

سنتز و بررسی هدایت یونی نانوکامپوزیت

## Ca<sub>0.05</sub>Sm<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.75</sub>O<sub>1.9-δ</sub>-(Li,Na)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> برای الکترولیت پیل سوختی

# اکسید جامد دما پایین (LT-SOFC)

نوید توسلی<sup>۱</sup>، حامد صمدی<sup>۲</sup>، علی نعمتی<sup>۳</sup>

ٔ دانشکده مهندسی مواد، واحد علوم و تحقیقات تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، <sup>۲</sup> گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر، ملایر، <sup>۳</sup> دانشکده مهندسی مواد و متالوژی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

#### H.samadi@srbiau.ac.ir

#### اطلاعات مقاله: حكىدە: از نقاط ضعف پیل های سوختی اکسید جامد (SOFC) دمای بالای فعال سازی هدایت یونی در الکترولیت آن ها است. دریافت: ۱۳۹۵/۲/۲۶ یکی از روش هایی که به منظور کاهش این دما مورد توجه محققان قرار گرفته است، بهرهگیری از دوپ هم زمان دو یذیرش: ۱۳۹۵/۹/۲۰ عنصر در اکسید سریم (سریا) و نیز اختلاط آن با یک نوع از نمکهای فلزی مانند کربناتها است. در تحقیق حاضر، با دوپ دو عنصر (کلسیم و ساماریم) در اکسید سریم، ابتـدا یـودر CSDC 5) Ca<sub>0.05</sub>Sm<sup>0.2</sup>Ce<sup>0.75</sup>O<sup>1.9-6</sup> با روش کلید واژه: احتراق نيترات – سيترات سنتز گرديد. سپس از روش پراش اشعه ايكس (XRD) بـراى آنـاليز فـازى و تعيـين انـدازه بلورکها و جهت بررسی مورفولوژی نمونههای سنتز شده پودری و زینتر شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل سریای دوپ شده میدانی (FE-SEM) بهره گرفته شد. الگوهای XRD نشان از تشکیل محلول جامد سریای دوپ شده بـا سـاماریم و كلسيم دارد. طبق نتايج حاصل از الكوى پراش اشعه ايكس در جهت (111) اندازه بلـوركهـ I۹ nm بدست آمـد. تصاویر FE-SEM نشان داد که نـانوذرات SDC 5 کـروی شـکل بـوده و انـدازهای در حـدود ۲۰ nm داشـتند. اندازه گیری هدایت یونی تمامی نمونه ها به روش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در بازه دمایی ۲۵۰۰<sup>o</sup>C-۲۵۰ انجام گرفت. نتایج این آزمون مشخص کرد که Ca<sub>0.05</sub>Sm<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.75</sub>O<sub>1.9-5</sub> از هدایت یونی برابـر بـا S.cm<sup>1</sup> ۵۰ ۰/۰ در دمای ۵۲۰°C برخوردار بوده است. با ترکیب نانو پودر 5 CSDC با کربناتهای لیتیم و سدیم نانوکامپوزیت CSDC5 – LN/CSDC 5 – (Li,Na)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> سنتز والكتروليت آن ساخته شد. الگوى XRD مربوط بـه نمونـه کامپوزیت مشابه الگوی مربوط به سریا و SDC 5 بوده که احتمال آمورف بودن فاز کربنات را مطرح کرد. دادههای آنالیزهای جرمسنجی حرارتی و حرارتی تفرقی (TG/DTA) بیان داشت که فاز کربنات تا دمای تقریبی C° ۷۳۰ پایدار بوده و تجزیه نشده است. تصاویر حاصل از FE-SEM مشخص نمود که نانوذرات CSDC 5 با فاز کربنات احاطه شدهاند. همچنین نمونه کامیوزیت زینتر شده دارای تخلخل و تراکم نسبی بوده است. نتایج آزمون امیدانس نمونه CSDC 5 − LN مشخص ساخت که در بالای دمای ℃۵۰۰ هدایت یونی نمونه کامپوزیت (۶۵۰°C) S.cm-۰/۰۷۳1) با اختلاف فاحش ۵ برابری بیشتر از هدایت یونی نمونه 5 CSDC بود. این امر بیانگر اثر مثبت بهره گیری از فاز کربنات به علت دارا بودن هدایت یونی <sup>+</sup>Na ألم و CO<sup>2</sup> در محدوده دمایی گفته شده بوده و آن را به عنوان یکی از کاندیداهای الکترولیت پیل سوختی اکسید جامد دما پایین (LT-SOFC) مطرح می نماید.



