشد.

کیم و همکاران [۳۹] با استفاده از آلیاژسازی مس و نیکل با درصدهای مختلف در سرمت آند، اثر این ترکیب‌ها را در حضور گاز متان به عنوان سوخت در دمای ۸۰۰°C بررسی کردند و شاهد افزایش عملکرد پیل در طی گذشت زمان بودند. هدف از آلیاژ کردن مس با نیکل افزایش فعالیت کاتالیستی و پایداری مس در دماهای بالا بود. دولایه چگال و متخلخل در این سیستم به روش ریخته‌گری نواری ساخته شد. مخلوط محلول‌های نیترا ته مس و نیکل به درون اسکلت اضافه شد. همچنین سریا به عنوان کاتالیست به میزان ۱۰Wt.% مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش درصد نیکل در ترکیب آلیاژ میزان کربن رسوب کرده بیشتر می‌شود. تک‌سل با ترکیب ۵۰-۵۰ مس و نیکل در مجاورت متان پایداری خوبی نشان داد.

<sup>۱</sup> Samaria-doped ceria(SDC)

<sup>۲</sup> Butane



کیم و همکاران [۴۰] در آزمایش خود با استفاده از شستن سرمت Ni-YSZ به وسیله اسید نیتریک M ۲/۲ به مدت ۲ ساعت در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  که از قبل با روش ریخته‌گری نواری ساخته شده بود، اسکلتی با میزان تخلخل بالای ۷۵٪ که مناسب برای بارگذاری بیشتر کاتالیست و فلز می‌باشد را ساختند. سرمت آند بر پایه مس و کاتالیست سریا بود. با توجه میزان تخلخل بدست آمده، قبل از شستن با اسید، سرمت می‌بایست در معرض هیدروژن در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  قرار بگیرد تا خارج شدن نیکل در حین اسیدشویی تسهیل گردد.

لو و همکاران [۴۱] در بررسی‌های خود از الکترولیت SDC (ساماریوم دوپ شده در سریا) بجای YSZ استفاده کردند. جنس آند از سرمت Cu-CeO<sub>2</sub>-SDC بود که در دماهای میانه  $(600-700)^{\circ}\text{C}$  عملکرد بهتری نسبت به سرمت پایه زیرکونیا دارد. همانند کارهای دیگر اثر سریم در عملکرد پیل به‌خوبی قابل توجه می‌باشد. بوتان و هیدروژن به عنوان سوخت استفاده شد. چگالی توان بدست آمده با وجود اینکه پیل با نگهدارنده الکترولیت ساخته شده بود امیدوار کننده بود.

ژانگ و همکاران [۴۲] با تزریق محلول نیتراته گادولینیم در لایه پشتیبان آند Ni-CeO<sub>2</sub>، اثر کاتالیست گادولینیم را بررسی کردند. عملکرد اکسید سریم دوپ شده با گادولینیم و بدون حضور آن مورد تحلیل قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که حضور گادولینیم برای افزایش عملکرد و بالابردن فعالیت کاتالیستی اکسید سریم در دمای میانه SOFCs امری ضروری است. اکسید سریم به تنهایی در لایه آند نتیجه خوبی حاصل نمی‌کند. الکترولیت مورد استفاده در این پژوهش گادولیم دوپ شده در سریم (GDC) بود تا رسانایی یونی کافی در دمای میانه حاصل شود.

اوسینکن و همکاران [۴۳] در بررسی‌های خود با استفاده از احتراق در گلیسین<sup>۱</sup> مواد مورد استفاده در الکترولیت و لایه عملکردی آند<sup>۲</sup> را تولید کردند. ابتدا آند Ni-YSZ به روش پرس خشک ساخته شد و بعد یک لایه نازک از CeScZ-Ni (زیرکونیای پایدار شده با اسکاندیم و سریا) بر روی آن چاپ شد. جنس

<sup>۱</sup> Glycine combustion

<sup>۲</sup> Anode functional layer(AFL)

الکترولیت زیرکونیای پایدار شده با اسکاندیم (ScSZ) بود. از مخلوط پلاتین و YSZ به عنوان کاتد استفاده شد. با تزریق پرازئودیمیم<sup>۱</sup> در قسمت کاتد و تزریق سریم در بخش متخلخل آند، مقاومت پلاریزاسیون دو الکتروود کاهش یافت. فعالیت آند Ni-CeSSZ نسبت به سرمت Ni-YSZ سه تا چهار برابر بیشتر است. توزیع حفرات و اندازه آن در آند Ni-CeSSZ یکنواخت و ریز بود. با تزریق سریم و پرازئودیمیم، مقاومت پلاریزاسیون دو الکتروود کاهش یافت و عملکرد تکسل بهبود یافت.

شیوآن وو و همکاران [۴۴] با تزریق نیترات نقره در سرمت Ni-YSZ، در تکسلی که کاتد و الکترولیت آن به ترتیب LSM و YSZ بود، پی به اثر مثبت نانوذرات نقره در آند SOFCs بردند. عملکرد سل موردنظر در دمای ۷۰۰°C در سوخت متان و هیدروژن مورد بررسی قرار گرفت. غلظت محلول تزریق شده در سه میزان مختلف آزمایش شد که محلول نیترا ته با غلظت ۱M، ساختاری همگن با اندازه ذرات کوچک را بر روی سطح اسکلت آند فراهم کرد. حضور نقره به دلیل رسانایی بالاتر نسبت به نیکل باعث افزایش عملکرد و چگالی توان بدست آمده شد. در مقایسه با سرمت Ni-YSZ معمول نیز در حضور گاز متان خشک عملکرد و پایداری بیشتری از خود نشان داد.

در مطالعه‌ای دیگر گراس و همکارانش [۴۵] با بکارگیری تکنیک تزریق، عنصر کبالت را به درون اسکلت آند پایه مس وارد کردند. الکترودهایی که برای سرمت آند ساخته شده بودند سه ترکیب Cu-Ceria-YSZ، Co-Ceria-YSZ و Cu-Co-Ceria-YSZ بود که از تزریق محلول نیترا ته سریم و افزودن مخلوط محلول‌های نیترا ته مس و کبالت به درون اسکلت YSZ بدست آمد. برای توزیع همگن ذرات بر روی اسکلت الکتروود محلول‌های نیترا ته به همراه نسبت معینی اوره<sup>۲</sup> به درون چارچوب آند تزریق شد. هدف از وارد کردن کبالت، بررسی تحمل و پایداری حرارتی این آند در حضور گاز متان و در دمای ۸۰۰°C بود. نتایج بدست آمده نشان داد که حضور کبالت در غیاب مس تاثیری بر روی تحمل و پایداری آند در سوخت متان ندارد. کبالت وقتی با مس تزریق شود باعث شکل‌گیری یک لایه همگن از کبالت که بر روی

<sup>۱</sup> Praseodymium

<sup>۲</sup> Urea

آن ذرات مس نفوذ کرده می‌شود. حضور کبالت هنگامی که تکسل در هیدروژن تست شد باعث افزایش ناچیز مقاومت اهمی<sup>۱</sup> بعد از ۴۸ ساعت عملکرد در دمای ۹۰۰°C شد. در حالی که در غیاب کبالت، مقاومت اهمی افزایش زیادی داشت.

ژائو و همکاران [۴۶] تکسلی با ترکیب اجزا Cu-Ni-SDC/YSZ-SDC/LSCF ساختند. سل موردنظر در این بررسی با لایه نگهدارنده Ni-SDC ساخته شد و مس با روش تزریق به داخل اسکلت آند وارد شد. هدف از این کار بهینه‌سازی میزان بارگذاری مس در سرمت بود. عملکرد تکسل در معرض گاز متان در دمای ۷۰۰°C مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده بیان‌کننده آن بود که میزان بارگذاری زیاد مس عملکرد را کاهش می‌دهد زیرا میزان تخلخل را کاهش می‌دهد و در نتیجه مانعی برای نفوذ سوخت متان می‌باشد. میزان دو بار تزریق ساختاری بهینه با میزان تخلخل مناسب حاصل کرد و عملکرد تکسل در گاز متان بسیار نزدیک به عملکرد آند Ni-SDC در گاز هیدروژن بود.

اسلام و همکارانش [۴۷] با دو روش تزریق و پرتوافکنی مایکروویو<sup>۲</sup>، اکسید باریوم (BaO) را به درون سرمت متخلخل Ni-YSZ وارد کردند. دو مقدار ۱ و ۵ درصد وزنی باریوم به وسیله دو روش بالا بارگذاری شد و عملکرد تکسل در دو سوخت هیدروژن و متان در دمای ۸۰۰°C مورد بحث قرار گرفت و با سرمت معمول Ni-YSZ مورد قیاس قرار گرفت. تزریق BaO به داخل سرمت Ni-YSZ باعث کاهش عملکرد تکسل در سوخت هیدروژن مرطوب شد. در طرف مقابل وقتی متان جایگزین هیدروژن شد، افزایش دانسیته توان و ولتاژ خروجی چیزی بود که مشاهده شد. افزایش عملکرد به علت پوشش ذرات نیکل به وسیله نانوذرات BaO بود که مانع از واکنش سوخت متان با ذرات کاتالیست Ni می‌شود. فعل و انفعالات BaO با YSZ در حین احیا در هیدروژن، باعث شکست زودهنگام پیل می‌شود. اما وقتی با روش پرتوافکنی مایکروویو ذرات BaO وارد اسکلت آند می‌شود، ذرات باریوم به داخل YSZ نفوذ نمی‌کند

<sup>۱</sup> Ohmic resistance

<sup>۲</sup> Microwave irradiation

و در هیدروژن افت محسوسی مشاهده نمی‌شود. در گاز متان نیز این سرمت نسبت به Ni-YSZ معمول تحمل خوبی از خود نشان می‌دهد.

#### ۸-۱- معرفی تحقیق حاضر

با مطالعه بررسی‌های دیگران در بخش قبل پیرامون استفاده از تکنیک‌هایی ساخت برای تکسل SOFCs صفحه‌ای، به منظور پایداری و عملکرد مناسب در مجاورت سوخت‌های هیدروکربنی به این نتیجه می‌رسیم که مواد معمول مورد استفاده در SOFCs با وجود دارا بودن خصوصیات فراوان در دماهای بالا، میزان توان و عملکرد موردنظر ما را در دماهای میانه تامین نمی‌کنند. به همین دلیل می‌بایست این چالش را که سدی برای تجاری‌سازی SOFCs است را یا با اصلاح ساختار اجزا پیل به وسیله تکنیک‌های متنوع ساخت و یا جایگزینی مواد که در دماهای میانه عملکرد خوبی در حضور سوخت‌های هیدروکربنی دارند، رفع نمود.

در تحقیق حاضر از سه روش برای ساخت تکسل صفحه‌ای استفاده شده است. از تلفیق روش پرس، روش چاپ صفحه‌ای و تزریق برای ساخت سه لایه استفاده شده است. نمونه‌ها با ترکیب‌های زیر ساخته شده و در دو سوخت هیدروژن و متان خشک عملکرد آن‌ها با هم مقایسه شد.

• Cu-Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ/LSM

• Cu-Sm-Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ/LSM

• Sm-Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ/LSM

• Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ/LSM

چهار ترکیب فوق که همگی با لایه نگهدارنده آند ساخته شده‌اند به منظور بررسی اثر مس و ساماریوم و حضور توام مس و ساماریوم بر کک‌زدن آند معمول Ni-YSZ ساخته شدند. در انتها نتایج حاصل از این ترکیب‌ها و سرمت معمول Ni-YSZ با هم مقایسه شدند. گستره دمایی تست‌های انجام شده بین ۷۵۰ تا ۸۵۰ درجه سانتیگراد است. در فصل بعد روش ساخت و پروسه تولید هر لایه و همچنین مواد

وتجهیزات مورد نیاز به طور کامل بیان می‌شود. در فصل سوم نیز نتایج حاصل از تست‌های گرفته شده بر روی نمونه‌ها آورده شده است. در فصل چهار و آخرین فصل نیز، نتیجه‌های بدست آمده از انجام این پروژه نگاشته شده است.



## فصل ۲ روش آزمایشگاهی

در فصل پیش رو به معرفی مواد اولیه و تجهیزات مورد استفاده در ساخت نمونه‌ها و چگونگی تولید آن‌ها می‌پردازیم.

### ۱-۲- مواد اولیه و تجهیزات مورد استفاده

برای ساخت تک‌سل صفحه‌ای SOFCs بسته به تکنیکی که برای ساخت لایه مورد نظر استفاده می‌شود مواد مختلفی مورد نیاز می‌باشد. در این پروژه از مواد معمول مورد استفاده در پیل سوختی اکسید جامد استفاده شد که در زیر به توضیح خصوصیات هر کدام می‌پردازیم.

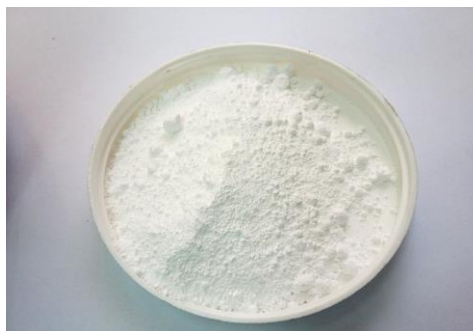
#### ▪ الکتrolیت

ماده مورد استفاده برای الکتrolیت ۸YSZ (Fuel cell materials، آمریکا) می‌باشد. در جدول ۱-۲ خواص فیزیکی این ماده آورده شده است.

جدول ۱-۲: خصوصیات پودر ۸YSZ

خصوصیات	شکل ظاهری	مساحت سطح ویژه ( $m^2/g$ )	چگالی ( $g/cm^3$ )	سختی (HV10)	استحکام خمشی (MPa)
8YSZ	پودر جامد سفیدرنگ	۷/۶	۵/۹	۱۲۵۰	۳۰۰

شکل ۱-۲ بیان‌گر شکل ظاهری این پودر می‌باشد که نسبت به آلودگی نیز بسیار حساس می‌باشد.



شکل ۱-۲: شکل ظاهری پودر ۸YSZ

▪ آند

برای ساخت آند از پودر آماده NiYSZ-TC (Fuel cell material، آمریکا) و کامپوزیت ساخته شده از ترکیب دو پودر NiO (Merck، آلمان) و ۸YSZ به نسبت ۵۰-۵۰ و گرافیت به عنوان عامل تخلخل‌ساز استفاده شد. در جدول ۲-۲ و جدول ۳-۲ به ترتیب خصوصیات پودرهای NiO و NiYSZ-TC آورده شده است.

جدول ۲-۲: مشخصات پودر NiYSZ-TC

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

جدول ۳-۲: مشخصات پودر NiO

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



▪ کاتد

ماده مورد استفاده برای لایه کاتد در تمامی نمونه‌ها، کامپوزیت ساخته شده از دو ماده LSM (Fuel cell

material، آمریکا) و ۸YSZ است. در جدول ۲-۴ خصوصیات پودر LSM را مشاهده می‌کنیم. در شکل

۲-۲ شکل ظاهری این پودر مشاهده می‌شود.

جدول ۲-۴: خصوصیات پودر LSM

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



شکل ۲-۲: شکل ظاهری پودر LSM

## ۳۸ بررسی خصوصیات کامپوزیت Cu/Ni/YSZ به عنوان آند پیل سوختی اکسید جامد پایه زیرکونیا

با توجه به اینکه روش مورد استفاده برای ساخت و آماده‌سازی هر بخش متفاوت است از اینرو به مواد دیگری نیاز است از جمله برای ساخت چسب مورد استفاده در خمیر الکترولیت و کاتد از الکل ترپینئول و پودر اتیل سلولز استفاده شد که در جدول ۲-۵ و جدول ۲-۶ به ترتیب خصوصیات آن ذکر شده است. همچنین از چسب PVA برای گرانوله کردن پودر لایه آند که نیاز به استحکام تر اولیه دارد، استفاده شد. خصوصیات این چسب (PVA) نیز در جدول ۲-۷ آورده شده است.

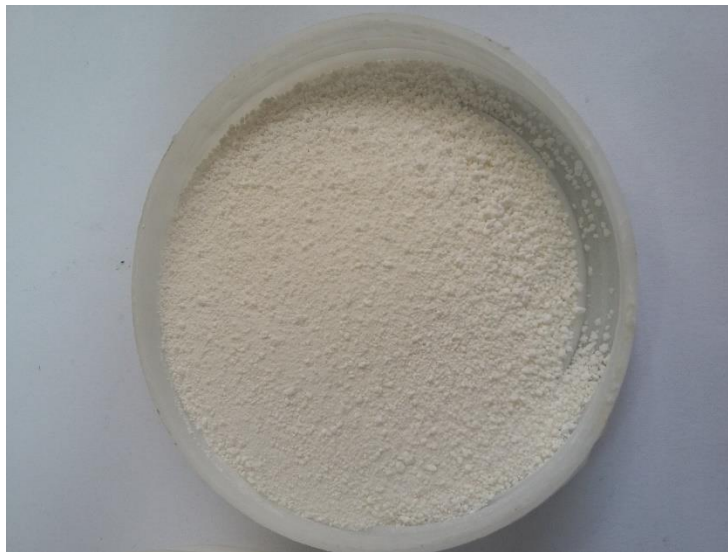
جدول ۲-۵: خصوصیات ترپینئول آلفا در دمای ۲۰ °C

شکل ظاهری	چگالی (g/cm <sup>3</sup> )	کشش سطحی (dynes/cm)	جرم مولی (g/mol)	نقطه جوش (°C)	نقطه ذوب (°C)
مایع بی‌رنگ	۰/۹۳۴	۳۳/۲	۱۵۴/۲۵	۲۱۵-۲۱۷	۳۲-۳۴

جدول ۲-۶: خصوصیات پودر اتیل سلولز

شکل ظاهری	دمای خوداشتعالی (°C)	گرانروی (cp)	چگالی (g/cm <sup>3</sup> )
پودر سفید	۲۷۰	۱۰	۱/۱۴

در شکل ۲-۳ شکل ظاهری پودر اتیل سلولز مشاهده می‌شود.



شکل ۲-۳: شکل ظاهری پودر اتیل سلولز

جدول ۲-۷: خصوصیات چسب پلی وینیل الکل (PVA)

شکل ظاهری	چگالی ( $\text{g/cm}^3$ )	نقطه ذوب ( $^{\circ}\text{C}$ )	نقطه جوش ( $^{\circ}\text{C}$ )
مایع بی‌رنگ	۱/۲ - ۱/۳	۲۰۰	۲۲۸

خصوصیات الکل متانول (Merck، آلمان) نیز که برای سهولت در عملیات مخلوط سازی کامپوزیت آند استفاده شد در جدول ۲-۸ آورده شده است.

جدول ۲-۸: خصوصیات الکل متانول

شکل ظاهری	فرمول شیمیایی	چگالی ( $\text{g/cm}^3$ )	جرم مولی ( $\text{g/mol}$ )	نقطه جوش ( $^{\circ}\text{C}$ )
مایع بی‌رنگ	$\text{CH}_3\text{OH}$	۰/۷۹۱	۳۲/۰۴	۶۵

## ۲-۲- روش انجام آزمایش

در این بخش به ترتیب مراحل ساخت تک سل SOFCs توضیح داده می‌شود. به دلیل آنکه تک‌سل‌های ساخته شده با لایه نگهدارنده آند می‌باشند. ابتدا از ساخت لایه آند شروع می‌کنیم.

### ۲-۲-۱ ساخت کامپوزیت آند

اولین مرحله در ساخت تک‌سل SOFCs ساخت لایه نگهدارنده است که در اینجا لایه آند می‌باشد. موادی که برای ساخت کامپوزیت آند مورد استفاده قرار می‌گیرند شامل مخلوط پودرهای NiO و YSZ به نسبت یک به یک، پودر گرافیت با خلوص بالا به میزان ۱۰ تا ۱۵ درصد وزنی کل مخلوط و الکل متانول به عنوان حلال برای بهینه کردن عملیات آسیاب‌کاری می‌باشد. میزان الکل بر حسب میزان پودر متغیر است بصورتی که گلوله‌های آلومینا به راحتی بتوانند درون محفظه پلی اتیلنی حرکت کنند و مخلوط بتواند بر روی یک سطح شیب‌دار به کندی جریان داشته باشد. سپس با قرار دادن محفظه‌ای که حاوی مواد کامپوزیت و دو گلوله آلومینا به قطر ۲۰ mm است، درون آسیاب سیاره‌ای که در شکل ۲-۲ آن را مشاهده می‌کنید، عملیات مخلوط کردن به مدت ۶ ساعت و با سرعت ۳۰۰ rpm انجام می‌شود. بعد از پایان زمان مخلوط‌سازی مواد درون محفظه، تخلیه شده و گلوله‌ها جداسازی می‌شوند. برای خارج کردن الکل باقیمانده در مخلوط، آن را درون آون در دمای ۸۰°C به مدت یک ساعت قرار می‌دهیم. پودر خاکستری رنگی که بعد از خشک شدن مشاهده می‌کنیم به عنوان مواد آند مورد استفاده قرار می‌گیرد.



