ساخت و مشخصه یابی نانوذرات کاتدپیل سوختی اکسید جامد

نفیسه لسانی - پاییز ۹۱

سرفصل مطالب

۱. انرژی پاک
۲. اساس کار پیل سوختی
۳. عملکرد پیل
۴. اکسیدهای پرواسکایت ABO۳
۵. ویژگیهای مورد نیاز یک ماده ی کاتدی
۶. مراحل مکانیسم کلی کاهش اکسیژن در کاتد
۷. تفاوت عملکرد دو نوع کاتد
۸. نقص ساختار بلوری و بررسی پدیده هدایت
۹. بررسی روش ساخت ماده
۱۰. مشخصه یابی و تحلیل داده ها
۱۱. نتایج
۱۲. منابع

مقدمه

حرکت به سمت انرژی پاک

۱. علل گرایش به سمت منابع جدید انرژی

- ✓ بحران انرژی
- ✓ محدودیت سوخت های فسیلی
- ✓ مشکلات ناشی از آلودگی های سوخت های فسیلی

۲. فواید کاربرد هیدروژن به عنوان سوخت

- ➢ کاهش آلاینده های زیست محیطی
- ➢ حذف اکسیدهای گوگرد و کربن ناشی از احتراق سوخت های فسیلی

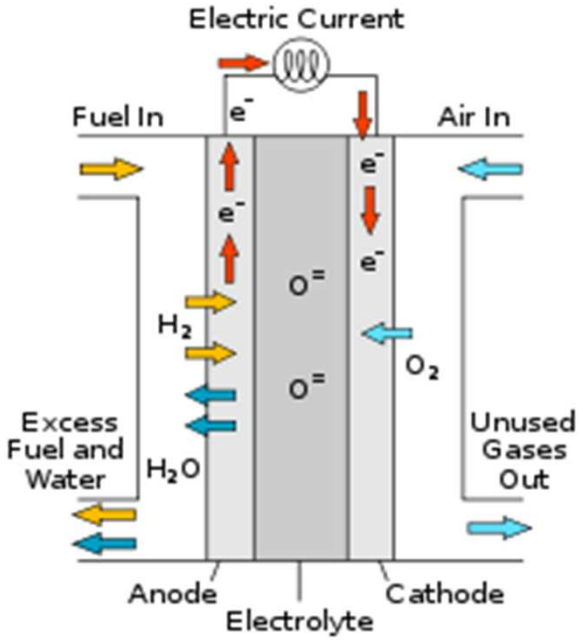
۳. منابع تأمین هیدروژن مورد نیاز پیل های سوختی

- ■ منابع هیدروکربنی نظیر نفت خام، گاز طبیعی، زغال سنگ و...
- ■ منابع تجدید پذیر نظیر باد و خورشید

اساس کار پیل سوختی

- هیدروژن به آند و اکسیژن به کاتد تزریق می شود.
- یون مثبت یا منفی از طریق الکترولیت جابجا می شود
- یون های H^{+} و O^{-2} تشکیل آب می دهند که از سیستم خارج می شود
- موتور الکتریکی در مسیر جریان الکتریکی سیستم پیل را کامل می کند

$2H_2 + O_2 = 2\,H_2O +$ انرژی الکتریکی + حرارت



عملکرد مطلوب پیل

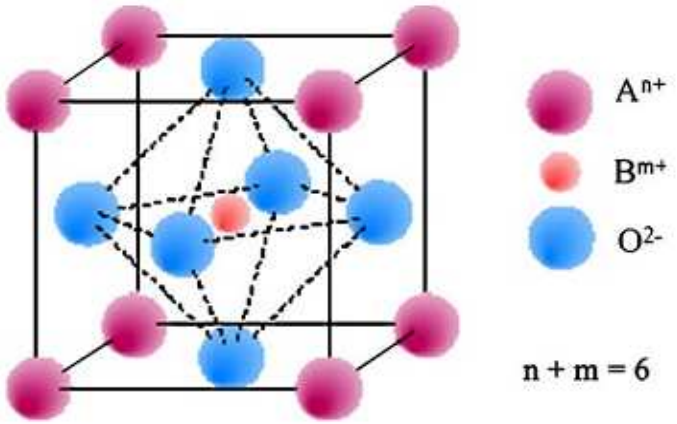
عملکرد مطلوب پیل سوختی با توجه به محاسبه پتانسیل آن طبق معادله نرنست که بیانگر پتانسیل پیل است، تعریف می شود.

$$E=E^{\circ}+(RT/2F)Ln[P_{H2}/P_{H2O}]+(RT/8F)Ln[P^{2}_{O2}]$$

عملکرد پیل با افزایش فشار و دما افزایش می یابد.

