

بررسی عوامل موثر بر ریز ساختار و خواص کامپوزیت NiO-SDC ریخته‌گری ژلی شده جهت کاربرد در آند پیل سوختی اکسید جامد

شهرزاد اویسی^۱، زهرا خاکپور^۲، محمد علی فقیهی ثانی^۳، محمود کاظم زادآسیابی^۲

^۱ دانشگاه علوم تحقیقات، ^۲ پژوهشگاه مواد و انرژی، ^۳ دانشگاه شریف

sh.oveisi@yahoo.com

چکیده: کامپوزیت اکسید نیکل-ساماریوم دوپ شده در سریا (NiO-SDC) یک ترکیب مناسب در آند پیل سوختی اکسید جامد است. در این پژوهش، ابتدا نانو پودر NiO-SDC از روش سل-ژل احتراقی و با استفاده از عامل ژل ساز اسید سیتریک بعنوان احیا کننده (سوخت) با ترکیب فازی کامپوزیت $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 50% NiO-50% سنتز شد. اندازه‌گیری بلورک پودر سنتز شده بعد از کلسینه شدن در دمای 700°C برابر 11 nm و سطح ویژه $30/42\text{ m}^2/\text{g}$ اندازه‌گیری شد. ویژگی‌های پودر سنتز شده توسط آزمایش‌های SEM, BET, XRD, DTA/TG مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه با استفاده از روش ریخته‌گری ژلی قطعات متخلخل استوانه‌ای شکل از پودر نانو کامپوزیت NiO-SDC حاصل شد. برای این منظور ابتدا دوغاب پایداری در محیط آبی و با استفاده از دیسپرزنت و آگار (عامل ژل ساز) تهیه شد. در این مرحله پایداری دوغاب‌ها با درصد جامد مناسب برای رسیدن به قطعات سالم ریخته‌گری شده با کمک آزمون زتا پتانسیل و رئومتري مورد بررسی قرار گرفتند. قطعات ریخته‌گری شده پس از خشک شدن در دمای 1250°C به مدت ۲ ساعت سینتر شدند. ترکیب فازها و ریز ساختار نمونه‌های سینتر شده توسط پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی گردید. همچنین برای تعیین توزیع و میزان تخلخل‌های قطعه از تخلخل سنجی جیوه‌ای استفاده شد. در نهایت نمونه‌های ریخته‌گری ژلی شده فاقد عیب از دوغاب حاوی ۶۰ درصد وزنی جامد NiO-SDC با چگالی بالک $2/26\text{ gr}/\text{cm}^3$ و میانگین اندازه تخلخل $3/7\text{ }\mu\text{m}$ ساخته شد.

کلید واژه: سل-ژل احتراقی، نانو کامپوزیت NiO-SDC، پیل سوختی اکسید جامد، ریخته‌گری ژلی، ریز ساختار.

۱- مقدمه

پیل‌های سوختی اکسید جامد یک ابزار الکتروشیمیایی هستند که در تبدیل انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی به کار می‌روند. پیل سوختی اکسید جامد از سه قسمت اصلی آند، الکترولیت، کاتد تشکیل می‌شود. انتخاب مواد مناسب برای ایفای وظایف در پیل سوختی، یکی از چالش‌های مهم در پیشبرد این فن‌آوری است. معمول‌ترین ماده جهت آند سرمت متخلخل Ni-YSZ است [۱]. فاز YSZ دارای هدایت یونی کم در دمای پایین و دماهای بالا معمولاً منجر به مشکلات جدی از قبیل انجام واکنش‌های شیمیایی و عدم تطابق انبساط حرارتی بین اجزای SOFC می‌شود [۲]. تحقیقات اخیر، با هدف کاهش دمای کارکرد پیل به $600-800^\circ\text{C}$ درجه سانتی‌گراد یا کمتر صورت گرفته است. Sm^{3+} پایدار شده با $\text{CeO}_2(\text{SDC})$ به عنوان یک آند مناسب برای سلول سوختی اکسید جامد در درجه حرارت‌های متوسط (600 تا 800°C درجه سانتی‌گراد) شناخته شده است. به منظور دستیابی به پودر یکنواخت و نانو اندازه NiO-SDC روش‌های سنتز مختلفی پیشنهاد شده است [۳]. احتراق سل-ژل، که

ترکیبی از فرآیند سل-ژل و احتراق است، در مقایسه با دیگر روش‌های سنتز احتراقی، به جهت امکان سنتز محصولی با یکنواختی بیشتر، خلوص بالاتر و با دمای احتراق پایین‌تر در سال‌های اخیر توسعه یافته است [۴]. یکی از روش‌های ساخت قطعات نانو کامپوزیتی که بر پایه‌ی سیستم کلونیدی بنا شده، روش ریخته‌گری ژلی است [۵]. از مزایای این روش نسبت به روش‌های سنتی می‌توان به تشکیل دوغابی با درصد جامد بالاتر، استفاده از مواد آلی کمتر، استحکام خام بالاتر، مواد قالب ارزان‌تر، در دسترس بودن مواد قالب و امکان ساخت قطعات پیچیده و بزرگ اشاره کرد [۶]. هدف از این پژوهش رسیدن به قطعه متخلخل با توزیع تخلخل مناسب به روش ریخته‌گری ژلی جهت کاربرد در آند پیل سوختی اکسید جامد می‌باشد.

