

ساخت و بررسی خواص ساختاری و الکتریکی لایه‌های نازک $La_{0.6}Ca_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_3$

برای کاتدهای پیل سوختی اکسید جامد دمای میانی

سهرابی، پریسا؛ دانشمندی، سمیرا؛ سلامتی، هادی؛ رنجبر، مهدی

دانشگاه فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان-کد پستی ۸۴۱۵۶-۸۳۱۱۱

چکیده

در این پژوهش، پودر ($La_{0.6}Ca_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_3$)، ($LCFN$) به عنوان ماده کاتدی پیل سوختی اکسید جامد به روش سل-ژل ساخته شد. همچنین لایه‌های نازک $LCFN$ بر زیرلایه $SrTiO_3$ (STO) در فشارهای مختلف اکسیژن به روش لایه‌نشانی لیزر پالسی (PLD) لایه‌نشانی شدند. ساختار بلوری و خواص الکتریکی لایه‌ها با آنالیزهای پراش پرتو $X(XRD)$ ، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی به روش چهار میله ای انجام گرفت.

Preparation and investigations of structural and electrical properties of $La_{0.6}Ca_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_3$ thin films for intermediate temperature solid oxide fuel cell cathodes

Sohrabi, Parisa ; Daneshmandi, Samira ; Salamati, Hadi ; Ranjbar, Mehdi ; kameli, parviz

Physics Department, Isfahan University of technology, Isfahan 84156-83111

Abstract

In this project, samples of $La_{0.6}Ca_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_3$ ($LCFN$ oxide) were prepared by sol-gel method, as a cathode material of solid oxide fuel cell. Also, Thin films of $LCFN$ were prepared by pulsed laser deposition (PLD) on $SrTiO_3$ (STO) substrates in different pressure of oxygen. Crystal structure, morphology and electrical conductivity were studied by X-ray diffraction (XRD), AFM and for point probe method, respectively.

PACS No 81.15

کاهش دمای کاری SOFC از دمای تقریبی $1000^\circ C$ به بازه $500-750^\circ C$ انتخاب مواد زیادی را امکان‌پذیر می‌سازد. برای مثال، آلیاژهای فلزی می‌توانند به عنوان رابط‌های میانی به کار روند، که می‌توانند به میزان زیادی هزینه‌ی ساخت را کاهش می‌دهند و تجاری‌سازی این فن‌آوری را آسان می‌نمایند. با اینحال مشخص شده است که اضافه‌پتانسیل کاتد یک SOFC با کاهش دمای کاری، افزایش می‌یابد. [۵] استفاده از لایه‌های نازک اکسیدی در طراحی پیل سوختی، می‌تواند اندازه و هزینه پیل را کاهش دهد.

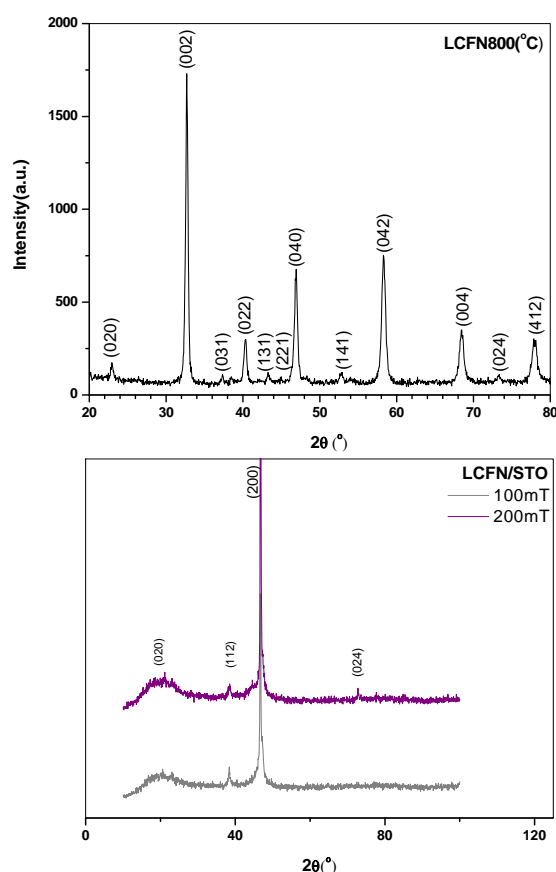
مقدمه

پیل سوختی اکسید جامد دستگاه امیدبخش تبدیل انرژی است که مزایای مهمی مثل بازده بالا و آلودگی زیست محیطی پایین دارد. تبدیل انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی مستقیم و فاقد تشکیل فاز میانی است. [۱ و ۲] موادی که رسانندگی الکتریکی و یونی آمیخته (MIEC) دارند، توجه زیادی را برای استفاده به عنوان ماده کاتدی برای پیل سوختی اکسید جامد (SOFC) به خود جلب کرده‌اند [۳ و ۴].

