

## سنتز و بررسی خواص الکتروشیمیایی ترکیبات $(\text{Nd}_{0.9}\text{La}_{0.1})_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_{4-d}$ و $(\text{Nd}_{0.9}\text{La}_{0.1})_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_{4-d}$ جهت استفاده به عنوان کاتد در پیل سوختی اکسید جامد

حسن شیرانی فرادنبه<sup>۱</sup> و محمد حسین پایدار<sup>\*۱</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۴/۳۱، ش.ص: ۱۲-۱، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۰/۲۱)

### چکیده

به کارگیری پیل‌های سوختی اکسید جامد در دماهای بالا به مرور زمان باعث آسیب دیدن پیل‌ها می‌گردد، به همین منظور کاهش دمای کاری آن‌ها بسیار مورد توجه است؛ اما در بیش‌تر موارد کاهش دما، منجر به افزایش مقاومت اجزاء پیل، مخصوصاً کاتد می‌گردد. به همین منظور به کارگیری مواد کاتدی که در دماهای نسبتاً پایین رسانایی قابل توجهی داشته باشند همواره مورد توجه بوده است. در این پژوهش ترکیب‌های  $(\text{Nd}_{0.9}\text{La}_{0.1})_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_{4-d}$  (NLSNC0.05) و  $(\text{Nd}_{0.9}\text{La}_{0.1})_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_{4-d}$  (NLSNC0.1) با ساختار کریستالی رادلسدن-پاپر برای اولین بار به روش واکنش در حالت جامد سنتز و خصوصیات الکتروشیمیایی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق از آنالیز اشعه ایکس جهت تعیین ساختار کریستالی استفاده شد. از آنالیز SEM نیز جهت بررسی اندازه ذرات پودر و همچنین سطح مقطع شکست نیم‌سل متقارن استفاده شد. هدایت الکتریکی نمونه‌ها در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس در اتمسفر محیط به روش هدایت سنجی چهار پروبی تعیین شد. نتایج این تحقیق نشان داد که هدایت الکتریکی نمونه دارای استرانسیوم به مقدار ۰/۱ دارای بیش‌ترین رسانایی به میزان ۱۱۷/۶۵ زیمنس بر سانتیمتر در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس است. در تحقیق حاضر مقاومت پلاریزاسیون ترکیبات کاتدی فوق به روش آنالیز امپدانس الکتروشیمیایی بر روی نیم‌سل‌های متقارن با الکترولیت  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  (SDC) مورد بررسی قرار گرفت. کم‌ترین میزان به دست آمده برای مقاومت پلاریزاسیونی برای ترکیبات NLSNC0.1 و NLSNC0.05 به ترتیب برابر ۰/۲۲ و ۰/۲۶ اهم سانتی متر مربع در دمای کاری ۸۰۰ C<sup>o</sup> تعیین شد.

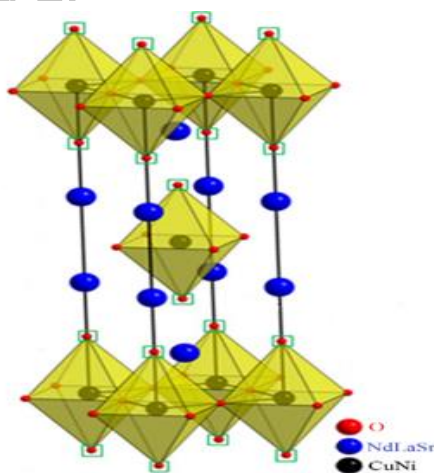
واژه‌های کلیدی: پیل سوختی اکسید جامد، کاتد، رسانایی الکتریکی، امپدانس الکتروشیمیایی.

<sup>۱</sup> - بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی - دانشگاه شیراز، شیراز - ایران  
\*نویسنده مسئول مقاله: paaydar@shirazu.ac.ir

## پیشگفتار

پیل‌های سوختی اکسید جامد از جمله تجهیزات الکتروشیمیایی هستند که انرژی شیمیایی را مستقیماً به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند. در این پیل‌ها انواع مختلف سوخت قابل استفاده بوده و همچنین دارای بازده بالا و آلودگی کم می‌باشند. این عوامل باعث شده تا این نوع از پیل‌های سوختی مورد توجه بسیاری از محققان قرار گیرد [۱-۶]. دمای کارکرد معمول پیل‌های سوختی در محدوده  $800-1000^\circ\text{C}$  می‌باشد. این محدوده دمای کارکرد، اثرات منفی بر عملکرد پیل‌های سوختی دارد. به همین دلیل تاکنون تلاش‌های گسترده‌ای در جهت کاهش دمای کارکرد پیل‌های سوختی صورت پذیرفته است. کاهش دمای کارکرد به محدوده دمایی  $800-650^\circ\text{C}$  باعث کاهش در هزینه‌ها و سازگاری بیشتر مواد مورد استفاده در قسمت‌های مختلف پیل می‌شود [۷، ۸]. در هر حال باید توجه داشت که کاهش دمای کارکرد، باعث افزایش مقاومت اجزاء پیل‌ها مخصوصاً در قسمت کاتد می‌گردد. به همین منظور انتخاب مواد کاتدی مناسب با فعالیت کاتالیستی زیاد برای انجام واکنش احیاء اکسیژن بسیار حائز اهمیت است [۹، ۱۰]. مواد دارای