۲- فعالیت‌های تجربی

کامپوزیت NiO-SDC با استفاده از مواد اولیه‌ای که در جدول (۱) به آن اشاره شده، تهیه گردید ابتدا در ظرفی جداگانه نیترات‌های ساماریوم، نیترات سریم و نیترات نیکل را با آب مقطر به حجم مورد رسانده و خوب همزده می‌شود. با مخلوط کردن محلول‌های اولیه با نسبت‌های حجمی معین و حرارت‌دهی و همزدن یکنواخت، محلول اولیه تهیه می‌گردد. در روش سنتز احتراقی سل-ژل، معادل ۳ برابر مول مجموع کاتیون‌ها از اسید سیتریک استفاده شد.

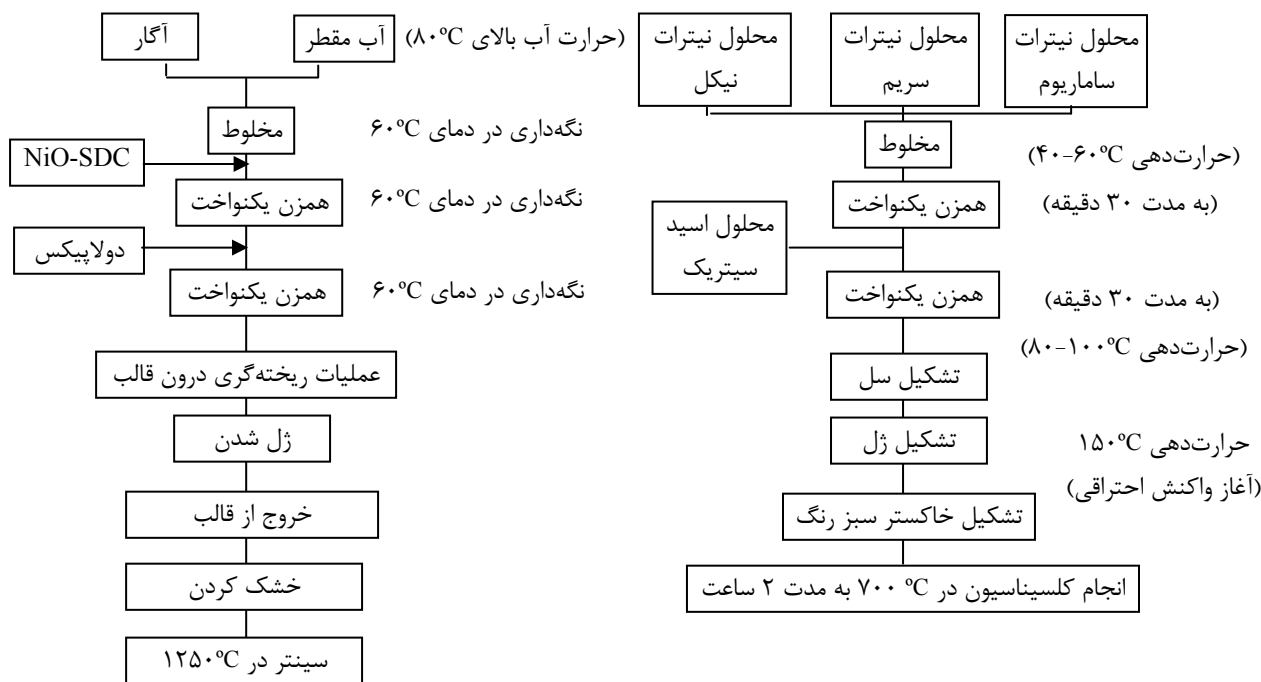
جدول ۱- مواد اولیه به منظور سنتز احتراقی سل-ژل کامپوزیت NiO/SDC

Art Number	شرکت سازنده	خلوص	ترکیب شیمیایی	نام ماده
1.02271.100	Merck	۹۹/۹٪	Ce(NO ₃) ₃ 6H ₂ O	نیترات سریم آبدار
1.12321.0010	Merck	۹۹/۹٪	Sm ₂ O ₃	اکسید ساماریوم
	Merck	۶۵٪	HNO ₃	اسید نیتریک
1.06721.1000	Merck	۹۹/۹٪	Ni(NO ₃) ₂ 6H ₂ O	نیترات نیکل آبدار
	Merck	۹۹/۵٪	C ₆ H ₈ O ₇	اسید سیتریک

اسید سیتریک محاسبه شده، پس از آنکه در آب مقطر به حجم مورد نظر می‌رسد، با محلول اولیه مخلوط می‌شود. در شکل (۱) مراحل شماتیکی سنتز پودر NiO-SDC به روش سل-ژل احتراقی به طور کامل نشان داده شده است. پودر سنتز شده سپس در شکل‌دهی به روش ریخته‌گری ژلی مورد استفاده قرار گرفت. مواد اولیه مصرفی در روش ریخته‌گری ژلی در جدول (۲) آمده است. مراحل ساخت به روش ریخته‌گری ژلی در دیاگرام (۲) مشاهده می‌شود.