بحث و نتایج

شکل (۱) الگوی XRD نمونه پودری LCFN را نشان می‌دهد. تحلیل داده‌ها توسط نرم‌افزار Full-Prof، بلوری تک‌فاز و ساختار پروسکایتی اورتورومبیک با گروه فضایی $pnma$ را مشخص می‌کند. پارامترهای شبکه $a=5/5668 \text{ \AA}$ ، $b=7/7430 \text{ \AA}$ و $c=5/4764 \text{ \AA}$ بدست آمدند.

در الگوی XRD لایه‌ها، شدت پیک‌ها نمایان‌گر جهت رشد لایه‌ها است. مشاهده می‌شود که با افزایش فشار اکسیژن شدت پیک‌ها بیشتر شده که نشانگر افزایش خاصیت بلوری لایه است.



شکل (۱) نمودارهای XRD نمونه‌ی پودری و لایه‌های نازک LCFN

به منظور بررسی اثر فشار اکسیژن بر مورفولوژی سطحی نمونه‌ها، از تصویربرداری میکروسکوپ نیروی اتمی استفاده شد. شکل (۲) تصاویر AFM نمونه‌های لایه‌نشانی شده در فشارهای ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ mTorr را نشان می‌دهد. سطح لایه‌ها از جزایر بهم پیوسته‌ای تشکیل شده است. با افزایش فشار اکسیژن تغییرات

اخیراً لایه‌نشانی لیزر پالسی (PLD) به منظور ساخت لایه‌های نازک برای کاربرد SOFC مورد استفاده قرار گرفته شده است. [۶] $La_{0.6}Ca_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_3$ بعلت رسانندگی الکتریکی بالا، ماده خوبی برای کاتد SOFC است. [۷] همچنین عامل مهم دیگر، تخلخل این کاتد است، چون تخلخل کمک به افزایش عبور گاز به جایگاه‌های واکنشی در سطح الکترولیت می‌کند. در این پژوهش تأثیر فشار اکسیژن را بر خواص ساختاری و الکتریکی لایه‌ها به روش لایه‌نشانی لیزر پالسی بررسی خواهیم کرد.

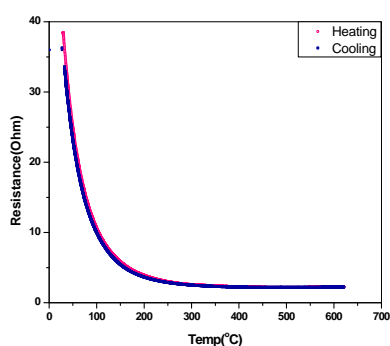
آماده‌سازی و تهیه نمونه‌ها

در ابتدا نمونه پودری LCFN از نمک‌های نیتراتی $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ، $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ، $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ و $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و اسیدسیتریک به روش سل-ژل ساخته شد. مطالعه ساختار بلوری نمونه توسط دستگاه پراش پرتو ایکس با طول موج $1/05669 \text{ \AA}$ از چشمه‌ی CuK_{α} مدل (EXPERT) انجام شد. همچنین لایه‌های نازک LCFN به روش لایه‌نشانی لیزر پالسی (PLD) بر روی زیرلایه‌های $STO(100)$ ، در بازه‌ی دمایی $500-700^{\circ}C$ و در فشارهای مختلف اکسیژن، لایه‌نشانی شدند.

در ابتدا برای اینکه محفظه برای ورود گاز اکسیژن کاملاً خالی باشد، محفظه تا فشار 10^{-2} Torr خلأ شد. از پرتو لیزر اگزایمر (KrF) ، با طول موج 248 nm و انرژی در حدود 1 mj.pulse^{-1} بر روی یک هدف چرخان LCFN استفاده شد. حین لایه-نشانی فاصله هدف تا زیرلایه، ثابت و برابر 65 mm می‌باشد. به منظور بررسی تأثیر فشار اکسیژن بر خواص لایه‌ها، لایه‌نشانی در فشارهای مختلف اکسیژن، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ mTorr، انجام شد. به منظور مشاهده‌ی تشکیل فاز لایه-ها، پراش XRD لایه‌ها گرفته شد.