#### ۱– مقدمه

امروزه تلاشهای فراوانی برای افزایش بازدهی پیلهای سوختی اکسید جامد در دماهای پایین در جریان است. یکی از این موارد بهره گیری از الکترولیتهای با هدایت یونی بالاتر در دماهای پایین میباشد. در این جهت تحقیقات بسیاری بر روی موادی مانند Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> پایدار شده، سریای دوپ شده و گالات لانتانیوم دوپ شده با Sr و Mg (LSGM) انجام گرفته است [۳–۱]. در این میان، سریای دوپ شده با Sm<sup>3+</sup> است (2<sup>-1</sup>]. در این میان، سریای مطالعه بوده است که از دلایل آن میتوان به عدم استحاله فاز از دمای اتاق تا دمای ذوب سریا. هدایت یونی بالا، پایداری شیمیایی و حرارتی بالا در بازه وسیعی دمایی اشاره ایدهای بود که مشخص کرد میتواند هدایت یونی و بازدهی اکسید سریم را به شدت بهبود بخشد [۷–۴].

هر چند دوپ همزمان دو عنصر در سریا مزایای زیادی دارد ولی همچنان نمیتواند برخی مشکلات مرتبط با سریا نظیر هدایت الکتریکی ناشی از تغییر ظرفیت <sup>+4</sup>Ce به <sup>+3</sup>Ce در دماهای بالا و اتمسفرهای احیایی را بر طرف کند [۸]. به همین جهت ایده استفاده از الکترولیتهای کامپوزیت دو فازی مطرح و مورد تحقیق قرار گرفت. طی دهه اخیر تالاشهای زیادی بای توسعه مواد کامپوزیت و نانوکامپوزیت دو فازی مبتنی بر سریا انجام گرفته است تا بلکه بتوان بر هدایت یونی پایین الکترولیتهای تک فاز فائق آمد [۱۴–۹]. به عنوان نمونه میتوان به کامپوزیتهای سریا– کربنات، سریا– هالید، سریا– سولفات و سریا– اکسید اشاره کرد. انواع اکسیدهای سریا نیز در

الکترولیتهای کامپوزیت مورد بررسی بودهاند مانند SDC، GDC و YDC. این نوع از کامپوزیتها از هدایت یونی بسیار بالاتری نسبت به الکترولیتهای تک فاز اکسیدهای

زیرکونیا و سریای دوپ شده برخوردار هستند [۱۵]. الکترولیتهای کامپوزیتی از دو فاز تشکیل شدهاند که اولی محلول جامدی از اکسید سریم دوپ شده و دیگری نمک یا فاز اکسیدی است که معمولاً از نظر الکتریکی عایق میباشد. در مورد مخلوطی از Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> و Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>، در دمای بالای C°۵۰۰ فاز مذاب تشکیل می شود. در تحقیقات گوناگون نشان داده شده است که فصل مشترک این دو فاز مسير و عامل اصلي افزايش هدايت يوني است. در ايـن جـا پارامتر مهمی که بایستی مورد توجه قرار گیرد، دانسیته فصل مشترک یا مساحت سطح مشترک میان دو فاز است؛ هر چه فصل مشترک بزرگتر باشد، هـدایت الکتریکـی نیـز بیشتر خواهد بود. بنابراین کاهش اندازه ذرات در هـر دو فـاز هدایت الکتریکی را بیشتر افزایش میدهد [۱۷و۱۶]. برای سينتز سرياي دوپ شيده جهت سياخت چنين نانوکامپوزیت هایی میتوان از روش های مختلف سنتز نانومواد همچون هیدروترمال [۱۸]، هم رسوبی و فرآیندهای احتراقی [۱۵–۹] بهره گرفت.

در زمینه چنین نانوکامپوزیتهایی، ترکیبات گوناگونی از جمله انواع ترکیبات سریای دوپ شده با عناصر گوناگون نظیر Sm<sup>3+</sup> +Ca<sup>2+</sup> ،Sm<sup>3</sup> و Gd<sup>3+</sup> مورد بررسی قرار گرفته است [۲۰و۱۵–۱۲]. در این میان Sm<sup>3+</sup> و Ca<sup>2+</sup> بیشترین است [۲۰و۵۱–۱۲]. در این میان sm<sup>3+</sup> و Ca<sup>2+</sup> بیشترین توجه و تعداد آزمایشها را به خود اختصاص دادهاند. در کنار این، ایدههای جدیدی مانند استفاده از سریای دوپ شده با دو عنصر نیز ارائه گردید که نتایج مثبتی را به همراه داشته