جدول ۲- مواد مورد استفاده در روش ریخته‌گری ژلی جهت ساخت قطعات NiO/SDC

Art Number	شرکت سازنده	عملکرد	نام ماده
1.1615	Extapure	عامل ژل ساز	آگار
	Zchimmor& Schwarz	دیسپرزان	دولاپیکس CE-64
-	-	نانوپودر	NiO-SDC



شکل ۲- مراحل شکل‌دهی کامپوزیت NiO-SDC به روش ریخته‌گری ژل

شکل ۱- نمودار سنتز نانو پودر NiO-SDC به روش سل-ژل احتراقی

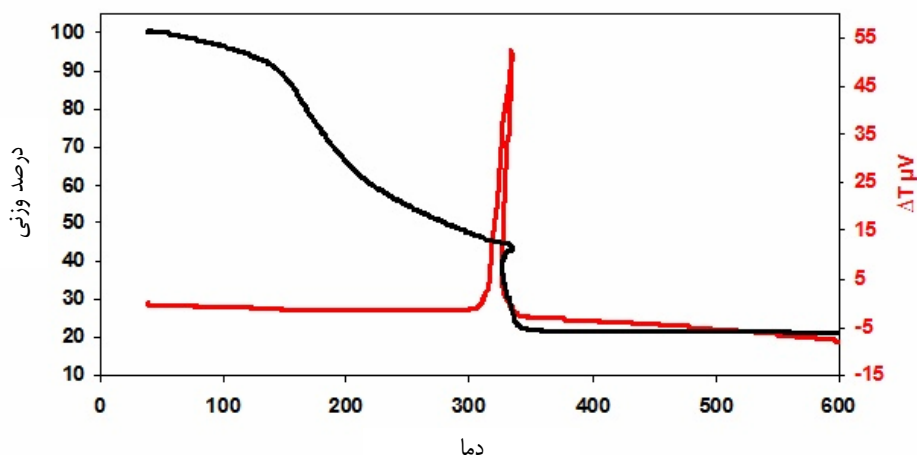
ابتدا لازم بود تا دوغاب پایداری تهیه گردد. از دولاپیکس CE-64 به عنوان دیسپرزانت استفاده شد. برای رسیدن به درصد بهینه دیسپرز، آزمون زتابانسیل و رسوب‌گذاری صورت گرفت. در ادامه دوغاب‌های اولیه، شامل ۶۰٪ وزنی پودر NiO-SDC و ۳ درصد وزنی دولاپیکس و ۲/۵ درصد وزنی آگار ساخته شد. همچنین ویسکوزیته دوغاب‌ها با آزمون رئومتر بررسی شد. برای عملکرد آگار از آب مقطر با درجه حرارت بالای ۸۰°C استفاده شد. عمل اختلاط پودر NiO-SDC با محلول انجام گرفت. دولاپیکس با درصد بهینه ۳ درصد وزنی به دوغاب اضافه و خوب همزده شد. در این مرحله دوغاب در قالب ریخته می‌شود تا عملیات ژل شدن در درون قالب انجام شود. پس از آن قطعه ژل شده از قالب خارج و در دمای محیط خشک می‌شود. برای سینتر نمونه‌ها، قطعه در کوره تیوپی قرار گرفته و به مدت ۱ ساعت در دمای ۴۰۰°C و ۲ ساعت در دمای ۱۲۵۰°C نگهداری می‌شود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی روند سنتز

همان طور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود واکنش‌های حرارتی در چند مرحله با کاهش وزنی در حدود ۸۰٪ انجام شده است. در مرحله اول در پایین تر از دمای ۱۵۰°C کاهش وزن ۱۰ درصدی مشاهده شده در نمودار TG، می‌تواند مربوط به از دست دادن آب باشد. در مرحله دوم از دمای ۱۵۰°C تا ۳۵۰°C یک کاهش وزن شدید حدود ۷۰ درصد در نمودار TG و یک پیک قوی گرمازا در نمودار DTA در دمای ۳۵۰°C دیده می‌شود که می‌تواند به واکنش احتراق اسید سیتریک و شکل‌گیری اکسید فلزی