شکل ۲-۴: آسیاب سیاره‌ای

### ۲-۲-۲ ساخت خمیر الکترولیت

در بررسی‌هایی که پیرامون عملکرد پیل‌های سوختی اکسید جامد در دماهای میانه صورت گرفته است، نازک بودن لایه الکترولیت پتانسیلی بالقوه به منظور رسیدن به مقاومت‌های پایین و عملکرد مطلوب‌تر در این دماها می‌باشد بدین منظور در این پروژه لایه الکترولیت به صورت فیلمی نازک به روش چاپ صفحه‌ای بدست آمد. فرآیند چاپ صفحه‌ای در عین ساده بودن بسیار کاربردی می‌باشد. از پارامترهای تاثیرگذار در این فرآیند می‌توان به شماره مش توری، نسبت پودر به حامل آلی و فاصله زمینه تا توری اشاره کرد. برای ساخت فیلم نازک ۸YSZ ابتدا نیاز به آماده کردن خمیر آن داریم. به طور کلی خمیر از ترکیب نسبت بهینه پودر ۸YSZ و چسب اتیل سلولز بدست می‌آید. در ابتدا حامل آلی که از مخلوط کردن ۹۴Wt.% ترپینئول و ۶Wt.% پودر سفیدرنگ اتیل سلولز بدست می‌آید ساخته شده و به نسبت ۳ به ۲ (پودر به چسب) با پودر ۸YSZ مخلوط می‌شود. مخلوط آماده شده به مدت ۳۶ ساعت درون یک محفظه پلی اتیلنی به همراه دو گلوله آلومینایی به قطر ۲۰mm آسیاب می‌شود. در شکل ۲-۳ خمیر بدست‌آمده را مشاهده می‌کنیم.



شکل ۲-۵: خمیر ۸YSZ برای ساخت لایه الکتrolیت

### ۲-۲-۳ آماده‌سازی خمیر کاتد

با توجه به خصوصیات که در فصل اول برای هر جزء از SOFCs بیان شد. دو لایه کاتد و آند بر خلاف الکتrolیت می‌بایست متخلخل باشند از اینرو نیاز به یک عامل تخلخل ساز دارند که در این پروژه از پودر گرافیت استفاده شد. خمیر مورد استفاده برای لایه کاتد همچون لایه الکتrolیت از دو جزء حامل آلی (چسب اتیل سلولز) و پودر به نسبت ۳ به ۲ (پودر به حامل آلی) ساخته شد. پودر مورد استفاده از ترکیب پودرهای LSM و ۸YSZ به نسبت برابر و ۱۰Wt.% کل ترکیب گرافیت تشکیل شد که همانند روش آماده‌سازی کامپوزیت آند ابتدا باهم مخلوط شدند و سپس آسیاب کاری و به شکل پودر درآمدند. بعد از مخلوط کردن پودر و چسب و همگن‌سازی به مدت ۲۴ ساعت با یک گلوله آلومینا ۲۰ میلیمتری، خمیر موردنظر برای لایه کاتد آماده شد که در شکل ۲-۴ آن را مشاهده می‌کنیم.



شکل ۲-۶: کامپوزیت کاتد (LSM-۵۰YSZ-۵۰)

#### ۲-۲-۴ آماده‌سازی خمیر LSM

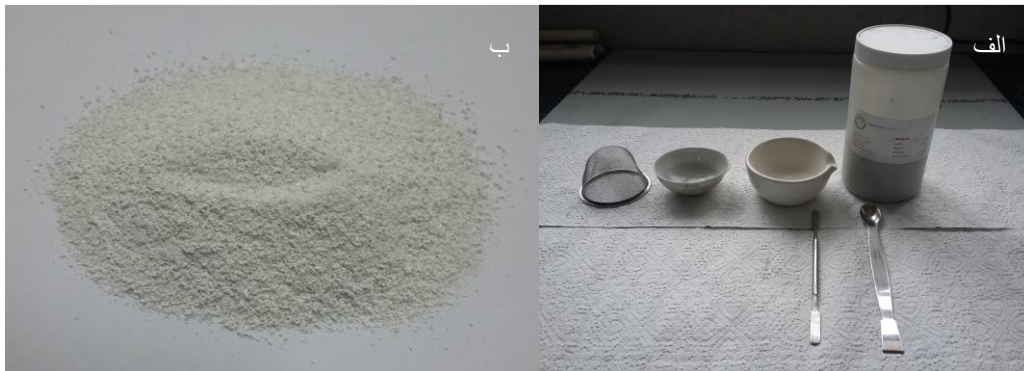
به منظور بهبود عملکرد تک‌سل یک لایه LSM خالص نیز بر روی کامپوزیت LSM/۸YSZ به عنوان لایه عملکردی اعمال شد که همانند الکترولیت از مخلوط کردن پودر آماده LSM با چسب اتیل سلولز به نسبت ۳ به ۲ (پودر به چسب) و آسیاب‌کاری به مدت ۲۴ ساعت به همراه یک گلوله آلومینایی، بدست آمد.

#### ۲-۳-۲-۳ مراحل ساخت تک‌سل به همراه فرآیند پخت و تف‌جوشی

در این بخش با توجه به اینکه روش آماده‌سازی مواد را می‌دانیم به ساخت تک‌سل می‌پردازیم، در ابتدا لایه نگهدارنده آند را به روش پرس خشک تولید می‌کنیم برای اینکار می‌بایست پودر کامپوزیت آند را گرانوله کرد، بدین منظور ۵ گرم از پودر کامپوزیت آند را با ۰/۷۵ گرم چسب PVA (۱۵Wt.%) که از قبل تهیه شده است را با مقدار کافی آب مخلوط می‌کنیم تا مخلوط داخل هاون به شکل خمیری همگن درآید. بعد از آسیاب کردن و همگن‌سازی در هاون دستی، مخلوط را با سشوار خشک کرده و از توری

## ۴۴ بررسی خصوصیات کامپوزیت Cu/Ni/YSZ به عنوان آند پیل سوختی اکسید جامد پایه زیرکونیا

عبور می‌دهیم تا پودر گرانوله شده، آماده پرس کردن شود. در شکل ۲-۵ وسایل لازم و یک نمونه پودر گرانوله شده را مشاهده می‌کنیم.



شکل ۲-۷: الف) وسایل مورد نیاز برای گرانوله کردن ب) پودر گرانوله شده

مقدار  $\frac{1}{3}$  گرم از پودر گرانوله شده را درون قالبی که در شکل ۲-۶ می‌بینیم ریخته و پرس می‌کنیم. قطر قرص بدست آمده  $24\text{mm}$  و ضخامت آن  $1/2\text{mm}$  بعد پرس بود. نیروی پرس برای هر بار پرس کردن  $4\text{ton}$  در نظر گرفته شد.



شکل ۲-۸: قالب و نمونه‌های پرس شده (لایه آند)

بعد از آنکه تعداد مورد نظر از لایه آند پرس شد با قرار دادن نمونه‌ها درون قایقک سرامیکی، نمونه‌ها به منظور پخت به کوره نیویی که در شکل ۲-۷ مشاهده می‌شود، انتقال داده شد. سیکل عملیات حرارتی برای پخت اولیه لایه آند در جدول ۲-۹ آورده شده است.



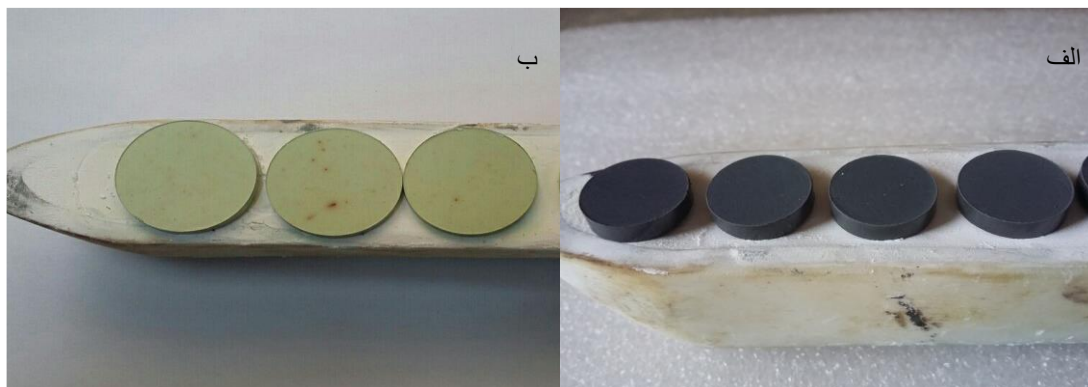


شکل ۲-۹: کوره تیوپی

جدول ۲-۹: سیکل عملیات حرارتی برای پخت اولیه لایه آند

زمان نگهداری (h)	زمان رسیدن (h)	دما (°C)
۲	۳	۶۰۰
۲	۲	۹۰۰
۲	۲	۱۲۰۰

با توجه به جدول ۲-۹ دماهای  $600^{\circ}\text{C}$  و  $900^{\circ}\text{C}$  به ترتیب برای خروج چسب PVA و گرافیت از نمونه‌ها انتخاب شد که هر دو ماده، عامل ایجاد تخلخل در لایه آند می‌باشند. از آنجاییکه دمای زینتریگ ۸YSZ بالاست و نیمی از ترکیب کامپوزیت نیز از این ماده تشکیل شده است به همین منظور دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  برای استحکام اولیه نمونه‌ها تا پخت در دماهای بالاتر انتخاب شد. در شکل ۲-۸ لایه آند قبل و بعد از طی کردن سیکل حرارتی مشاهده می‌شود.



شکل ۲-۱۰: الف) نمونه‌ها قبل از سیکل حرارتی ب) نمونه‌ها بعد از سیکل حرارتی

همانطور که در شکل ۲-۸ مشاهده می‌شود نمونه‌ها بعد از پخت به رنگ سبز کم‌رنگ تغییر شکل داده است علت این تغییر، ابتدا خارج شدن گرافیت از نمونه‌ها و وجود اکسید نیکل (NiO) می‌باشد.

مرحله بعد، اعمال لایه الکترولیت بر روی این نمونه‌ها با روش چاپ صفحه‌ای می‌باشد. برای تولید فیلم نازک الکترولیت (YSZ) نیاز به تجهیزات مخصوص این روش می‌باشد که دارای ویژگی‌های منحصر به فرد خود است. با قرار دادن خمیر الکترولیت بر روی توری و کشیدن با کاردک پلاستیکی بر روی خمیر یک لایه نازک از خمیر YSZ بر روی زیرلایه (آند) چاپ می‌شود. فاصله زمینه از توری ۵mm تنظیم شد. بعد از هر مرحله، لایه چاپ شده در داخل آون در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه خشک شد. این عمل پنج مرتبه تکرار شد تا فیلم یکنواخت بر سطح نمونه چاپ شود. با محو شدن زیرلایه و اعمال پوششی کاملاً سفید و عاری از هر گونه آلودگی و ترک بعد از خارج کردن چسب (اتیل سلولز) نمونه‌ها به منظور پخت به کوره انتقال پیدا می‌کنند. سیکل حرارتی برای پخت الکترولیت در جدول ۲-۱۰ آورده شده است. در شکل ۲-۹-۲ نمایی از کوره را مشاهده می‌کنیم.

جدول ۱۰-۲: سیکل حرارتی برای پخت لایه الکترولیت

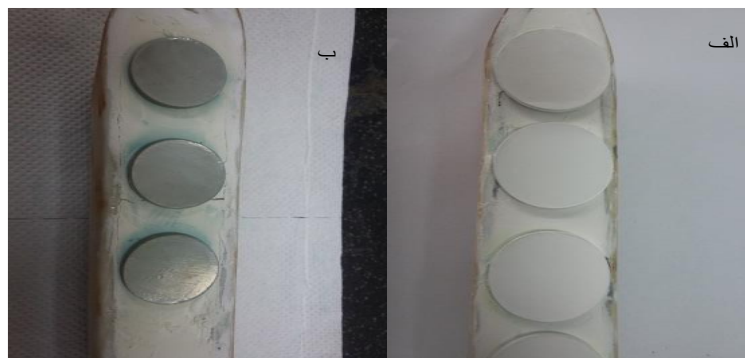
زمان نگهداری (h)	زمان رسیدن (h)	دما (°C)
۲	۶	۱۴۰۰



شکل ۱۱-۲: کوره برای پخت لایه الکترولیت

با توجه به اینکه دمای بالاتر در عملیات پخت الکترولیت منجر به تولید فیلمی عاری از ترک و چگال می‌شود اما دماهای بالاتر از  $1430^{\circ}\text{C}$  منجر به بسته شدن تخلخل‌های لایه آند می‌شود که برای نفوذ گاز در حین عملکرد تک‌سل ضروری می‌باشد [۴۸]. دلیل این پدیده درشت شدن دانه‌های اکسید نیکل (NiO) در دماهای بالا می‌باشد.

در شکل ۱۰-۲ نمونه‌ها قبل و بعد از پخت لایه الکترولیت نشان داده شده‌اند.



شکل ۲-۱۲: الف) نمونه‌ها قبل از پخت و بعد از چاپ فیلم نازک الکترولیت

ب) نمونه‌ها بعد از پخت در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$

همانطور که در شکل ۲-۱۰ مشاهده می‌کنیم بعد از پخت، فیلم نازک کاملاً چگال و با چسبندگی مناسب و عاری از ترک بدست آمد که تمامی خصوصیات الکترولیت را برآورده می‌کند.

بعد از پخت فیلم نازک الکترولیت در این مرحله لایه کاتد روی آن پوشش داده می‌شود. به دلیل چسبندگی خوب کامپوزیت LSM/YSZ با زیرلایه (الکترولیت)، خمیر کاتد با قلم‌مو اعمال شد بدین صورت که با یک بار چاپ خمیر کاتد بر روی زیرلایه، فیلمی یکنواخت و بدون ترک از مواد کاتد بر روی الکترولیت شکل گرفت. سپس برای خارج کردن چسب (اتیل سلولز) موجود در پوشش، نمونه‌ها به مدت ۲۰ دقیقه در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  در آون قرار داده شد. بعد از خارج شدن چسب نمونه‌ها یک لایه دیگر این بار با خمیر LSM خالص با قلم‌مو بر روی لایه زیرین پوشش داده شد و بار دیگر نمونه‌ها برای خروج چسب به درون آون به مدت ۳۰ دقیقه و در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  قرار گرفتند. حال بعد از اتمام مراحل پوشش‌دهی، نمونه‌ها به منظور پخت به درون کوره شکل ۲-۹ انتقال داده می‌شوند. سیکل حرارتی برای پخت لایه کاتد در جدول ۲-۱۱ آورده شده است.

جدول ۲-۱۱: سیکل حرارتی پخت لایه کاتد

زمان نگهداری (h)	زمان رسیدن (h)	دما ( $^{\circ}\text{C}$ )
۲	۴	۱۲۵۰

شکل ۲-۱۱ نمونه‌ها را بعد از پوشش لایه کاتد نشان می‌دهد.



شکل ۲-۱۳: پوشش لایه کاتد

#### ۲-۴- تزریق محلول‌های نیتراته

نمونه‌هایی که بعد از پخت لایه کاتد از کوره خارج شده‌اند هر کدام یک تک‌سل SOFCs می‌باشند که برای آب‌بندی و سپس تست آماده است. اما بر اساس عنوان این پروژه هدف بررسی خصوصیات آندی می‌باشد که حاوی فلزات نیکل، مس و ساماریوم است. با استفاده از روش تزریق (Infiltration) در ادامه، فلزات گفته شده به لایه آند اضافه می‌شود و بعد از طی نمودن سیکل حرارتی نهایی، نمونه‌ها برای تست در دماهای بالا آماده می‌شوند. از آنجایی که در تولید لایه آند از گرافیت استفاده شده است در نتیجه تخلخل‌های شکل گرفته زمینه‌ساز ورود محلول نیتراته فلزات گفته شده بر روی اسکلت این لایه می‌باشد. مرحله اول برای بکارگیری این تکنیک آماده‌سازی محلول‌های نیتراته مس و ساماریوم است. (به دلیل وجود نیکل در کامپوزیت آند تزریق فقط برای دو فلز مس و ساماریوم صورت می‌گیرد).

مشخصات نیترات مس (سیگما آلدریج<sup>۱</sup>، آمریکا) که به صورت آماده تهیه شد، در جدول ۲-۱۲ آورده شده است. همچنین شکل ظاهری آن در شکل ۲-۱۲ قابل مشاهده می‌باشد.

<sup>۱</sup> Sigma aldrich

جدول ۲-۱۲: خصوصیات نیترات مس

فرمول شیمیایی	شکل ظاهری	جرم مولی (g/mol)	خلوص
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	بلورهای آبی	۲۴۱/۶	≥۹۹%



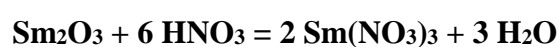
شکل ۲-۱۴: بلورهای آبی نیترات مس

برای تهیه محلول نیترات مس کفایست با توجه به مولاریته مورد نیاز، مقدار معین از این بلورها را در آب مقطر حل کنیم. با توجه به مطالعات صورت گرفته محلول ۳M تهیه شد. بدین منظور مقدار ۱۴/۴۹۶ گرم از بلورهای نیترات مس بایستی در ۲۰CC آب مقطر حل شود تا محلول نیترات ۳M مس بدست آید. در شکل ۲-۱۳ این محلول را مشاهده می کنیم.



شکل ۲-۱۵: محلول نیترات مس ۳M

در مرحله بعد محلول نیتراته ساماریوم را آماده می‌کنیم، با حل کردن پودر سفید رنگ اکسید ساماریوم ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ) در اسیدنیتریک ( $\text{HNO}_3$ )، نیترات آن را بدست می‌آوریم. بدین صورت که به با حل کردن  $13/8$  گرم از این اکسید در  $10\text{CC}$  اسیدنیتریک و انجام واکنش، مقدار  $26/7$  گرم بلورهای زرد رنگ نیترات ساماریوم بر اساس نسبت‌های استوکیومتری موجود در واکنش مربوطه شکل می‌گیرند. در ادامه برای تزریق در لایه آند این بلورها همانند بلورهای آبی رنگ نیترات مس در آب مقطر حل می‌شوند. در رابطه ۲-۱ واکنشی را که در این پروسه انجام می‌گیرد را به همراه ضرایب استوکیومتری مشاهده می‌کنیم.



رابطه ۲-۱

در جداول ۲-۱۳ و ۲-۱۴ ترتیب خصوصیات اکسید ساماریوم و نیتریک اسید را مشاهده می‌کنیم.

جدول ۲-۱۳: خصوصیات اکسید ساماریوم ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ )

شکل ظاهری	چگالی ( $\text{g/cm}^3$ )	جرم مولی ( $\text{g/mol}$ )	نقطه ذوب ( $^{\circ}\text{C}$ )	ساختار بلوری
پودر سفید رنگ	۸/۳۴۷	۳۴۸/۷۲	۲۳۳۵	مکعبی

جدول ۲-۱۴: خصوصیات اسید نیتریک ( $HNO_3$ )

شکل ظاهری	چگالی ( $g/cm^3$ )	جرم مولی (g/mol)	نقطه‌ی جوش ( $^{\circ}C$ )
مایع بی‌رنگ	۱/۵۱	۶۳/۰۱	۸۳

حال با توجه به مولاریته محلول نیترا ته ساماریوم که ۱M در نظر گرفته شد مقدار ۳/۳۶۴ گرم از بلورهای شکل گرفته را در ۲۰CC آب مقطر حل می‌کنیم. در شکل ۲-۱۴ محلول آماده شده را مشاهده می‌کنیم.