اکسیدهای پرواسکایت ABO_3

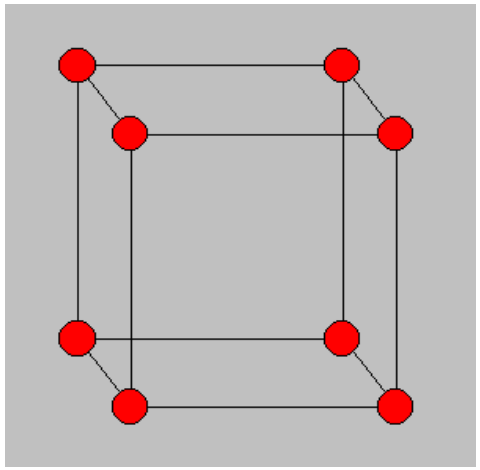
- عناصر A و B دو یون مثبت
- کاتیونی که بار کمتر و شعاع بزرگتری دارد در مرکز وجه
- کاتیون با بار بیشتر و شعاع کوچکتردر رؤوس سلول واحد مکعبی
- مجموع اعداد اکسایش آنیون ها برابر ۶- و کاتیون ها برابر ۶+

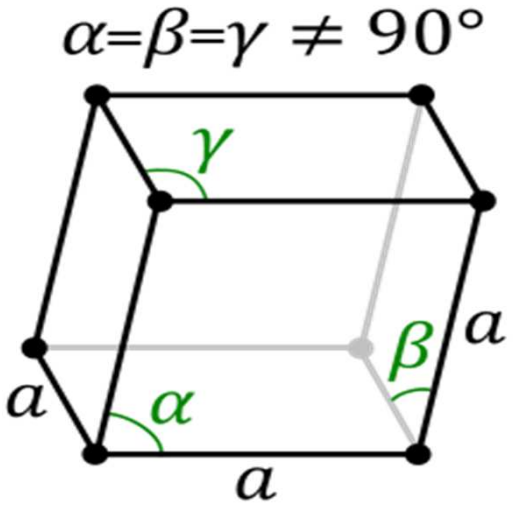


ساختار مناسب ترکیبات ABO_3

- ساختار ایده آل یک شبکه مکعبی است
- انحراف از حالت ایده آل با رابطه ی روبرو بیان می شود، که در آن **t** فاکتور سازگار tolerant factor نامیده می شود .

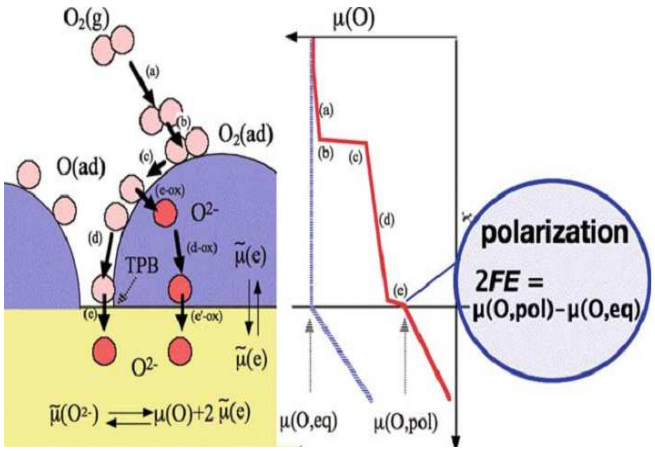
- $t = R_A + R_O / \sqrt{2} (R_B + R_O)$