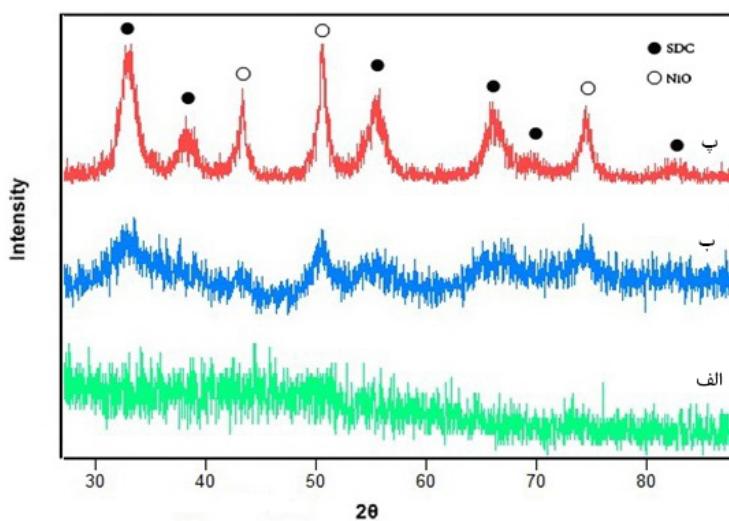
مربوط شود. این کاهش وزن شدید مربوط به متصاعد شدن مقدار زیادی گاز NO_2, CO_2 و خروج ترکیبات آلی باقی مانده از نمونه می‌باشد [Y]. از دمای 350°C به بعد را به آغاز تشکیل بلورهای NiO و SDC می‌توان نسبت داد که در ادامه از طریق مطالعات XRD تایید خواهد شد.



شکل ۳- نمودار DTA/TG مربوط ژل خشک شده NiO-SDC با سرعت گرمایش $5^\circ\text{C}/\text{min}$ در هوا

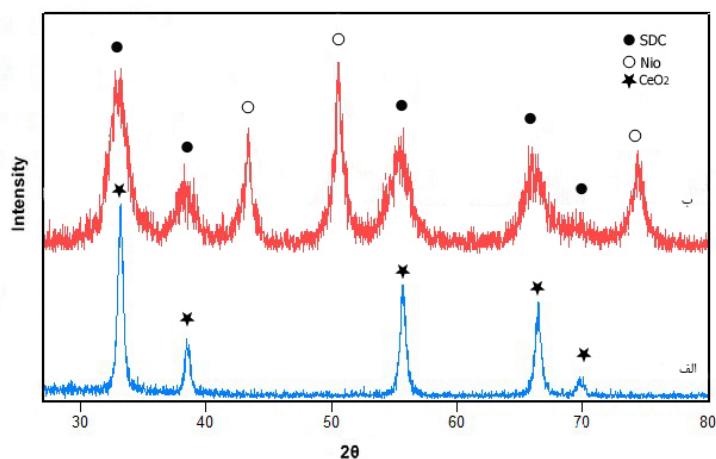
شکل (۴) الگوی پراش اشعه ایکس خاکستر و پودرهای کلسینه شده به مدت ۲ ساعت در دماهای 400°C و 700°C را نشان می‌دهد. خاکستر حاصل از احتراق کاملاً آمورف بوده و توسط یک پیک پهن ممتد تشخیص داده می‌شود. در حالیکه در طی کلسینه کردن در دمای 400°C پیک‌های مربوط به NiO و SDC در الگوی پراش در حال ظاهر شدن هستند. این مشاهدات بیانگر این است که ماده در این مرحله متبلور شده است. با افزایش دمای کلسیناسیون در 700°C تمام پیک‌های مربوط به دو فاز اصلی تشکیل شده ظاهر می‌شوند و از میزان پهنای پیک‌ها آن‌ها کاسته می‌شود. با این وجود این پیک‌ها نسبتاً پهن هستند که اشاره بر کوچک بودن سایز بلورها دارد. بنابراین دمای 700°C به عنوان دمای مناسب کلسیناسیون انتخاب شد. که طبق نتایج بدست آمده اندازه بلورک‌ها 11 nm و اندازه ثابت شبکه $5/44\text{ \AA}$ محاسبه شدند. با توجه به اینکه اندازه پارامتر شبکه اکسید سریم خالص تهیه شده به روش سل-ژل احتراقی در پژوهش حاضر برابر با $5/40\text{ \AA}$ بدست آمد، می‌توان نتیجه گرفت که با وارد شدن Sm^{3+} در شبکه سریا پارامتر شبکه افزایش می‌یابد. شعاع یونی Sm^{3+} بزرگتر از Ce^{4+} بوده لذا با جانشین شدن Sm^{3+} در داخل شبکه بلوری CeO_2 پارامتر شبکه افزایش می‌یابد و محلول جامد ساماریوم دوپ شده در سریا تشکیل می‌گردد. برای نشان دادن تشکیل محلول جامد ساماریوم دوپ شده در سریا، الگوی پراش اشعه ایکس پودر NiO-SDC و پودر CeO_2 کلسینه شده در 700°C در شکل (۵) مقایسه شده است.

