فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۵، شماره‌ی ۱، بهار ۱۳۹۵

سنتز و بررسی هدایت یونی نانوکامپوزیت $Ca_{0.05}Sm_{0.2}Ce_{0.75}O_{1.9-\delta}$-$(Li,Na)_2CO_3$ برای الکترولیت پیل سوختی اکسید جامد دما پایین (LT-SOFC)

نوید توسلی[۱]، حامد صمدی[۲]، علی نعمتی[۳]

[۱] دانشکده مهندسی مواد، واحد علوم و تحقیقات تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران،

[۲] گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر، ملایر،

[۳] دانشکده مهندسی مواد و متالوژی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

H.samadi@srbiau.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۳۹۵/۲/۲۶

پذیرش: ۱۳۹۵/۹/۲۰

کلید واژه:

SOFC، الکترولیت، نانوکامپوزیت، سرمای دوپ شده

چکیده:

از نقاط ضعف پیل‌های سوختی اکسید جامد (SOFC) دمای بالای فعال‌سازی هدایت یونی در الکترولیت آن‌ها است. یکی از روش‌هایی که به منظور کاهش این دما مورد توجه محققان قرار گرفته است، بهره‌گیری از دوپ هم زمان دو 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، ابتدا پودر $Ca_{0.05}Sm^{0.2}Ce^{0.75}O^{1.9-\delta}$ (CSDC 5) با روش احتراق نیترات – سیترات سنتز گردید. سپس از روش پراش اشعه ایکس (XRD) برای آنالیز فازی و تعیین اندازه بلورک‌ها و جهت بررسی مورفولوژی نمونه‌های سنتز شده پودری و زینتر شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) بهره گرفته شد. الگوهای XRD نشان از تشکیل محلول جامد سریای دوپ شده با ساماریم و کلسیم دارد. طبق نتایج حاصل از الگوی پراش اشعه ایکس در جهت (111) اندازه بلورک‌ها ۱۹ nm بدست آمد. تصاویر FE-SEM نشان داد که نانوذرات CSDC 5 کروی شکل بوده و اندازه‌ای در حدود ۲۰ nm داشتند. اندازه‌گیری هدایت یونی تمامی نمونه‌ها به روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در بازه دمایی ۶۵۰°C–۲۵۰ انجام گرفت. نتایج این آزمون مشخص کرد که $Ca_{0.05}Sm_{0.2}Ce_{0.75}O_{1.9-\delta}$ از هدایت یونی برابر با $S.cm^{-1}$ ۰/۰۱۵ در دمای ۶۵۰°C برخوردار بوده است. با ترکیب نانو پودر CSDC 5 با کربنات‌های لیتیم و سدیم نانوکامپوزیت CSDC 5 – $(Li,Na)_2CO_3$ (CSDC5 – LN) سنتز و الکترولیت آن ساخته شد. الگوی XRD مربوط به نمونه کامپوزیت مشابه الگوی مربوط به سریا و CSDC 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 ۷۳۰ °C پایدار بوده و تجزیه نشده است. تصاویر حاصل از FE-SEM مشخص نمود که نانوذرات CSDC 5 با فاز کربنات احاطه شده‌اند. همچنین نمونه کامپوزیت زینتر شده دارای تخلخل و تراکم نسبی بوده است. نتایج آزمون امپدانس نمونه CSDC 5 – LN مشخص ساخت که در بالای دمای ۵۰۰°C، هدایت یونی نمونه کامپوزیت (۶۵۰°C @ $S.cm^{-1}$ ۰/۰۷۳۱) با اختلاف فاحش ۵ برابری بیشتر از هدایت یونی نمونه CSDC 5 بود. این امر بیانگر اثر مثبت بهره‌گیری از فاز کربنات به علت دارا بودن هدایت یونی Na^+، Li^+ و CO^{2-}_3 در محدوده دمایی گفته شده بوده و آن را به عنوان یکی از کاندیداهای الکترولیت پیل‌سوختی اکسید جامد دما پایین (LT-SOFC) مطرح می‌نماید.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.1.3.3]

۱- مقدمه

امروزه تلاش‌های فراوانی برای افزایش بازدهی پیل‌های سوختی اکسید جامد در دماهای پایین در جریان است. یکی از این موارد بهره‌گیری از الکترولیت‌های با هدایت یونی بالاتر در دماهای پایین می‌باشد. در این جهت تحقیقات بسیاری بر روی موادی مانند Bi_2O_3 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^{3+}، Gd^{3+} و Ca^{2+} بسیار مورد توجه و 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 کرد [۴]. در ادامه ایده دوپ هم‌زمان دو عنصر در سریا 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 Ce^{4+} به Ce^{3+} 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 تلاش‌های زیادی برای 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_2CO_3 و Na_2CO_3، در دمای بالای ۵۰۰°C فاز مذاب تشکیل می‌شود. در تحقیقات گوناگون نشان داده شده است که فصل مشترک این دو فاز مسیر و عامل اصلی افزایش هدایت یونی است. در این جا 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، هدایت الکتریکی نیز بیشتر خواهد بود. بنابراین کاهش اندازه ذرات در هر دو فاز هدایت الکتریکی را بیشتر افزایش می‌دهد [۱۷و۱۶]. برای سنتز سریای دوپ شده جهت ساخت چنین نانوکامپوزیت‌هایی می‌توان از روش‌های 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^{3+}، Ca^{2+}، Gd^{3+} و Nd^{3+} مورد بررسی قرار گرفته است [۲۰و۱۵-۱۲]. در این میان Sm^{3+} و Ca^{2+} 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