ویژگیهای مورد نیاز یک ماده ی کاتدی

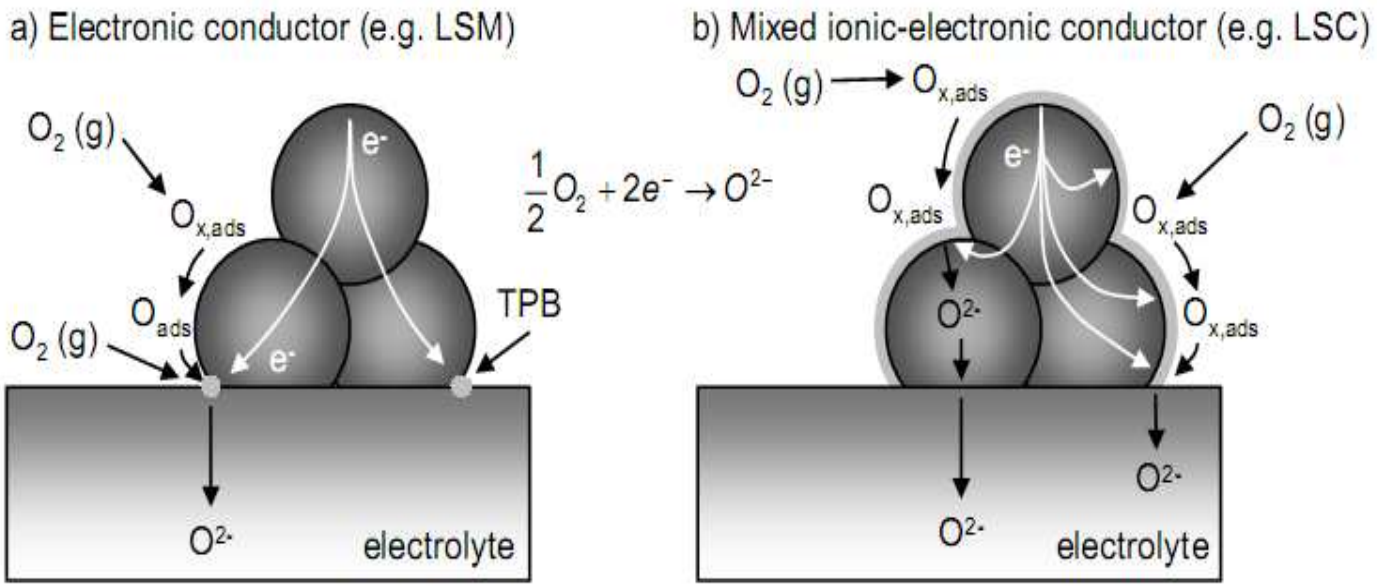
- فعالیت کاتالیستی
- هدایت الکترونی بالا
- پایداری شیمیایی و ترمودینامیکی
- پایداری ریختی
- سازگاری با الکترولیت
- مقاومت ویژه سطحی (ASR)کم



ویژگی های مخصوص اکسیدهای پرواسکایت

۱. فروالکتریسیتی در اکسید $BaTiO_3$
۲. ابر رسانایی در $Ba_2YCu_3O_7$
۳. داشتن هدایت الکتریکی نزدیک به هدایت فلزی، در برخی ترکیبات
۴. داشتن فعالیت کاتالیستی بالا بویژه در واکنش های اکسایش- کاهشی
۵. پایداری ساختارهای کریستالی پرواسکایت
   - ✓ امکان ایجاد یک حالت ظرفیتی غیر معمول
   - ✓ گسترش جای خالی اکسیژن که منجر به افزایش خواص رسانندگی می شود

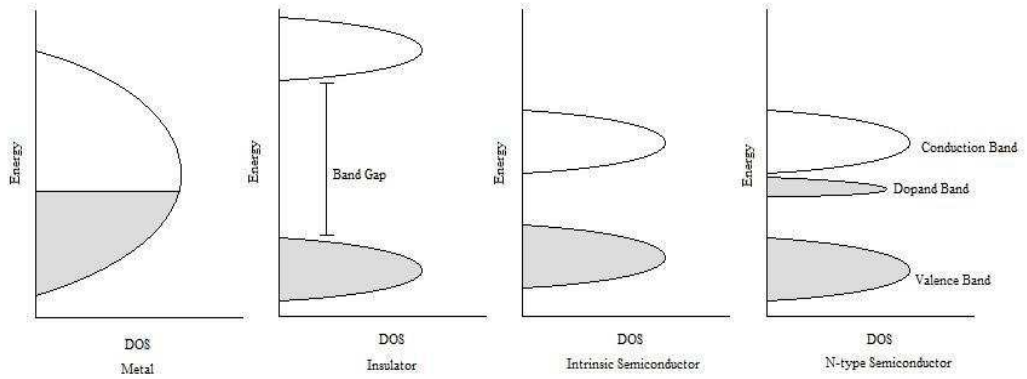
تفاوت عملکرد دو نوع کاتد برای پیل دما بالا و دما متوسط



T.Ishihara,Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells, Springer, 2009

تفاوت عملکرد هدایتی در رساناها،نارساناها،نیمه رساناها

- ✓ رسانایی وابسته به دما را می توان بر اساس نوارهای انرژی درجامدها توجیه کرد:



- ✓ یک نارسانا، دارای نوار انرژی به طور کامل پر و شکاف قابل توجه است.
- ✓ نیم رسانا ، دارای نوار انرژی پر با شکاف کم ازنوار خالی بعدی است .
- ✓ در دمای صفر کلوین ، نوار رسانایی خالی است، با افزایش دما، بر اساس توزیع بولتسمان بسته به مقدار انرژی شکاف، این نوار انرژی پر می شود:

$$F(v_x) = (m/2k_BT)^{1/2} \exp(-mv_x^2/2k_BT)$$

کارآزمایشگاهی

ساخت ماده کاتدی LSCF

روش سل – ژل

در فرایند ساخت ماده، محلول شیمیایی یا (sol) به تدریج به سمت تشکیل یک سیستم دو فازی (gel-like) شامل هردو فاز مایع و جامد می رود.