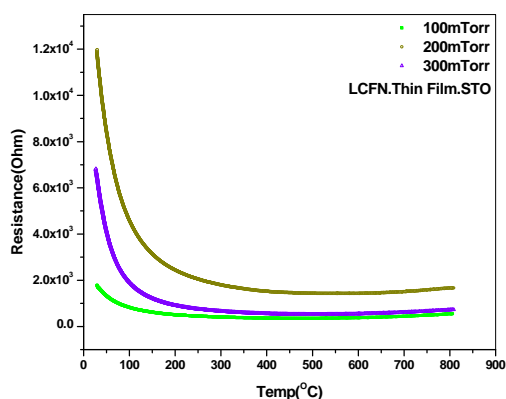
بررسی توپوگرافی و زبری سطح لایه‌ها توسط میکروسکوپ نیروی اتمی، AFM انجام شد. اندازه‌گیری مقاومت بر حسب دما برای لایه‌ها، به روش چهار میله‌ای تا دمای $800^{\circ}C$ صورت گرفت.

مقاومت الکتریکی لایه‌ها به روش چهار میله‌ای با افزایش دما تا $^{\circ}\text{C}$ ۸۰۰ اندازه‌گیری شد. از شکل (۳) مشاهده می‌شود که با افزایش دما، مقاومت لایه کاهش چشمگیری نشان می‌دهد. در دماهای پایین مقاومت نمونه زیاد است که به صورت نمایی با افزایش دما، کاهش می‌یابد. این اندازه‌گیری در دو مرحله گرم‌شدن و سرد-شدن است که پس از پنجمین سیکل حرارتی دو نمودار کاملاً بر هم منطبق شده‌اند. این موضوع نشان‌دهنده پایداری حرارتی سیستم است. این نتایج در توافق با مدل جهش پلارون‌های کوچک به عنوان مکانیسم غالب در رسانندگی الکتریکی هستند. [۹]



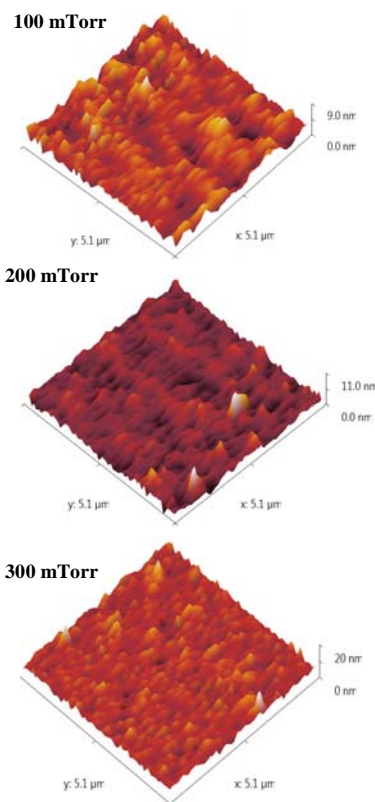
شکل (۳) مقاومت الکتریکی LCFN بر حسب دما حین فرآیند گرم‌شدن و سردشدن

شکل (۴) مقایسه‌ای از نمودارهای مقاومت الکتریکی لایه‌ها را بر حسب دمای اندازه‌گیری در فشارهای مختلف اکسیژن نشان می‌دهد. در مورد لایه‌های نازک نیز مشاهده می‌شود که مقاومت الکتریکی با افزایش دما رفتار کاهشی نشان می‌دهد.