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.1.3.3]

است. از جمله این تلاش‌ها، آقای Liu و همکارانش به بررسی اثر بهره‌گیری از سریای دوپ شده با Sm^{3+} و Nd^{3+} در ساخت نانوکامپوزیت‌هایی از این سریا با مقادیر مختلف کربنات $(Li/Na)_2CO_3$ پرداختند. آن‌ها طی تحقیقات خود دریافتند که بهترین هدایت را ترکیب کامپوزیتی SNDC/$(Li,Na)_2CO_3$ (80:20 %wt) به دست می‌دهد. آقای Liu و همکارانش دریافتند که هدایت الکتریکی DC در کامپوزیت SNDC / کربنات، نمونه با ۲۰ درصد وزنی از فاز کربنات بیشترین هدایت را دارا می‌باشد. طی این تحقیق، هدایت ترکیب فوق در دمای ۴۸۰°C برابر با ۰/۰۱ $S.cm^{-1}$ بدست آمد که این مقدار برای الکترولیت SDC تنها در ۶۰۰°C و برای YSZ در دمای ۸۰۰°C قابل دستیابی است [۲۰]. تحقیقاتی که توسط آقای Raza صورت گرفت، نشان داد که فاز CSDC ($Ce_{0.8}Sm_{0.2-x}Ca_xO_{2-\delta}$) و کامپوزیت SDC/$Na_2CO_3$ هر دو با اختلاف زیادی هدایت بالاتری را نسبت به SDC دارا بوده است؛ همچنین مشاهده گردید که فاز CSDC در دمای ۳۰۰°C از هدایت یونی برابر با ۰/۱ $S.cm^{-1}$ برخوردار است که بسیار بالاتر از هدایت یونی دو فاز SDC و کامپوزیت SDC/Na_2CO_3 در همین دما می‌باشد [۲۱].

۲- بخش تجربی

۲-۱- سنتز پودر و شکل‌دهی قطعه

در اینجا سریای دوپ شده با ساماریم و کلسیم به فرمول شیمیایی $Ca_{0.05}Sm_{0.2}Ce_{0.75}O_{1.9-\delta}$ (CSDC 5) از طریق روش نیترات – سیترات سنتز گردید. بدین منظور مقادیر محاسبه شده و مشخصی از پودر نیترات سریم[1] (Merck، کد ۱۰۲۲۷۱)، نیترات ساماریم[2] (Sigma – Aldrich، کد ۲۹۸۱۲۳) و نیترات کلسیم[3] (Merck، کد ۱۰۲۱۲۱) در ۵۰ml آب دی‌یونیزه 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 ۸۰°C در همزن مغناطیسی[4] به طور هموژن فرآیند انحلال اجزاء در محیط آبی صورت گرفت. در انتهای این مرحله، مایع نسبتاً غلیظ زرد رنگی بدست آمد. در مرحله بعد مایع مذکور درون خشک‌کن به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۵۰°C قرار داده شد تا پودر اولیه قهوه‌ای تیره رنگ CSDC 5 رسوب کند. سپس پودر حاصل در کوره الکتریکی در دمای ۷۰۰°C به مدت ۲ ساعت کلسینه شد. در اینجا پودر CSDC 5 نهایی به رنگ زرد روشن به دست آمد.

برای سنتز پودر نمونه کامپوزیت CSDC5 – $(Li,Na)_2CO_3$ (CSDC 5 – LN)، پودر کربنات لیتیم[5] (Merck، کد ۱۰۵۶۷۰) با نسبت مولی ۲ به ۱ با پودر کربنات سدیم[6] (Merck، کد ۱۰۶۳۹۰) مخلوط گردید. سپس مخلوط فوق به همراه پودر CSDC5 (با نسبت وزنی ۸۰/۲۰ : CSDC5/$(Li,Na)_2CO_3$) درون یک کاپ[7] زیرکونیایی دارای گلوله‌هایی با همان جنس ریخته شد و با افزودن cc ۵ اتانول (Merck، کد ۱۰۰۹۷۱) تحت فرآیند اختلاط با دستگاه SPEX (بال میل پر سرعت و پر انرژی)

[1] $Ce(NO_3)_3.6H_2O$
[2] $Sm(NO_3)_3.6H_2O$
[3] $Ca(NO_3)_2.4H_2O$
[4] Hot-plate stirrer
[5] Li_2CO_3
[6] Na_2CO_3
[7] Cup

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-12]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.1.3.3]

قرار گرفت. در انتها جهت اطمینان از خروج اتانول باقی مانده، مخلوط به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۵۰ °C درون یک خشک‌کن الکتریکی قرار داده شد و سپس به یک کوره الکتریکی منتقل و در دمایی برابر با ۷۰۰°C به مدت ۲ ساعت تحت فرآیند کلسیناسیون قرار گرفت. در نهایت پودر نهایی کامپوزیت CSDC 5 – LN به دست آمد.