شکل (۶) تصویر SEM پودر NiO-SDC سنتز شده در دمای 700°C به روش سل-ژل احتراقی را نشان می‌دهد همانطور که در تصویر مشاهده می‌شود پودر حاصل دارای مورفولوژی و ساختاری تقریباً کروی شکل است. در نمونه NiO-SDC سنتز شده به روش سل-ژل احتراقی در دمای 700°C ، سطح ویژه محاسبه شده به روش BET برابر $30/43\text{ m}^2/\text{g}$ بود.

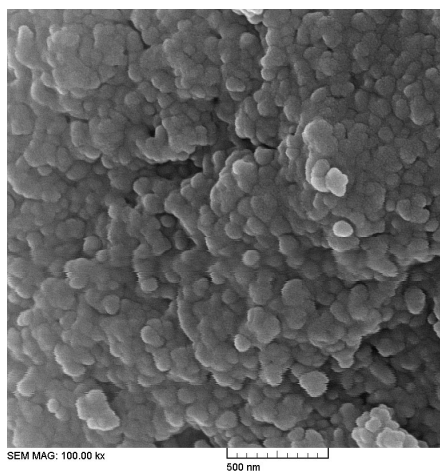


شکل ۴- الگوی XRD پودرهای

(الف) NiO-SDC قبل از کلسینه (ب) کلسینه شده در دمای 400°C و (پ) کلسینه شده در 700°C



شکل ۵- الگوی پراش اشعه ایکس (الف) پودر CeO_2 و (ب) پودر NiO-SDC کلسینه شده در 700°C

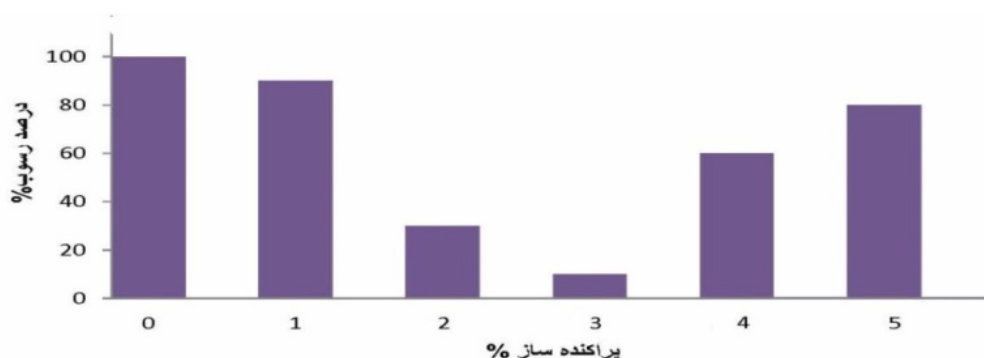


شکل ۶- تصویر SEM پودر NiO-SDC سنتز شده در دمای 700°C

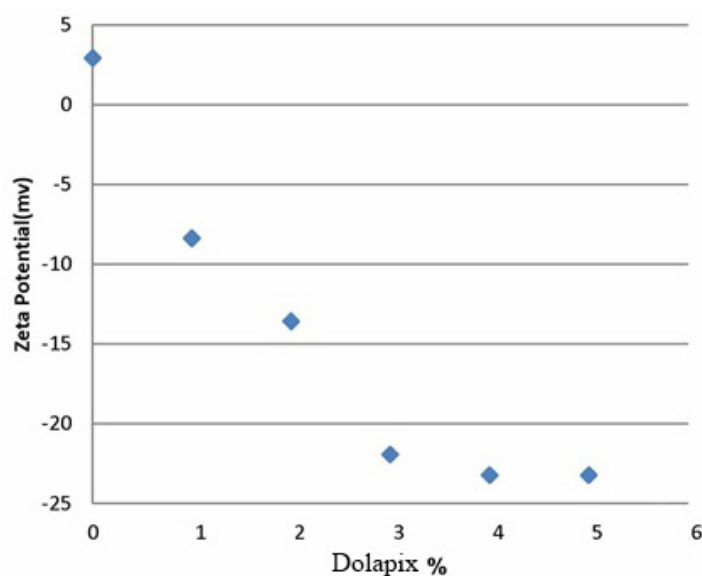
۲-۳- ساخت قطعات به روش ریخته‌گری ژلی

۱-۲-۳- تهیه دوغاب پایدار

شکل (۷) رفتار رسوب گذاری در دوغاب‌ها با مقادیر مختلف دولاپیکس و بعد از گذشت ۲۴ ساعت را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود بعد از ۲۴ ساعت کمترین درصد رسوب در ۳ درصد وزنی دولاپیکس حاصل شده است. در شکل (۸) تغییرات پتانسیل زتا در مقادیر مختلف دولاپیکس CE-64 و مقدار ثابت پودر NiO-SDC آورده شده است. هر چه قدرمطلق پتانسیل زتا بیشتر باشد، پایداری دوغاب نیز بیشتر خواهد بود. افزایش میزان بار سطحی با افزایش درصد دولاپیکس تا ۳ درصد وزنی رخ می‌دهد ولی با افزایش بیشتر دیسپرزنت، (دوغاب‌های حاوی ۴ و ۵ درصد وزنی دولاپیکس) مقدار پتانسیل زتا ثابت می‌ماند. پلی‌الکترولیت‌ها پس از جذب به سطح پودر با ساز کارهای الکترواستاتیک و استریک موجب پایداری دوغاب می‌شود.