شکل ۲-۱۶: محلول نیترا ته ساماریوم (۱M)

با آماده‌سازی محلول‌های نیترا ته مس و ساماریوم حال شروع به تزریق نمونه‌ها می‌کنیم به علت متفاوت بودن مراحل تزریق در هر نمونه برای هر کدام کدی در نظر گرفته شد تا نمونه‌ها از هم تفکیک شوند. تزریق محلول‌ها به وسیله یک سرنگ ۵ml معمولی صورت گرفت. بعد از هر مرحله تزریق وزن نمونه‌ها بعد از قرار گرفتن در آون به مدت ۳۰ دقیقه و در دمای  $120^{\circ}C$  به منظور بخار شدن آب محلول، با ترازوی با دقت ۰/۰۰۰۱ (شکل ۱۵-۲) وزن می‌شوند. در جدول ۲-۱۵ و جدول ۲-۱۶ این داده‌ها ثبت شده‌اند.





شکل ۲-۱۷: ترازو

جدول ۲-۱۵: مشخصات هر نمونه به همراه کد مربوط به آن

کد نمونه	توضیحات
N <sub>1</sub>	بدون تزریق
N <sub>2</sub>	تزریق با محلول نیترا ته ساماریوم
N <sub>3</sub>	تزریق با محلول نیترا ته مس
N <sub>4</sub>	تزریق با محلول نیترا ته مس و ساماریوم
N <sub>5</sub>	تکسل SOFCs با پشتیبان الکترو لیت

نمونه N<sub>5</sub> به منظور مقایسه با تکسل های دیگر ساخته شد بدین صورت که دو لایه آند و کاتد به روش چاپ صفحه ای و لایه الکترو لیت به روش پرس خشک تولید شد. ابتدا پودر ۸YSZ گرانوله شد. ۱/۳ گرم

## ۵۴ بررسی خصوصیات کامپوزیت Cu/Ni/YSZ به عنوان آند پیل سوختی اکسید جامد پایه زیرکونیا

از پودر گرانوله شده در قالب فلزی پرس شد سپس برای پخت به درون کوره انتقال پیدا کرد. لایه الکترولیت در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  به مدت دو ساعت و در دمای  $1350^{\circ}\text{C}$  نیز به مدت دو ساعت پخت شد. بعد از پخت قرصی چگال و بدون ترک بدست آمد. بعد از چاپ کردن خمیر NIYSZ-TC در یک سمت قرص و خارج کردن چسب اتیل سلولز از پوشش در آن در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۰ دقیقه برای پخت در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  به مدت دو ساعت در درون کوره قرار گرفت. مرحله پایانی چاپ لایه کاتد بود که شبیه تمامی نمونه‌های دیگر این لایه اعمال شد.

در جدول ۱۶-۲ مقادیر وزن شده بعد از چهار مرحله تزریق بر روی نمونه‌ها را مشاهده می‌کنیم.

جدول ۱۶-۲: وزن نمونه‌ها بعد از تزریق بر حسب گرم

N <sub>4</sub>	N <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	
۱/۷۹۶۳	۱/۷۴۴۲	۱/۷۶۲۸	وزن اولیه
Cu۱/۸۱۱۵	۱/۷۷۶۵	۱/۷۷۹۶	مرحله (۱)
Cu۱/۸۲۹۰	۱/۷۹۰۰	۱/۸۱۱۳	مرحله (۲)
Sm۱/۸۵۱۸	۱/۷۹۲۱	۱/۸۳۱۴	مرحله (۳)
Sm۱/۸۸۵۰	۱/۸۱۱۹	۱/۸۵۰۹	مرحله (۴)

بعد از اتمام مراحل تزریق سیکل حرارتی نهایی برای سه نمونه بالا انجام گرفت. در جدول ۱۷-۲ سیکل حرارتی آورده شده است. در شکل ۱۵-۲ نمونه را بعد از تزریق محلول نیترات مس مشاهده می‌کنیم.



شکل ۲-۱۸: نمونه بعد از تزریق

جدول ۲-۱۷: سیکل حرارتی برای پخت نمونه‌های تزریق شده

زمان نگهداری (h)	زمان رسیدن (h)	دما (°C)
۲	۳	۵۰۰
۲	۲	۸۵۰

در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  نیترات موجود در نمونه‌ها خارج شده و در دمای  $850^{\circ}\text{C}$  ذرات فلزی مس و ساماریوم اکسید می‌شود. بعد پخت نیز نمونه‌ها وزن شد. که در جدول ۲-۱۸ وزن نمونه‌ها بعد از پخت مشاهده می‌شود.

جدول ۲-۱۸: وزن نمونه‌ها بعد از سیکل حرارتی بر حسب گرم

N <sub>4</sub>	N <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	وزن نمونه بعد پخت
۱/۷۴۳۸	۱/۶۹۹۵	۱/۷۱۴۱	

با محاسبه اختلاف وزن نمونه‌ها قبل و بعد از پخت و با توجه به جرم مولی هر یک از نیترات‌ها و فلزات موجود می‌توان میزان بارگذاری هر فلز را مشخص نمود. از آنجایی که نیترات از نمونه‌ها خارج شده در

## ۵۶ بررسی خصوصیات کامپوزیت Cu/Ni/YSZ به عنوان آند پیل سوختی اکسید جامد پایه زیرکونیا

نتیجه اختلاف وزن قبل و بعد پخت میزان بارگذاری مس و ساماریوم را نشان می‌دهد. در جدول ۲-۱۹ جرم مولی ترکیبات موجود آورده شده است و همچنین در جدول ۲-۲۰ میزان بارگذاری هر فلز بر حسب درصد بیان شده است.

جدول ۲-۱۹: جرم مولی ترکیبات نیتراته

ماده	نیترات مس	نیترات ساماریوم	مس	ساماریوم
جرم مولی (g/mol)	۱۸۷/۵۶	۳۳۶/۳۷	۶۳/۵۴	۱۵۰/۳۶

جدول ۲-۲۰: میزان بارگذاری هر فلز در نمونه‌ها

نمونه	N <sub>2</sub>	N <sub>3</sub>	N <sub>4</sub>
میزان بارگذاری (Wt%)	۳/۹۳Sm	۲/۳Cu	۱/۱Cu و ۲/۵Sm

یکی از دلایل استفاده از تکنیک تزریق نیاز به میزان بارگذاری کم فلزات موردنظر می‌باشد و مهم نحوه توزیع این فلزات و پیوستگی فیلم تشکیل شده بر روی چارچوب آند می‌باشد. در مرحله بعد اقدام به وصل نمودن اتصالات و آببندی نمونه‌ها و سپس گرفتن تست الکتریکی می‌کنیم.

### ۵-۲- اتصالات و آببندی نمونه‌ها

در این بخش نحوه اتصال سیم‌های رسانا به دو سطح الکترودها و شیوه آببندی بیان می‌شود. طبق مطالعات صورت گرفته در بیشتر مقالات از سیم و خمیر نقره (Fuel cell materials، آمریکا) بعنوان مدار خارجی تک‌سل استفاده می‌شود. شیوه کار بدین گونه می‌باشد که با ثابت کردن نمونه‌ای که می‌خواهیم تست بر روی آن انجام گیرد و با قرار دادن سیم نقره بطوری که تماس کامل با سطح الکترو

داشته باشد شروع به پوشش دادن مقدار معینی چسب نقره بر روی سطح می‌کنیم. سپس با سشوار باد گرم، چسب اعمال شده را خشک می‌کنیم در حین خشک کردن می‌بایست از باد گرم نسبتاً ملایم شروع و بعد از گذشت چند دقیقه شدت گرما را افزایش دهیم این کار از باد کردن چسب در ابتدای کار و ایجاد فاصله هوایی بین سطح الکتروود و چسب جلوگیری می‌کند. در شکل ۲-۱۶ نمونه چسب زده شده به همراه سیم و چسب مورد استفاده را مشاهده می‌کنیم.



شکل ۲-۱۹: نمونه چسب زده شده به همراه وسایل مورد استفاده

با اتصال سیم نقره به دو سطح آند و کاتد نمونه برای آب‌بندی به سر یک لوله آلومینایی به قطر ۲۰mm متصل می‌شود. چسب سرامیکی دما بالا Cerambond 552 (Fuel cell materials، آمریکا) مورد استفاده برای آب‌بندی به گونه‌ای که سطح الکتروودها را نپوشاند بین نمونه و لوله قرار می‌گیرد. برای بکارگیری و تست در دمای بالا چسب اعمال شده باید بر طبق جدول ۲-۲۱ پخت اولیه شود تا در دماهای بالاتر دچار ترک خوردگی نشود.

جدول ۲-۲۱: سیکل حرارتی به منظور پیش پخت چسب آب‌بند

زمان نگهداری (h)	دما (°C)
۴	دمای محیط (۲۵°C)
۲	۹۳
۲	۲۶۰

حال آنکه چسب پخت شد نمونه برای تست در دماهای بالا آماده می‌باشد. در شکل ۲-۱۷ نمونه آب‌بندی شده را مشاهده می‌کنیم.

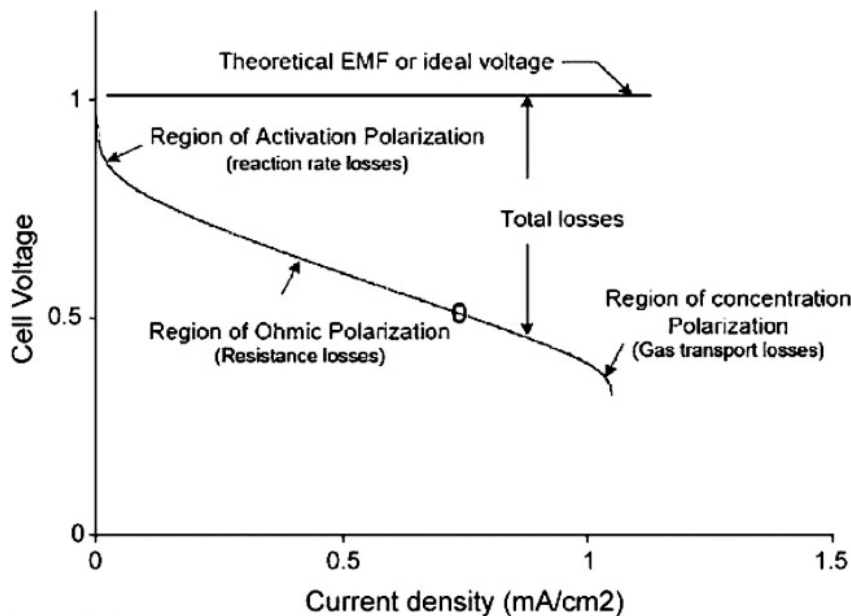


شکل ۲-۲۰: نمونه آب‌بندی شده با چسب سرامیکی دما

## ۲-۶- بررسی خواص الکتروشیمیایی تک‌سل SOFCs

به منظور بررسی کارایی پیل‌های سوختی اکسید جامد آزمایش‌های مختلفی بر روی این پیل‌ها انجام می‌گیرد که هر یک از این آزمایش‌ها خصوصیتی از پیل را مشخص می‌کنند. از این گونه آزمایش‌ها

می‌توان به طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی<sup>۱</sup> (EIS) و منحنی‌های جریان-ولتاژ اشاره کرد. به کمک آزمون EIS مقاومت‌های اهمی و یونی اجزای مختلف در پیل مورد بررسی قرار می‌گیرد. با استفاده از منحنی جریان-ولتاژ نیز مقادیر انواع پلاریزاسیون در تک‌سل مورد مطالعه قرار می‌گیرد با توجه به منحنی‌های بدست آمده خصوصیات اجزای پیل مشخص می‌شود [49]. پلاریزاسیون، افت ولتاژی است که تابع دانسیته جریان می‌باشد. نمودار جریان-ولتاژ از سه بخش افت فعالسازی<sup>۲</sup>، افت اهمی<sup>۳</sup> و افت غلظتی<sup>۴</sup> تشکیل شده است [50]. انواع این افت‌ها در شکل ۲-۱۸ مشاهده می‌شود.



شکل ۲-۲۱: منحنی پلاریزاسیون با تفکیک انواع افت‌ها [51]

ولتاژ نرنست طبق رابطه ۲-۲ تعریف می‌شود این ولتاژ برای حالت مدار باز تعریف می‌شود. هر یک از پلاریزاسیون‌های بیان شده منجر به انحراف از ولتاژ نرنست می‌شود.

$$E = -\frac{\Delta G}{2F} = -\frac{\Delta G^0}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{P_{H_2O}^a}{P_{H_2}^a P_{O_2}^{c/2}} \right) = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{P_{O_2}^c P_{H_2}^{a^2}}{P_{H_2O}^a} \right) \quad \text{رابطه ۲-۲}$$

<sup>۱</sup> Electrochemical Impedance Spectroscopy

<sup>۲</sup> Activation polarization

<sup>۳</sup> Ohmic polarization

<sup>۴</sup> Concentration polarization

در این معادله فشارهای جزئی مربوط به اکسیژن در سمت کاتد و هیدروژن و آب در سمت آند می باشد. R ثابت جهانی گازها، F ثابت فارادی و T دمای مطلق است.

- افت فعالسازی

نخستین افت در نمودار جریان-ولتاژ می باشد. در این ناحیه به دلیل ساختار الکترودها و بخصوص انرژی فعالسازی اجزا ولتاژ به سرعت افت می کند. به محض بسته شدن مدار و عبور جریان از پیل، واکنشها در دو الکترودها شروع می شود. به دلیل انرژی فعالسازی این واکنشها، پتانسیل پیل نسبت به حالتی که مدار باز است افت پیدا می کند [52].

- افت اهمی

دومین افتی که در پیل رخ می دهد افت اهمی است این ناحیه مربوط به تمام مقاومت هایی است که بر سر راه عبور یونها وجود دارد. این افت می تواند ناشی از مقاومت الکترولیت در برابر عبور یونها و همچنین مقاومت آند و کاتد در برابر عبور الکترونها باشد. افت اهمی به اتصالات به کار رفته در مجموعه تست نیز وابسته می باشد. این مقاومت به لایه الکترولیت، لایه بین الکترولیت و الکترودها و مرز بین الکترودها و جمع کننده های جریان بستگی دارد. با در نظر گرفتن اتصالات مناسب این ناحیه از افت، مخصوص الکترولیت می باشد. با توجه به مقادیر این مقاومت، میزان مقاومت الکترولیت بیشتر از دو الکترودها می باشد [52].

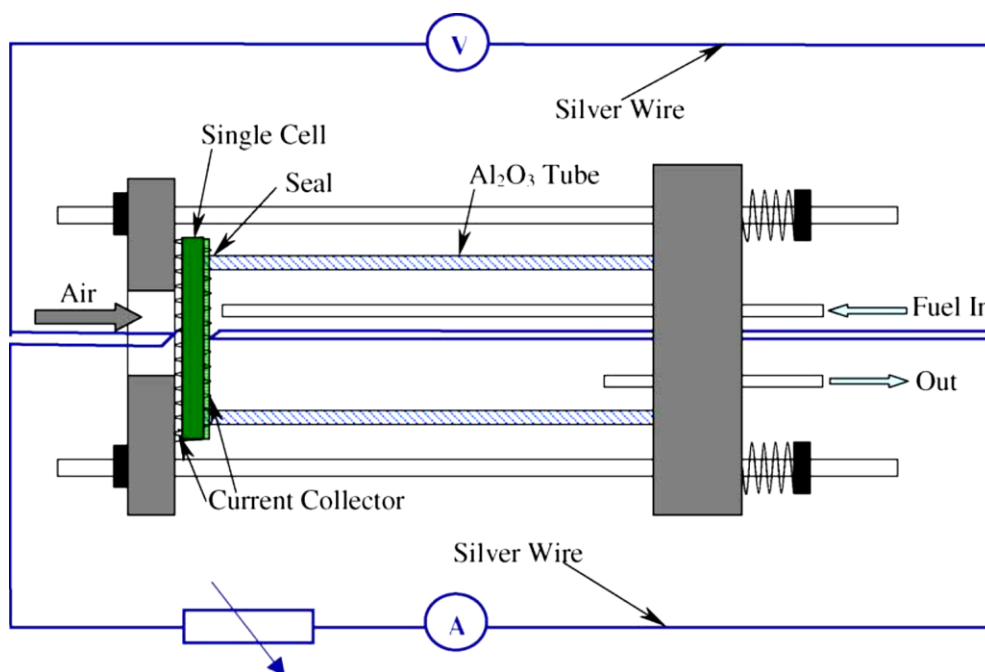
- افت غلظتی

قسمت انتهایی نمودار مربوط به افت غلظتی می باشد. عبور مولکولهای بخار آب و سوخت از آند و هوا از کاتد با مقاومت هایی روبه رو است که باعث افت در نفوذ گاز در رسیدن به فصل مشترک الکترودها



الکترولیت می‌شود. این افت بنام افت غلظتی بیان می‌شود. عواملی همچون دانسیته جریان، فشار جزئی گازها و ساختار الکتروود بر روی این افت تاثیر گذارند. با افزایش ضخامت آند و کاهش تخلخل میزان این افت افزایش می‌یابد. با کاهش ضخامت الکترودها میزان افت غلظتی کاهش می‌یابد. پارامتری بنام چگالی جریان محدود کننده آند وجود دارد که فشار جزئی گاز در سطح مشترک آند-الکترولیت به صفر می‌رسد و ولتاژ به عددی حدود صفر می‌رسد [52].

به منظور بررسی خواص الکتروشیمیایی تک سل نیاز به تجهیزات خاصی داریم که در شکل ۲-۲۰ ستاپ مورد نظر برای انجام این تست را مشاهده می‌کنیم. شکل ۲-۱۹ شماتیکی از تک سل در داخل کوره را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۲۲: شماتیک تک سل در داخل کوره [53]



شکل ۲-۲۳: ستاپ آماده شده به منظور اندازه‌گیری عملکرد الکتروشیمیایی تک‌سل

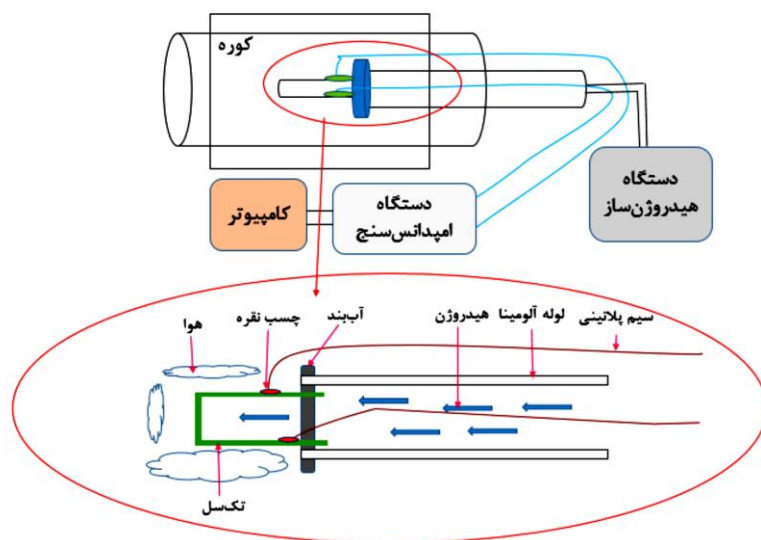
همانطور که در شکل بالا مشاهده می‌کنیم ستاپ مورد استفاده از چند دستگاه مختلف تشکیل شده است که در شکل ۲-۲۱ این تجهیزات مشخص شده‌اند.



شکل ۲-۲۴: الف) کوره لوله‌ای (ب) دستگاه هیدروژن‌ساز (ج) دستگاه امپدانس‌سنج

شمانیکی از نحوه اتصال این دستگاهها در شکل ۲-۲۲ نمایش داده شده است. تک‌سل را که به سر لوله آلومینایی متصل است، درون کوره لوله‌ای قرار می‌دهیم و سپس کوره را بر روی دمای موردنظر تنظیم می‌کنیم. لوله سرامیکی دیگری به قطر ۵mm گاز هیدروژن را از دستگاه هیدروژن‌ساز به درون لوله حاوی نمونه انتقال می‌دهد. سیم‌های نقره نیز به دو سر سیم‌های خروجی از دستگاه امپدانس متصل می‌شوند. می‌بایست در نحوه اتصال سیم‌ها دقت نمود زیرا اتصال نامناسب و یا برخورد دو سیم الکتروود به هم باعث بروز مشکلاتی در نحوه انجام تست می‌شود. تست الکتروشیمیایی در سه دمای مختلف °C

(۸۵۰، ۸۰۰، ۷۵۰) انجام گرفت و همچنین بعد از تست با گاز هیدروژن تکسل در معرض گاز متان نیز قرار گرفت و نتایج ثبت شد.