پودر کامپوزیت CSDC 5 – LN 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 ۷۰۰°C به مدت ۲ ساعت در هوا درون کوره‌الکتریکی قرار داده شده و بدین ترتیب قرص الکترولیت کامپوزیت CSDC 5 – LN به دست آمد.

۲-۲- تعیین خواص

۲-۲-۱- آنالیز فازی (XRD)

از پراش اشعه ایکس جهت بررسی صحت فازهای نهایی تشکیل شده CSDC 5 و CSDC 5–LN بهره‌گرفته شد؛ بدین منظور از یک دستگاه XRD مدل XMD-300، ساخت شرکت Unisantis آلمان استفاده گردید. داده‌های به دست آمده از پراش اشعه ایکس حاصل از طیف Cu-Kα (λ =۱/۵۴۰۵۹۸ Å) بوده است. برای تعیین اندازه متوسط بلورک‌ها[1] (D) از رابطه دبای – شرر به قرار زیر استفاده گردیده است.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (۱$$

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.

۲-۲-۲- بررسی مورفولوژی (SEM)

میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی به دلیل بزرگنمایی و وضوح تصویر بالای آن، به منظور تعیین مورفولوژی و بررسی حدودی اندازه ذرات نمونه‌های پودری CSDC 5 و کامپوزیت CSDC 5 – LN 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 پوشش‌دهی، پولیش و اچ حرارتی شدند. نمونه‌ها جهت اچ حرارتی در کوره الکتریکی به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۰۰°C پایین‌تر از دمای زینترینگ خود حرارت داده شدند.

۲-۲-۳- آنالیز حرارتی (TG/DTA)

آنالیز حرارتی TG/DTA جهت تعیین نقطه ذوب و نیز دمای تجزیه کربنات $(Li,Na)_2CO_3$ به کار گرفته شد. بدین منظور از دستگاه NETZSCH STA 409 PC/PG در بازه دمایی دمای اتاق تا ۱۰۰۰°C و با نرخ ۱۰°C/min بهره گرفته شد.

۲-۲-۴- هدایت یونی

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

$$\sigma = \frac{l}{R.A} \qquad (۲$$

[1] - Crystallite

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.1.3.3]

که در آن R مقاومت قطعه، l ضخامت نمونه، A سطح فعال[1] نمونه و در نتیجه σ هدایت یونی کل الکترولیت می‌باشد.

σ به دست آمده از رابطه (۳) در رابطه زیر قرار داده می‌شود:

$$\sigma = \frac{A}{T}\exp\left(\frac{-E\alpha}{kT}\right) \qquad (۳$$

که در آن A ضریب ثابت[2]، Eα انرژی فعال‌سازی[3]، k ثابت بولتزمن (در اینجا برابر با 8.62×10^{-5} eV/K) و σ هدایت یونی است. با قرار دادن مقادیر مربوط به هدایت کل و دمای کلوین و رسم نمودار ln σT بر حسب 1000/T و به دست آوردن شیب این نمودار، می‌توان انرژی فعال‌سازی را به دست آورد (رابطه ۴).

$$\ln \sigma T = \ln A - \frac{E_\alpha}{kT} \qquad ۴$$

در اینجا آزمون EIS مورد نظر در بازه دمایی ۶۵۰-۲۵۰°C انجام گردید. برای این منظور، ابتدا هر دو سمت نمونه‌ها با چسب نقره[4] (Fuel Cell Materials، امریکا)- به عنوان جمع کننده‌های جریان[5] - پوشش داده و سپس در دمای ۷۵۰°C (برای نمونه CSDC 5) و دمای ۷۰۰°C (برای نمونه کامپوزیت CSDC 5 – LN) 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 گالوانواستات/پتانسیواستات Solartron 1287 ساخت شرکت Solartron بریتانیا، جریانی با دامنه ولتاژ ۱۰ mV در بازه فرکانسی ۰/۰۱ Hz – ۱ MHz به نمونه‌ها اعمال گردید و در ادامه پاسخ فرکانسی آن‌ها به صورت نمودار نایکوزیت توسط یک تحلیل‌گر امپدانس مدل Solartron 1260A (بریتانیا) ثبت شد. به منظور تعیین مقاومت ماده از روی این نمودار، از مدار معادل LR(QR)(QR) بهره گرفته شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز فازی