شکل ۷- نمودار رفتار رسوبی دوغاب در مقادیر مختلف دولاپیکس

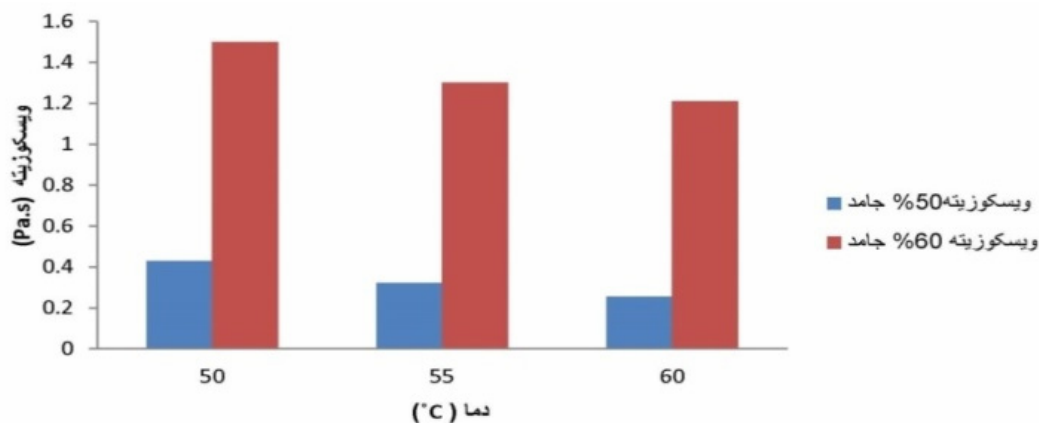


شکل ۸- اثر میزان دولاپیکس بر پتانسیل زتا دوغاب

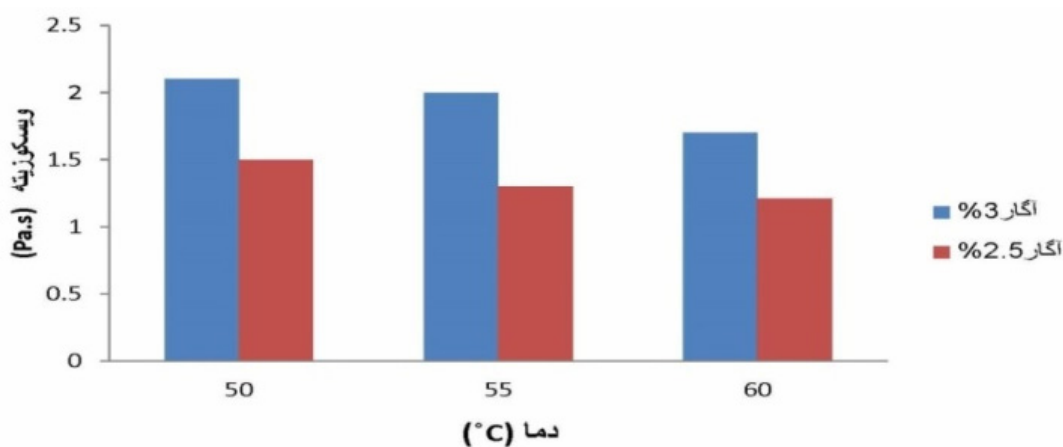
۲-۲-۳- رفتار رئولوژیکی دوغاب

شکل (۹) رفتار ویسکوزیته بر حسب دما در سرعت برش ۱۰/s را در درصدهای وزنی جامد ۵۰ و ۶۰ درصد در سه دمای مختلف

نشان می‌دهد. میزان بهینه دیسپرزانت (۳ درصد وزنی) و عامل ژل ساز (۲/۵ درصد وزنی) مستقل از درصد جامد و برای دوغاب ۵۰ و ۶۰ درصدی یکسان بود. این شکل روند کاهش ویسکوزیته با افزایش دما در سرعت برشی ۱۰/s در دوغاب با درصد جامد ۵۰ و ۶۰ درصد نشان می‌دهد. شکل (۱۰) رفتار ویسکوزیته بر حسب دما در سرعت برشی ۱۰/s با ۲/۵ و ۳ درصد وزنی آگار (۶۰٪) جامد و ۳٪ دیسپرزانت) در سه دمای مختلف نشان می‌دهد. با افزایش درصد وزنی آگار (۳ درصد وزنی) ویسکوزیته دوغاب افزایش یافته و ساختمان ژلی مستحکم‌تری ایجاد شده است و با افزایش دما ویسکوزیته‌ی هر دو دوغاب به میزان کمی کاهش می‌یابد.