شکل ۲-۲۵: طرحواره تست اندازه‌گیری عملکرد الکتروشیمیایی تکسل

## ۲-۷- مانت کردن نمونه‌ها

بعد از پایان تست الکتروشیمیایی در دماها و گازهای موردنظر، نمونه‌ها برای انجام آزمون‌های بعدی مانت می‌شوند. در این مورد از مانت سرد برای آماده‌سازی نمونه‌ها استفاده شد بدین صورت که رزین و هاردنر مورد استفاده به نسبت یک به دو با هم مخلوط شد تا مایع سیال شفاف شکل بگیرد. سپس نمونه‌ها با میکروکاتر شکل (۲-۱۶-الف) برش خورد و درون قالب‌های پلاستیکی قرار گرفت در آخر ماده مانت به درون قالب اضافه شد شکل (۲-۱۶-ب) و بعد از گذشت ۲۴ ساعت نمونه‌ها آماده شدند.



شکل ۲-۲۶: الف) دستگاه میکروکاتر ب) نمونه‌های مانت شده

#### ۸-۲- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

امروزه میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی به طور وسیعی در دانشگاه‌ها و مراکز تحقیقاتی مورد استفاده قرار می‌گیرند به طوری که با بکارگیری قابلیت‌های نرم افزاری، اطلاعات بسیار مفیدی در راستای مشخصه‌های مواد در زمینه علوم مختلف بدست می‌آید. اساس کار میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی مبتنی بر روبش سطح نمونه توسط یک پرتو الکترونی می‌باشد. میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی عموماً در خلاء کار می‌کنند. پس از ایجاد خلاء با انجام عملیات روبش توسط پرتو الکترونی بر روی سطح نمونه، از سطح نمونه تصویری بر روی صفحه نمایشگر مشاهده می‌گردد. با تغییر ابزار ثبت پرتو می‌توان تصاویری با اطلاعات مختلف از سطح نمونه مثل تصاویری از پستی و بلندی سطح یا تصاویری از توزیع فازها در سطح روبش بدست آورد.

برای انجام این آزمون، نمونه‌ها می‌بایست رسانای الکتریکی باشند از آنجایی که تکسل‌های مورد استفاده در این پروژه حاوی موادی است که رسانای یونی هستند در نتیجه بر روی سطح آنها پوشش طلا می‌دهند. برای بررسی تکسل‌ها، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM<sup>۱</sup>) استفاده شد. کیفیت تصویر و بزرگنمایی این دستگاه بسیار بیشتر از دستگاه‌های SEM

<sup>۱</sup> Field Emission Scanning Electron Microscopy

معمولی می‌باشد. آزمون FESEM (مدل mira3 Tescan ساخت کشور جمهوری چک) بر روی تکسل‌ها در آزمایشگاه بوعلی مشهد انجام گرفت.

### ۹-۲- آزمون اسپکتروسکوپی تفرق انرژی اشعه ایکس (EDX)

یک قابلیت این آنالیز آن است که می‌تواند با دستگاه‌های دیگری همچون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری روبشی (STEM) کوپل شود. EDX زمانی که با وسایل تصویربرداری بیان شده ترکیب شود می‌تواند آنالیز عنصری دقیقتری در مورد نانومواد نشان دهد. به دلیل تابش پرتوی الکترونی به سطح نمونه، اشعه ایکس ساطع می‌گردد که مشخصه‌های عنصری نمونه را نشان می‌دهد. آنالیز EDS جهت تشخیص ترکیب عناصر موجود در نمونه در نقاط معینی از آن و یا نقشه‌ای از توزیع عناصر موجود در نمونه با توجه به سطح تصویر برداری شده استفاده می‌شود. محدودیت‌های که این آنالیز دارد عبارتند از:

- ✓ تعیین خواص نسبی برای نمونه‌های غیر مسطح، پولیش داده نشده و غیر همگن،
- ✓ برای نمونه‌هایی قابل استفاده است که قادر به اعمال خلاء بر آنها بدون ایجاد تغییر و یا تخریب نمونه باشد. (برای نمونه‌ها از مواد مرطوب آلی مناسب نیست.)،
- ✓ آنالیز (و یا پوشش) ممکن است سبب از بین رفتن آنالیز سطح زیرلایه شود،
- ✓ حساسیت پایین برای عناصر با عدد اتمی پایین



## فصل ۳ نتایج و بحث

در این فصل به بررسی انواع پارامترهای تاثیرگذار در فرآیند ساخت تکسل و همچنین نتایج حاصل از آزمون‌های تست امپدانس و آزمون SEM می‌پردازیم. به دلیل تلفیق سه روش پرس خشک، چاپ صفحه‌ای و تزریق در فرآیند ساخت تکسل، پارامترهای مختلفی تاثیرگذار می‌باشند که در ادامه بحث می‌شوند.

### ۳-۱- انتخاب یک تخلخل‌ساز مناسب و بهینه‌کردن آن

اولین چالش روبه‌رو در فرآیند ساخت تکسل، ساخت نمونه‌ای بود با دولایه (یک لایه چگال و یک لایه متخلخل)، که با وجود تخلخل بالای لایه دوم، دولایه چسبندگی مناسبی نیز با هم داشته باشند. در بیشتر مطالعات صورت گرفته از روش ریخته‌گری نواری بدین منظور استفاده شده است. در راستای کار انجام گرفته سعی بر آن شد تا به وسیله روشی ارزان‌تر (پرس خشک) این دولایه تولید شود. شیوه کار بدین گونه بود که با گرانوله کردن مقدار معین پودر  $\gamma\text{-SiO}_2$ ، یک لایه نازک از این پودر ابتدا به عنوان لایه چگال اولیه در درون قالب فلزی با فشار  $100\text{ Mpa}$  پرس شد. در مرحله بعد با مخلوط کردن پودر

## ۶۸ بررسی خصوصیات کامپوزیت Cu/Ni/YSZ به عنوان آند پیل سوختی اکسید جامد پایه زیرکونیا

گرانوله شده با مقدار بهینه شده پودر گرافیت (۱۰ تا ۱۵ درصد وزنی پودر گرانوله شده)، لایه متخلخل با فشار ۱۵۰ Mpa شکل گرفت.

در شکل ۱-۳ پدیده‌هایی را که بعد از پرس کردن و پخت اولیه نمونه‌ها اتفاق افتاده را مشاهده می‌کنیم.



شکل ۱-۳: الف) جدا شدن دولایه بعد پرس ب) فروپاشی لایه متخلخل بعد پیش پخت

با انجام آزمون‌های بیشتر مقدار بهینه عامل تخلخل‌ساز (گرافیت) بین ۱۰ تا ۱۵ درصد وزنی بدست آمد. دلیل عدم پایداری لایه متخلخل بعد از پخت نیز عدم اتصال ذرات ۸YSZ است که با پودر گرافیت پوشش داده شده است. در جدول ۱-۳ دماهای مورد نیاز برای خروج چسب PVA، گرافیت و اتصال جزئی ذرات ۸YSZ آورده شده است.

جدول ۱-۳: سیکل حرارتی برای پیش پخت دولایه

هدف	زمان نگهداری (h)	زمان رسیدن (h)	دما (°C)
خروج PVA	۲	۳	۶۰۰
خروج گرافیت	۲	۲	۹۰۰
استحکام اولیه	۲	۲	۱۲۵۰



### ۲-۳- چالش‌های روبه‌رو در تولید دولایه‌های چگال - متخلخل به روش پرس خشک

برای داشتن لایه کاملاً چگال بایستی دمای پخت الکترولیت را تا جای امکان بالا ببریم (بیش از  $1400^{\circ}\text{C}$ )، و این کار باید قبل از تزریق محلول‌های نیتراته و پوشش لایه کاتد صورت گیرد. زیرا اکسید مس ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) که نقطه ذوب پایینی ( $1235^{\circ}\text{C}$ ) دارد، در دماهای بالا به درون لایه چگال الکترولیت نفوذ می‌کند. در شکل ۲-۳ این پدیده را مشاهده می‌کنیم.



شکل ۲-۳: نفوذ اکسید مس به درون لایه چگال الکترولیت

با پوشش لایه کاتد بر روی نمونه‌ها و پخت در دمای  $1250^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت نمونه‌ها برای تزریق آماده می‌باشد. در شکل ۳-۳ نمونه‌ها بعد از تزریق و پخت نهایی مشاهده می‌شود.

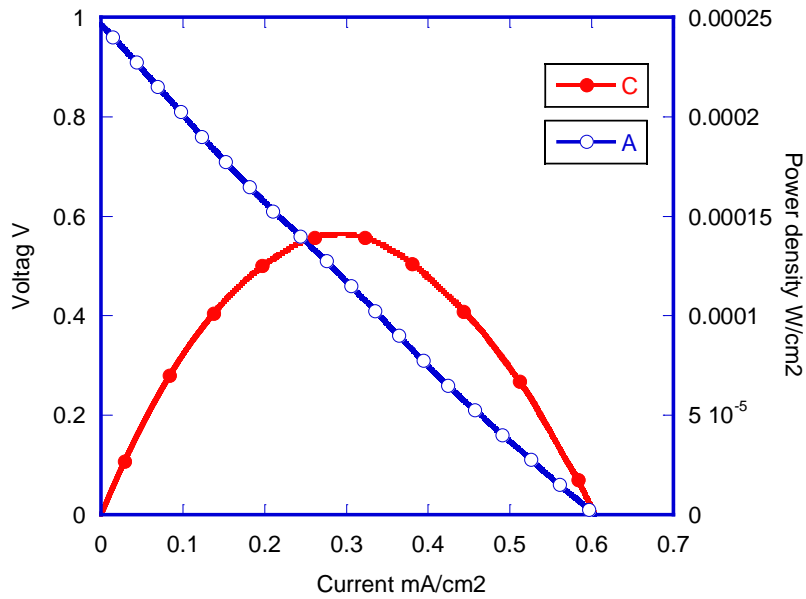


شکل ۳-۳: الف) نمونه در حال تزریق محلول نیتراته ب) نمونه‌های تزریق شده بعد از خشک شدن در آون

#### ج) تکسل‌ها بعد از پخت نهایی

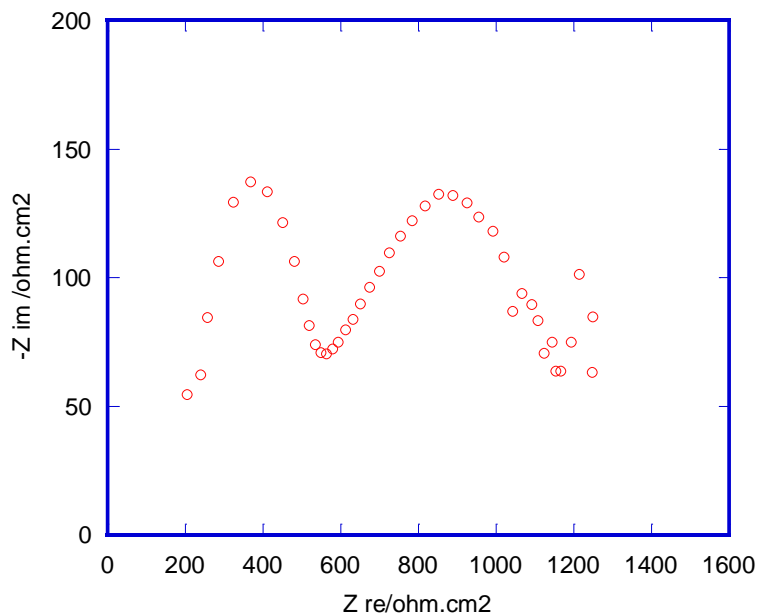
نمونه‌های ساخته شده بعد از چسباندن سیم‌های نقره به دو سطح آند و کاتد به سر یک لوله آلومینایی به قطر ۱۰mm چسبانده شد و تست الکتریکی امیدانس بر روی آنها انجام گرفت. در نمودار ۱-۳ و نمودار ۲-۳ نتایج بدست آمده از تست الکتریکی مشاهده می‌شود. با بررسی نتایج بدست آمده از این نمودارها، مشاهده شد که تکسل‌ها با وجود ولتاژ مدار باز مطلوب (۱۷)، دارای چگالی جریان ناچیز (۰/۶mA) می‌باشند. چگالی جریان کم نیز نتیجه‌ی رخ ندادن واکنش‌های الکتروشیمیایی در دو سطح آند و کاتد می‌باشد. دلایلی که برای عملکرد ضعیف این دسته از تکسل‌ها ذکر شد در زیر آمده است.

- ضخامت بالای لایه الکتrolیت
- بارگذاری کم فلزات کاتالیستی (نیکل و مس)
- مساحت سطح کم الکترودها برای نفوذ سوخت گازی (هیدروژن)



نمودار ۱-۳: منحنی چگالی توان و ولتاژ بر حسب جریان در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  در سوخت هیدروژن (A) نمودار

ولتاژ-جریان (C) منحنی توان-جریان )



نمودار ۲-۳: طیف امپدانس در دمای  $700^{\circ}\text{C}$

تمامی مواردی که در بالا ذکر شد همگی در عملکرد تکسل نقش دارند. ضخامت الکترولیت هر چه کمتر باشد مقاومتی که در برابر عبور یون‌های اکسیژن نشان می‌دهد کمتر است. از طرفی میزان فلز

نیکل در کامپوزیت آند معمول Ni-YSZ به ۴۰٪ می‌رسد در صورتی که در این بارگذاری‌ها تنها کمتر از ۱۰٪ بارگذاری می‌شود. این خود یعنی گسترده نبودن مناطق TPB، که برای انجام واکنش‌های شیمیایی، هر چه این مناطق گسترده‌تر باشد عملکرد نیز بهتر می‌شود. عامل دیگر مساحت سطح الکترودها می‌باشد که با کوچک بودن اندازه تک‌سل و با اعمال چسب نقره بر روی سطح الکترودها، سطح در معرض سوخت و هوا به شدت کاهش می‌یابد. از اینرو تصمیم بر آن شد که برای رفع مشکلات بیان شده لایه آند به صورت کامپوزیت ۵۰NiO-۵۰YSZ ساخته شود و در مرحله پایانی به منظور بررسی اثرات مس و ساماریوم، این فلزات به درون اسکلت متخلخل آند تزریق شود. لایه الکترولیت نیز به روش چاپ صفحه‌ای به صورت فیلمی نازک بدست آمد تا کمترین ضخامت را داشته باشد. برای افزایش سطح الکترودها نیز تک‌سل‌ها با قطر ۲۰mm ساخته شدند.

### ۳-۳- پارامترهای متغیر در ساخت تک‌سل

در ساخت تک‌سل‌ها، پارامترهای متغیر در روش اعمال هر لایه وجود دارد که با توجه به آزمون‌های صورت گرفته بهینه شده‌اند.

#### ۳-۳-۱ پارامترهای بهینه شده در ساخت لایه نگهدارنده آند

در فرآیند ساخت کامپوزیت آند سه پارامتر درصد اکسید نیکل (NiO)، مقدار گرافیت و میزان چسب PVA در حین گرانوله کردن پودر کامپوزیت مهم می‌باشند. اگر درصد نیکل در سرمت Ni-YSZ کمتر از ۳۰٪ باشد، رسانایی این سرمت به صورت چشمگیری کاهش پیدا می‌کند. ترکیب کامپوزیت ۶۰YSZ-۴۰Ni در میان دیگر ترکیبات کمترین مقاومت پلاریزاسیون را دارا می‌باشد [۵۴]. میزان تخلخل مورد نیاز برای تسهیل عبور جریان سوخت در لایه آند (۳۰-۴۰٪) می‌باشد، که این میزان از طریق افزودن عامل تخلخل‌ساز (گرافیت) و احیا NiO در حضور سوخت هیدروژن بدست می‌آید [55]. در ساخت کامپوزیت آند در تک‌سل‌های مورد آزمایش در این پروژه از ترکیب ۵۰NiO-۵۰YSZ استفاده شد که با ۱۲٪Wt گرافیت بعنوان عامل تخلخل‌ساز مخلوط شد. چسب PVA نیز به میزان ۱۵٪Wt کل وزن پودر

کامپوزیت اضافه شد. درصد بالای این چسب با غلظت‌های بالا می‌تواند باعث فروپاشی زیرلایه بعد از پیش‌پخت شود [56]. از آنجایی که هدف مخلوط‌سازی چند پودر با اندازه دانه در مقیاس میکرو می‌باشد. در نتیجه زمان آسیاب کاری ۶ ساعت با سرعت ۳۰۰ rpm انجام شد. با توجه به آنکه نسبت گلوله به پودر در فرآیند آلیاژسازی مکانیکی<sup>۱</sup> پارامتری مهم می‌باشد این نسبت در فرآیند آسیاب کاری ۲ در نظر گرفته شد. الکل متانول به عنوان عامل کنترل کننده فرآیند<sup>۲</sup> مورد استفاده قرار گرفت [۵۷].

### ۳-۳-۲ بررسی چالش‌های روبه‌رو در چاپ فیلم الکترولیت

تک‌سل‌های SOFCs با لایه نگهدارنده آند، کاتد و الکترولیت در دو هندسه لوله‌ای و تخت ساخته می‌شوند. اگر سل مورد بررسی با لایه الکترولیت، بعنوان لایه نگهدارنده تولید شود به علت ضخامت بالای این لایه، مقاومت در برابر عبور یون‌های اکسیژن افزایش می‌یابد. دماهای بالا به منظور رسیدن به رسانایی مورد نیاز، ضروری می‌باشد. برای آنکه در دماهای میانه عملکرد خوبی را شاهد باشیم باید الکترولیت به صورت فیلمی نازک، چگال و عاری از هر گونه ترک بر روی زیرلایه آند پوشش داده شود. روش چاپ صفحه‌ای انتخابی مناسب و پرکاربرد برای ساخت فیلم الکترولیت می‌باشد. با بهینه کردن پارامترهای مربوط به این روش تولید فیلم نازک عاری از ترک و در نتیجه عملکرد بهتر تک‌سل را شاهد هستیم [۵۸]. رسیدن ولتاژ به بالای ۱۷ نشان می‌دهد که فیلم الکترولیت کاملاً چگال و بدون ترک است [۵۹]. پارامترهایی که در این روش باید بهینه شوند در زیر آمده است [۶۰].

#### • نسبت اجزا در خمیر چاپ

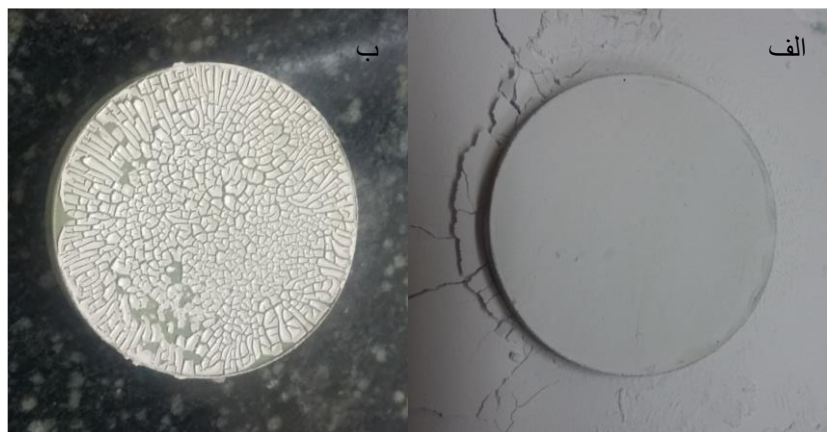
این نسبت که مقدار پودر ۸YSZ به حامل آلی (چسب اتیل سلولوز) است، فاکتوری مهم در فرآیند چاپ می‌باشد. اگر میزان پودر زیاد باشد ویسکوزیته خمیر چاپ افزایش می‌یابد و پودر به صورت آگلومره شده به دیواره محفظه و گلوله می‌چسبد. از طرفی خمیر بدست آمده سیالیت خوبی نداشته و حتی با فشار زیاد کاردک، از توری عبور نمی‌کند. با افزایش مقدار حامل آلی نیز، سیالیت خمیر افزایش می‌یابد و به

<sup>۱</sup> Mechanical alloying

<sup>۲</sup> Process control agent (PCA)

## ۷۴ بررسی خصوصیات کامپوزیت Cu/Ni/YSZ به عنوان آند پیل سوختی اکسید جامد پایه زیرکونیا

محض قرار گرفتن بر روی توری از آن عبور می‌کند. بعد از خارج شدن چسب به علت درصد کم پودر، فیلم دچار ترک می‌شود. نسبت بهینه برای خمیر چاپ ۱:۱ و ۳:۲ بدست آمد. در شکل ۳-۴ نمونه سالم و ترک خورده بعد از خشک کردن در آن را مشاهده می‌کنیم.