رسانایی مخلوط یونی و الکترونی گزینه مناسبی جهت استفاده به عنوان کاتد در پیل‌های سوختی اکسید جامد می‌باشند. مواد با ساختار پروسکایت  $\text{ABO}_3$  از جمله رساناهای مورد استفاده به عنوان کاتد در پیل‌های سوختی اکسید جامد هستند [۱۱، ۱۲]. اخیراً ساختارهای پروسکایت چند لایه از قبیل ساختار رادلسدن-پایر (R-P) با فرمول شیمیایی  $\text{A}_2\text{BO}_4$  مورد توجه قرار گرفته است. در این ساختار محل A شبکه توسط عناصری از گروه لانتانیدها و قلیایی خاکی‌ها و محل B شبکه توسط عناصر فلزات انتقالی اشغال می‌شوند. ساختار R-P علاوه بر دارا بودن رسانایی الکتریکی و یونی بسیار خوب، دارای ضریب انبساط حرارتی مناسب نسبت به انواع دیگر ساختارهای پروسکایت می‌باشد که این امر سبب سازگاری بهتر این نوع از کاتدها با الکترولیت‌های معمول مورد استفاده در پیل‌های سوختی اکسید جامد می‌گردد [۱، ۱۳]. ساختارهای رادلسدن-پایر متشکل از ساختارهای پروسکایت تک لایه می‌باشد که در بین یک لایه سنگ نمک با فرمول شیمیایی AO قرار گرفته است. شکل ۱ شماتیک کلی یک ساختار R-P تک لایه را نشان می‌دهد [۱۳].



شکل ۱- شماتیک کلی ساختار رادلسدن پایر [۱]

با هدف مخلوط سازی، به همراه گلوله‌های زیرکونیایی با قطر ۵ میلی‌متر با نسبت گلوله به پودر ۲۰ به ۱ در قالب آسیاب فرسایشی ریخته شدند. عملیات مخلوط سازی در محیط اتانول با سرعت ۲۵۰ RPM به مدت ۵ ساعت انجام شد.

به منظور تبخیر اتانول موجود در دوغاب و به دست آوردن مخلوط پودرهای اولیه به صورت خشک، دوغاب حاصل درون آون با دمای  $150^{\circ}\text{C}$  به مدت زمان دو ساعت نگهداری شد. جهت انجام عملیات کلسیناسیون، پودر بدست آمده برای ترکیب NLSNC0.05، به مدت زمان ۱۰ ساعت درون کوره با دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  و برای ترکیب NLSNC0.1، به مدت زمان ۱۰ ساعت درون کوره با دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  قرار داده شدند. برای رسیدن به فاز خالص، عملیات خردایش و کلسینه، مجدداً همانند مرحله قبل انجام پذیرفت. پودر حاصل از دو مرحله عملیات کلسیناسیون به منظور خرد شدن و کاهش اندازه ذرات، با نسبت گلوله به پودر ۳۰ به ۱ به مدت زمان ۱ ساعت به روش فرسایشی آسیاب کاری شدند. به منظور اطمینان از یکسان بودن اندازه ذرات و همچنین گرانوله نمودن پودر حاصل، جهت آماده شدن برای عملیات پرس کاری، محصول حاصل از آسیاب کاری پس از خشک شدن، از الک با شماره مش ۶۰ عبور داده شد. در این پژوهش از ترکیب  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  (SDC) به عنوان الکترولیت در ساخت نیم سل متقارن استفاده شد. به منظور سنتز این ترکیب، مواد اولیه ترکیب الکترولیت شامل  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  و  $\text{CeO}_2$  با خلوص ۹۹/۹٪ و محصول شرکت Inframat<sup>®</sup> Advanced Materials<sup>TM</sup>، طبق استوکیومتری نشان داده شده در واکنش (۳) بعد از توزین دقیق و با هدف مخلوط سازی، به همراه گلوله‌های زیرکونیایی با قطر ۵ میلی‌متر با نسبت گلوله به پودر ۴۰ به ۱ در قالب آسیاب فرسایشی ریخته شدند. عملیات مخلوط سازی در محیط اتانول با سرعت ۲۵۰ RPM به مدت ۴ ساعت انجام شد. به منظور تبخیر اتانول موجود در دوغاب و به دست آوردن مخلوط پودر اولیه به صورت خشک، محلول حاصل درون آون با دمای  $150^{\circ}\text{C}$  به مدت زمان دو ساعت نگهداری شد. جهت انجام عملیات کلسیناسیون، پودر

اخیراً یاشیما و همکارانش خواص الکتریکی و ساختاری ترکیب کاتدی (PLNCG)  $\text{K}_2\text{NiF}_4$   $O_{4+\delta}$  (Pr<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>(Ni<sub>0.74</sub>Cu<sub>0.21</sub>Ga<sub>0.05</sub>) از گروه با ساختار کریستالی رادلسدن-پاپر را مورد بررسی قرار دادند. نتایج آن‌ها نشان داد که ترکیب PLNCG دارای سرعت نفوذ اکسیژن مناسب و پایداری ساختاری اکسیژن است و می‌تواند به عنوان کاتد در پیل‌های سوختی اکسید جامد دمای متوسط مورد استفاده قرار گیرد [۱۴]. طبق نتایج حاصل از تحقیقات فلدهف و همکارانش ترکیبات بر پایه  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  در دماهای کاری متوسط پیل‌های سوختی اکسید جامد به ترکیبات  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  و  $\text{PrO}_2$  تجزیه می‌گردد و از انتقال اکسیژن ممانعت به عمل می‌آید. آن‌ها همچنین نشان دادند که تجزیه این ترکیب به صورت برگشت پذیر بوده و به اندازه ذرات و فشار اکسیژن بستگی دارد [۱۵]. در هر حال با توجه به آن‌که استفاده از عناصر Pr و Ga در ترکیب PLNCG از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نمی‌باشد، در تحقیق حاضر سعی شد بدون استفاده از عنصر گادلیوم و با استفاده از عنصر نئودیوم (Nd) به جایگزینی عنصر پراسیودیوم (Pr)، و همچنین استفاده جزئی از عنصر استرانسیوم (Sr)، ترکیبات جدیدی از این خانواده با فرمول شیمیایی  $(\text{Nd}_{0.9}\text{La}_{0.1})_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_{3.975}$  (NLSNC0.05) و  $(\text{Nd}_{0.9}\text{La}_{0.1})_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_{3.85}$  (NLSNC0.1) سنتز و ضمن بررسی رسانایی الکتریکی آن‌ها، مقاومت ناشی از پلاریزاسیون این ترکیبات وقتی که به عنوان کاتد در یک سل متقارن به کار برده می‌شوند نیز به امپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گیرد.