است. از جمله این تالاش ها، أقای Liu و همکارانش به  $m Nd^{3+}$ و  $m Sm^{3+}$  بررسی اثر بهره گیری از سریای دوپ شده با در ساخت نانوکامپوزیتهایی از این سریا با مقادیر مختلف كربنات Li/Na)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) يرداختند. آنها طي تحقيقات خود دریافتند کے بہترین ہدایت را ترکیب کے امپوزیتی دست می دهد. SNDC/(Li,Na)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (80:20 %wt) آقای Liu و همکارانش دریافتند که هدایت الکتریکی DC در کامیوزیت SNDC / کربنات، نمونه با ۲۰ درصد وزنی از فاز كربنات بيشترين هدايت را دارا مي باشد. طي اين تحقيق، هدایت ترکیب فوق در دمای ۲°۴۸۰ برابر با ۱′-۰/۰۱ S.cm بدست آمد که این مقدار برای الکترولیت SDC تنها در و برای  $\mathrm{YSZ}$  و رای  $\mathrm{YSZ}$  در دمای  $\mathrm{C}^\circ\mathrm{C}$ قابل دستیابی است [۲۰]. تحقیقاتی که توسط آقای Raza صورت گرفت، نشان داد که فاز CSDC (Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2-x</sub>Ca<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub>) د کامیوزیت SDC/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> هر دو با اختلاف زیادی هدایت بالاتری را نسبت به SDC دارا بوده است؛ همچنین مشاهده گردید که فاز CSDC در دمای ℃۲۰۰ از هدایت یونی برابر با ۰/۱ S.cm<sup>-1</sup> برخوردار است که بسیار بالاتر از هدایت یونی دو فاز SDC و کامیوزیت SDC/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> در همین دما مي باشد [٢١].

# ۲- بخش تجربی ۲-۱- سنتز پودر و شکلدهی قطعه

در اینجا سریای دوپ شده با ساماریم و کلسیم به فرمول شیمیایی 6-CSDC 5) Ca<sub>0.05</sub>Sm<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.75</sub>O) از طریق روش نیترات – سیترات سنتز گردید. بدین منظور مقادیر

محاسبه شده و مشخصی از پودر نیترات سریم<sup>(</sup> (Merck، کد کد ۱۰۲۲۷۱)، نیترات ساماریم<sup>۲</sup> (Merch – Aldrich) در ۲۹۸۱۲۳) و نیترات کلسیم<sup>۳</sup> (Merck، کد ۱۰۲۱۲۱) در ۵۰۳۸ آب دی یونیزه ریخته شده و سپس اسید سیتریک با نسبت مولی ۳ به ۱ به مخلوط فوق اضافه گردید. در ادامه به مدت ۴۵ دقیقه در دمای ۲۰۰۸ در همزن مغناطیسی<sup>۴</sup> به طور هموژن فرآیند انحلال اجزاء در محیط آبی صورت طور هموژن فرآیند انحلال اجزاء در محیط آبی صورت مدت ۲۱ ساعت در دمای ۲۰۵۰ قرار داده شد تا پودر اولیه مدت ۲۱ ساعت در دمای ۲۰۵۰ قرار داده شد تا پودر اولیه حاصل در کوره الکتریکی در دمای ۲۰۰۷ به مدت ۲ ساعت کلسینه شد. در اینجا پودر 5 CSDC نهایی به رنگ زرد روشن به دست آمد.

برای سنتز پودر نمونه کامپوزیت – CSDC5 (Li,Na)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> <sup>۵</sup>مه کد ۲۵۵۲ (CSDC - LN) (Li,Na)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)، پودر کربنات لیتیم (Merck) کد ۱۰۵۶۲۰ با نسبت مولی ۲ به ۱ با پودر کربنات سدیم<sup>2</sup> (Merck) کد ۱۰۶۳۹۰) مخلوط گردید. سپس مخلوط فوق به همراه پودر SDC5 (با نسبت وزنی سپس مخلوط فوق به همراه پودر SDC5 (با نسبت وزنی ۲۰/۲۰ : CSDC5/(Li,Na)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) درون یک کاپ زیرکونیایی دارای گلولههایی با همان جنس ریخته شد و با افزودن co ۵ اتانول (Merck) کد ۱۰۰۹۷۱) تحت فرآیند اختلاط با دستگاه SPEX (بال میل پر سرعت و پر انرژی)

<sup>1</sup> Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O <sup>2</sup> Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O <sup>3</sup> Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O <sup>4</sup> Hot-plate stirrer <sup>5</sup> Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> <sup>6</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

<sup>7</sup> Cup

٣



قرار گرفت. در انتها جهت اطمینان از خروج اتانول باقی مانده، مخلوط به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۲<sup>o</sup> ۱۵۰ درون یک خشک کن الکتریکی قرار داده شد و سپس به یک کوره الکتریکی منتقل و در دمایی برابر با ۲۰۰۰ به مدت ۲ ساعت تحت فرآیند کلسیناسیون قرار گرفت. در نهایت پودر نهایی کامیوزیت LN – 5 CSDC به دست آمد.

پودر کامپوزیت LN – 5 CSDC به دست آمده در مرحله قبل با روش پرس خشک و اعمال فشار ۳۰۰ MPa توسط یک دستگاه پرس هیدرولیک تک محوره به قرصهایی با قطر ۱۰ mm و ضخامت ۲ mm تبدیل شدند. نمونههای پرس شده جهت زینترینگ در دمای ۲۰۰۵ به مدت ۲ ساعت در هوا درون کورهالکتریکی قرار داده شده و بدین ترتیب قرص الکترولیت کامپوزیت LN – 5 CSDC به دست آمد.