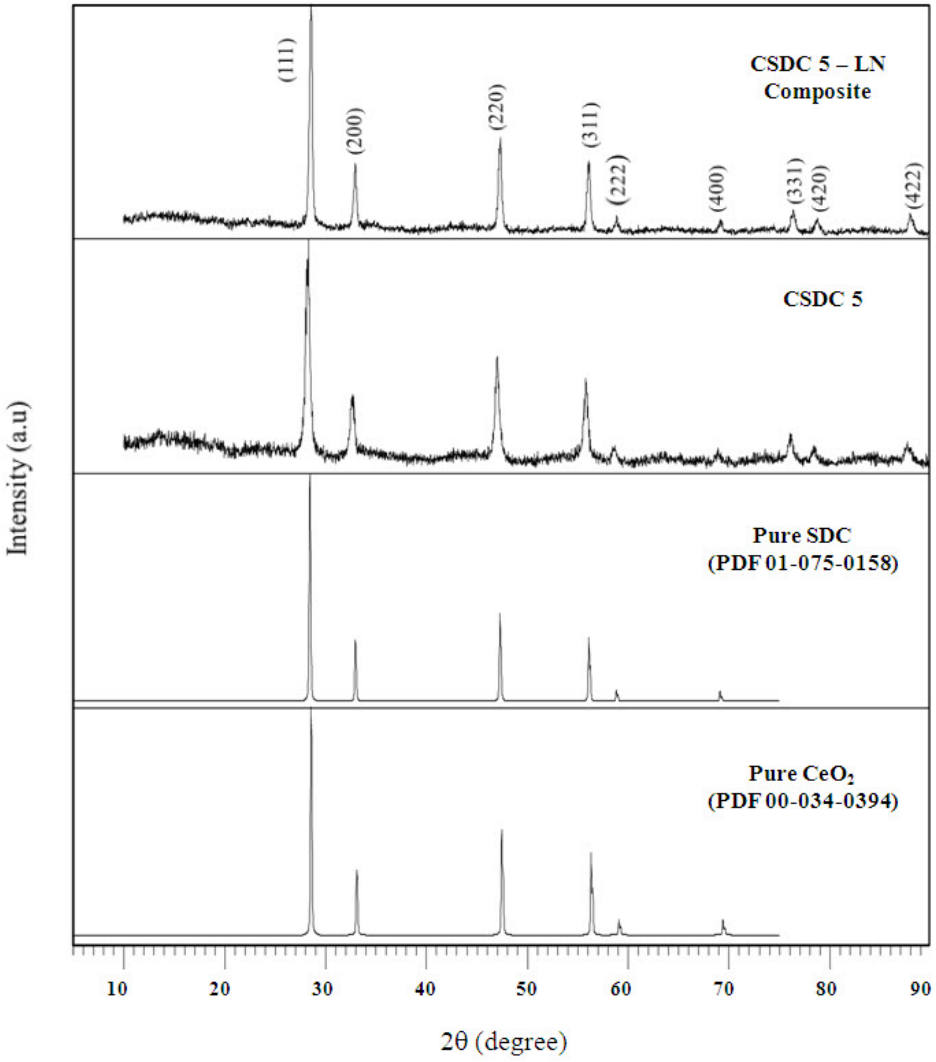
الگوهای پراش نمونه سنتز شده‌کامپوزیت CSDC 5 – LN همراه با الگوی پراش اشعه ایکس CSDC5 تنها، الگوی مرجع سریای دوپ شده با ساماریم (SDC) تنها (مرجع PDF 01-075-0158) و الگوی مرجع اکسید سریم خالص (PDF 00-034-0394) در شکل (۱) نشان داده شده است. می‌توان مشاهده کرد که هر دو نمونه CSDC 5 و کامپوزیت CSDC 5 – LN الگوی XRD مشابه الگوی سریا و SDC دارند. این امر نشان می‌دهد که دو نمونه فوق از ساختار مکعبی فلوریتی سریا برخوردارند و بدین ترتیب محلول جامد کامل تشکیل شده است. از سویی، فاز ثانویه حاوی کلسیم و کربنات مشاهده نمی‌شود که این می‌تواند به این دلیل باشد که در صورت وجود این فازهای ثانویه، میزان آن‌ها به حدی است که از حداقل دقت XRD (۵٪ وزنی) کمتر می‌باشد. در مورد نمونه کامپوزیت، عدم مشاهده فاز ثانویه حاوی کربنات را می‌توان به آمورف بودن آن نسبت داد. نتایج مطرح در مراجع ۱۱ تا ۱۷ و ۱۹ تا ۲۱ این ادعا را تأیید می‌کنند. بنابراین می‌توان ادعا کرد که یک لایه آمورف از ترکیب

[1] Active area
[2] Pre-exponential factor
[3] Activation energy
[4] Silver paste
[5] Current Collector

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-12]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.1.3.3]

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 نمی‌شود.

همچنین با استفاده از رابطه دبای شرر (رابطه ۱) اندازه متوسط کریستالیت‌های نمونه CSDC 5 در حد ۱۹ nm به دست آمد.