شکل ۳-۴: (الف) نمونه سالم (ب) نمونه خراب با نسبت اجزا نامناسب

### • شماره مش توری

سوراخ‌های توری باید با اندازه دانه‌های پودر متناسب باشد. اگر اندازه دانه پودر مورد استفاده از سوراخ توری کوچک‌تر باشد بعد از خارج شدن ترپینئول، سطح لایه لایه می‌شود. هر چه شماره مش توری عددی بزرگ‌تر باشد اندازه سوراخ‌های آن ریزتر است. بنابراین شماره مش بهینه با توجه به پودر مورد استفاده (YSZ)  $120 \frac{\mu\text{m}}{\text{cm}}$  در نظر گرفته شد. در شکل ۳-۵ توری مورد استفاده به همراه چارچوب آن مشاهده می‌شود.



شکل ۳-۵: توری به همراه چارچوب

- اثر هندسه کاردک

از میان دو هندسه گرد و مستطیلی، از هندسه گرد به دلیل توزیع فشار یکنواخت تر و سیلان خمیر پشت کاردک به صورت یکنواخت استفاده شد. در شکل ۳-۶ کاردک مورد استفاده را مشاهده می‌کنیم.



شکل ۳-۶: کاردک مورد استفاده در فرآیند چاپ

- فاصله توری از زمینه

فاصله توری از زمینه و شماره مش توری تعیین کننده ضخامت هر لایه از چاپ می‌باشد. فاصله ۲-۷ میلی‌متر بین زمینه و توری مورد آزمایش قرار گرفت. با کاهش فاصله توری از زمینه و افزایش مش توری ضخامت لایه چاپ شده افزایش می‌یابد. مقدار بهینه در فرآیند چاپ ۵mm بود.

- تعداد لایه‌های چاپ

برای رسیدن به ضخامت مورد نظر می‌بایست تعداد لایه‌های چاپ را نیز بهینه کرد بعد از هر لایه چاپ برای تبخیر شدن ترپینئول، نمونه‌ها همانطور که در فصل قبل بیان شد در آون خشک می‌شوند. تعداد ۳ لایه چاپ در این فرآیند انجام گرفت.

### ۳-۳-۳ پارامترهای بهینه شده در ساخت لایه کاتد

برای بهبود در عملکرد تک‌سل لایه کاتد از دو لایه با ترکیب متفاوت تشکیل شد [۶۱]. لایه اول کامپوزیت LSM-۵۰YSZ-۵۰ بود که بر روی لایه الکترولیت پوشش داده شد. لایه دوم نیز LSM خالص

با عامل تخلخل‌ساز گرافیت بود. روش ساخت خمیر چاپ همچون روش چاپ صفحه‌ای است. با این تفاوت که خمیر به وسیله قلم‌مو بر روی الکترولیت اعمال می‌شود. ترکیب کامپوزیت همچون کامپوزیت آند مهم می‌باشد. به دلیل چسبندگی مناسب لایه کاتد با الکترولیت ۸YSZ، فیلم پوشش داده شده عاری از ترک بود.

#### ۳-۴- پارامترهای بهینه شده در مرحله تزریق

استفاده از تکنیک تزریق باعث افزایش مناطق TPB می‌شود. با گسترده شدن این مناطق در ساختار الکتروود مکان‌های موجود برای انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی زیاد شده و می‌توانیم توان بیشتری را از تک سل دریافت کنیم [۶۲]. پارامترهای متعددی در فرآیند تزریق محلول‌های نیتراته تاثیر دارند که اگر بهینه شوند می‌توان با کمترین میزان بارگذاری بهترین نتیجه را گرفت. در زیر به نقش هر یک از این پارامترها و مقدار بهینه آن اشاره شده است.

#### ۱-۴-۳ میزان تخلخل چارچوب الکتروود

به طور کلی تخلخل موجود در اسکلت الکتروود آند از سه عامل زیر بدست می‌آید:

- پودر گرافیت (عامل تخلخل‌ساز)
- چسب PVA
- احیا اکسید نیکل (NiO)

پودر گرافیت به میزان بهینه ۱۵Wt.% کل وزن کامپوزیت به عنوان عامل اصلی تولید تخلخل به ترکیب آند اضافه شد. از طرفی چسب PVA موجود در پودر گرانوله شده کامپوزیت که در دمای ۶۰۰°C خارج می‌شود در افزایش درصد تخلخل تاثیر گذار است. احیای NiO در مجاورت با سوخت هیدروژن و تبدیل شدن به فلز نیکل باعث انبساط ۴۰٪ در ساختار الکتروود می‌شود. با افزایش میزان تخلخل حتی با وجود تعداد سیکل‌های بالای تزریق، در انتهای ساخت تک‌سل به میزان کافی تخلخل برای عبور سوخت نیز



در دسترس می‌باشد. با اندازه گیری وزن کامپوزیت آند قبل و بعد از پخت میزان تخلخل بین ۳۰٪-۴۰٪ تخمین زده شد.

### ۲-۴-۳ غلظت محلول‌های نیتراته

دو پارامتر تعداد سیکل‌های تزریق و غلظت محلول‌های نیتراته، تعیین‌کننده میزان فلز بارگذاری شده می‌باشد. برای محلول نیترات مس غلظت ۳M و برای محلول نیتراته ساماریوم غلظت ۱M تهیه شد [۶۳] و [۶۴]. افزایش میزان غلظت محلول باعث می‌شود عملیات نفوذ محلول نیتراته به کندی صورت گیرد. کاهش بیش از حد غلظت نیز باعث گسسته شدن پوشش بر روی اسکلت ۸YSZ و در نتیجه کاهش گستره TPB می‌شود.

### ۳-۴-۳ تعداد سیکل‌های تزریق

با توجه به مقدار فلزی که می‌خواهیم بارگذاری شود تعداد سیکل‌های تزریق متفاوت می‌باشد. تعداد سیکل‌های تزریق نامناسب باعث افت عملکرد پیل می‌شود. تعداد چهار سیکل تزریق در این روش استفاده شد. در رابطه ۱-۳ پارامترهای تاثیر گذار در تعداد مراحل تزریق نشان داده می‌شود [۶۳].

$$N = \frac{m}{M.C.v} \quad \text{رابطه ۱-۳}$$

در رابطه بالا N تعداد مراحل تزریق، m مقدار فلز تزریق شده (Sm،Cu) بر حسب گرم، M جرم مولی فلز تزریق شده بر حسب  $\frac{\text{گرم}}{\text{مول}}$ ، C غلظت مولار محلول نیتراته بر حسب  $\frac{\text{مول}}{\text{لیتر}}$  (مولار) و v حجم محلولی که در هر مرحله تزریق به درون اسکلت تزریق می‌شود بر حسب ml بیان شده است [۶۳].

#### ۴-۴-۳ میزان بارگذاری

مقدار فلزات بارگذاری شده با چهار سیکل تزریق در جدول ۲-۲۰ آورده شده است. تاثیر این بارگذاری‌ها در بخش نتایج تست الکتریکی بحث شده است.

#### ۵-۳-۳ دماهای بهینه در هر فرآیند

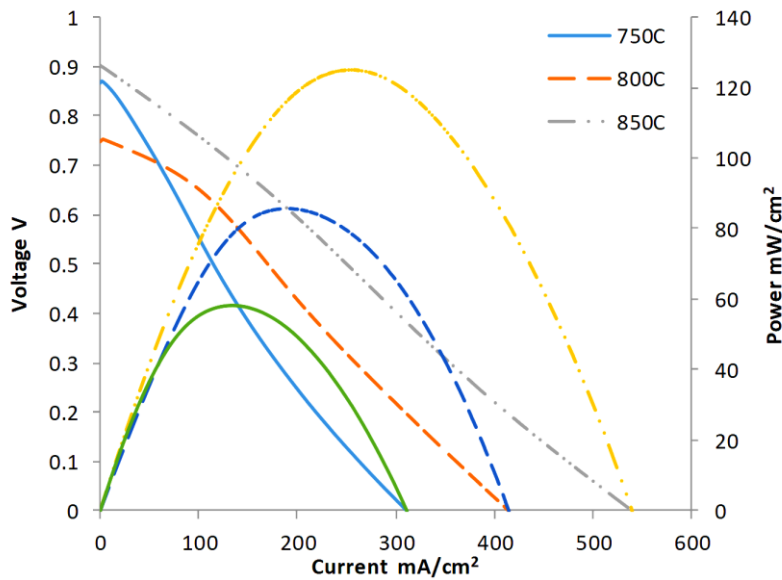
در جدول ۲-۳ دماهای مورد نیاز و بهینه برای پخت هر لایه آورده شده است. به دلیل پخت همزمان لایه نگهدارنده آند و فیلم الکترولیت در دمای بالا، دمایی که برای پخت فیلم الکترولیت انتخاب می‌شود بایستی مانع از درشت شدن ذرات نیکل در اسکلت آند شود زیرا با درشت شدن دانه‌های نیکل از میزان تخلخل این لایه کاسته می‌شود. بدین منظور دمای پخت الکترولیت کمتر از  $1430^{\circ}\text{C}$  انتخاب شد.

جدول ۲-۳: دماهای بهینه برای پخت هر لایه [61]، [59]، [65]، [66]، [48].

دما ( $^{\circ}\text{C}$ )	زمان رسیدن (h)	زمان ماندگاری (h)	لایه	هدف
۶۰۰	۳	۲	آند	حذف PVA
۹۰۰	۲	۲	آند	حذف گرافیت
۱۲۰۰	۲	۲	آند	استحکام اولیه آند
۱۴۰۰	۵	۲	الکترولیت	لایه چگال
۱۲۵۰	۴	۲	کاتد	چسبندگی مناسب
۵۰۰	۳	۲	تکسل	خروج نیترات
۸۵۰	۲	۲	تکسل	پخت نهایی

## ۳-۶- نتایج تست عملکرد الکتروشیمیایی تکسل

نتایج حاصل از تست عملکرد الکتروشیمیایی تکسلها در این بخش بحث و نتایج بدست آمده با کارهای دیگران مقایسه می‌شود. نمودار ۳-۳ بیانگر منحنی‌های P-I (چگالی توان - چگالی جریان) و V-I (ولتاژ - چگالی جریان) برای نمونه N1 (بدون تزریق) در سه دمای  $750^{\circ}\text{C}$ ،  $800^{\circ}\text{C}$  و  $850^{\circ}\text{C}$  در سوخت هیدروژن است. با افزایش دما چگالی توان و جریان تولیدی افزایش می‌یابد. به دلیل استفاده از مواد معمول SOFCs که در دماهای بالا عملکرد بهتری دارند افزایش عملکرد با افزایش دما دور از انتظار نیست. ولتاژ بالا نشان‌دهنده آب‌بندی مناسب تکسل می‌باشد. در جدول ۳-۳ مقادیر بیشینه دانسیته توان ( $P_{\max}$ ) و ولتاژ مدار باز (VOC) تکسل N1 آورده شده است.

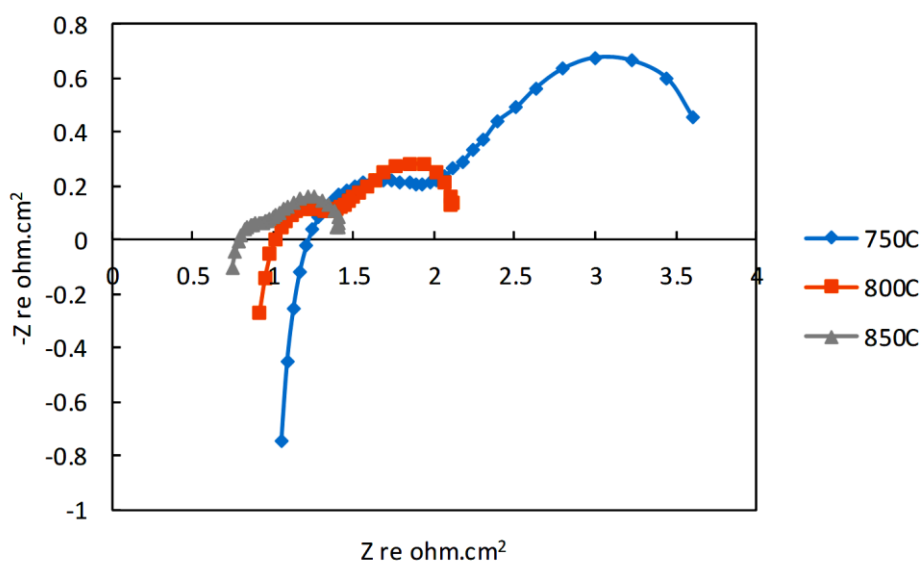


نمودار ۳-۳: نمودار P-I و V-I برای نمونه N1

جدول ۳-۳: مقادیر بیشینه توان و ولتاژ مدار باز برای نمونه N1

OCV(V)	$P_{max}(mW/cm^2)$	دما(°C)
۰/۸۶۶	۵۸	۷۵۰
۰/۷۴۷	۸۴	۸۰۰
۰/۹۰۱	۱۲۴	۸۵۰

در نمودار ۳-۴ مقادیر امپدانس الکتروشیمیایی در سه دمای مختلف برای نمونه N1 آورده شده است.



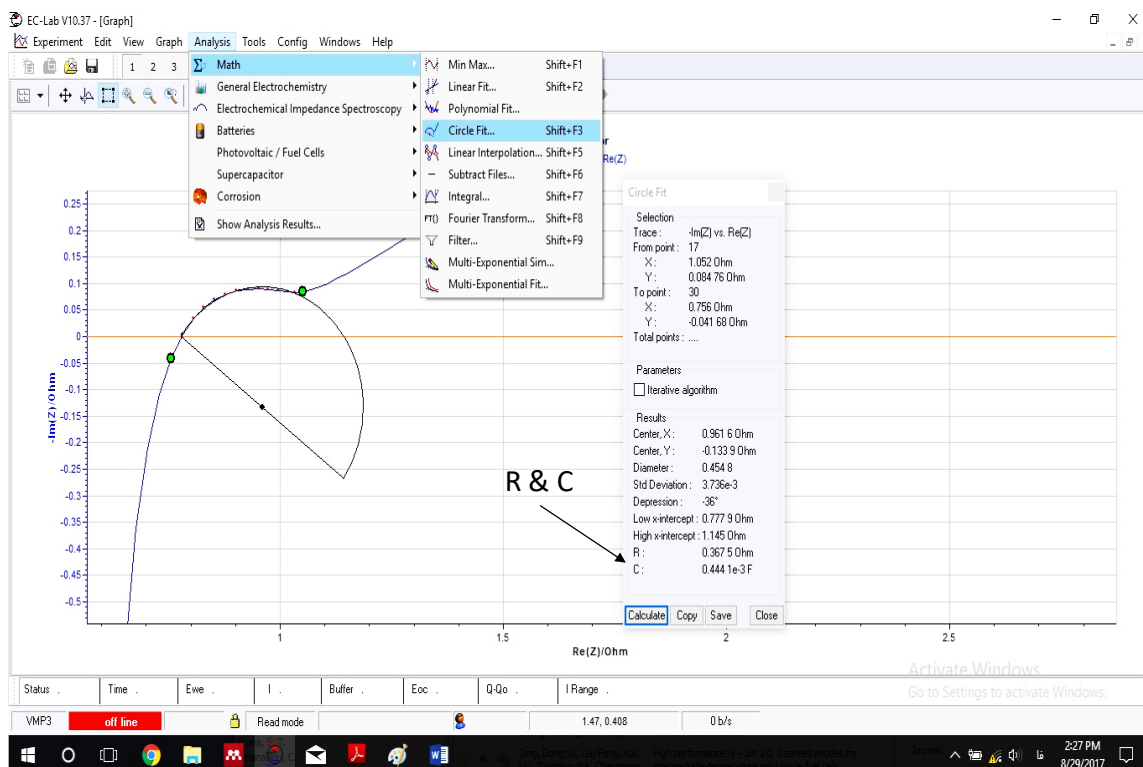
نمودار ۳-۴: طیف امپدانس الکتروشیمیایی برای تک سل N1

شیب ملایم در ابتدای نمودار V-I در دو دمای ۷۵۰°C و ۸۰۰°C مربوط به افت فعالسازی می باشد که در دمای ۸۵۰°C این شیب ناپدید شده است. با افزایش دما انرژی لازم برای انجام واکنش های الکتروشیمیایی در دو سطح الکترودها تامین شده و باعث حذف این افت می شود. به طور کلی شیب تند

در نمودار V-I مربوط به اتلافات اهمی و شیب ملایم بیانگر افت‌های غلظتی و فعالسازی می‌باشد. انتقال جرم از لایه الکترولیت از عوامل افت ولتاژ در دماهای پایین می‌باشد. [49].

به منظور عیب‌یابی در نحوه عملکرد پیل می‌توان از نمودارهای امپدانس که در نمودار ۳-۴ مشاهده می‌شود استفاده کرد. این نمودارها اطلاعاتی پیرامون تلفات در هر یک از اجزا پیل، سرعت واکنش در الکترودها، روند انتقال جرم در حین عملکرد پیل و مقاومت لایه الکترولیت را آشکار می‌کنند. شکل‌های مختلف بیانگر وقوع پدیده‌ای منحصر در پیل می‌باشد که با اصلاح و بهینه‌سازی می‌توان عملکرد را بهبود بخشید. محل تقاطع نمودار امپدانس با محور افقی ( $Z_{re}$ ) در فرکانس بالا بیانگر مقدار مقاومت اهمی است که مربوط به لایه الکترولیت می‌باشد. از طرفی محل برخورد نمودار امپدانس در فرکانس‌های بالا و پایین مقادیری را نشان می‌دهد که از اختلاف آن‌ها می‌توان به مقدار کلی مقاومت دو الکتروده دست یافت. جداسازی مقدار مقاومت دو الکتروده در تکسل با لایه الکترولیت نازک کار خیلی مشکلی می‌باشد. برای سهولت در جداسازی مقادیر مقاومت مربوط به هر الکتروده بایستی از الکتروده مرجع استفاده نمود و مقاومت هر لایه را جداگانه به صورت نیم‌سل بدست آورد و نتایج بدست آمده را با گراف نمونه دو الکترودی مقایسه کرد. در نمودار ۳-۴ منحنی‌های امپدانس از دو قوس تشکیل شده‌اند. قوس کوچک در هر نمودار مربوط به الکتروده کاتد در فرکانس‌های بالا (۲-۳KHz) می‌باشد و قوس بزرگ‌تر مرتبط با لایه آن‌د در فرکانس‌های کم (۲-۴Hz) است [67] و [68]. هر قوس از نمودار دو پارامتر R (مقاومت لایه مورد نظر) و C (ظرفیت خازنی) را با استفاده از قابلیت‌های نرم‌افزار مشخص می‌کند که در شکل ۳-۷ برای یک نمونه از این نمودارها مشاهده می‌کنیم.

## ۸۲ بررسی خصوصیات کامپوزیت Cu/Ni/YSZ به عنوان آند پیل سوختی اکسید جامد پایه زیرکونیا



شکل ۳-۷: بدست آوردن مقادیر R و C با نرم افزار

با استفاده از مقادیر C و بازه‌های موجود در جدول ۳-۴ می‌توان آشکار کرد که قوس موردنظر مربوط به کدام جز است.