## ۲-۲- تعیین خواص ۲-۲-۱- آنالیز فازی (XRD)

از پراش اشعه ایکس جهت بررسی صحت فازهای نهایی تشکیل شده 5 CSDC و CSDC میره گرفته شد؛ بدین منظور از یک دستگاه XRD مدل XMD-300، ساخت شرکت Unisantis آلمان استفاده گردید. دادههای ساخت شرکت Cu-Kα آلمان استفاده گردید. دادههای به دست آمده از پراش اشعه ایکس حاصل از طیف Cu-Kα به دست آمده از پراش اشعه ایکس حاصل از طیف cu-Kα به دست آمده از پراش اشعه دیکس حاصل از طیف گردیده است.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta}$$
 (1)

<sup>1</sup> - Crystallite

۴ 🧼 دورهی ۵ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۵

که در آن λ طول موج اشعه ایکس بر حسب nm، θ زاویه پراش براگ، β پهنای پیک در نصف شدت بیشینه آن بر حسب رادیان است.

SEM) -۲-۲-۲ بررسی مورفولوژی (

میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی به دلیل بزرگنمایی و وضوح تصویر بالای آن، به منظور تعیین مورفولوژی و بررسی حدودی اندازه ذرات نمونههای پودری 2 SDC و کامپوزیت LN – 5 SDC و همچنین مورفولوژی سطح و تراکم نمونههای زینتر شده مورد استفاده قرار گرفت. دستگاه مورد استفاده از نوع IGMA VPΣ ساخت شرکت Zeiss آلمان میباشد. در اینجا به منظور رسانا کردن سطح نمونههای پودری و زینتر شده، همگی آنها با لایهای از طلا پوشانده شدند. البته نمونههای زینتر شده قبل از مرحله پوش دهی، پولیش و اچ حرارتی شدند. نمونهها جهت اچ حرارتی در کوره الکتریکی به مدت ۱ ساعت در دمای Cor پایین تر از دمای زینترینگ خود حرارت داده شدند.

#### TG/DTA) آنالیز حرارتی (TG/DTA)

آنالیز حرارتی TG/DTA جهت تعیین نقطه ذوب و نیز دمای تجزیه کربنات Li,Na)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> به کار گرفته شد. NETZSCH STA 409 PC/PG از دستگاه NETZSCH STA 409 PC/PG در بازه دمایی دمای اتاق تا ۲۰۰۰° و با نرخ ۱۰۰°C/min بهره گرفته شد.

#### ۲-۲-۴- هدایت یونی

برای تعیین هدایت یونی یک الکترولیت از رابطه زیر استفاده میگردد:

$$\sigma = \frac{1}{R.A} \tag{(}$$

که در آن R مقاومت قطعه، I ضخامت نمونه، A سطح فعال نمونه و در نتیجه م هدایت یونی کل الکترولیت می باشد.

به دست آمده از رابطه (۳) در رابطه زیر قرار داده می شود:  $\sigma$ 

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(\frac{-E\alpha}{kT}\right)$$
 (Y

که در آن A ضریب ثابت ٬ Eα انرژی فعال سازی ٬ k ثابت بولتزمن (در اینجا برابر با EV/K و 8.62×8.2) و σ هدایت یونی است. با قرار دادن مقادیر مربوط به هدایت کل و دمای کلوین و رسم نمودار σT بر حسب 1000/T و به دست آوردن شیب این نمودار، می توان انرژی فعال سازی را به دست آورد (رابطه ۴).

در اینجا آزمون EIS مورد نظر در بازه دمایی 2°۶۵۰–۲۵۰ انجام گردید. برای این منظور، ابتدا هر دو سمت نمونهها با چسب نقره<sup>۴</sup> (Fuel Cell Materials، امریکا)– به عنوان جمع کنندههای جریان<sup>۵</sup> – پوشش داده و سپس در دمای ۲۵۰۵۷ (برای نمونه 5 CSDC) و دمای ۲۰۰۰۷ (برای نمونه کامپوزیت LN – 5 CSDC) به مدت ۱ ساعت در کوره الکتریکی پخت شدند تا بخش آلی آن خارج و اتصال کامل آن با سطح نمونه برقرار شود. سپس با استفاده از سیمهای پلاتینی به عنوان پروب جریان، توسط دستگاه گالوانواسـتات/یتانـسیواستات 1287

<sup>5</sup> Current Collector

شرکت Solartron بریتانیا، جریانی با دامنه ولتاژ N۰ mV در بازه فرکانسی ۲۰۱ Hz – ۱ MHz به نمونه ها اعمال گردید و در ادامه پاسخ فرکانسی آن ها به صورت نمودار نایکوزیت توسط یک تحلیل گر امپدانس مدل Solartron نایکوزیت توسط یک تحلیل گر امپدانس مدل ایک 1260A (بریتانیا) ثبت شد. به منظور تعیین مقاومت ماده از روی این نمودار، از مدار معادل (QR)(QR) بهره گرفته شد.