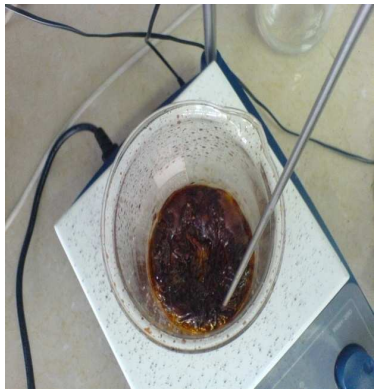
ویژگی های این روش:

۱. افزایش تغلیظ یا چگالش مطلوب (polycondansation)
۲. افزایش پایداری ساختار از طریق کلوخه سازی (sintering)
۳. روش دمای پایین و ارزان
۴. امکان کنترل ترکیب شیمیایی تولیدی
۵. امکان تولید موادی با همگنی بالا

مراحل ساخت

- آماده سازی محلول حاصل از پودر مواد اولیه و محلول EDTA به عنوان محلول پایه
- انجام عملات حرارتی شامل کلسین و کلوخه سازی برای تشکیل فاز نمونه

۱. ترکیب محلول نیترات ها، EDTA و اسید سیتریک
۲. حرارت دهی و تشکیل ژل
۳. خشک کردن ژل
۴. آسیاب ژل خشک شده
۵. تکلیس
۶. پرس و تهیه قرص
۷. کلوخه سازی



تقسیم بندی فرآیند ساخت ماده کاتدی LSCF به ۲ بخش

۱) ساخت به روش EDTA-Citrate و کلوخه سازی تا ۱۰۰۰°C در محیط بازی pH= 9

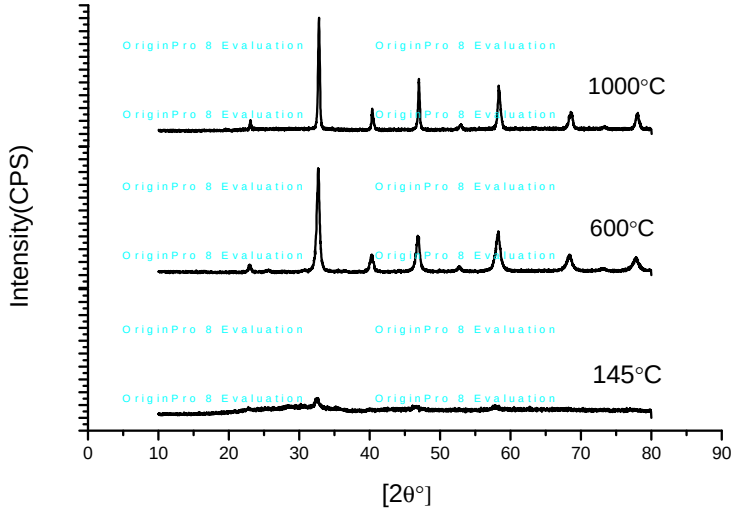
۲) ساخت ماده در محیط اسیدی با pH=2.8

مشخصه یابی

مشخصه یابی کاتد : بخش ۱

۱) بررسی طیف پرتو X
۲) بررسی تصاویر FESEM
۳) آنالیز حرارتی DTA وTGA
۴) بررسی مساحت سطح ویژه مِؤثر و میزان تخلخل توسط BET
۵) محاسبه درصد تخلخل باز

طیف XRD نمونه ساخته شده در دماهای مختلف

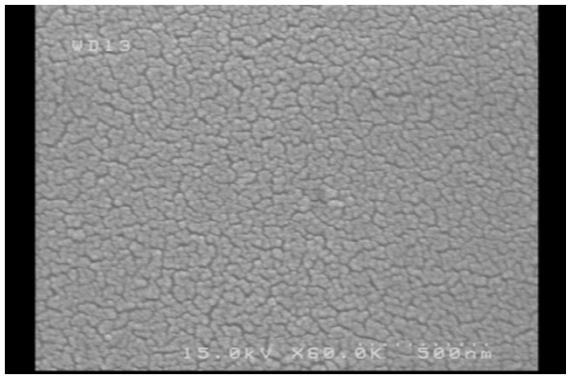


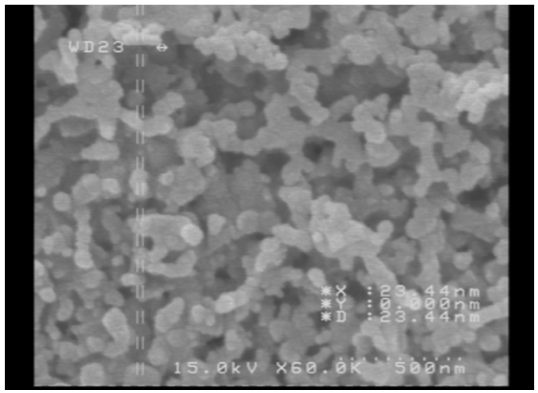
فرمول دبای-شرر برای تعیین اندازه میانگین ذره