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

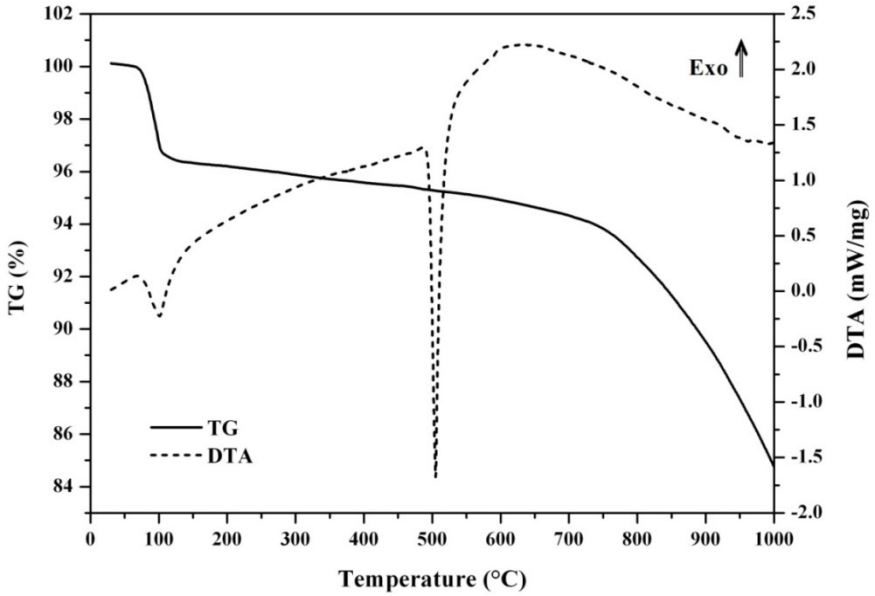
۳-۲- آنالیز حرارتی

شکل (۲) نمودارهای مربوط به آنالیزهای TG و DTA را نشان می‌دهد. در نمودار DTA، پیک گرماگیر اول در دمای حدود ۱۰۱°C مربوط به خروج آب و اتانول و پیک گرماگیر دوم در دمای حدود ۵۰۵°C مربوط به دمای ذوب (نقطه یوتکتیک) ترکیب دوتایی $(Li,Na)_2CO_3$ است. در منحنی مربوط به TG دو پله کاهش جرم دیده می‌شود. اول در دمای تقریبی ۱۰۱°C که نشانگر خروج آب و اتانول می‌باشد که با کاهش جرم نزدیک به ٪ ۴ همراه بوده است. حد

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.1.3.3]

فاصل ۱۰۱°C تا ۷۳۰°C کاهش جرم با شیب بسیار ملایمی (حدوداً ٪ ۳) رخ می‌دهد ولی از دمای حدود ۷۳۰°C تا ۱۰۰۰°C جرم در حدود ٪ ۲۰ کاهش می‌یابد. این امر نشان می‌دهد که فاز کربنات تا دمای تقریبی ۷۳۰°C تجزیه نمی‌شود و از آن جا که دمای زینترینگ و نیز بازه دمایی آزمون امپدانس تا ۷۰۰°C بوده‌اند، می‌توان اطمینان داشت فاز کربنات وجود داشته و تجزیه نگردیده است.



شکل ۲- منحنی‌های TG و DTA مربوط به ترکیب دوتایی کربنات $(Li,Na)_2CO_3$.

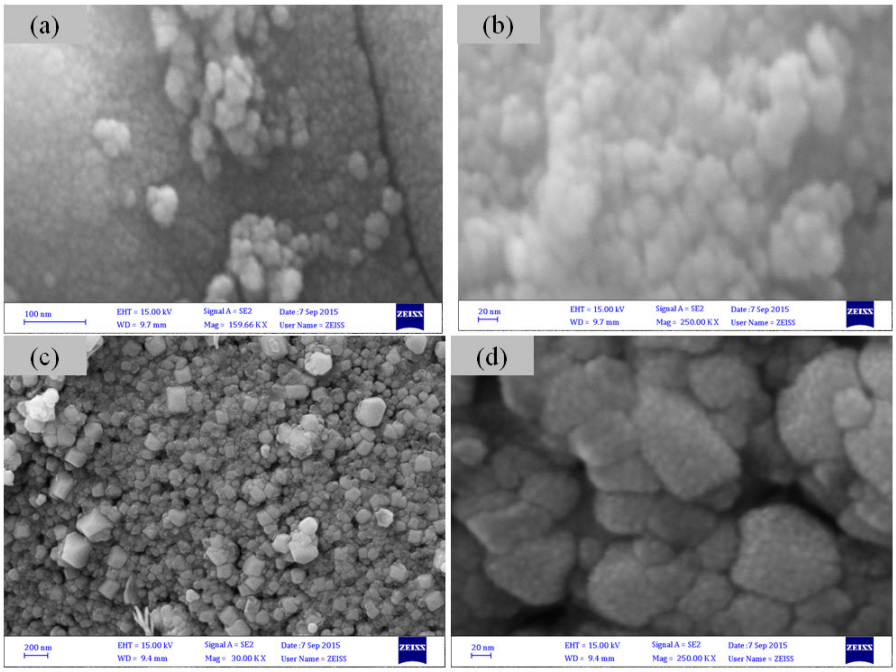
۳-۳- بررسی مورفولوژی

مورفولوژی ذرات پودر CSDC 5 و نانوکامپوزیت CSDC 5 – LN در تصاویر FE-SEM شکل (۳) نشان داده شده است. مطابق تصاویر بخش (a) و (b) از شکل مذکور، ذرات CSDC 5 کروی شکل بوده و اندازه‌ای در حدود ۲۰ nm دارند. در بخش‌های (c) و (d) همین شکل، ذرات نانوکامپوزیت CSDC 5 – LN مشاهده می‌شود که در آن فاز کربنات $(Li,Na)_2CO_3$ نانوذرات CSDC 5 را احاطه کرده است.