جدول ۳-۴: مقادیر C و جزء مرتبط با آن [67]

بازه ظرفیت خازنی (F)	جزء مورد نظر
$10^{-6} - 10^{-4}$	الکتروود
$10^{-9} - 10^{-8}$	مرزدانه
$10^{-12} - 10^{-11}$	دانه

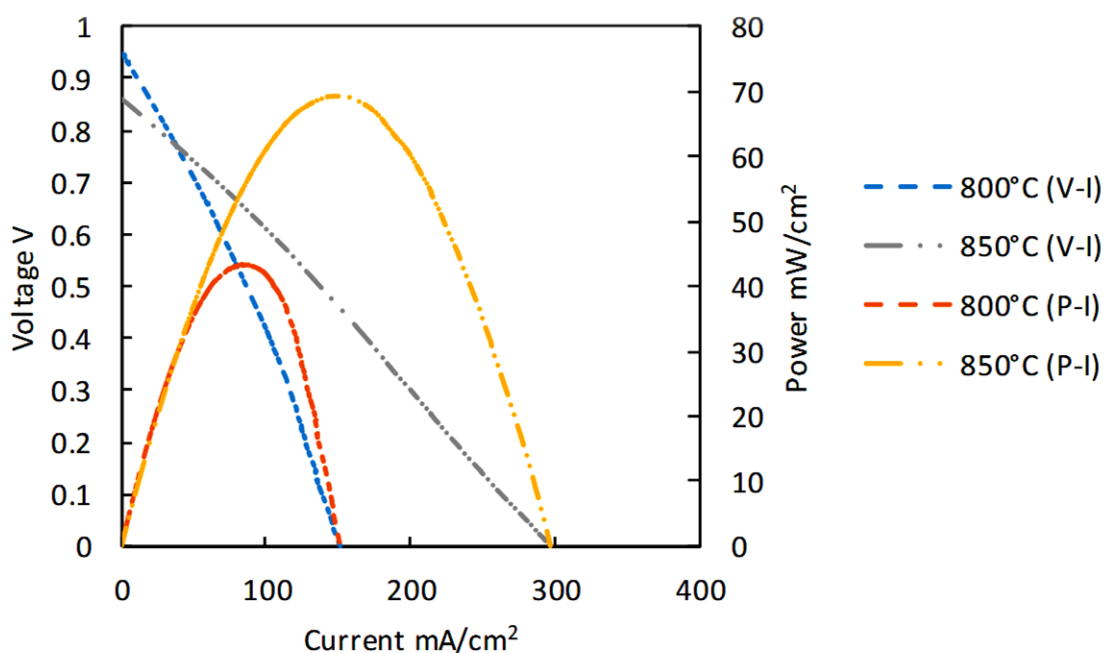
با توجه به توضیحات بالا در جدول ۳-۵ مقادیر استنتاج شده از نمودار ۳-۴ برای نمونه  $N_1$  در دماهای مختلف در جدول ۳-۵ آورده شده است. مقادیر  $R_A$  مقدار مقاومت برای الکتروود آند،  $R_C$  مقدار مقاومت الکتروود کاتد و  $R_E$  مقاومت اهمی (لایه الکتروولیت) را نشان می‌دهد.

جدول ۳-۵: مقادیر مقاومت برای سه لایه در دماهای مختلف (تکسل  $N_1$ )

دما ( $^{\circ}C$ )	$R_A(ohm.cm^2)$	$R_C(ohm.cm^2)$	$R_E(ohm.cm^2)$
۷۵۰	۲/۲۶۹	۰/۸۳۹	۱/۲۴۶
۸۰۰	۰/۸۴۸	۰/۴۵۸	۱/۰۴۷
۸۵۰	۰/۶۱۸	۰/۲۳۹	۰/۸۰۴

بالا بودن مقادیر مقاومت برای لایه آند بیانگر آن است که تکسل ساخته شده با لایه نگهدارنده آند است و ضخامت بیشتری نیز نسبت به دو لایه دیگر دارد. افزایش ضخامت باعث افزایش افت غلظتی شده که با انتقال سوخت به سطح مشترک الکتروود-الکتروولیت مرتبط می‌شود. با افزایش دما رسانایی یونی لایه الکتروولیت افزایش یافته و مقاومت نیز کاهش می‌یابد. با وجود اینکه سهمی از مقاومت اهمی می‌تواند مربوط به اتصالات (سیم و چسب نقره) به سطح الکتروود و اتصال به دستگاه امپدانس باشد. با توجه به نتایج بدست آمده برای نمونه  $N_1$  عملکرد خوبی را شاهد هستیم که می‌توان با کارهای مشابه تطابق داد [۵۸] و [۵۹].

در نمودارهای ۳-۵ و ۳-۶ به ترتیب منحنی‌های ولتاژ-جریان و امپدانس برای نمونه  $N_2$  (تزریق با ساماریوم) را مشاهده می‌کنیم. تست در دو دمای  $800^{\circ}C$  و  $850^{\circ}C$  انجام گرفت سوخت مورد استفاده هیدروژن می‌باشد.



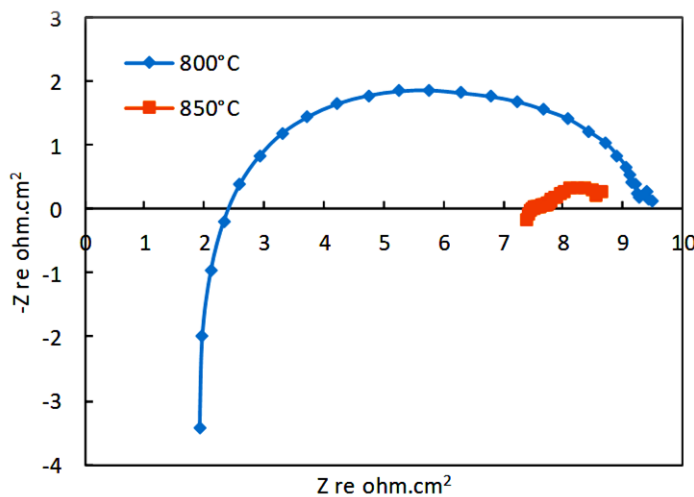
نمودار ۳-۵: نمودار P-I و V-I برای نمونه N<sub>2</sub>

در جدول ۳-۶ مقادیر بیشینه توان و ولتاژ برای نمونه N<sub>2</sub> آورده شده است.

جدول ۳-۶: مقادیر بیشینه توان و ولتاژ مدار باز برای نمونه N<sub>2</sub>

OCV(V)	P <sub>max</sub> (mW/cm <sup>2</sup> )	دما(°C)
۰/۹۴۹	۴۳	۸۰۰
۰/۸۶۰	۶۹	۸۵۰





نمودار ۳-۶: نتایج تست امپدانس نمونه N<sub>2</sub>

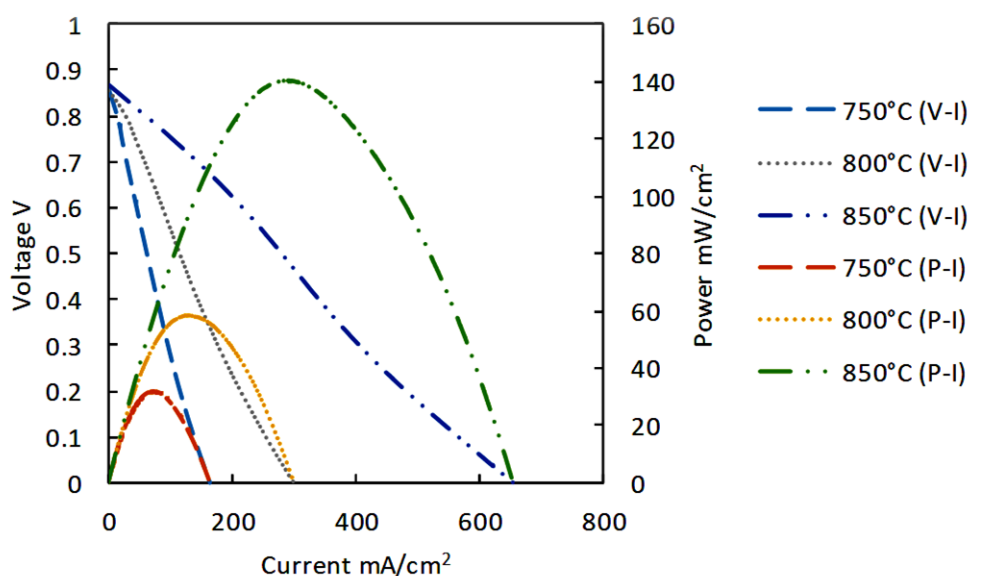
در جدول ۳-۷ مقادیر مقاومت ( $\text{ohm.cm}^2$ ) برای اجزا بر اساس نمودار امپدانس نمونه N<sub>2</sub> آورده شده است.

جدول ۳-۷: مقادیر مقاومت اجزا برای نمونه N<sub>2</sub>

دما (°C)	R <sub>A</sub> (ohm.cm <sup>2</sup> )	R <sub>C</sub> (ohm.cm <sup>2</sup> )	R <sub>E</sub> (ohm.cm <sup>2</sup> )
۸۰۰	۱۵/۶	۷/۵۴	۲/۵
۸۵۰	۱/۰۹۳	۰/۳۱۲	۷/۵

با مقایسه تکسل‌های N<sub>1</sub> و N<sub>2</sub> مشاهده می‌شود که با تزریق ساماریوم به درون اسکلت آند و در حضور سوخت هیدروژن عملکرد تکسل کاهش می‌یابد. در بیشتر بررسی‌ها ساماریوم به همراه سریا به عنوان کاتالیست استفاده می‌شود. می‌توان تاثیر ساماریوم را در استفاده از سوخت‌های هیدروکربنی بررسی کرد. با تغییر مواد لایه الکترولیت از ۸YSZ به SDC (ساماریوم دوپ شده در سریا) و کاتد Ni-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در دماهای میانه ۵۰۰ تا ۶۵۰ درجه سانتیگراد عملکرد خوبی با آند (Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>)SSC گرفته شده است [64].

نمودارهای ۷-۳ تا ۱۰-۳ به ترتیب نتایج تست الکتریکی و امپدانس را برای نمونه N<sub>3</sub> (تزریق با محلول نیتراته مس) در دماهای مختلف و دو سوخت هیدروژن و متان نشان می‌دهند.

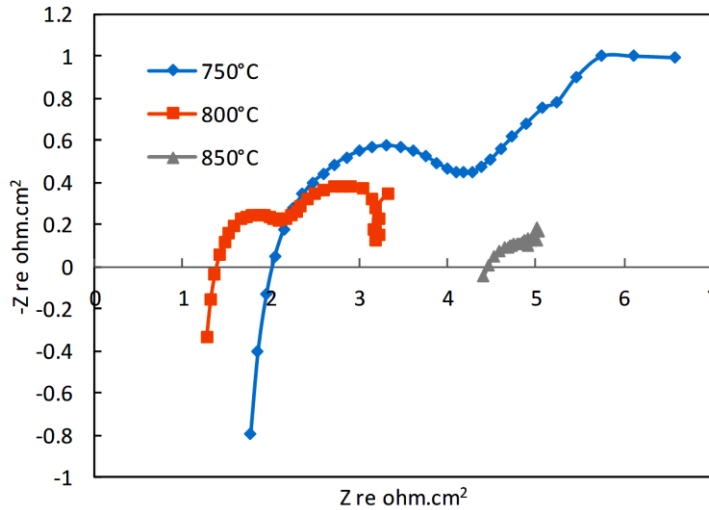


نمودار ۷-۳: منحنی‌های V-I و P-I برای نمونه N<sub>3</sub> در سوخت هیدروژن

جدول ۸-۳: مقادیر بیشینه توان و ولتاژ مدار باز برای نمونه N<sub>3</sub> در سوخت هیدروژن

OCV(V)	P <sub>max</sub> (mW/cm <sup>2</sup> )	دما(°C)
۰/۸۵۷	۳۲	۷۵۰
۰/۸۵۴	۵۸	۸۰۰
۰/۸۶۸	۱۳۹	۸۵۰

با مقایسه نتایج بدست آمده برای دو تک‌سل N<sub>3</sub> و N<sub>1</sub> نتیجه می‌شود که افزودن مس با روش تزریق می‌تواند موجب بهبود عملکرد پیل شود. مقادیر بدست آمده در دو دمای ۷۵۰°C و ۸۰۰°C کمتر از نمونه N<sub>1</sub> است.



نمودار ۳-۸: طیف امپدانس برای نمونه N<sub>3</sub> در سوخت هیدروژن

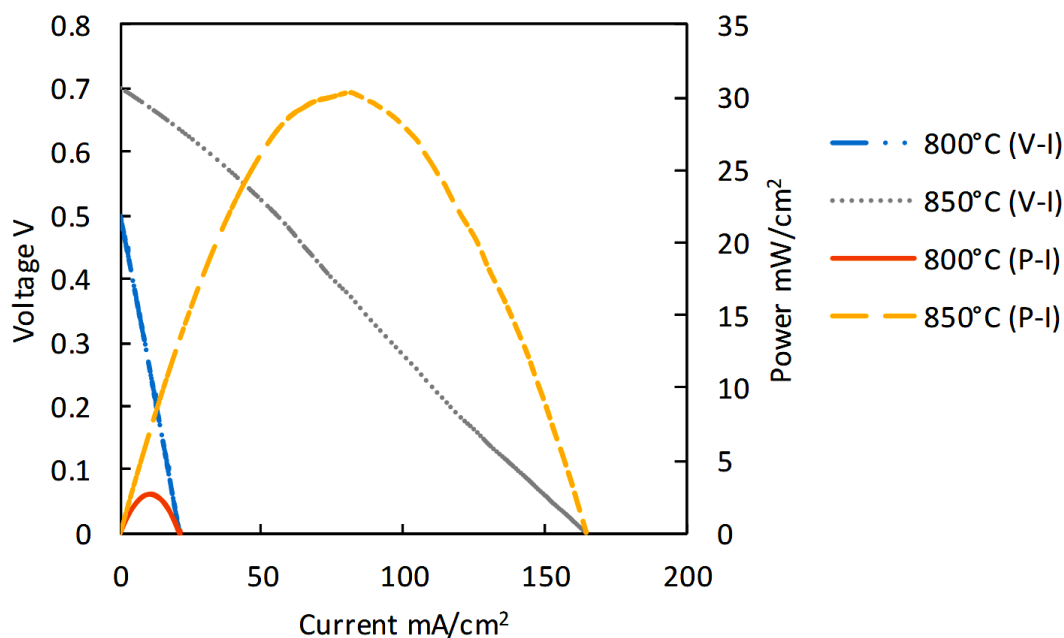
جدول ۳-۹: مقادیر مقاومت برای نمونه N<sub>3</sub> در سوخت هیدروژن

RE(ohm.cm <sup>2</sup> )	RC(ohm.cm <sup>2</sup> )	RA(ohm.cm <sup>2</sup> )	دما(°C)
۲/۰۴۴	۲/۳۱۴	۴/۷۳۴	۷۵۰
۱/۴۱۵	۰/۸۸۵	۱/۸۸۶	۸۰۰
۴/۴۶۶	۰/۵۲۳	۰/۳۷۵	۸۵۰

افزایش مقادیر مقاومت در نمونه N<sub>3</sub> نسبت به N<sub>1</sub> می‌تواند به ساختار الکترودها مرتبط باشد. با توجه به اینکه ترکیب کامپوزیت آند حاوی ۵۰٪ NiO است و اینکه اکسید نیکل در حضور سوخت هیدروژن احیا می‌شود افزایش تخلخل در ساختار آند را در پی دارد. از طرفی تزریق محلول نیتراته به درون اسکلت کامپوزیت آند می‌تواند سطح ذرات نیکل را بیپوشاند و نقش نیکل در گسترده کردن مناطق TPB کم‌رنگ شود. افزایش مقاومت الکترولیت در دمای ۸۵۰°C می‌تواند به دلیل ترد شدن سیم و خمیر نقره در محل اتصالات در حضور گاز هیدروژن باشد. آند Cu/CeO<sub>2</sub>/YSZ در مقایسه با سرمت Ni-YSZ عملکرد مشابهی را در سوخت هیدروژن نشان می‌دهد. که CeO<sub>2</sub> نقش کاتالیست سوخت را بر عهده دارد می‌توان

## ۸۸ بررسی خصوصیات کامپوزیت Cu/Ni/YSZ به عنوان آند پیل سوختی اکسید جامد پایه زیرکونیا

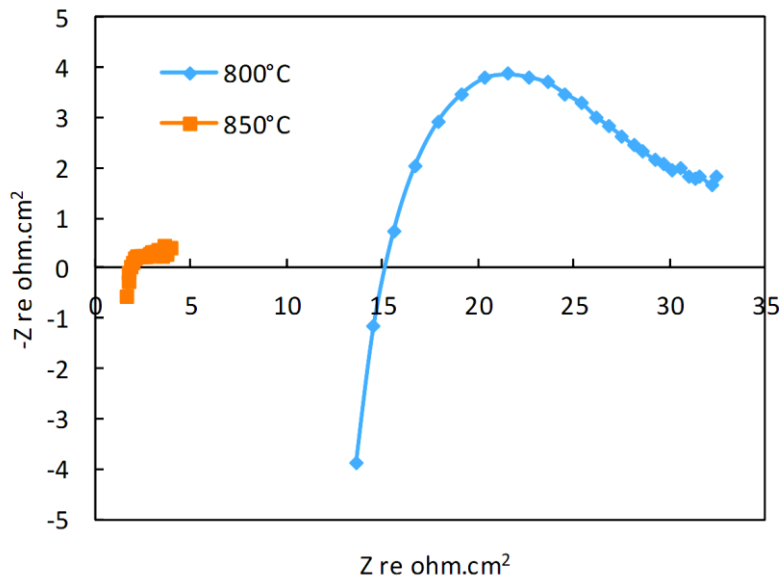
از این اکسید بجای NiO در آندهای پایه مس استفاده کرد در عوض درصد بارگذاری مس به منظور رسانایی الکترونیکی کافی می‌بایست بیشتر شود [۶۹].



نمودار ۳-۹: منحنی P-I و V-I برای نمونه N<sub>3</sub> در سوخت متان

جدول ۳-۱۰: مقادیر بیشینه توان و ولتاژ مدار باز برای نمونه N<sub>3</sub> در سوخت متان

OCV(V)	P <sub>max</sub> (mW/cm <sup>2</sup> )	دما(°C)
۰/۴۹۹	۳	۸۰۰
۰/۷	۳۰	۸۵۰



نمودار ۳-۱۰: طیف امپدانس نمونه  $N_3$  در سوخت متان

جدول ۳-۱۱: مقادیر مقاومت برای نمونه  $N_3$  در سوخت متان

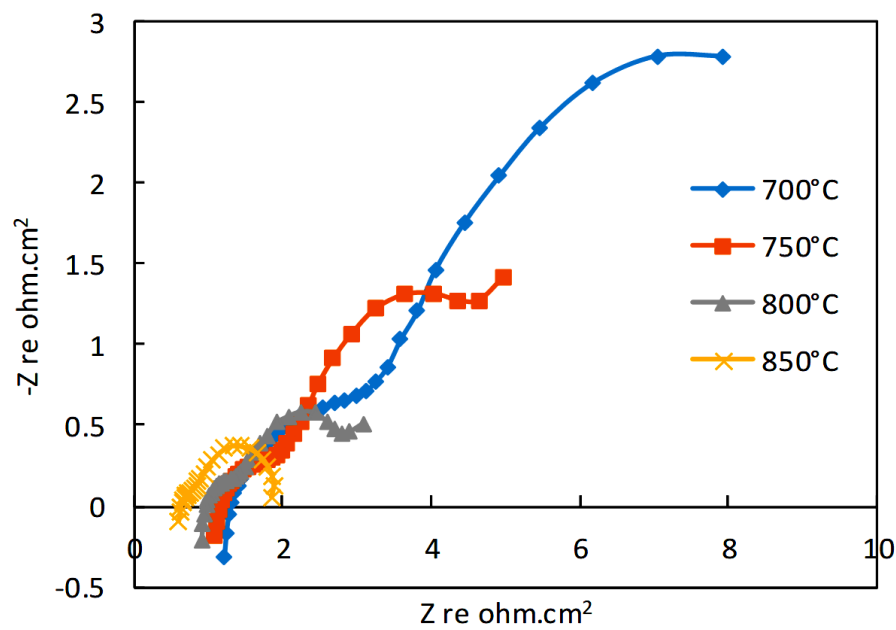
دما(°C)	$R_A(\text{ohm.cm}^2)$	$R_C(\text{ohm.cm}^2)$	$R_E(\text{ohm.cm}^2)$
۸۰۰	۱۳/۵	۵/۳	۱۵/۶
۸۵۰	۱/۲۲۰	۰/۹۷۲	۱/۹

شکل‌گیری رشته‌های کربنی در آند Ni-YSZ یکی از چالش‌های اصلی این سرامت است. با جایگزینی مس با نیکل در سرامت آند این مشکل تا حد زیادی برطرف شده و استفاده مستقیم از سوخت‌های هیدروکربنی امکان‌پذیر شده است. از طرفی مس کاتالیست ضعیفی برای شکستن پیوند C-H در سوخت‌های هیدروکربنی است که باید از یک کاتالیست مناسب استفاده شود به همین منظور از اکسید سریم در دماهای پایین عملکرد و از نیکل در دماهای بالا استفاده می‌شود [۳۹]. تک‌سل  $N_3$  ابتدا از دماهای پایین تا  $850^\circ\text{C}$  در هیدروژن تست شد تا NiO موجود در سرامت احیا شود و سپس در دمای بالا بعد از پایدار شدن ولتاژ، گاز متان استفاده شد همانطور که از نتایج پیداست در ابتدا عملکرد مطلوب