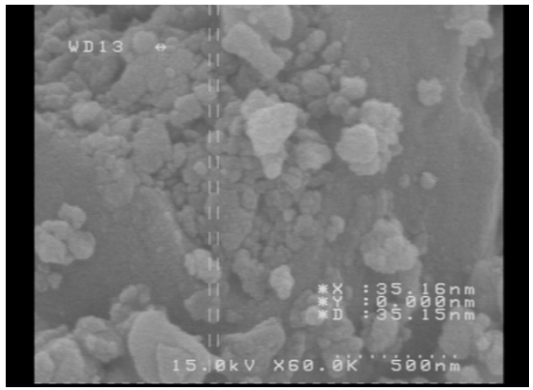
$$D_{hkl}=K\lambda/B\cos\theta$$

اندازه میانگین حدود ۱۹.۵ نانومتر محاسبه گردید

میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی FESEM

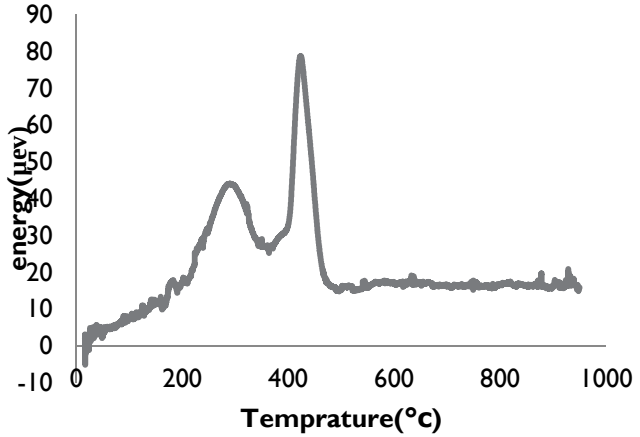




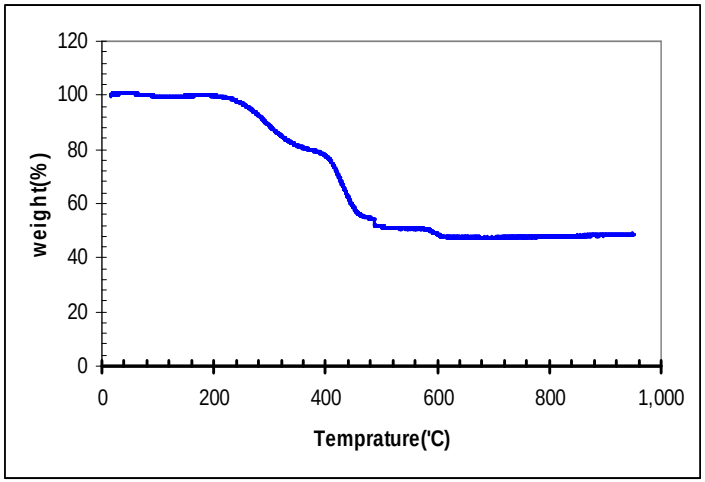


آنالیز حرارتی

- Diffrential Thermal Analysis



- Thermal gravimetry analysis



مساحت سطح ویژه مؤثر

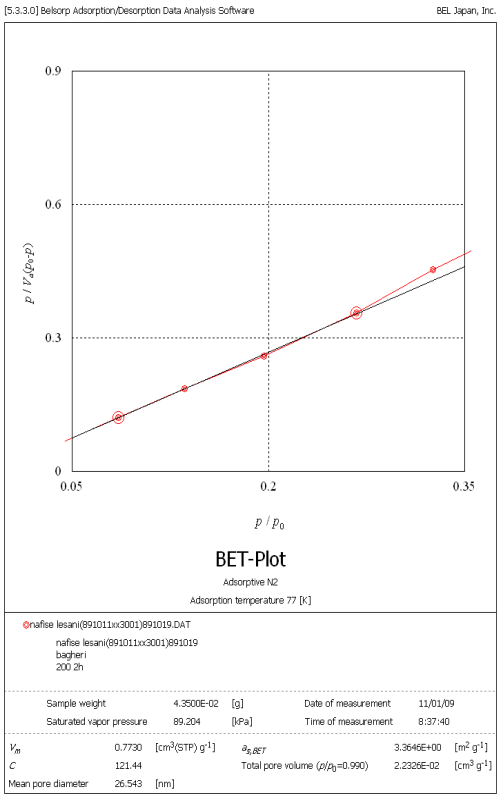
$$\frac{1}{v\left[(P_0/P)-1\right]} = \frac{c-1}{v_m c}\left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{1}{v_m c} \qquad (1)$$