شکل (۴) مقاومت الکتریکی لایه‌ها بر حسب دما در فشارهای مختلف اکسیژن

جزئی در ابعاد و ارتفاع دانه‌ها حاصل می‌شود. مطابق جدول (۱) زبری سطح (RMS) لایه‌ها را در فشارهای مختلف، تغییر قابل توجهی نشان نمی‌دهد. در این تصاویر دانه‌های دوکی شکل مشخص است که در دیگر لایه‌های نازک اکسیدهای پروسکایتی



تهیه شده با روش PLD نیز دیده شده است. [۸]

شکل (۲) تصاویر AFM از لایه‌های LCFN در فشارهای مختلف اکسیژن

جدول (۱) زبری سطح نمونه‌ها در فشارهای مختلف

فشار اکسیژن (mTorr)	۳۰۰	۲۰۰	۱۰۰
RMS(nm)	۱/۷۱	۰/۹۹	۰/۹
انرژی فعالساز (eV)	۰/۱۳۱	۰/۱۳	۰/۱۱

یکی از مهمترین خواص کاتد پیل سوختی اکسید جامد، افزایش رسانندگی الکتریکی با افزایش دماست. بدین منظور،

- [۵] Z. Li, Q. Ming, W. Guolin, L. Jinggli. K. Chuank; "An intermediate temperature H₂S Fuel cell with a Li₂SO₄ – based proton conducting membrane"; *Chin J Chem Eng.*, **14** (2006) 51-5
- [۶] X. chen, N.J. Wu, A. Ignatiev, J. Eur; *CeramSoc.*, **19** (1999) 819.
- [۷] I. Ruiz de Larramendi, N. Ortiz, R. Lopez-Anton ., J.I. Ruiz de Larramendi, T. Rojo; *Journal of Power Sources*, **171** (2007) 747–753
- [۸] N. Scarisoreanu, F. Craciun, G. Dinescu, P. Verardi, M. Dinescu; *Thin Solid Films*, **399** (2004) 453–454
- [۹] N. Ortiz-Vitoriano, I. Ruiz de Larramendi, J.I. Ruiz de Larramendi, M.I. Arriortua, T. Rojo; *Journal of Power Sources*, **192** (2009) 63–69.
- [۱۰] I. Ruiz de Larramendi, S. Vives, N. Ortiz-Vitoriano, J.I. Ruiz de Larramendi, M.I. Arriortua, T. Rojo; *Solid State Ionics*, **192** (2011) 584-590

معادله آرنیوس برای رسانندگی الکتریکی توسط پلارون‌های کوچک به شکل زیر می‌باشد:

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (1)$$

که E_a انرژی فعالسازی برای رسانش الکتریکی، k ثابت بولتزمن و A عامل پیش‌نمایی است. همچنین از شیب خطی نمودار $\ln\sigma T$ بر حسب $1/T$ می‌توان انرژی اکتیواسیون لایه‌ها را بدست آورد.

مقدار انرژی اکتیواسیون برای نمونه‌ی پودری eV ۰/۲ و برای است و برای لایه‌هایی که تحت فشار ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ mTorr لایه‌نشانی شده‌اند، به ترتیب ۰/۱۱، ۰/۱۳ و ۰/۱۳۱ eV بدست آمد که در توافق خوبی با مقادیر تجربی است. [۱۰]

نتیجه گیری

در این پژوهش، اکسید $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ به روش سل-ژل به منظور استفاده در کاتد پیل سوختی اکسید جامد دمای میانی ساخته شد. با تحلیل XRD نمونه یک ساختار پروسکایتی اورتورومبیک بدست آمد. همچنین لایه نازک این ماده بر روی زیرلایه‌های STO به روش لایه‌نشانی لیزر پالسی (PLD) تهیه شد. با تحلیل پراش XRD لایه‌ها، جهت خاص رشد را نشان می‌دهد. نتایج AFM از لایه‌ها، نشان‌دهنده افزایش بلوری شدن و افزایش زبری سطح با افزایش فشار اکسیژن لایه است. همچنین نتایج اندازه‌گیری مقاومت به روش چهار میله‌ای نشان داد که با افزایش دما، رسانندگی لایه‌ها افزایش می‌یابد.

مرجع‌ها

- [۱] C.Zhu, Liu, D. Wang, D. Yan, L.Pei; *Power Sources*, **185** (2008) 212-216.
- [۲] R. Chiba, H. Orui, T. Komatso, Y. Tabata, K. Nozawa, M. Arakawa, K.Sato, H.Arai, J; *Electrochem*, **155** (6) (2008) 575-580.
- [۳] G. Saracco, FG. Vesteeg, WPM. Van Swaaij; "Current hurdles to the success of high-temperature membrane reactors"; *J Member Sci*, **95** (1994) 23-105.
- [۴] PJ. Gellings, HGM. Bonwmeester; "Ion and mixed conducting oxides as catalysts"; *Catal Today*, **12** (1992) 1-105.