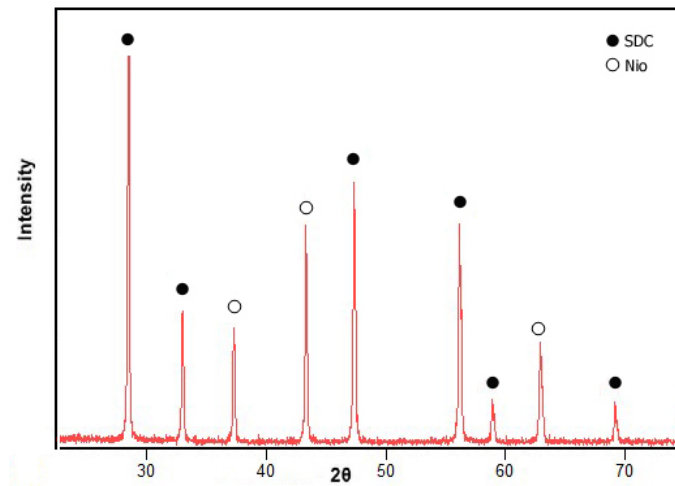
شکل ۹- ویسکوزیته بر حسب دما در سرعت برش (۱/s) ۱۰ با درصد جامد ۵۰ و ۶۰٪ وزنی



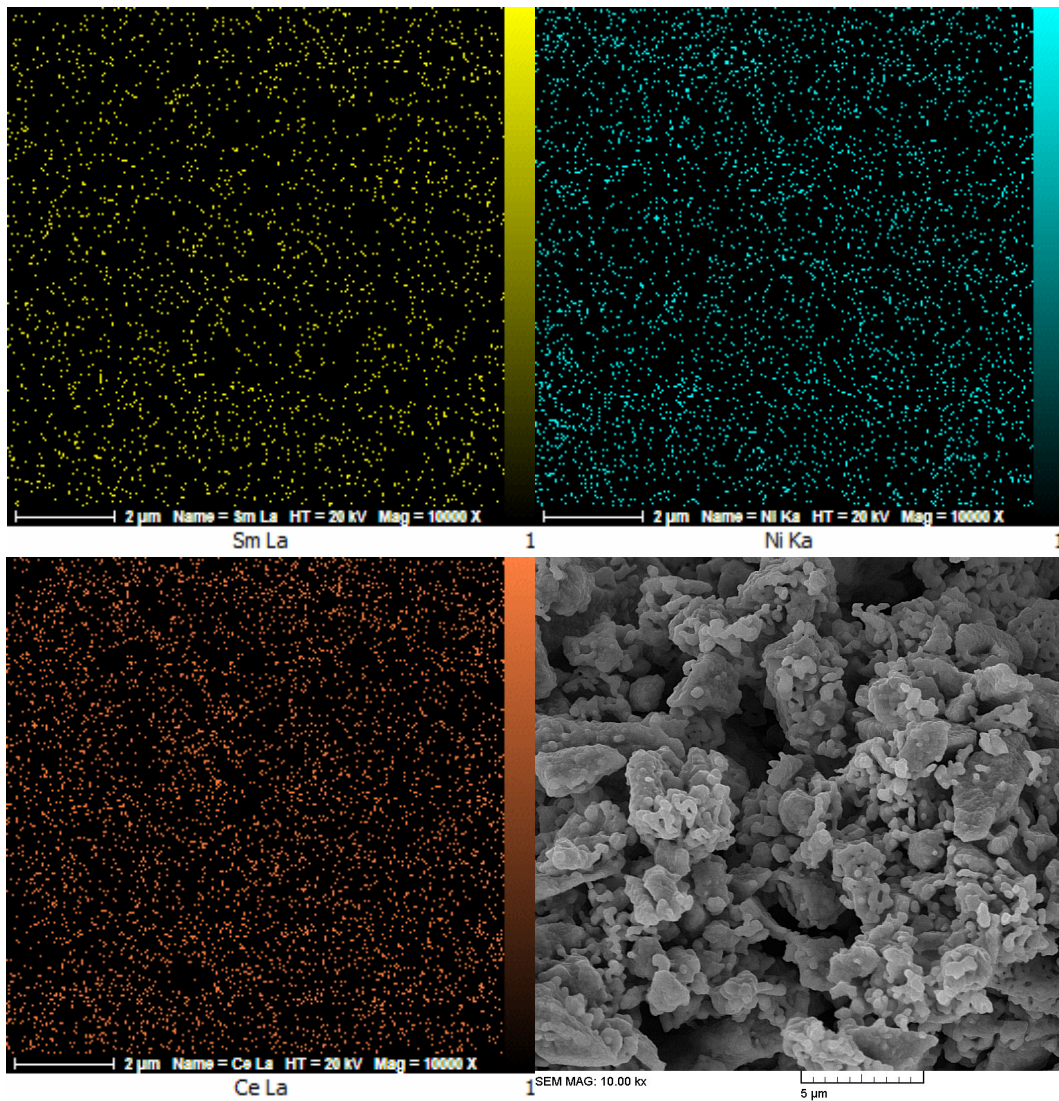
شکل ۱۰- ویسکوزیته بر حسب دما در سرعت برش (۱/s) ۱۰ با درصد آگار ۲/۵ و ۳٪ وزنی