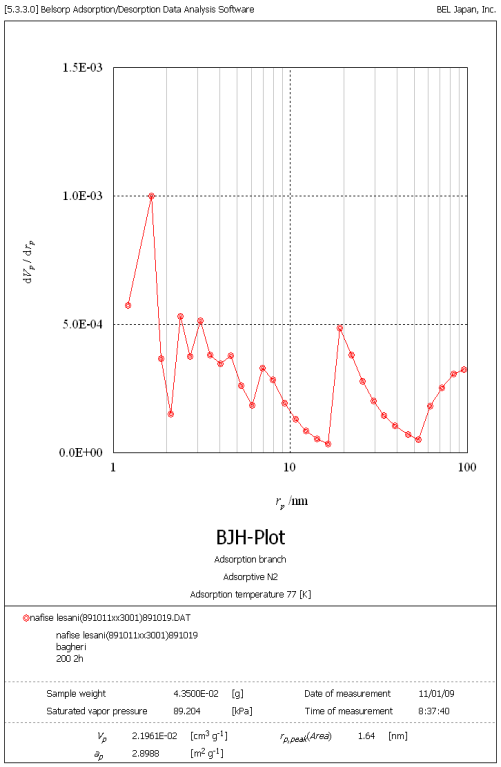
$S_{BET} = \sigma/a$ ⟹ $S_{BET} = 3.3646\ m^2/g$