# ۳- نتایج و بحث ۳-۱- آنالیز فازی

الگوهای پراش نمونه سنتز شده کامپوزیت CSDC 5 – LN همراه با الكوى پراش اشعه ايكس CSDC5 تنها، الكوى مرجع سریای دوپ شده با ساماریم (SDC) تنها (مرجع PDF PDF) و الكوى مرجع اكسيد سريم خالص ( PDF 00-034-0394) در شکل (۱) نشان داده شده است. می توان مشاهده کرد که هر دو نمونه CSDC 5 و کامپوزیت CSDC LN مشابه الكوى SDC مشابه الكوى سريا و SDC دارنـد. این امر نشان میدهد که دو نمونه فوق از ساختار مکعبی فلوريتى سريا برخوردارند و بدين ترتيب محلول جامد كامل تشكيل شده است. از سويي، فاز ثانويه حاوى كلسيم و کربنات مشاهده نمی شود که این می تواند به این دلیل باشد که در صورت وجود این فازهای ثانویه، میزان آنها به حـدی است که از حداقل دقت XRD (۵٬۸ وزنی) کمتر میباشد. در مورد نمونه كامپوزيت، عدم مشاهده فاز ثانويه حاوى كربنات را می توان به آمورف بودن آن نسبت داد. نتایج مطرح در مراجع ۱۱ تـا ۱۷ و ۱۹ تـا ۲۱ ايـن ادعـا را تأييـد مـي كننـد. بنابراین می توان ادعا کرد که یک لایه آمورف از ترکیب

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Active area

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Pre-exponential factor

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Activation energy

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Silver paste



یوتکتیک کربنات لیتیم و کربنات سدیم وجود دارد که دور ذرات CSDC 5 را احاطه کردهاند و در نتیجه پیک مجزایی به غیر از فاز اصلی CSDC 5 مشاهده نمی شود.

همچنین با استفاده از رابط ه دبای شرر (رابط ۱۰) اندازه متوسط کریستالیتهای نمونه CSDC 5 در حد ۱۹ nm به دست آمد.



شكل ۱- الگوهای XRD نمونههای CSDC 5 و CSDC 5 – LN به همراه الگوی مرجع

## ۳-۲- آنالیز حرارتی

شکل (۲) نمودارهای مربوط به آنالیزهای TG و DTA را نشان میدهد. در نمودار DTA، پیک گرماگیر اول در دمای حدود ۲۰۱°C مربوط به خروج آب و اتانول و پیک گرماگیر

دوم در دمای حدود ۵۰۵°۵۰ مربوط به دمای ذوب (نقطه یوتکتیک) ترکیب دوتایی Li,Na)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) است. در منحنی مربوط به TG دو پله کاهش جرم دیده میشود. اول در دمای تقریبی ۲۵°۱۰۱ که نشانگر خروج آب و اتانول میباشد که با کاهش جرم نزدیک به ۲٬ ۴ همراه بوده است. حد



فاصل ۲۰۱۰ تا ۲۳۰۰ کاهش جرم با شیب بسیار ملایمی (حدوداً ٪ ۳) رخ میدهـد ولـی از دمـای حـدود ۲۰۷۳ تـا ۲۰۰۰۰ جرم در حدود ٪ ۲۰ کاهش مییابد. این امر نشان میدهد که فـاز کربنـات تـا دمـای تقریبـی ۲۰۰۳ تجزیـه

نمی شود و از آن جا که دمای زینترینگ و نیز بازه دمایی آزمون امپدانس تا ۲۰۰۰ بودهاند، می توان اطمینان داشت فاز کربنات وجود داشته و تجزیه نگردیده است.



شکل ۲- منحنیهای TG و DTA مربوط به ترکیب دوتایی کربنات (Li,Na)<sub>2</sub>CO.

## ۳-۳- بررسی مورفولوژی

مورفولوژی ذرات پودر 5 CSDC و نانوکامپوزیت 5 CSDC – در تصاویر FE-SEM شکل (۳) نـشان داده شـده است. مطابق تصاویر بخش (a) و (b) از شکل مـذکور، ذرات 5 CSDC کروی شکل بوده و انـدازهای در حـدود nm ۲۰ دارنـد. در بخـشهـای (c) و (b) همـین شـکل، ذرات نانوکامپوزیت LN – 5 CSDC مشاهده می شود کـه در آن فاز کربنـات 2CO<sub>2</sub>(Li,Na) نـانوذرات 5 CSDC را احاطـه

کرده است.