بخش‌های (a) و (b) از شکل (۴)، تصاویر FE-SEM مربوط به نمونه زینتر شده CSDC 5 و بخش‌های (c) تا (f) از همین شکل، تصاویر FE-SEM مربوط به نمونه زینتر شده کامپوزیت سریا – کربنات را در بزرگنمایی‌های مختلف نشان می‌دهد. در بخش‌های (g) و (h) از شکل مذکور، داده‌های آنالیز عنصری EDX از سطح نمونه کامپوزیت نشان داده شده است.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.1.3.3]

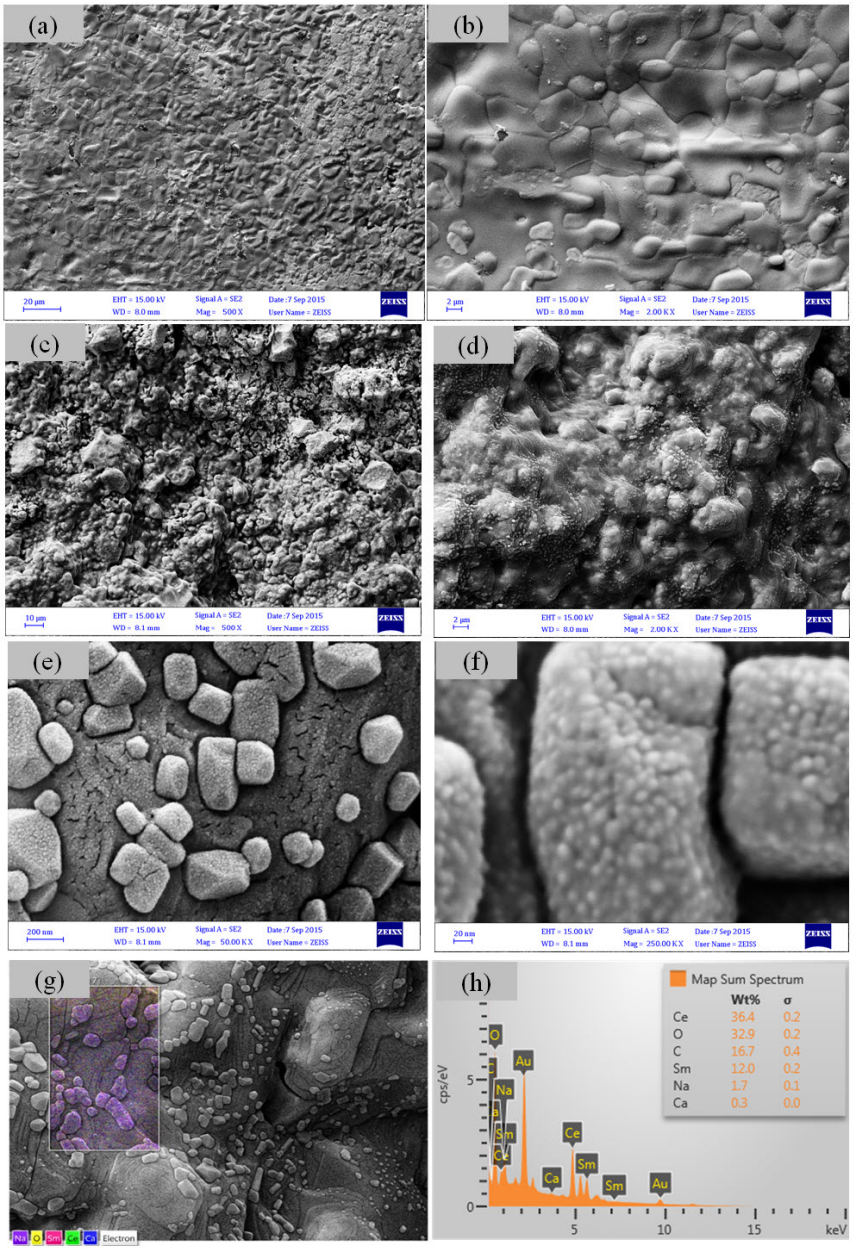


شکل ۳- تصاویر FE-SEM از پودر سنتز شده (a) و (b) CSDC 5 و (c) و (d) CSDC 5 – LN در بزرگنمایی‌های مختلف.

همان طور که در تصاویر شکل مذکور ملاحظه می‌شود، نمونه CSDC 5 از ساختاری متراکم برخوردار است. از طرفی مشاهده می‌شود که نمونه کامپوزیت CSDC 5 – 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.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.1.3.3]



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

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 CSDC 5 می‌باشد که فاز کربنات آن‌ها 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 (۷۰۰°C) هم مؤثر بوده است؛ چرا که اگر دمای پایین‌تری

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.1.3.3]

نزدیک به ۵۰۰°C (دمای ذوب فاز کربنات) انتخاب می‌شد، فاز مذاب کم‌تر و با ویسکوزیته بالاتری به دست می‌آمد که نمی‌توانست به خوبی ذرات CSDC 5 را احاطه کند و بدین ترتیب امکان اتصال ذرات CSDC 5 به یکدیگر وجود داشت.