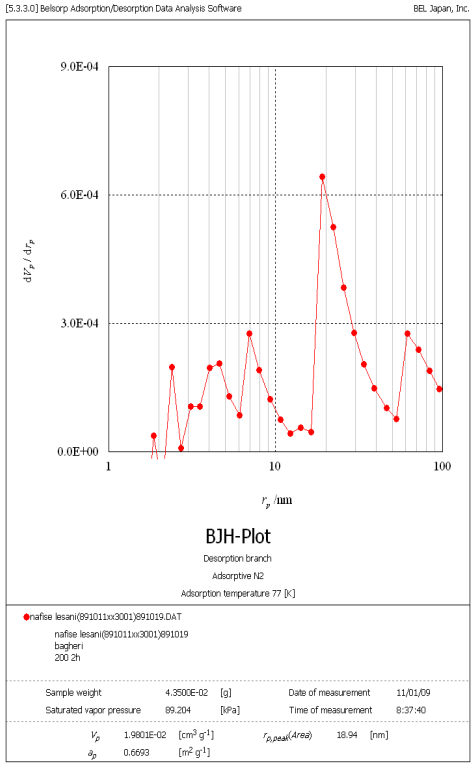
σ: سطح مقطع جذب a : میزان جرم جذبی

حجم تخلخل کل : $2.2326\ Cm^3/g$

نمودارهای BET





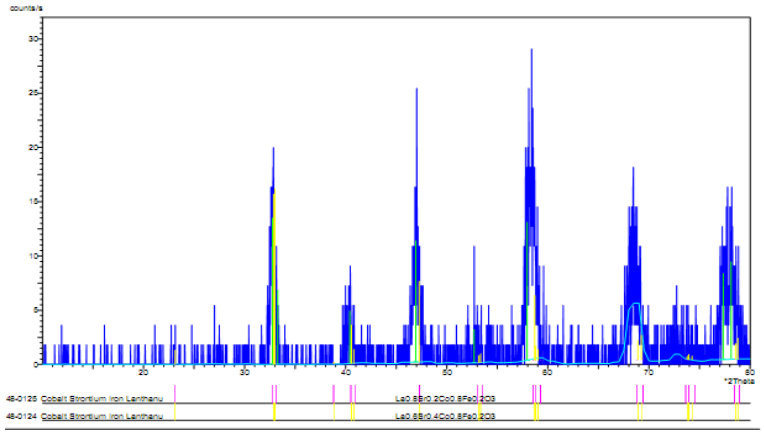


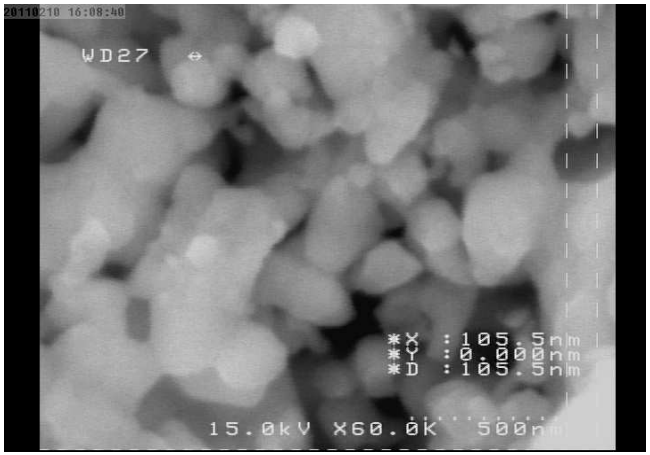
محاسبه در صد تخلخل باز

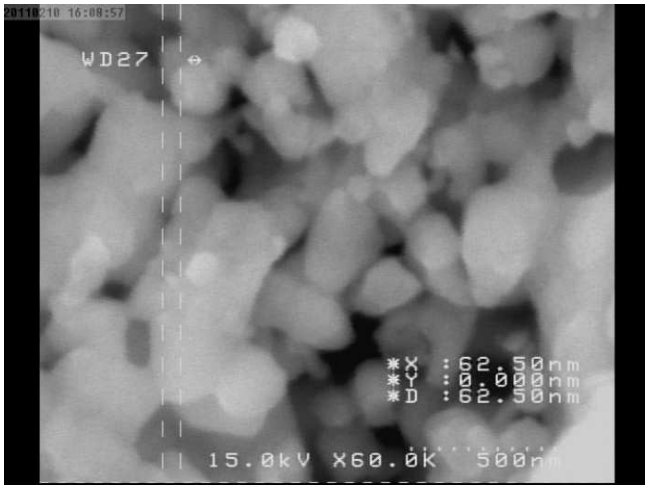
وزن غوطه وری – وزن اشباع / وزن خشک – وزن اشباع = ٪ حجم تخلخل باز

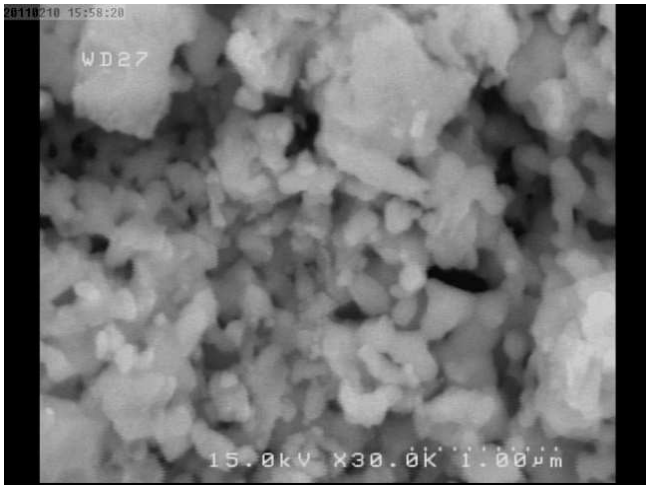
درصد تخلخل باز در حدود **0.6**٪ محاسبه شد

بخش ۲

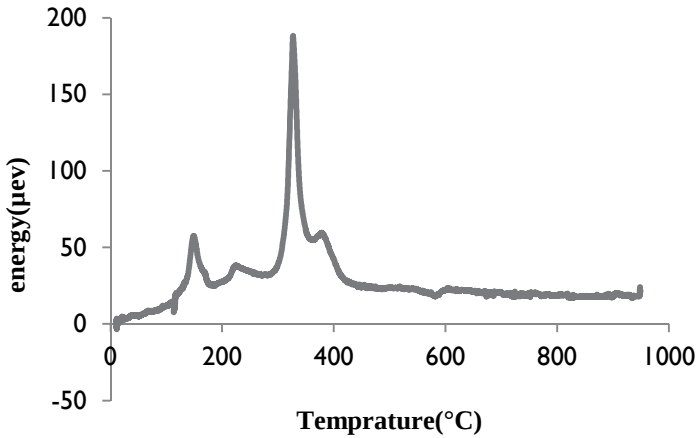

counts/s
2Theta
48-0125 Cobalt Strontium Iron Lanthanu
48-0124 Cobalt Strontium Iron Lanthanu