## مواد و روش‌ها

در این تحقیق ترکیبات NLSNC0.1 و NLSNC0.05 به روش واکنش در حالت جامد تولید شدند. برای این منظور مواد اولیه ترکیبات کاتدی مورد استفاده در این پژوهش شامل  $\text{NiO}$  و  $\text{CuO}$ ،  $\text{SrCO}_3$ ،  $\text{La}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  و همگی با خلوص ۹۹/۹٪ و محصول شرکت Inframat<sup>®</sup> Advanced Materials<sup>TM</sup>، طبق استوکیومتری‌های نشان داده شده در واکنش‌های (۱) و (۲) بعد از توزین دقیق و

نیم سل متقارن استفاده شد. پخت خمیر نقره در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس به مدت یک ساعت انجام پذیرفت.

در این پژوهش، آنالیز فازی پودرهای سنتز شده توسط دستگاه پراش پرتو ایکس مدل X'PertPro در محدوده  $2\theta=20-80^\circ$  انجام گرفت. رسانایی الکتریکی نمونه‌های پخت داده شده، به روش چهار پروبی توسط دستگاه Solartron Analatical 1287

potentiostat/galvanostat در محدوده دمایی ۸۰۰-۳۰۰ درجه سلسیوس با فواصل ۵۰ درجه‌ای در اتمسفر هوا صورت گرفت. به منظور بدست آوردن میزان مقاومت پلاریزاسیونی کاتد، تست امپدانس الکتروشیمیایی نیم-سل‌های متقارن توسط دستگاه‌های Solartron Analatical 1287 potentiostat/galvanostat و Solartron Analatical 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer در محدوده دمایی مختلف ۸۰۰-۷۰۰ درجه سلسیوس در محدوده فرکانس ۰/۱ هرتز تا ۱۰ مگاهرتز انجام گرفت. همچنین از میکروسکوپ الکترونی SEM به منظور بررسی مورفولوژی پودرهای سنتز شده و تعیین اندازه ذرات آن‌ها استفاده شد.

### نتایج و بحث

تصاویر مربوط به آنالیز پراش پرتو ایکس مربوط به پودرهای NLSNC0.05 و NLSNC0.1 در شکل ۲ نمایش داده شده است. خطوط مشخص شده بر روی محور افقی موقعیت‌های پیک‌های مشخصه را نمایش می‌دهند. نتایج حاصل از این آنالیز نشان می‌دهد که ترکیبات به صورت تقریباً خالص با ساختار  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  و گروه فضایی (I4/mmm) تولید شده‌اند.

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به پودرهای NLSNC0.05 کلسینه شده در دمای  $1000^\circ\text{C}$  به مدت زمان ۱۰ ساعت و پودر NLSNC0.1 کلسینه شده در دمای  $1100^\circ\text{C}$  به مدت ۱۰ ساعت را نشان می‌دهد. با توجه به این تصاویر، دیده می‌شود که اندازه ذرات یکنواخت و دارای اندازه زیر یک میکرون می‌باشند. همچنین پارتیکل‌ها دارای شکل تقریباً یکسانی بوده و به صورت آگلومره می‌باشند.

بدست آمده در دمای  $1250^\circ\text{C}$  به مدت ۵ ساعت درون کوره قرار گرفت. بقیه مراحل تا به دست آمدن پودر، برای عملیات پرس‌کاری، همانند مراحل تهیه پودر کاتدی انجام شد. برای ساخت قرص‌های الکترولیت، از روش شکل‌دهی در قالب با اعمال فشار ۲۵۰MPa به صورت تک جهته استفاده شد. قرص‌های خام تولیدی در دمای  $1450^\circ\text{C}$  درون کوره پخت داده شدند.

برای تولید قطعات خام کاتدی جهت به کارگیری در آزمون هدایت سنجی الکتریکی به روش چهار پروبی از روش شکل‌دهی در قالب با اعمال فشار ۲۰۰MPa به صورت تک جهته استفاده شد. قطعات خام تولیدی که به شکل مکعب مستطیل با ابعاد تقریبی  $20\% \times 5\% \times 5\%$  میلی متر بودند در دمای  $1300^\circ\text{C}$  پخت داده شدند.

در این پژوهش به منظور تعیین رسانایی الکتریکی ترکیبات کاتدی با استفاده از روش چهار پروبی، دو سطح خارجی نمونه‌های مکعب مستطیلی شکل به عنوان الکترودهای خارجی جهت ورود جریان الکتریکی توسط خمیر نقره پوشش داده شد، از طرفی الکترودهای داخلی نیز با فواصل مشخص برای اندازه‌گیری افت پتانسیل توسط خمیر نقره بر روی نمونه اعمال شد. پخت الکترودهای نقره در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس به مدت یک ساعت انجام پذیرفت.