FE-SEM بخـشهـای (a) و (b) از شـکل (۴)، تـصاویر FE-SEM مربوط به نمونه زینتر شده CSDC 5 و بخشهای (c) تا (f) از همین شکل، تصاویر FE-SEM مربوط بـه نمونـه زینتـر شده کامپوزیت سریا – کربنات را در بزرگنماییهای مختلف نشان میدهـد. در بخـشهـای (g) و (h) از شـکل مـذکور، دادههای آنالیز عنـصری EDX از سـطح نمونـه کامپوزیت نشان داده شده است.



شکل ۳- تصاویر FE-SEM از پودر سنتز شده (a) و CSDC 5 (b) و (c) و CSDC 5 – LN (d) در بزرگنماییهای مختلف.

همان طور که در تصاویر شکل مذکور ملاحظه می شود، نمونه 5 CSDC از ساختاری متراکم برخوردار است. از طرفی مشاهده می شود که نمونه کامپوزیت – 5 CSDC LN ساختاری نسبتاً متخلخل دارد. تصویر بخش (d) همین

شکل نشان از وجود یک فاز با مورفولوژی آمورف دارد که همان فاز آمورف کربناتی است که روی سطوح ذرات CSDC 5 را پوشانده است. با توجه به این مطلب میتوان گفت که یک کامپوزیت نسبتاً همگن به دست آمده است.



شکل ۴– تصاویر FE-SEM از نمونههای زینتر شده (a) و CSDC 5 (b) و (c)، (b)، (e) و (f) کامپوزیت CSDC 5 – LN در بزرگنماییهای مختلف، (g) و (h) آنالیز EDX از سطح نمونه کامپوزیت.

را احاطه کرده و از اتصال آنها به یکدیگر جلوگیری کرده است. هر چند در بخشهایی نیز به نظر آگلومراسیون دیده میشود. در وقوع این موارد انتخاب دمای زینترینگ (۲۰۰°C) هم مؤثر بوده است؛ چرا که اگر دمای پایین تری در بخشهای (e) و (f) از شکل (۴) که تصاویر FE-SEM از نمونه کامپوزیت را در بزرگنماییهای به ترتیب ۵۰۰۰۰ و ۲۵۰۰۰۰ نشان میدهند، میتوان تکههایی را مشاهده کرد که حاوی نانوذرات 5 CSDC میباشد که فاز کربنات آنها

دورهی ۵ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۵ 🎙





نزدیک به ۵۰۰۰۵ (دمای ذوب فاز کربنات) انتخاب می شد، فاز مذاب کمتر و با ویسکوزیته بالاتری به دست می آمد که نمی توانست به خوبی ذرات 5 CSDC را احاطه کند و بدین ترتیب امکان اتصال ذرات 5 CSDC به یکدیگر وجود داشت.

#### ۳–۴– هدایت یونی

شكل (۵) طيف اميدانس مربوط به نمونه SDC 5 (بخش a) و طيف امپدانس نمونه نانو کامپوزيت CSDC 5 - LN (بخش b) را در چهار دمای مختلف نشان میدهد. نمودار آرنیوسی تغییرات لگاریتمی هدایت یونی نمونه SDC 5 و CSDC 5 – LN با دما در شکل (۶) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود در دماهای پایین تر از C۰۰° هدایت یونی نمونه CSDC 5 بالاتر از هدایت یونی نمونه كامپوزيت سريا- كربنات است. اما با افزايش دما به بالاتر از این دما، هدایت یونی به طور ناگهانی افزایش یافته و از نمونه SDC 5 پیشی می گیرد. در این دما، انتقال فاز ابر یونی وجود دارد به صورتی که شیب نم ودار هـدایت یـونی كاميوزيت، قبل و بعد از اين دما متفاوت بوده (جدول ۱) و هدایت پس از آن سه مرتبه ٔ افزایش داشته و از هدایت CSDC 5 پیشی می گیرد. از این دما می توان به عنوان دمای انتقال فاز ابر یونی نام برد. این انتقال و یا همان افزایش شدید هدایت یونی، می تواند به این دلیل باشد که از این، دما به بعد فاز کربنات مذاب وجود دارد و در نتیجه علاوه بر هدایت یونی مربوط به  $O^{2-}$  در سریا، هدایت مربوط به یونهای <sup>+</sup>،Na و CO<sup>2-</sup>3 نیز در هـدایت کـل نقـش

<sup>1</sup> Superionic Phase Transition

ایفا کرده و بدین ترتیب هدایت یونی کل نمونه کامپوزیت بالاتر از نمونه CSDC 5 میباشد.