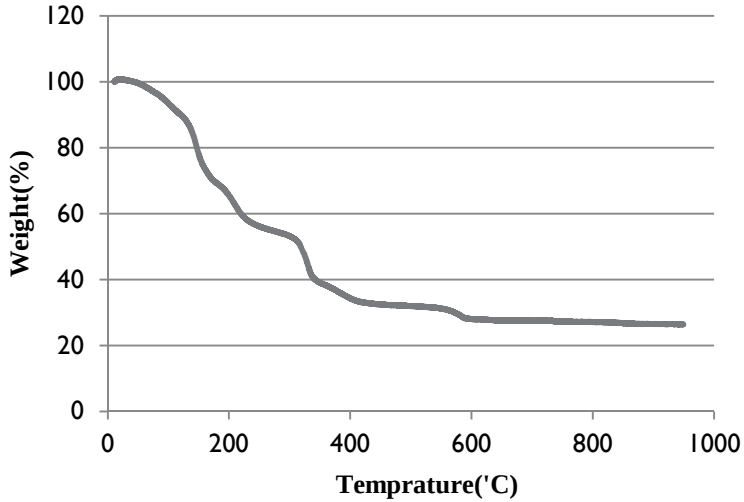

WD27
*X :105.5nm
*Y :0.000nm
*D :105.5nm
15.0kV X60.0K 500nm


WD27
*X :62.50nm
*Y :0.000nm
*D :62.50nm
15.0kV X60.0K 500nm


WD27
15.0kV X30.0K 1.00µm

طیف آنالیز حرارتی DTA & TGA





نتایج

نتایج تحلیل ها

- طیف XRD نمونه مشخص کرد که فاز رومبوهدرال ماده تشکیل شده است.
- اندازه میانگین ذرات در حدود ۴۵۵ نانومتر، با استفاده از فرمول محاسبه شد.
- تصاویر FESEM از پودر قرص شده نیز نشان می دهد که پودر حاصل در ابعاد بزرگتر و با همگنی قابل قبولی حاصل شده است.
- آنالیز حرارتی ماده نشان می دهد، تأثیرعدم حضور امونیاک در تشکیل پیوندها در دمای کمترمؤثر واقع شده وهمچنین شدت گرمازایی واکنش بیشتر شده است.

نتایج کلی

۱) تشکیل ترکیب LSCF با فاز کریستالی رومبوهدرال، یک ساختار پایدار و مناسب برای کاتد می باشد.

۲) ساخت ماده به روش سل-ژل خوداحتراقی عامل ایجاد یکنواختی یون فلزی در سطح اتمی و تولید ذرات در ابعاد نانومتر، یک روش ساخت کارآمد بشمار می آید.

۳) هنگامی که ماده از نظر ترمودینامیکی ناپایدار است،انرژی سطح ذره بالا و اندازه ذره کوچک است، افزایش انرژی سیستم موجب پایداری ترمودینامیکی ورشد ذرات یا آگلومره شدن پودر می شود.

۴) افزایش مساحت سطح مؤثر می تواند ناشی از روش ساخت و افزایش میزان آسیاب پودر باشد که به بهبود خواص کاهشی کاتد کمک می کند.

۵) وجود محیط بازی و غیر اسیدی در تشکیل بهتر پیوندها و همچنین کمک به کاهش اندازه ذرات و در نتیجه افزایش سرعت واکنش کاتدی مؤثر است و محیط اسیدی تولید نانوذرات با اندازه بزرگتر، ناخالصی بیشتر و همچنین کاهش میزان همگنی پودر می شود

۶) مقدار فشار اعمالی، وجود احتراق در حین فرایند ساخت، مدت زمان و دمای حرارت دهی در مقدار تخلخل ماده نقش دارد.

منابع

1) T.Ishihara,Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells, Springer, 2009.
2) C.peters, Grain-Size Effects in Nanoscaled Electrolyte ,universitatsverlag karlsruhe, 2008
3) W . Fergus, Solide oxide Fuel Cells,CRC press, 2009
4) H.Aghabozorg, Inorganic chemistry, ISBN, 1998.
5) Streetman,Ben G., Electronical physics, 2002.
6) Lei Ge,Ceramics International 35 (2009) 2809-2815.
7) Xiwang Qi, Ind. Eng. Chem. Res. 2000, 39, 646, 653
8) T.Z. Sholklapper , Nano Lett , Vol. 7 , No. 7 , 2007
9) Christoph peters , Grain- Size Effects in Nanoscaled Electrolyte and Cathode Thin Films
10) Lei Ge, L. Ge et al. /Ceramics International 35 (2009) 3201-3206
11) N,Ortiz-Vitoriano,I,Ruiz,et al.Material Research Bulletin, 45 (2010),1513-1519.
12) A.Chuchamala, R.J. Wiglusz,et.al., J. of Rare Earths, 27 (2009),646.
13) Chunwen Sun, Rob Hui, J Solid State Electrochem,(2010) 14:1125-1144.

با تشکر از توجه شما