۳-۴- هدایت یونی

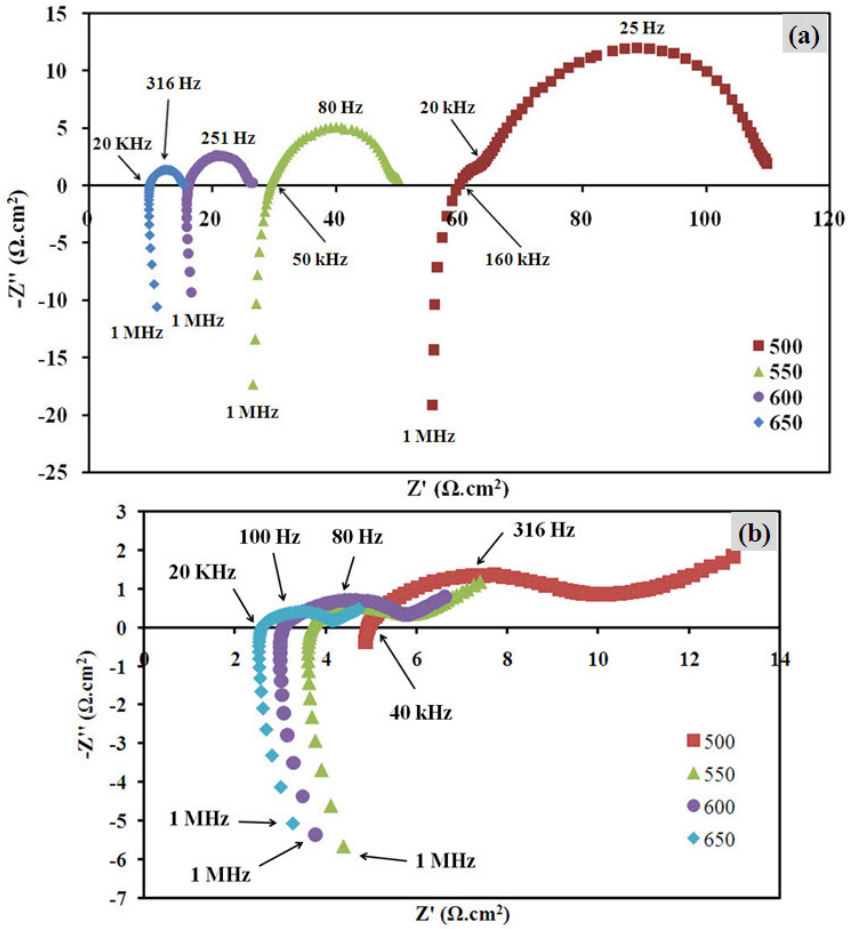
شکل (۵) طیف امپدانس مربوط به نمونه CSDC 5 (بخش a) و طیف امپدانس نمونه نانوکامپوزیت CSDC 5 – LN (بخش b) را در چهار دمای مختلف نشان می‌دهد. نمودار آرنیوسی تغییرات لگاریتمی هدایت یونی نمونه CSDC 5 و CSDC 5 – LN با دما در شکل (۶) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در دماهای پایین‌تر از ۵۰۰°C هدایت یونی نمونه CSDC 5 بالاتر از هدایت یونی نمونه کامپوزیت سریا- کربنات است. اما با افزایش دما به بالاتر از این دما، هدایت یونی به طور ناگهانی افزایش یافته و از نمونه CSDC 5 پیشی می‌گیرد. در این دما، انتقال فاز ابر یونی[1] وجود دارد به صورتی که شیب نمودار هدایت یونی کامپوزیت، قبل و بعد از این دما متفاوت بوده (جدول ۱) و هدایت پس از آن سه مرتبه[2] افزایش داشته و از هدایت CSDC 5 پیشی می‌گیرد. از این دما می‌توان به عنوان دمای انتقال فاز ابر یونی نام برد. این انتقال و یا همان افزایش شدید هدایت یونی، می‌تواند 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 Na^{+}، Li^{+} و CO^{2-}_{3} نیز در هدایت کل نقش ایفا کرده و بدین ترتیب هدایت یونی کل نمونه کامپوزیت بالاتر از نمونه CSDC 5 می‌باشد.

این که در دمای پایین‌تر از ۵۰۰°C، نمونه کامپوزیت نسبت به نمونه CSDC 5 هدایت بسیار کم‌تری دارد می‌تواند ناشی از انجماد فاز کربنات در این محدوده دمایی (پایین‌تر از نقطه یوتکتیک ترکیب دوتایی کربنات لیتیم و سدیم) باشد. در این حالت تحرک یونی مربوط به Na^{+}، Li^{+} و CO^{2-}_{3} به شدت محدود شده و از آنجایی که فاز کربنات دور ذرات سریا را احاطه کرده است، هدایت یونی O^{2-} فاز سریا نیز محدود بوده و بدین جهت هدایت یونی کل کامپوزیت سریا – کربنات در این محدوده دمایی به شدت کم‌تر از هدایت CSDC 5 می‌باشد.