برای اندازه‌گیری میزان مقاومت پلاریزاسیونی کاتد، نیم سل‌های متقارن با الکترولیت SDC ساخته شد. برای ساخت دوغاب کاتدی، از محلول آلفا تریپینول به عنوان حلال به میزان ۶۵٪ وزنی دوغاب و از پودر اتیل سلولوز به میزان ۵٪ وزنی پودر کاتد به عنوان بایندر استفاده شد. پودر کاتدی به میزان ۳۵٪ وزنی دوغاب به محلول فوق شامل حلال و بایندر، اضافه شد و به منظور ایجاد دوغاب کاتدی یکنواخت و مناسب، ترکیبات فوق با استفاده از هاون از جنس عقیق به مدت زمان ۳۰ دقیقه با یکدیگر مخلوط شدند. دوغاب کاتدی حاصل با استفاده از قلم مو، بر روی دو طرف الکترولیت سنباده خورده و تمیز شده اعمال گردید. کاتد اعمال شده بر روی الکترولیت در دمای  $1150^\circ\text{C}$  به مدت زمان سه ساعت پخت داده شد. از خمیر نقره به عنوان جمع کننده جریان در دو طرف

افزایش دما ابتدا یک روند افزایشی و پس از رسیدن به یک مقدار ماکزیمم شروع به کاهش می‌نمایند. دلیل این امر ناشی از قانون حاکم بر نیمه رساناها است. در واقع با افزایش دما غلظت الکترون‌های آزاد افزایش می‌یابد و باعث افزایش رسانایی می‌گردد؛ اما از یک دمایی به بعد روند کاهش در رسانایی مشاهده می‌گردد که دلیل آن کاهش قابل توجه قابلیت حرکت الکترون‌های آزاد (موبیلیتی) می‌باشد.

شکل ۵ نمودار  $\ln \sigma T$  بر حسب  $1000/T$  (نمودار آرنیوسی) برای قطعات کاتدی مورد استفاده در این پژوهش را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در این شکل دیده می‌شود، در دماهای پایین نمودار به صورت خطی می‌باشد که نشان می‌دهد مکانیزم غالب در رسانایی، مربوط به پرش‌های کوچک پلارون می‌باشد، لذا قسمت خطی نمودار را می‌توان توسط رابطه (۵) بیان نمود [۱۶].

$$\ln(\sigma T) = -E_a/RT + \ln A \quad (5)$$

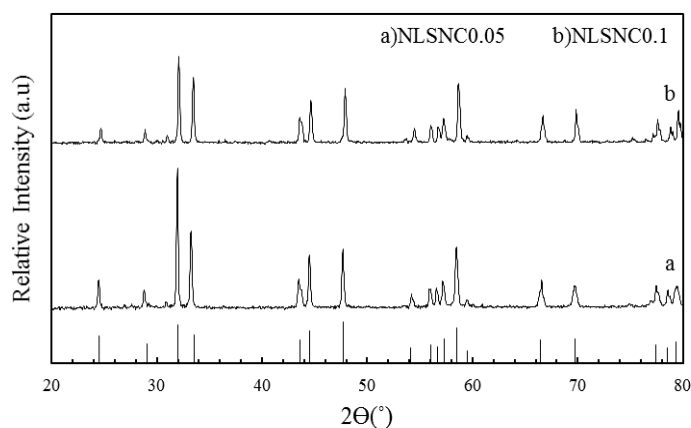
در این رابطه،  $\sigma$ ،  $T$ ،  $E_a$ ،  $R$  و  $A$  به ترتیب، رسانایی ماده، دمای کاری، انرژی فعال سازی، ثابت گاز و ثابت شیمیایی که به ساختار و ترکیب شیمیایی ماده بستگی دارد، می‌باشند.

همان‌گونه که در بخش روش انجام آزمایش‌ها ذکر شد، در این تحقیق از روش چهار پروب جهت تعیین هدایت الکتریکی ترکیبات کاتد استفاده شد. در این روش با اندازه گیری افت پتانسیل و اطلاع از جریان عبوری، مقاومت ( $R$ ) نمونه محاسبه و از رابطه (۴) جهت تعیین رسانایی الکتریکی نمونه‌ها، استفاده شد.

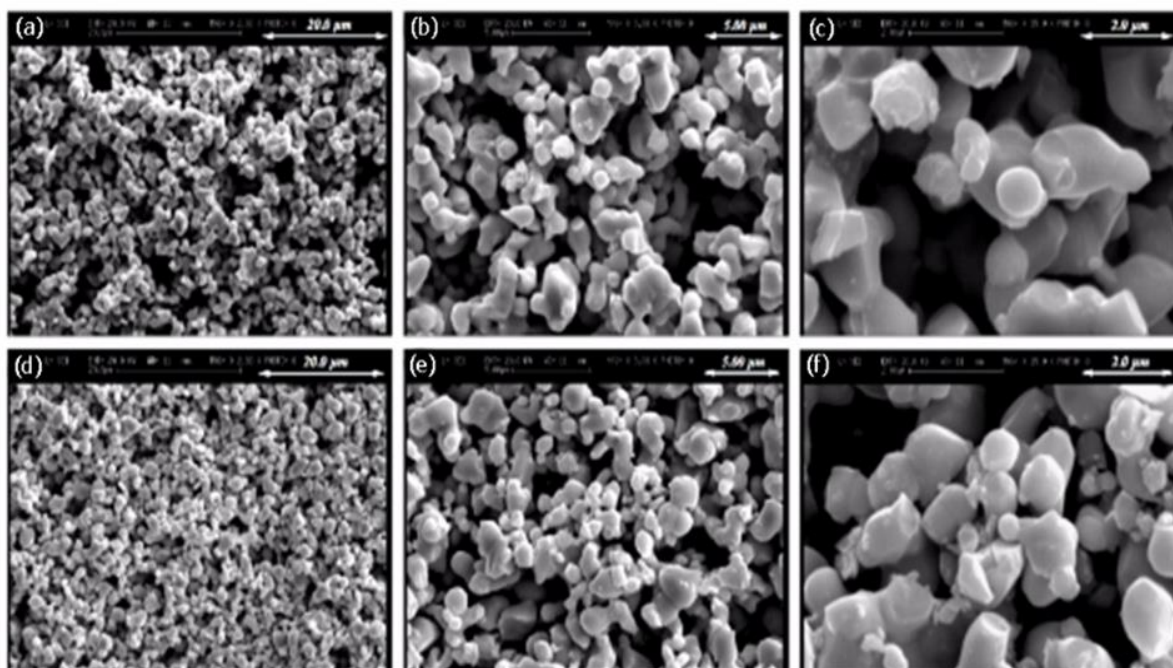
$$\sigma = 1/\rho = 1/(R.A) \quad (4)$$

در این رابطه،  $\rho$  مقاومت ویژه،  $\sigma$  رسانایی الکتریکی،  $A$  سطح مقطع نمونه، و  $l$  فاصله بین دو الکتروود می‌باشد که افت پتانسیل در حد فاصل آن‌ها اندازه گیری می‌شود.