این که در دمای پایین تر از ۵۰۰۵ نمونه کامپوزیت نسبت به نمونه 5 CSDC هدایت بسیار کمتری دارد می تواند ناشی از انجماد فاز کربنات در این محدوده دمایی (پایین تر از نقطه یوتکتیک ترکیب دوتایی کربنات لیتیم و سدیم) باشد. در این حالت تحرک یونی مربوط به <sup>+</sup>Na<sup>+</sup> ا و Li<sup>+</sup> ،Na<sup>+</sup> و از آنجایی که فاز کربنات دور ذرات سریا را احاطه کرده است، هدایت یونی <sup>-C</sup>O فاز سریا نیز محدود بوده و بدین جهت هدایت یونی کل کامپوزیت سریا – کربنات در این محدوده دمایی به شدت کمتر از هدایت 5 CSDC می باشد.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Order









	انرژی فعالسازی ۴۵۰ – ۶۵۰°C	هدایت یونی کل ۴۵۰°C @
	Ea <sub>t</sub> (eV)	(S.cm <sup>-1</sup> )
	•/\\	۰/۰۱۵
T<∆·· °C	۲/۹۰	
		٠/٠٧٣
T>∆·· °C	٠/٣۴	
	T<۵·• ℃ T>۵·• ℃	انرژی فعال سازی ۴۵۰ – ۶۵۰°C <u>Eat (eV)</u> ۰/۸۸ T<۵۰۰ °C T>۵۰۰ °C

هر چند در اینجا به هدایت یونی بالای گزارش شده <sup>۱-</sup> ۲ S.cm در برخی مراجع دست یافته نشد، اما با این حال هدایت نانوکامپوزیت LN – SDC 5 در دمای ۵-۶۵۶ (<sup>۱-</sup> ۲۰۷۳ S.cm در مرابر هدایت نمونه ۲ SDC در همان دما (<sup>۱-</sup> ۲۰۱۵ S.cm) بود. علت اختلاف زیاد با عدد گزارش شده در مراجع را در این نکته میتوان جستجو کرد و محتمل دانست که تنها پارامتر متفاوت آنها در ساخت الکترولیت نانوکامپوزیت سریا – کربنات، بهرهگیری آنها از روش همرسوبی در سنتز تک مرحلهای پودر نانوکامپوزیت بوده است.

مکانیزمهای مختلفی برای توجیه هدایت یونی در کامپوزیتهای سریا – کربنات توسط محققین متعددی مورد بررسی و ادعا بوده است [۲۳و۲۲و۱۲و۱۱و۹]. آنچه بیشتر مورد اشاره بوده این است که کامپوزیت سریا – کربنات در واقع هادی مختلطی از چند یون مختلف است. در این کامپوزیت، سریا به عنوان فاز اصلی، هادی یون اکسیژن است و فاز کربنات به عنوان فاز اصلی، هدایت یون های فلزی و کربنات را در دمای بالا بر عهده دارد. از آنجایی که مقاومت بالای مرزدانهای که خود از عواملی چون لایه بار

فضایی<sup>۱</sup> و تجمع ناخالصیها نشأت می گیرد، در فاز سریا وجود دارد، بنابراین هدایت یونی در کربنات تنها محدود به هدایت آنیون اکسیژن نیست، بلکه غلظت بالای یونها و جاهای خالی اکسیژن در سطح ذرات 5 CSDC و بر هم کنش آنها با فاز ثانویه کامپوزیت میتواند باعث ایجاد بزرگراههایی هم برای هدایت یون <sup>-2</sup>O و هم در صورت بهره گیری از هیدروژن به عنوان سوخت، برای هدایت یون <sup>+</sup>H در کامپوزیت گردد [۱۷و۱۶]. مورد آخر نکته جالبی است که آقای Fan و همکارانش بیان میدارند که پروتون نانوکامپوزیت سریا – کربنات میتواند هدایت هم زمان آنیونی و پروتونی داشته و هدایت کل و بازدهی پیل سوختی اکسید جامد را افزایش دهد [۱۶].

### ۴- نتیجهگیری

در این تحقیق که در آن اثر دوپ همزمان دو عنصر کلسیم و ساماریم در سریا مورد بررسی بود، با سنتز نانوذرات CSDC با روش احتراق نیترات – سیترات و ساخت الکترولیت از این نانوذرات، مشخص گردید که ترکیب

<sup>1</sup> Space Charge Zone



American Ceramic Society, (2011).

- [6] Zheng. Y., Shi, Y., Gu, H., Gao, L., Chen, H., &Guo, L. La and Ca co-doped ceria-based electrolyte materials for IT-SOFCs. Materials Research Bulletin, 44(8), 1717-1721, (2009).
- [7] Moure. A., Tartaj, J., &Moure, C. Synthesis, sintering and electrical properties of gadolinia-calcia-doped ceria. Materials Letters, 65(1), 89-91, (2011).
- [8] Singh, V., Babu, S., Karakoti, A. S., Agarwal, A., & Seal, S. Effect of submicron grains on ionic conductivity of nanocrystalline doped ceria. Journal of nanoscience and nanotechnology, 10(10), 6495-6503, (2010).
- [9] Zhu, B. Functional ceria–salt-composite materials for advanced ITSOFC applications. Journal of Power Sources, 114(1), 1-9, (2003).
- [10] Jing, Y., Patakangas, J., Lund, P. D., & Zhu, B. An improved synthesis method of ceria-carbonate based composite electrolytes for low-temperature SOFC fuel cells. International journal of hydrogen energy, 38(36), 16532-16538, (2013).
- [11] Wang, X., Ma, Y., & Zhu, B. State of the art ceria-carbonate composites (3C) electrolyte for advanced low temperature ceramic fuel cells (LTCFCs). International journal of hydrogen energy, 37(24), 19417-19425, (2012).
- [12] Fan, L., Wang, C., Di, J., Chen, M., Zheng, J., & Zhu, B. Study of ceriacarbonate nanocomposite electrolytes for low-temperature solid oxide fuel cells. Journal of nanoscience and nanotechnology, 12(6), 4941-4945, (2012).
- [13] Abbas, G., Raza, R., Chaudhry, M. A., & Zhu, B. Preparation and characterization of nanocomposite calcium doped ceria electrolyte with alkali carbonates (NK-CDC) for SOFC. Journal of Fuel Cell Science and Technology, 8(4), 041013, (2011).