[1] Superionic Phase Transition
[2] Order

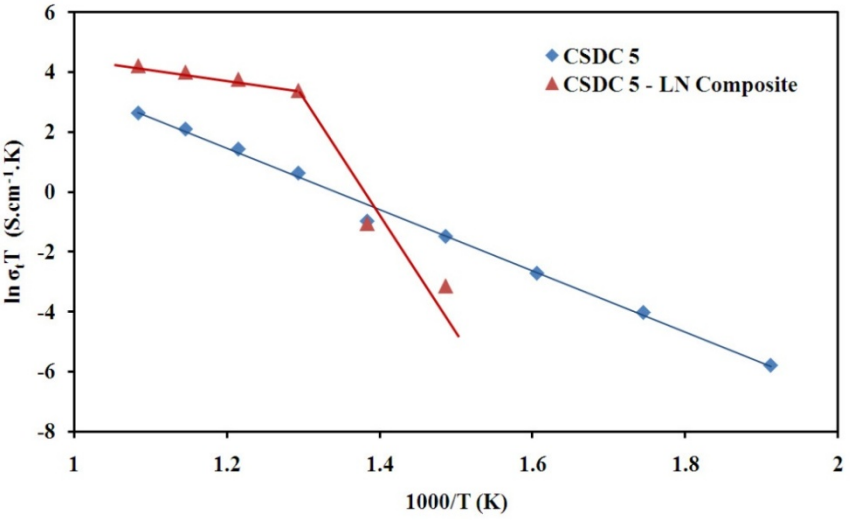
[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.1.3.3]



شکل ۵- طیف امپدانس نمونه (a) CSDC 5 **و**

(b) **نانوکامپوزیت** CSDC 5 – LN **در دماهای مختلف.**



شکل ۶- تغییرات آرنیوسی هدایت یونی نمونه‌های CSDC 5 **و** CSDC 5 – LN **با دما.**

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.1.3.3]

جدول ۱- انرژی فعال‌سازی و هدایت یونی الکترولیت‌های CSDC 5 و CSDC 5 – LN

نمونه		انرژی فعال‌سازی ۴۵۰ – ۶۵۰°C	هدایت یونی کل @ ۶۵۰°C
		Ea_t (eV)	($S.cm^{-1}$)
CSDC 5		۰/۸۸	۰/۰۱۵
CSDC 5 – LN	T<۵۰۰ °C	۲/۹۰	۰/۰۷۳
	T>۵۰۰ °C	۰/۳۴	

هر چند در اینجا به هدایت یونی بالای گزارش شده ۰/۲ $S.cm^{-1}$ در برخی مراجع دست یافته نشد، اما با این حال هدایت نانوکامپوزیت CSDC 5 – LN در دمای ۶۵۰°C (۰/۰۷۳ $S.cm^{-1}$) در حدود ۵ برابر هدایت نمونه CSDC 5 در همان دما (۰/۰۱۵ $S.cm^{-1}$) 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 ثانویه هدایت یون‌های فلزی و کربنات را در دمای بالا بر عهده دارد. از آنجایی که مقاومت بالای مرزدانه‌ای که خود از عواملی چون لایه بار فضایی[1] و تجمع ناخالصی‌ها نشأت می‌گیرد، 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 CSDC 5 و بر هم کنش آن‌ها با فاز ثانویه کامپوزیت می‌تواند باعث ایجاد بزرگراه‌هایی هم برای هدایت یون O^{2-} و هم در صورت بهره‌گیری از هیدروژن به عنوان سوخت، برای هدایت یون H^{+} در کامپوزیت گردد [۱۷و۱۶]. مورد آخر نکته جالبی است که آقای Fan و همکارانش بیان می‌دارند که پروتون هیدروژن با CO^{2-}_3 تشکیل HCO^{-}_3 داده و با این ترتیب 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

[1] Space Charge Zone

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.1.3.3]

$Ca_{0.05}Sm_{0.2}Ce_{0.75}O_{1.9-\delta}$ بهتـــرین هـــدایت (۶۵۰°C @ $S.cm^{-1}$ ۰/۰۱۵) را دارا بوده است که بدین ترتیب به عنوان نمونـه بهینـه بـا ترکیـب از کربنـات‌هـای لیتـیم و سـدیم کامپوزیت CSDC 5 – LN سنتز و الکترولیـت آن سـاخته شد. نتایج آزمون امپدانس مـشخص سـاخت کـه در بـالای دمای ۵۰۰°C، هدایت یونی نمونـه کامپوزیـت بـا اختلافـی فاحش بیشتر از هدایت یونی نمونه CSDC 5 بود. این امـر بیانگر اثر مثبت بهره‌گیری از فاز کربنات به علت دارا بـودن هدایت یونی Na^+، Li^+ و CO^{2-}_3 در محدوده دمـایی گفتـه شده بوده و آن را به عنوان یکی از کاندیـداهای الکترولیـت پیل‌سوختی اکسید جامد دما پایین مطرح می‌نماید.

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_2 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: 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 ceria-carbonate 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).

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-12]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.1.3.3]

[14] Wang, X., Ma, Y., Raza, R., Muhammed, M., & Zhu, B. Novel core–shell SDC/amorphous Na_2CO_3 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= $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$, $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$, $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$; NLCO= 0.53 Li_2CO_3–0.47 Na_2CO_3). 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 samarium-doped 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. Study on calcium and samarium co-doped 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 ceria-carbonate 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).

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-12]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.1.3.3]