شکل ۴ تغییرات رسانایی قطعات کاتدی با مقادیر مختلف نئودیوم، لانتانوم و استرانسیوم که در دمای  $^{\circ}C$  ۱۳۰۰ به مدت زمان ۵ ساعت پخت داده شده‌اند را به صورت تابعی از دما نشان می‌دهد. با توجه به این نتایج دیده می‌شود که در کلیه دماها با افزایش استرانسیوم رسانایی الکتریکی افزایش می‌یابد. این نتایج نشان می‌دهند که بیش‌ترین مقدار رسانایی مربوط به قطعه کاتدی دارای  $Sr=0.1$  در دمای  $^{\circ}C$  ۵۰۰ به مقدار  $S.cm^{-1}$  ۱۱۷/۶۵<sup>۱</sup> می‌باشد. هدایت الکتریکی مربوط به قطعات کاتدی NLSNC0.05 و NLSNC0.1 در محدوده دمای کارکرد پیل‌های سوختی اکسید جامد ( $^{\circ}C$  ۸۰۰-۶۵۰) به ترتیب در محدوده‌های  $S.cm^{-1}$  ۱۰۵/۷۵ - ۸۸/۰۶ و  $S.cm^{-1}$  ۸۹/۹۷ - ۱۰۸/۳ می‌باشند. با توجه به شکل ۴ رسانایی الکتریکی ترکیبات به کار رفته در این پژوهش با



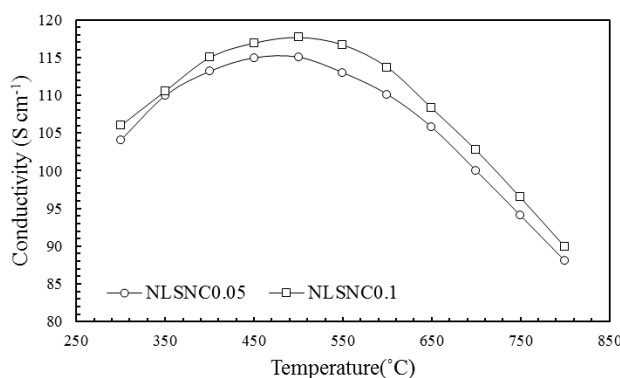
شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس از پودرهای دوبار کلسینه شده: a) NLSNC0.05 در دمای ۱۰۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۰ ساعت و b) NLSNC0.1 در دمای ۱۱۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۰ ساعت



شکل ۳- a, b و c تصاویر SEM مربوط به پودر NLSNC0.05 دو بار کلسینه شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  به مدت زمان ۱۰ ساعت با بزرگنمایی ۲۰۰۰، ۵۰۰۰ و ۱۵۰۰۰  
 d, e و f تصاویر SEM مربوط به پودر NLSNC0.1 دو بار کلسینه شده در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  به مدت زمان ۱۰ ساعت با بزرگنمایی ۲۰۰۰، ۵۰۰۰ و ۱۵۰۰۰

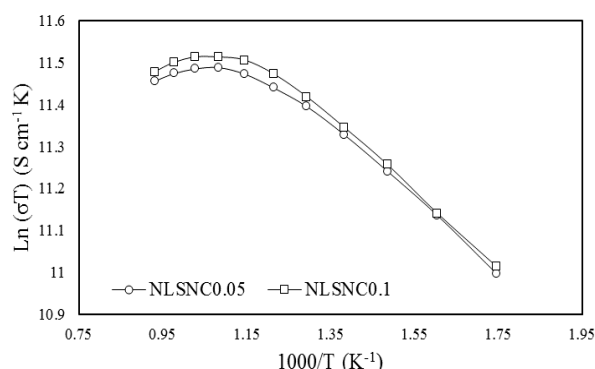
شده و همچنین میزان انرژی فعالسازی نیز کاهش می-یابد. مقدار انرژی فعالسازی برای برخی از ترکیبات با ساختار کریستالی مشابه با ترکیبات مورد استفاده در این پژوهش، نظیر  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ ،  $\text{Nd}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ ،  $\text{Nd}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_4$  به ترتیب برابر  $0/11$ ،  $0/15$  و  $0/11$  الکترون-ولت به دست آمده است [۱۱].

میزان انرژی فعالسازی برای قطعات کاتدی NLSNC0.1 و NLSNC0.05 در قسمت خطی نمودار در محدوده دمایی  $300-400^{\circ}\text{C}$  به ترتیب  $0/08$  و  $0/081$  الکترون-ولت تعیین شد. نتایج نشان می‌دهد، هرچه مقدار عناصر نئودیم و لانتانوم کاهش یافته و مقدار عنصر استرانسیوم افزایش یابد، میزان رسانایی الکتریکی بیش تر



شکل ۴- رسانایی الکتریکی ترکیبات NLSNC0.1 و NLSNC0.05 پخت داده شده در دمای  $1300^{\circ}\text{C}$  به مدت زمان ۵ ساعت