جدول ۳-۱۲: مقادیر توان بیشینه و ولتاژ برای نمونه N<sub>4</sub> در هیدروژن

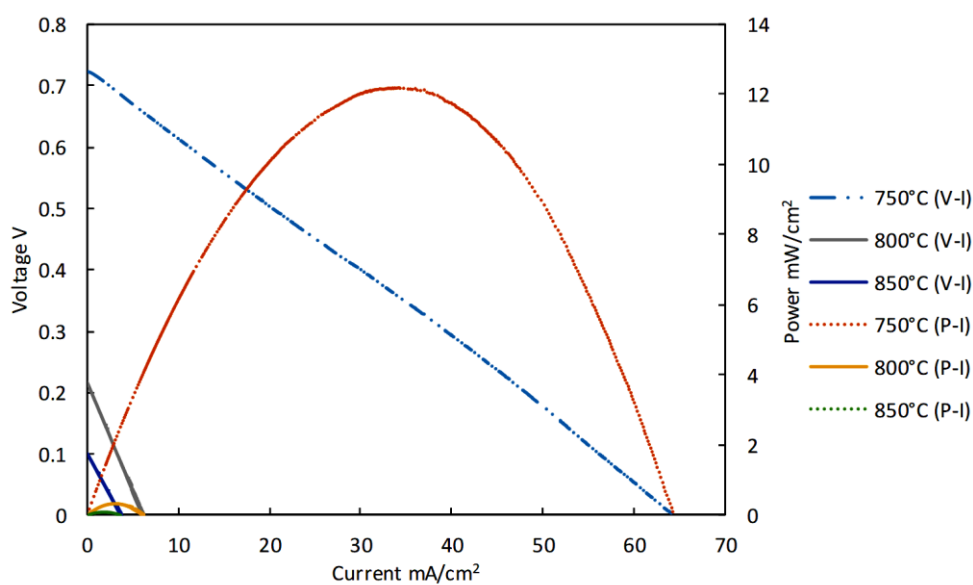
OCV(V)	P <sub>max</sub> (mW/cm <sup>2</sup> )	دما(°C)
۱/۰۴۴	۲۶	۷۰۰
۱/۰۵۲	۴۳	۷۵۰
۰/۹۶۹	۵۸	۸۰۰
۰/۹۹۶	۸۱	۸۵۰

نمودار ۳-۱۲: طیف امپدانس نمونه N<sub>4</sub> در هیدروژن

جدول ۳-۱۳: مقادیر مقاومت برای نمونه N<sub>4</sub> در هیدروژن

دما (°C)	R <sub>A</sub> (ohm.cm <sup>2</sup> )	R <sub>C</sub> (ohm.cm <sup>2</sup> )	R <sub>E</sub> (ohm.cm <sup>2</sup> )
۷۰۰	۱۱/۵۵	۱/۶۳۸	۱/۲۷۴
۷۵۰	۴/۵۱۲	۱/۰۲۵	۱/۱۷۱
۸۰۰	۱/۹۴۴	۰/۴۹	۰/۹۶۶
۸۵۰	۱/۲۳۶	۰/۴۱۸	۰/۶۴۲

در نمودار ۳-۱۳ و نمودار ۳-۱۴ به ترتیب منحنی‌های جریان-ولتاژ و طیف امپدانس برای نمونه N<sub>4</sub> در سوخت متان آورده شده است.

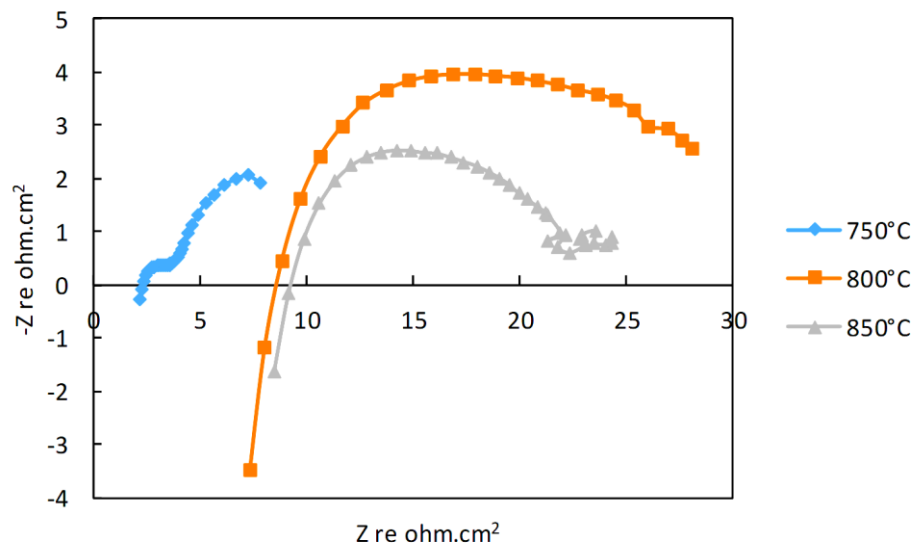


نمودار ۳-۱۳: منحنی V-I و P-I نمونه N<sub>4</sub> در متان



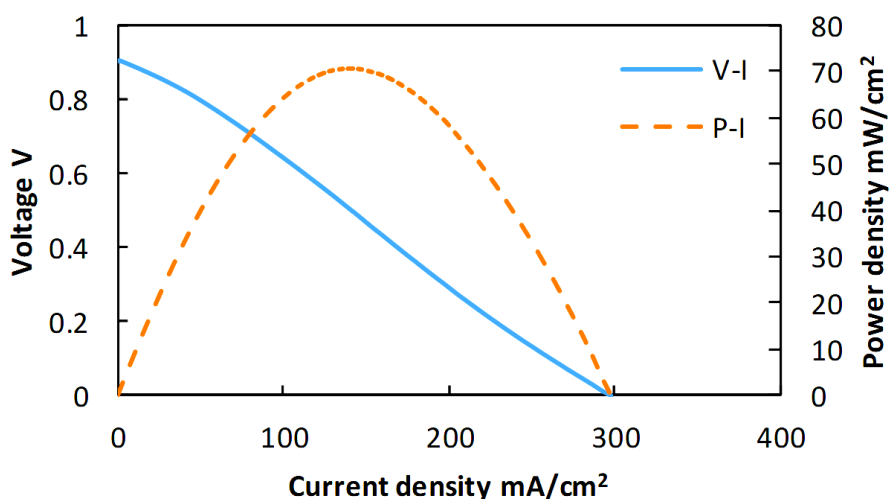
جدول ۳-۱۴: بیشینه توان و ولتاژ برای نمونه N<sub>4</sub> در متان

OCV(V)	P <sub>max</sub> (mW/cm <sup>2</sup> )	دما(°C)
۰/۷۲۳	۱۳	۷۵۰
۰/۲۱۷	۰/۳۳	۸۰۰
۰/۱	۰/۰۹۶	۸۵۰

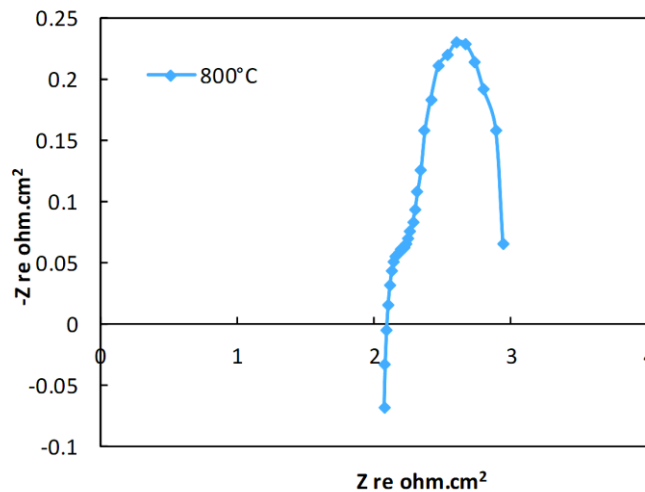
نمودار ۳-۱۴: طیف امپدانس نمونه N<sub>4</sub> در متانجدول ۳-۱۵: نتایج مقاومت برای سه لایه در نمونه N<sub>4</sub> در سوخت متان

R <sub>E</sub> (ohm.cm <sup>2</sup> )	R <sub>C</sub> (ohm.cm <sup>2</sup> )	R <sub>A</sub> (ohm.cm <sup>2</sup> )	دما(°C)
۲/۳۸	۲/۰۵۴	۷/۶۵۷	۷۵۰
۸/۸۳۹	۱۸/۱۸۷	۲۵/۱۸	۸۰۰
۹/۸۸۳	۱۲/۲۶۱	۲۳/۳۷	۸۵۰

با توجه به نتایج پیشینه توان در دو نمونه N<sub>3</sub> و N<sub>4</sub> که در سوخت متان تست انجام گرفته است. با افزودن ساماریوم در حضور مس و نیکل عملکرد به شدت در دماهای مشابه کاهش یافته است. در نمودارهای ۱۵-۳ و ۱۶-۳ به ترتیب منحنی‌های ولتاژ-جریان و طیف امپدانس برای نمونه N<sub>5</sub> آورده شده است. این نمونه با لایه نگهدارنده الکترولیت است و دو لایه کاتد و آند در دو سمت آن به روش چاپ صفحه‌ای چاپ شد. تست در سوخت هیدروژن انجام گرفت. با مقایسه نتایج بدست آمده در دمای ۸۰۰°C برای دو نمونه N<sub>5</sub> و N<sub>1</sub> که به ترتیب با لایه نگهدارنده الکترولیت و آند ساخته شده‌اند افزایش ضخامت لایه الکترولیت در تکسل N<sub>5</sub> با افزایش مقاومت اهمی نمایان می‌شود (افزایش دو برابری مقاومت اهمی نسبت به تکسل N<sub>1</sub>). از طرفی در نمونه N<sub>5</sub> ولتاژ افزایش یافته است که چگال بودن لایه الکترولیت را اثبات می‌کند.



نمودار ۱۵-۳: منحنی P-I و V-I برای نمونه N<sub>5</sub> در دمای ۸۰۰°C



نمودار ۳-۱۶: طیف امپدانس برای نمونه N<sub>5</sub> در دمای ۸۰۰°C

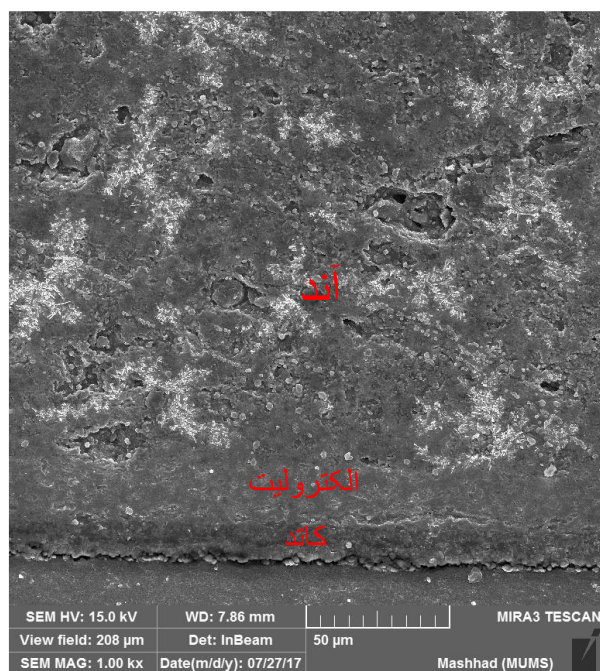
در جدول ۳-۱۶ مقادیر بیشینه توان، ولتاژ و مقاومت برای نمونه N<sub>5</sub> در دمای ۸۰۰°C آورده شده است.

جدول ۳-۱۶: مقادیر بیشینه توان، ولتاژ و مقاومت برای نمونه N<sub>5</sub> در دمای ۸۰۰°C

$R_C(\text{ohm.cm}^2)$	$R_A(\text{ohm.cm}^2)$	$R_E(\text{ohm.cm}^2)$	OCV(V)	$P_{\max}(\text{mW/cm}^2)$
۰/۱۹۵	۰/۷۵۰	۲/۱	۰/۹۰۳	۷۰

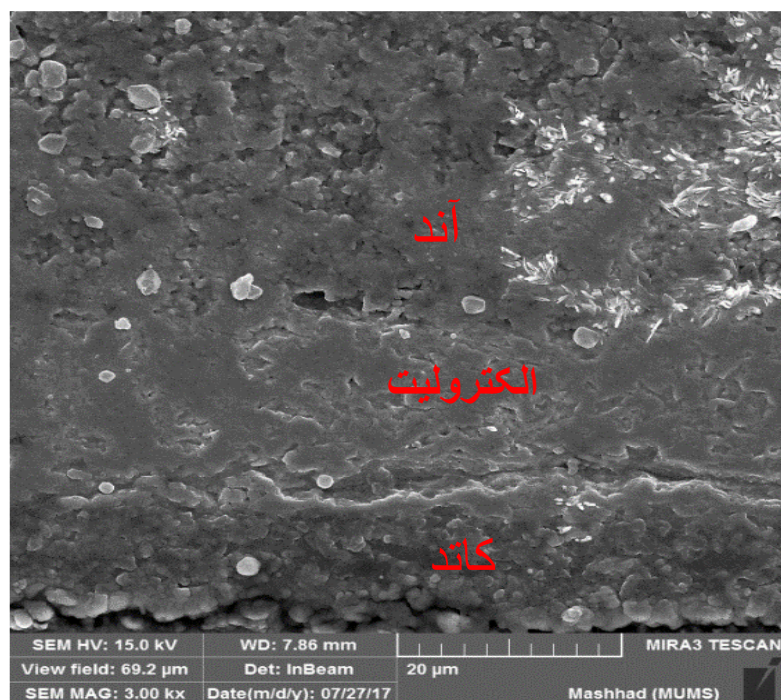
### ۳-۷- نتایج تست SEM

در این بخش تصاویر SEM از مقطع عرضی تکسل‌ها با بزرگنمایی‌های مختلف آورده شده است. چهار تکسل با لایه نگهدارنده آند ساخته شده است از اینرو ضخامت این لایه نسبت به دو لایه دیگر (الکترولیت و کاتد) بیشتر است. لایه میانی الکترولیت ۸YSZ است که باید کاملاً چگال باشد و ساختار دو الکتروود دارای تخلخل است. در شکل ۳-۸ تصویر SEM گرفته شده از مقطع نمونه N<sub>1</sub> با بزرگنمایی ۱۰۰۰ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود لایه آند با ضخامت بیشتر و دارای تخلخل در ساختار آن مشخص می‌شود. لایه الکترولیت کاملاً چگال است و لایه کاتد در آن سمت الکترولیت قرار دارد.



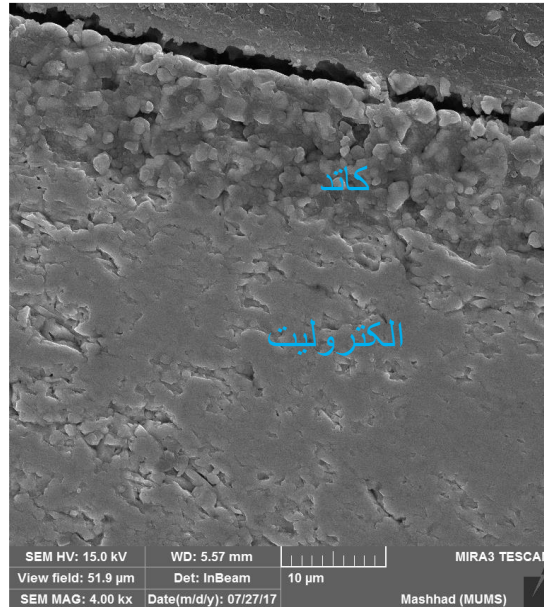
شکل ۳-۸: عکس SEM با بزرگنمایی هزار نمونه N<sub>1</sub>

در شکل ۳-۹ نمونه N<sub>1</sub> با بزرگنمایی‌های بالاتر مشاهده می‌شود. سه لایه کاملاً مجزا از هم قرار دارند.



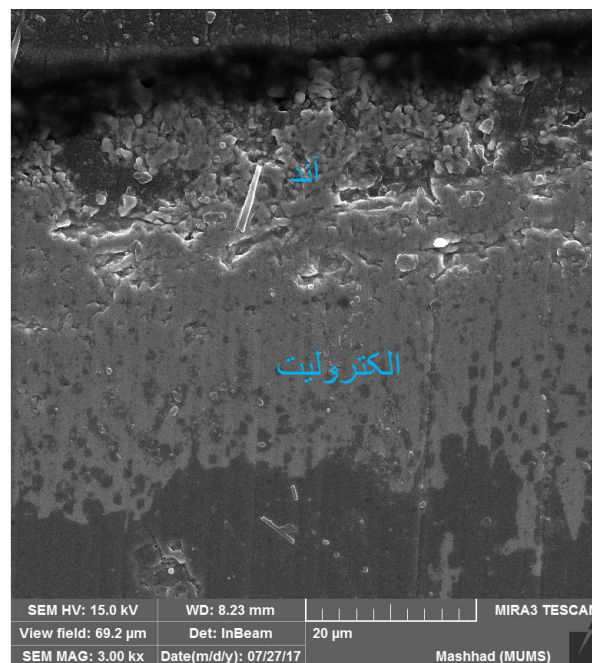
شکل ۳-۹: تصویر نمونه N<sub>1</sub> با بزرگنمایی ۳۰۰۰

در شکل ۳-۱۰ نمونه  $N_2$  با بزرگنمایی ۴۰۰۰ آورده شده است. ساختار متخلخل کاتد در این شکل به خوبی مشاهده می‌شود.



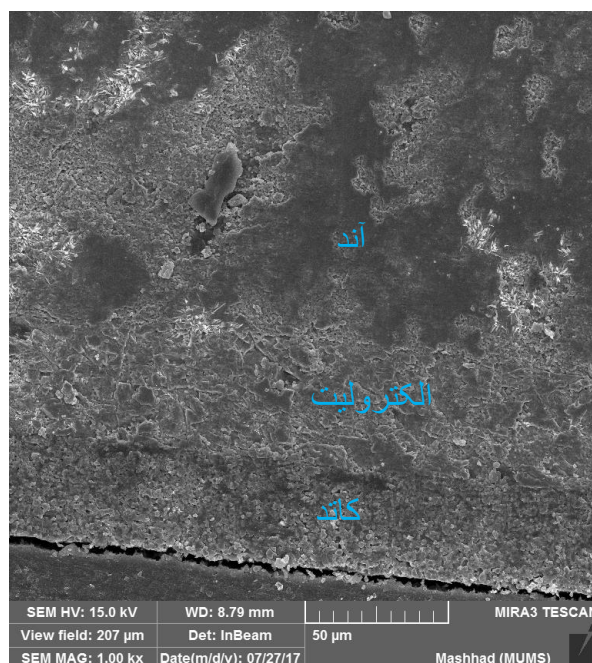
شکل ۳-۱۰: تصویر SEM نمونه  $N_2$  با بزرگنمایی ۴۰۰۰

در شکل ۳-۱۱ تصویر SEM برای نمونه  $N_5$  نمایش داده شده است که با توجه به لایه نگهدارنده الکترولیت در این تکسل ضخامت این لایه بیشتر از لایه آند می‌باشد.



شکل ۳-۱۱: عکس SEM با بزرگنمایی ۳۰۰۰ برای نمونه  $N_5$

شکل ۳-۱۲ عکس SEM برای نمونه  $\text{N}_3$  با بزرگنمایی ۱۰۰۰ است.