#### مراجع

- [1] Anjaneya, K. C., Nayaka, G. P., Manjanna, J., Govindaraj, G., &Ganesha, K. N. (2013). Preparation and characterization of  $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}(x=0.1-0.3)$  as electrolyte material for intermediate temperature SOFC. Solid State Sciences, 26, 89-96.
- [2] Zhu, B. (2006). Next generation fuel cell R&D. International journal of energy research, 30(11), 895-903.
- [3] Badwal, S. P. S., Giddey, S., Kulkarni, A., &Munnings, C. (2014). Review of progress in high temperature solid oxide fuel cells. J. Aust. Cer. Soc, 50, 23-37.
- [4] Singh, N. K., Singh, P., Kumar, D., &Parkash, O. Electrical conductivity of undoped, singly doped, and co-doped ceria. Ionics, 18(1-2), 127-134, (2012).
- [5] Pikalova. E. Y., Demin, A. K., Bamburov, V. G., Maragou, V. I., &Tsiakaras, P. E. Effect of dopants on CeO<sub>2</sub> based solid state electrolytes for intermediate temperature electrochemical devices. In Ceramic Engineering and Science Proceedings (Vol. 32, No. 4, pp. 23-34). Westerville, OH United States:

دورهی ۵ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۵ 🌱



Study on calcium and samarium codoped ceria based nanocomposite electrolytes. Journal of Power Sources, 195(19), 6491-6495, (2010).

- [22] Zhao, Y., Xia, C., Wang, Y., Xu, Z., & Li, Y. Quantifying multi-ionic conduction through doped ceriacarbonate composite electrolyte by a current-interruption technique and product analysis. International Journal of Hydrogen Energy, 37(10), 8556-8561, (2012).
- [23] Huang, J., Gao, Z., & Mao, Z. Effects of salt composition on the electrical properties of samaria-doped ceria/carbonate composite electrolytes for low-temperature SOFCs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(9), 4270-4275, (2010).
- [14] Wang, X., Ma, Y., Raza, R., Muhammed, M., & Zhu, B. Novel core-shell SDC/amorphous Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nanocomposite electrolyte for low-temperature SOFCs. Electrochemistry Communications, 10(10), 1617-1620, (2008).
- [15] Xia, Y., Bai, Y., Wu, X., Zhou, D., Liu, X., & Meng, J. The competitive ionic conductivities in functional composite electrolytes based on the series of M-NLCO (M= Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub>, Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub>, Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub>; NLCO= 0.53 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.47 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). International Journal of Hydrogen Energy, 36(11), 6840-6850, (2011).
- [16] Fan, L., Wang, C., Chen, M., & Zhu, B. Recent development of ceria-based (nano) composite materials for low temperature ceramic fuel cells and electrolyte-free fuel cells. Journal of Power Sources, 234, 154-174, (2013).
- [17] Zhu, B., Fan, L., & Lund, P. Breakthrough fuel cell technology using ceria-based multi-functional nanocomposites. Applied Energy, 106, 163-175, (2013).
- [18] Wang, S. F., Yeh, C. T., Wang, Y. R., & Wu, Y. C. Characterization of samariumdoped ceria powders prepared by hydrothermal synthesis for use in solid state oxide fuel cells. Journal of Materials Research and Technology, 2(2), 141-148, (2013).
- [19] Lapa, C. M., Figueiredo, F. M. L., De Souza, D. P. F., Song, L., Zhu, B., & Marques, F. M. B. Synthesis and characterization of composite electrolytes based on samaria-doped ceria and Na/Li carbonates. International journal of hydrogen energy, 35(7), 2953-2957, (2010).
- [20] Liu, W., Liu, Y., Li, B., Sparks, T. D., Wei, X., & Pan, W. Ceria (Sm3+, Nd3+)/carbonates composite electrolytes with high electrical conductivity at low temperature. Composites Science and Technology, 70(1), (2010).
- [21] Raza, R., Wang, X., Ma, Y., & Zhu, B.