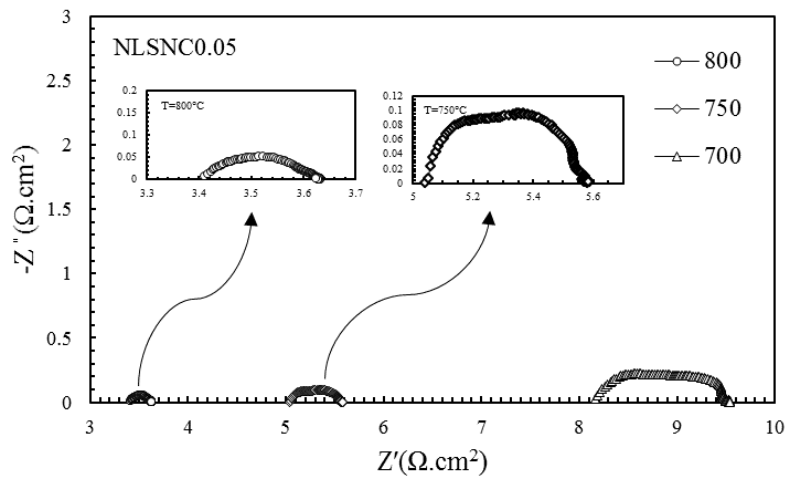




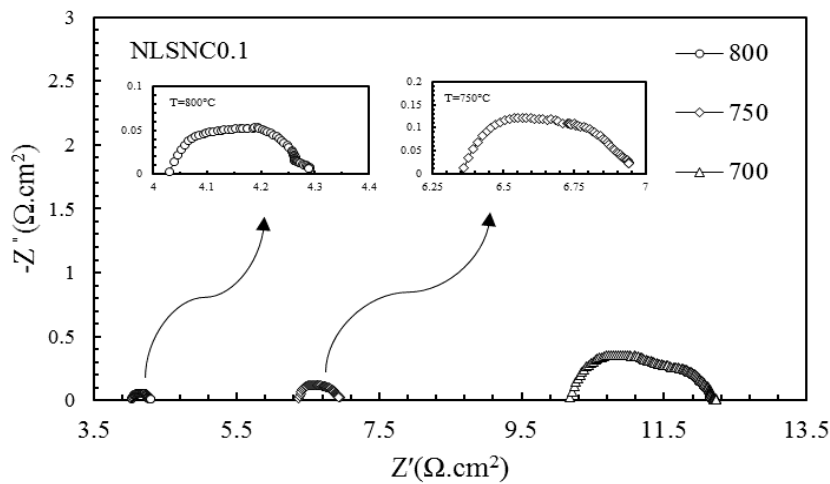
شکل ۵- نمودار آرنیوسی ترکیبات مختلف کاندی NLSNC0.05 و NLSNC0.1 پخت داده شده در دمای ۱۳۰۰ °C به مدت ۵ ساعت

همان گونه که انتظار می‌رود با افزایش دما مقاومت پلاریزاسیونی ایجاد شده بین سطح کاتد و الکترولیت کاهش می‌یابد. شکل ۶ نمودار امپدانس مربوط به ترکیب NLSNC0.05 را نمایش می‌دهد. کم‌ترین میزان مقاومت پلاریزاسیونی برای این ترکیب در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس به میزان ۰/۲۲ اهم-سانتی متر مربع به دست آمد. با کاهش دما، میزان مقاومت پلاریزاسیونی افزایش یافته و در دماهای ۷۵۰ و ۷۰۰ درجه سلسیوس به ترتیب برابر ۰/۵۳ و ۱/۳۹ اهم-سانتی متر مربع تعیین شد. شکل ۷ نمودار امپدانس مربوط به استفاده از کاتد با ترکیب شیمیایی NLSNC0.1 را نشان می‌دهد. میزان مقاومت پلاریزاسیونی ایجاد شده در این ترکیب در دماهای ۸۰۰، ۷۵۰ و ۷۰۰ درجه سلسیوس به ترتیب برابر ۰/۲۶، ۰/۵۹ و ۲/۰۵ اهم-سانتی متر مربع اندازه‌گیری شد. در مقایسه با پژوهش‌های انجام شده در این زمینه، میزان مقاومت پلاریزاسیونی کاتد برای ترکیباتی نظیر Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> برابر ۱/۴ اهم-سانتی متر در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس می‌باشد [۱۹].

به منظور ارزیابی عملکرد کاتدهای سنتز شده در این پژوهش در جهت استفاده در پیل‌های سوختی اکسید جامد، مقاومت نیم سل‌های تولید شده با استفاده از اعمال لایه کاتد بر دو طرف الکترولیت SDC، توسط آنالیز امپدانس جریان متناوب مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل ۶ و ۷ نتایج حاصل از این آزمون را نشان می‌دهد. در هر کدام از این نمودارها از سمت راست به چپ، افزایش فرکانس اتفاق افتاده است. محل برخورد نمودار با محور افقی در فرکانس‌های بالا میزان مقاومت اهمی که شامل مقاومت یونی الکترولیت، مقاومت الکترونی الکترودها و مقاومت‌هایی که مربوط به محل اتصالات می‌باشد را نشان می‌دهد. محل برخورد این نمودار با محور افقی در فرکانس‌های پایین، مقاومت کل را نمایش می‌دهد. تفاضل بین مقاومت کل و مقاومت اهمی در نیم-سل‌های متقارن نشان‌دهنده مقاومت پلاریزاسیونی ایجاد شده بین سطح کاتد و الکترولیت می‌باشد [۱۸].