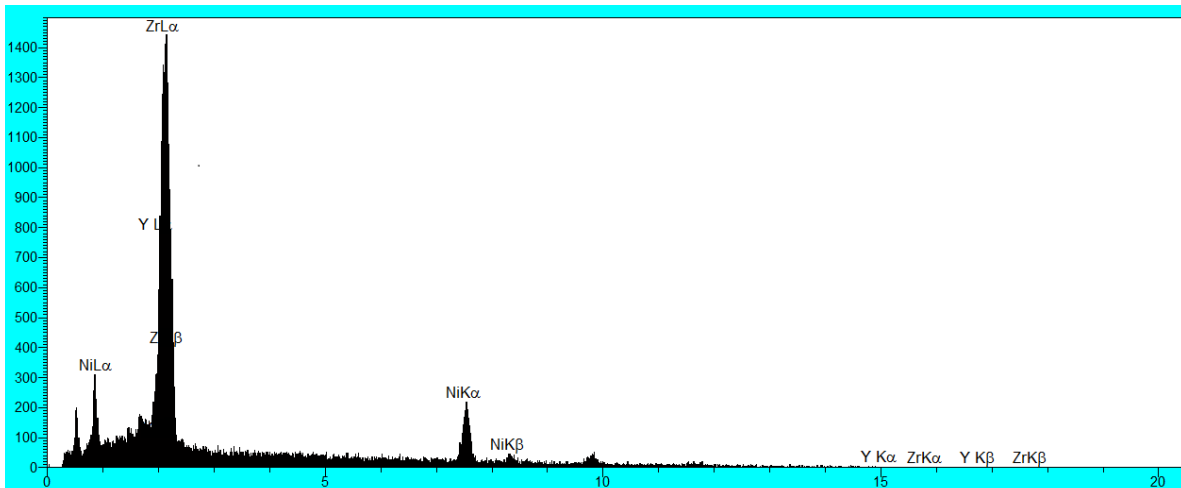


شکل ۳-۱۲: عکس SEM برای نمونه  $\text{N}_3$  با بزرگنمایی ۱۰۰۰

### ۳-۸- نتایج تست EDX

در این قسمت نتایج تست EDX آورده شده است. این آزمون بر روی لایه نگهدارنده آند انجام شده است.

شکل ۳-۱۳ و جدول ۳-۱۷ نتایج تست EDX برای نمونه  $\text{N}_1$  را نشان می‌دهد.

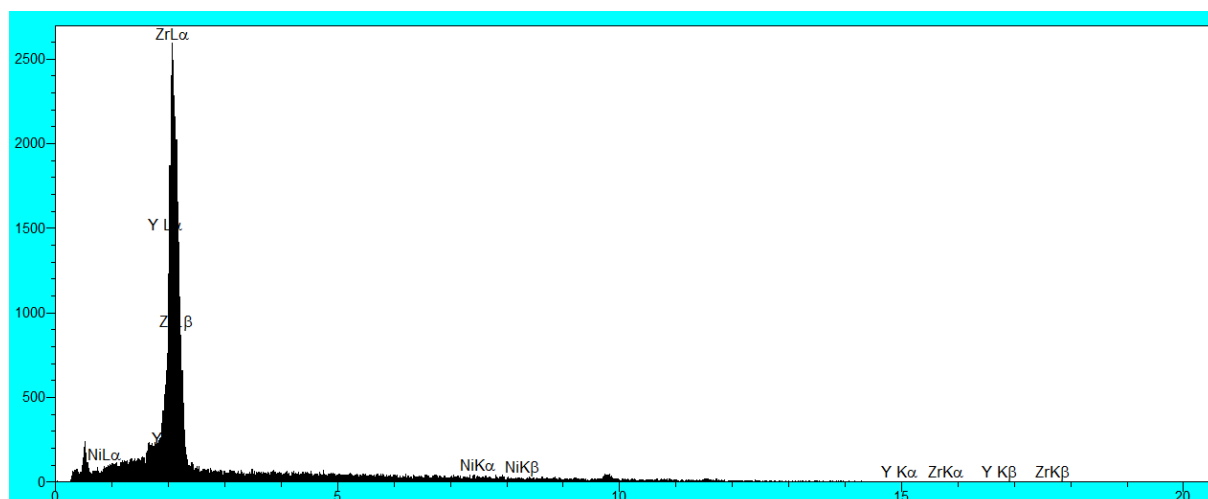


شکل ۳-۱۳: الگوی EDX برای نمونه N<sub>1</sub>

جدول ۳-۱۷: درصد عناصر در نمونه N<sub>1</sub>

عنصر	درصد وزنی
Ni	۱۵/۵۶
Y	۳/۲۱
Zr	۸۱/۲۳
کل	۱۰۰

در شکل ۳-۱۴ و جدول ۳-۱۸ نتایج این آزمون برای نمونه N<sub>5</sub> با لایه نگهدارنده الکترولیت آورده شده است.



شکل ۳-۱۴: الگوی EDX نمونه N5

جدول ۳-۱۸: درصد عناصر برای تکسل N5

عنصر	درصد وزنی
Ni	۰/۵۹
Y	۴/۶۸
Zr	۹۴/۷۴
کل	۱۰۰



## فصل ۴ نتیجه‌گیری

در این بخش با توجه به بحث و نتایج به دست آمده در فصل سوم به نتیجه‌گیری نهایی می‌پردازیم.

### ۴-۱- نتیجه‌گیری

نتایج بدست آمده در این پروژه در زیر آورده شده است.

۱. مقدار بهینه عامل تخلخل‌ساز برای ساخت الکتروُد متخلخل برابر با ۱۵ درصد وزنی کل وزن پودر می‌باشد.

۲. مقدار بهینه چسب PVA برای گرانوله کردن پودر کامپوزیت آند به منظور جلوگیری از فروپاشی آن بعد از پخش پخت برابر با ۱۵ درصد وزنی کل وزن کامپوزیت می‌باشد.

۳. لایه نگهدارنده آند با روش پرس خشک، لایه الکتروولیت با روش چاپ صفحه‌ای و لایه کاتد با روش برآشینیگ روش‌های بهینه ساخت برای تکسل‌ها می‌باشند.

۴. وجود مس باعث افزایش کارایی در سوخت متان و هیدروژن می‌شود.

۵. وجود ساماریوم به دلیل آن که اکسیدی نارسا می باشد باعث افت عملکرد در دو سوخت هیدروژن و متان می شود.

#### ۲-۴- پیشنهاد برای کارهای آینده

- ✓ بررسی خصوصیات آند پیل سوختی اکسید جامد صفحه‌ای با تزریق مس، سریم و ساماریوم
- ✓ بررسی عملکرد نیم‌سل پیل سوختی اکسید جامد بر پایه آند در حضور گاز متان با تزریق غلظت‌های گوناگون ساماریوم
- ✓ ساخت و طراحی تک‌سل پیل سوختی اکسید جامد صفحه‌ای با روش‌های ساخت فیلم نازک
- ✓ بررسی پارامترهای مختلف در زمان انجام تست عملکرد الکتروشیمیایی (فشار سوخت، هوا، دما و...)



## منبعها

- [1] C. and S. S. Rayment, "Introduction to Fuel Cell Technology," *Univ. Notre Dame*, p. 156, 2003.
- [2] B. C. Steele and A. Heinzl, "Materials for fuel-cell technologies," *Nature*, vol. 414, no. November, pp. 345–352, 2001.
- [3] S. M. Haile, "Fuel cell materials and components," *Acta Mater.*, vol. 51, no. 19, pp. 5981–6000, 2003.
- [4] R. M. Ormerod, "Solid oxide fuel cells," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 32, no. 1, pp. 17–28, 2003.
- [5] L. Mond and C. Langer, "A New Form of Gas Battery," *Proc. R. Soc. London*, vol. 46, no. 280–285, pp. 296–304, 1889.
- [6] K. Huang and J. B. Goodenough, *Solid oxide fuel cell technology*. 2009.
- [7] V. Das, S. Padmanaban, K. Venkitesamy, R. Selvamuthukumar, F. Blaabjerg, and P. Siano, "Recent advances and challenges of fuel cell based power system architectures and control ? A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 73, no. March 2016, pp. 10–18, 2017.
- [8] <http://www.jobsinfuelcells.com/fctypes.htm>.
- [9] [http://www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web\\_sites/00-01/fuel\\_cells/fuel cell operation.html](http://www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web_sites/00-01/fuel_cells/fuel_cell_operation.html).
- [10] 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.
- [11] A. B. Stambouli and E. Traversa, "Solid oxide fuel cells (SOFCs): A review of an environmentally clean and efficient source of energy," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 6, no. 5, pp. 433–455, 2002.
- [12] K. C. Wincewicz and J. S. Cooper, "Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives," *J. Power Sources*, vol. 140, no. 2, pp. 280–296, 2005.
- [13] S. C. Singhal and K. Kendall, *High-temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design, and applications*. 2003.

- [14] F. Tietz, "Materials Selection for Solid Oxide Fuel Cells," *Mater. Sci. Forum*, vol. 426–432, pp. 4465–4470, 2003.
- [15] E. Ivers-Tiffée, A. Weber, and D. Herbstritt, "Materials and technologies for SOFC-components," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, no. 10–11, pp. 1805–1811, 2001.
- [16] S. C. Singhal, "Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications," *Solid State Ionics*, vol. 152–153, pp. 405–410, 2002.
- [17] S. P. S. Badwal, F. T. Ciacchi, and D. Milosevic, "Scandia–zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell operation," *Solid State Ionics*, vol. 136–137, no. 1–2, pp. 91–99, 2000.
- [18] R. J. Gorte, S. Park, J. M. Vohs, and C. Wang, "Anodes for Direct Oxidation of Dry Hydrocarbons in a Solid-Oxide Fuel Cell," *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 19, pp. 1465–1469, 2000.
- [19] A. Atkinson *et al.*, "Advanced anodes for high-temperature fuel cells," *Nat. Mater.*, vol. 3, no. 1, pp. 17–27, 2004.
- [20] R. Craciun, "A Novel Method for Preparing Anode Cermets for Solid Oxide Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 11, p. 4019, 1999.
- [21] H. K. Woodward, "A performance based, multi-process cost model for solid oxide fuel cells," 2003.
- [22] S. Pil, J. Han, S. Woo, and T. Lim, "Performance of anode-supported solid oxide fuel cell with," *J. Power Sources*, vol. 106, pp. 160–166, 2002.
- [23] E. Maguire, B. Gharbage, F. M. B. Marques, and J. A. Labrincha, "Cathode materials for intermediate temperature SOFCs," *Solid State Ionics*, vol. 127, no. 3, pp. 329–335, 2000.
- [24] W. Z. Zhu and S. C. Deevi, "Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 348, no. 1, pp. 227–243, 2003.
- [25] S. Badwal, "Stability of solid oxide fuel cell components," *Solid State Ionics*, vol. 143, no. 1, pp. 39–46, 2001.
- [26] <http://www.pm-review.com>.
- [27] S. T. Mixture, "Effects of hydrogen on the interactions of fuel cell sealing glasses with interconnect alloys," *Powder Diffr.*, vol. 23, no. 2, pp. 133–136, 2008.

- [28] "<http://www.fz-juelich.de>."
- [29] L. S. Mahmud, A. Muchtar, and M. R. Somalu, "Challenges in fabricating planar solid oxide fuel cells: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 72, pp. 105–116, 2017.
- [30] [www.researchgate.net/figure/257223990\\_fig1\\_Fig-1-Illustration-of-an-anode-supported-tubular-SOFC-equipped-with-a-barrier-layer-An](http://www.researchgate.net/figure/257223990_fig1_Fig-1-Illustration-of-an-anode-supported-tubular-SOFC-equipped-with-a-barrier-layer-An).
- [31] "planar SOFCs."
- [32] S. P. Jiang, "A review of wet impregnation — An alternative method for the fabrication of high performance and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells," vol. 418, pp. 199–210, 2006.
- [33] B. C. H. Steele, "Materials for fuel-cell technologies," *Nature*, vol. 414, no. 414, pp. 345–352, 2001.
- [34] <http://fcbt.mse.gatech.edu/Pub.html>.
- [35] S. P. Jiang, S. Zhang, Y. D. Zhen, and A. P. Koh, "Performance of GDC-Impregnated Ni Anodes of SOFCs," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 7, no. 9, p. A282, 2004.
- [36] S. Park, R. J. Gorte, and J. M. Vohs, "Tape Cast Solid-Oxide Fuel Cells for the Direct Oxidation of Hydrocarbons," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 5, p. A443, 2001.
- [37] S. McIntosh, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, "An examination of lanthanide additives on the performance of Cu-YSZ cermet anodes," *Electrochim. Acta*, vol. 47, no. 22–23, pp. 3815–3821, 2002.
- [38] R. Gorte, "Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons," *J. Catal.*, vol. 216, no. 1–2, pp. 477–486, 2003.
- [39] H. Kim, C. Lu, W. L. Worrell, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, "Cu-Ni Cermet Anodes for Direct Oxidation of Methane in Solid-Oxide Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, no. 3, p. A247, 2002.
- [40] H. Kim, C. Rosa, M. Boaro, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, "Fabrication of Highly Porous Yttria-Stabilized Zirconia by Acid Leaching Nickel from a Nickel-Yttria-Stabilized Zirconia Cermet," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, no. 6, pp. 1473–1476, 2002.
- [41] C. Lu, W. L. Worrell, R. J. Gorte, and J. M. Vohs, "SOFCs for Direct Oxidation of

- Hydrocarbon Fuels with Samaria-Doped Ceria Electrolyte," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 3, p. A354, 2003.
- [42] I. Jang, C. Kim, S. Kim, and H. Yoon, "Effect of Gd infiltration on NiO-CeO<sub>2</sub> anode substrates for intermediate-temperature solid oxide fuel cells," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 12, pp. 9552–9558, 2017.
- [43] D. A. Osinkin, N. M. Bogdanovich, S. M. Beresnev, and V. D. Zhuravlev, "High-performance anode-supported solid oxide fuel cell with impregnated electrodes," *J. Power Sources*, vol. 288, pp. 20–25, 2015.
- [44] X. Wu *et al.*, "Preparation and electrochemical performance of silver impregnated Ni-YSZ anode for solid oxide fuel cell in dry methane," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 46, pp. 16484–16493, 2015.
- [45] M. D. Gross, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, "A study of thermal stability and methane tolerance of Cu-based SOFC anodes with electrodeposited Co," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 5, pp. 1951–1957, 2007.
- [46] K. Zhao, K. S. Lee, M. Chen, B. H. Kim, Q. Xu, and B. G. Ahn, "Electrochemical performance of a copper-impregnated Ni-Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> anode running on methane," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 9, pp. 3750–3756, 2013.
- [47] S. Islam and J. M. Hill, "Barium oxide promoted Ni/YSZ solid-oxide fuel cells for direct utilization of methane," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 6, pp. 1922–1929, 2014.
- [48] Y. J. Leng, S. H. Chan, K. A. Khor, and S. P. Jiang, "Performance evaluation of anode-supported solid oxide fuel cells with thin film YSZ electrolyte," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 29, no. 10, pp. 1025–1033, 2004.
- [49] F. Zhao and A. V. Virkar, "Dependence of polarization in anode-supported solid oxide fuel cells on various cell parameters," vol. 141, pp. 79–95, 2005.
- [50] Q. Huang, R. Hui, B. Wang, and J. Zhang, "A review of AC impedance modeling and validation in SOFC diagnosis," vol. 52, pp. 8144–8164, 2007.
- [51] "<http://www.altenergymag.com>."
- [52] J.-C. Njodzefon, D. Klotz, A. Kromp, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée, "Electrochemical Modeling of the Current-Voltage Characteristics of an SOFC in Fuel Cell and Electrolyzer Operation Modes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 4, pp. F313–F323, 2013.

- [53] B. A. Horri, C. Selomulya, and H. Wang, "Electrochemical characteristics and performance of anode-supported SOFCs fabricated using carbon microspheres as a pore-former," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 24, pp. 19045–19054, 2012.
- [54] H. Koide, "Properties of Ni/YSZ cermet as anode for SOFC," *Solid State Ionics*, vol. 132, no. 3–4, pp. 253–260, 2000.
- [55] 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.
- [56] W. Pan *et al.*, "Novel polymer fibers prepared by electrospinning for use as the pore-former for the anode of solid oxide fuel cell," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 20, pp. 5538–5544, 2010.
- [57] H. S. Hong, U. S. Chae, S. T. Choo, and K. S. Lee, "Microstructure and electrical conductivity of Ni/YSZ and NiO/YSZ composites for high-temperature electrolysis prepared by mechanical alloying," *J. Power Sources*, vol. 149, no. 1–2, pp. 84–89, 2005.
- [58] P. Ried *et al.*, "Processing of YSZ screen printing pastes and the characterization of the electrolyte layers for anode supported SOFC," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 9, pp. 1801–1808, 2008.
- [59] X. Ge *et al.*, "Screen-printed thin YSZ films used as electrolytes for solid oxide fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 159, no. 2, pp. 1048–1050, 2006.
- [60] Y. Zhang *et al.*, "A study of the process parameters for yttria-stabilized zirconia electrolyte films prepared by screen-printing," *J. Power Sources*, vol. 160, no. 2 SPEC. ISS., pp. 1065–1073, 2006.
- [61] J. Piao, K. Sun, N. Zhang, and S. Xu, "A study of process parameters of LSM and LSM – YSZ composite cathode films prepared by screen-printing," vol. 175, pp. 288–295, 2008.
- [62] W. Zhu, D. Ding, and C. Xia, "Enhancement in Three-Phase Boundary of SOFC Electrodes by an Ion Impregnation Method: A Modeling Comparison," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 11, no. 6, p. B83, 2008.
- [63] M. A. Buccheri and J. M. Hill, "Evaluation of a Cu / YSZ and Ni / YSZ Bilayer Anode for the Direct Utilization of Methane in a Solid-Oxide Fuel Cell," no. 2,



- pp. 162–170, 2014.
- [64] D. Ding, L. Li, K. Feng, Z. Liu, and C. Xia, “High performance Ni – Sm 2 O 3 cermet anodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells,” vol. 187, no. 3, pp. 400–402, 2009.
- [65] J. Qiao, K. Sun, N. Zhang, B. Sun, J. Kong, and D. Zhou, “Ni/YSZ and Ni-CeO<sub>2</sub>/YSZ anodes prepared by impregnation for solid oxide fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 169, no. 2, pp. 253–258, 2007.
- [66] R. M. C. Clemmer and S. F. Corbin, “The influence of pore and Ni morphology on the electrical conductivity of porous Ni/YSZ composite anodes for use in solid oxide fuel cell applications,” *Solid State Ionics*, vol. 180, no. 9–10, pp. 721–730, 2009.
- [67] S. McIntosh, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, “Impedance Spectroscopy for the Characterization of Cu-Ceria-YSZ Anodes for SOFCs,” pp. 1305–1312, 2003.
- [68] R. Barfod, M. Mogensen, T. Klemensø, A. Hagen, Y. Liu, and P. V. Hendriksen, “Detailed Characterization of Anode-Supported SOFCs by Impedance Spectroscopy,” pp. 371–378, 2007.
- [69] O. Costa-Nunes, R. J. Gorte, and J. M. Vohs, “Comparison of the performance of Cu-CeO<sub>2</sub>-YSZ and Ni-YSZ composite SOFC anodes with H<sub>2</sub>, CO, and syngas,” *J. Power Sources*, vol. 141, no. 2, pp. 241–249, 2005.

## Abstrac

Fuel cell is an energy converter, which transform chemical energy to electricity. Ni/YSZ cermet is the most important anode materials for SOFC application. One the major problem related to these anode is cocking in the presence of hydrocarbon fuels. Impregnation methode is a recently developed technique to prepare SOFC component with improved properties. In this study the combination of three process including die pressing, screen printing and impregnation, was used to prepare single cell SOFC. The anode supported SOFC was prepared by die pressing. After presintering at 1200°C, the electrolyte (8YSZ) layer was coated on anode substrate by screen printing method. The layers were then sintered at 1400°C and then the cathode layer was screen printed on electrolyte as a LSM/LSM-YSZ layer. The sintering temperature was 1250°C. After sintering the impregnation was performed using copper and samarium solution and decomposition was carried out at 500°C. The final sintering was 850°C. The performance of the single cell was measured using EIS. The results showed that Cu/Ni/YSZ anode have a good stability in the presence of methane gas. Samarium cause a decrease in the voltage of the cell. The samarium power density at 850°C was 139mW/cm<sup>2</sup> for the anode impregnated by copper under hydrogen gas.

**Keywords:** Planar Solide Oxide Fuel Cell, Impregnation methode, Anode Composit





**Faculty of Chemical and Materials Engineering**  
**M.Sc. Thesis in Ceramic Engineering**

**Investigation of Cu / Ni / YSZ Composite Characteristics as Zirconia Base Solid  
Oxide Fuel cell Anode**

**By :Navid rezaie**

**Supervisor:**

**Dr Mojtaba Ghatte**

**September 2017**