شکل ۶- نمودار امپدانس الکتروشیمیایی نیم سل با کاتد NLSNC0.05

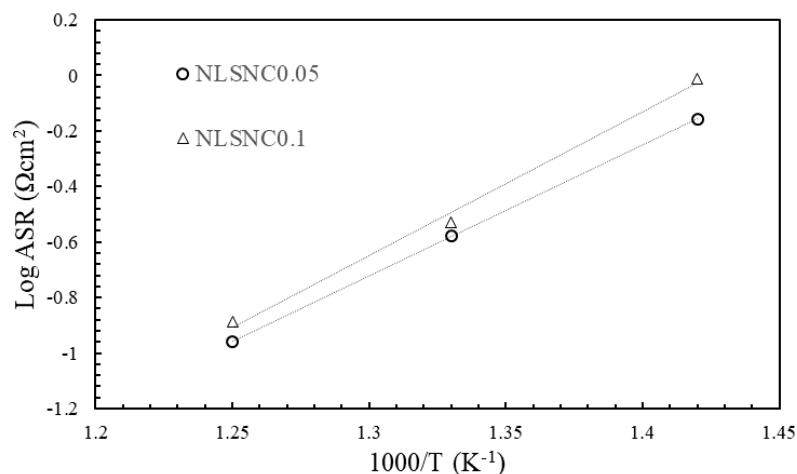


شکل ۷- نمودار امپدانس الکتروشیمیایی نیم سل با کاتد NLSNC0.1

در محل A ساختارهای رادلسدن-پاپر با فرمول کلی  $\text{A}_2\text{BO}_4$  مطابق با نتایج به دست آمده در تحقیق حاضر، باعث افزایش رسانایی الکتریکی می‌شود؛ اما با جایگزینی عنصر استرانسیوم، به جای عناصر نئودیوم و لانتانوم میزان نفوذ اکسیژن کاهش می‌یابد و در نتیجه باعث افزایش میزان مقاومت پلاریزاسیونی کاتد می‌گردد [۲۰].

شکل ۸ نمودار آرنیوسی مقاومت پلاریزاسیونی ترکیبات کاتدی NLSNC0.1 و NLSNC0.05 را در محدوده دمایی ۶۵۰-۸۰۰ درجه سلسیوس نشان داده است. براساس نمودار فوق در کلیه دماها ترکیب NLSNC0.1 مقاومت پلاریزاسیونی بیشتری را به خود اختصاص می‌دهد. با توجه به این نتایج دیده می‌شود که اگرچه اضافه نمودن عنصر Sr

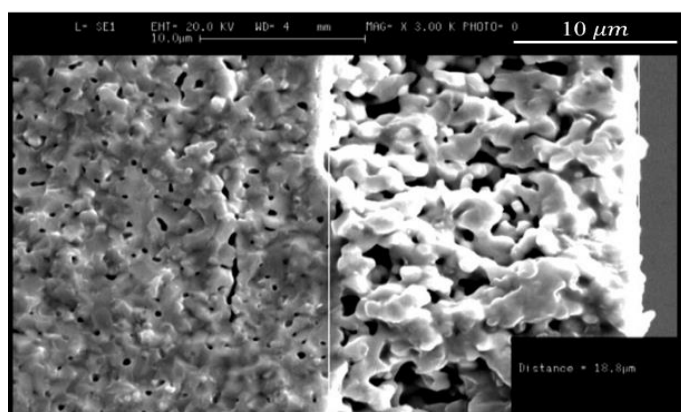




شکل ۸- نمودار آرنیوسی مقاومت پلاریزاسیونی مربوط به ترکیبات کاندی NLSNC0.05 و NLSNC0.1 در دماهای مختلف

یکنواخت در کاتد ایجاد شده است. یکسان بودن شکل و اندازه پارتیکل‌ها که در نتایج شکل ۳ مطرح شد، با نتایج حاصل از تصویر شکل ۹ هم‌خوانی مناسبی دارد. با توجه به شکل ۹، لایه کاتد اعمال شده بر روی الکترولیت در نیم سل متقارن دارای ضخامت یکنواخت و تقریباً برابر ۱۸/۸ میکرومتر است.

شکل ۹ تصویر سطح مقطع شکست نیم سل متقارن ترکیب کاتد NLSNC0.05 را بعد از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نشان می‌دهد. با توجه به شکل مشخص است که کاتد دارای چسبندگی مناسبی با الکترولیت داشته و هیچ گونه جدایشی بین آن‌ها رخ نداده است. همچنین با توجه به ریزساختار کاتد مشخص می‌گردد که بعد از عملیات کلسیناسیون، حفره‌های



شکل ۹- تصویر سطح مقطع شکست نیم سل متقارن با کاتد NLSNC0.05

## نتیجه گیری

با توجه به نتایج به دست آمده در این تحقیق مشخص گردید که با افزایش میزان استرانسیوم در موقعیت A شبکه اگرچه میزان رسانایی الکتریکی افزایش می‌یابد؛ اما به دلیل کاهش سرعت نفوذ اکسیژن، میزان مقاومت پلاریزاسیونی کاتد NLSNC0.1 در مقایسه با ترکیب کاتد NLSNC0.05 بیش‌تر می‌باشد.

## سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از حمایت‌های مالی و معنوی ستاد توسعه فناوری انرژی‌های تجدیدپذیر و دانشگاه شیراز تشکر و سپاسگزاری می‌نمایند.

در تحقیق حاضر ترکیب NLSNC0.05 و NLSNC0.1 با ساختار کریستالی  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  با قابلیت رسانایی الکتریکی قابل توجه به روش سنتز در فاز جامد، تولید و رسانایی الکتریکی و خواص الکتروشیمیایی آن‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. طبق نتایج این پژوهش با جایگزینی عنصر استرانسیوم به جای نئودیوم و لانتانوم رسانایی الکتریکی افزایش و انرژی فعالسازی نیز کاهش می‌یابد. بیش‌ترین رسانایی الکتریکی مربوط به قطعه کاتدی NLSNC0.1 در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس به میزان  $117/65$  زیمنس بر سانتی متر تعیین شد. کم‌ترین میزان مقاومت پلاریزاسیونی مربوط به ترکیب NLSNC0.05 در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس به میزان  $0/22$  اهم-سانتی متر مربع به دست آمد.

## References:

1-B. C. Steele and A. Heinzl, "Materials for fuel-cell technologies," in *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*, ed: World Scientific, 2011, pp. 224-231.

۲- پایدار، شریعت، جوادپور، سیروس، "بهینه سازی پارامترهای فرآیند ریخته گری نواری زیرکونیا تثبیت شده با ایتریا به وسیله طراحی تاگوچی به عنوان الکترولیت پیل سوختی اکسید جامد،" فصلنامه علمی-پژوهشی مواد نوین، جلد ۷، ش.ص ۴۷-۵۶، ۲۰۱۷.

3- A. Aguadero, L. Fawcett, S. Taub, R. Woolley, K.-T. Wu, N. Xu, et al., "Materials development for intermediate-temperature solid oxide electrochemical devices," *Journal of Materials Science*, vol. 47, pp. 3925-3948, 2012.

4- J. A. Kilner and M. Burriel, "Materials for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells," *Annual Review of Materials*

Research, vol. 44, pp. 365-393, 2014.

5- A. Orera and P. Slater, "New chemical systems for solid oxide fuel cells," *Chemistry of Materials*, vol. 22, pp. 675-690, 2009.

6- A. J. Jacobson, "Materials for solid oxide fuel cells," *Chemistry of Materials*, vol. 22, pp. 660-674, 2009.

7- J. S. Ahn, D. Pergolesi, M. A. Camaratta, H. Yoon, B. W. Lee, K. T. Lee, et al., "High-performance bilayered electrolyte intermediate temperature solid oxide fuel cells," *Electrochemistry Communications*, vol. 11, pp. 1504-1507, 2009.

8- C. Leon and J. Santamaria, "Defects, impurities, and transport phenomenon in oxide crystals," *Epitaxial Growth of Complex Metal Oxides*, p. 209, 2015.

9- S. Li, H. Tu, L. Yu, and M. T. Anwar,

"Fabrication and electrochemical characterizations of Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub>-Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> composite cathodes for anode-supported intermediate temperature solid oxide fuel cells," *Electrochimica Acta*, vol. 212, pp. 303-312, 2016.

10- R. K. Sharma, M. Burriel, L. Dessemond, V. Martin, J.-M. Bassat, and E. Djurado, "An innovative architectural design to enhance the electrochemical performance of La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> cathodes for solid oxide fuel cell applications," *Journal of Power Sources*, vol. 316, pp. 1.۲۰۱۶, ۷-۲۸.

11- S. Li, H. Tu, F. Li, M. T. Anwar, and L. Yu, "Investigation of Nd<sub>2</sub>Ni<sub>0.9</sub>M<sub>0.1</sub>O<sub>4+δ</sub> (M= Ni, Co, Cu, Fe, and Mn) cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cell," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 694, pp. 17-23, 2017.

12- H. Shirani-Faradonbeh and M. H. Paydar, "Electrical behavior of the Ruddlesden-Popper phase, (Nd<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Ni<sub>0.75</sub>Cu<sub>0.25</sub>O<sub>4</sub> (NLNC) and NLNC-x wt% Sm<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub> (SDC)(x= 10, 30 and 50), as intermediate-temperature solid oxide fuel cells cathode", *Ceramics International*, vol. 44, pp. 1971-1977, 2018.

13- G. Amow, I. Davidson, and S. Skinner, "A comparative study of the Ruddlesden-Popper series, La<sub>n+1</sub>Ni<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> (n= 1, 2 and 3), for solid-oxide fuel-cell cathode applications," *Solid State Ionics*, vol. 177, pp. 1205-1210, 2006.

14- M. Yashima, N. Sirikanda, and T. Ishihara, "Crystal structure, diffusion path, and oxygen permeability of a Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>-based mixed conductor (Pr<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>(Ni<sub>0.74</sub>Cu<sub>0.21</sub>Ga<sub>0.05</sub>)O<sub>4+δ</sub>," *Journal of the American Chemical Society*, vol.

132, pp. 2385-2392, 2010.

15- J. Xue, A. Schulz, H. Wang, and A. Feldhoff, "The phase stability of the Ruddlesden-Popper type oxide (Pr<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Ni<sub>0.74</sub>Cu<sub>0.21</sub>Ga<sub>0.05</sub>O<sub>4+δ</sub> in an oxidizing environment," *Journal of Membrane Science*, vol. 497, pp. 357-364, 2016.

16- Q. Zhou, Y. Gao, F. Wang, D. An, Y. Li, Y. Zou, et al., "Novel cobalt-free cathode material (Nd<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>(Ni<sub>0.74</sub>Cu<sub>0.21</sub>Al<sub>0.05</sub>)O<sub>4+δ</sub> for intermediate-temperature solid oxide fuel cells," *Ceramics International*, vol. 41, pp. 639-643, 2015.

17- J. Kuo, H. Anderson, and D. Sparlin, "Oxidation-reduction behavior of undoped and Sr-doped LaMnO<sub>3</sub> nonstoichiometry and defect structure," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 83, pp. 52-60, 1989.

18-Q. Nian, L. Zhao, B. He, B. Lin, R. Peng, G. Meng, et al., "Layered SmBaCuCoO<sub>5+δ</sub> and SmBaCuFeO<sub>5+δ</sub> perovskite oxides as cathode materials for proton-conducting SOFCs," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 492, pp. 291-294, 2010.

19- H. Li, Z. Cai, Q. Li, C. Sun, and H. Zhao, "Electrochemical investigation of Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>-based composite cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 688, pp. 972-977, 2016.

20- H. Zhao, Q. Li, and L. Sun, "Ln<sub>2</sub>MO<sub>4</sub> cathode materials for solid oxide fuel cells," *Science China Chemistry*, vol. 54, pp. 898-910, 2011.