۳-۲-۳- ریز ساختار و مورفولوژی قطعه

شکل (۱۱) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه سینتر شده در 1250°C به مدت ۲ ساعت را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود بعد از سینتر، پیک‌ها تیزتر و باریک‌تر شده‌اند که این امر نشان دهنده افزایش اندازه بلورها بعد از سینتر می‌باشد. شکل (۱۲) تصاویر توزیع (map) عناصر Sm, Ce, Ni و O به همراه تصاویر الکترون‌های ثانویه مربوطه مشاهده می‌گردد. همان طور که در تصاویر map مشخص است توزیع یکنواختی از این عناصر در سطح مقطع شکست مشاهده می‌گردد.

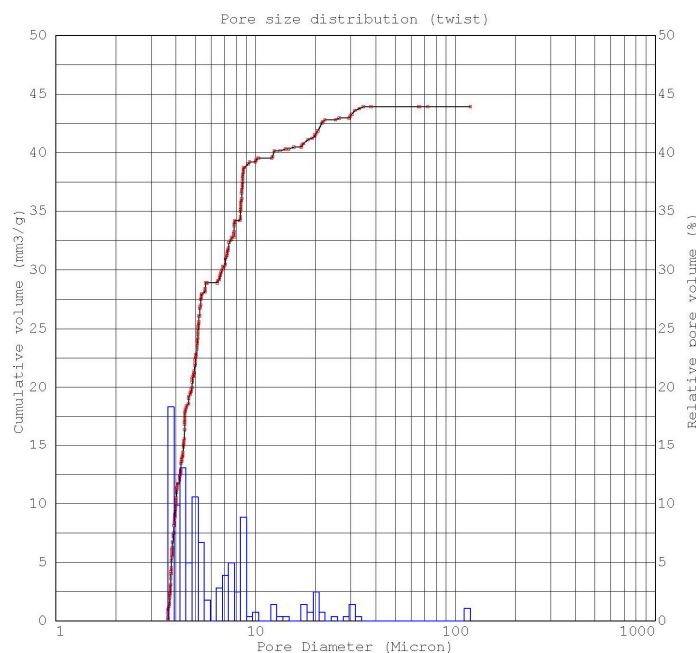


شکل ۱۱- الگوی XRD پودرهای سینتر شده در 1250°C



شکل ۱۲- تصاویر بدست آمده از آنالیز توزیع (Map) عناصر سربیم و نیکل و ساماریوم و اکسیژن از NiO-SDC سینتر شده.

میانگین درصد تخلخل باز در نمونه سینتر شده برابر ۶۴٪ می‌باشد. مورالسو همکارانش [۸]، با تلفیق روش ریخته‌گری ژلی و اسپری پوششی کامپوزیت NiO-SDC (۳۰Wt٪ جامد) با درصد تخلخل باز ۳۷٪ تهیه کنند. همان‌طور که ملاحظه شد در این پژوهش با استفاده از روش ریخته‌گری ژلی، کامپوزیتی با درصد تخلخل بالاتر به منظور کاربرد در آند پیل سوختی ساخته شد. طبق نتایج حاصل از تخلخل سنجی جیوه میانگین اندازه حفرات $3/77\mu\text{m}$ می‌باشد و در نمودار (۱۳) توزیع حفرات را نمایش می‌دهد که بیانگر این است بیشترین حفرات بین ۲ تا ۴ میکرومتر هستند. کیم و همکارانش [۹]، با استفاده از روش ریخته‌گری نواری سرمت Ni-YSZ شکل دادند. طبق نتایج حاصل از تخلخل‌سنجی جیوه میانگین اندازه حفرات $3/6\mu\text{m}$ می‌باشد.



شکل ۱۳- نمودار توزیع حفر

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش برای اولین بار در ایران کامپوزیت NiO-SDC با ترکیب $\text{NiO-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (۵۰:۵۰ wt٪) به روش سل-ژل احتراقی سنتز شده و سپس قطعات متخلخل به روش ریخته‌گری ژلی شکل‌دهی شدند. پودر نانو کامپوزیت NiO-SDC حاصل بعد از کلسینه شدن در 700°C دارای اندازه بلورک ۱۱ نانومتر و سطح ویژه $30/43\text{ [m}^2/\text{g]}$ می‌باشند. نتایج نشان می‌دهد که این روش سنتز روش مناسب جهت دستیابی به نانو پودر با خلوص و یکنواختی بالا می‌باشد. نتایج اندازه‌گیری پارامتر شبکه نشان‌دهنده جانشین شدن ساماریم در داخل شبکه سریا و تشکیل محلول جامد ساماریوم دوپ شده در سریا می‌باشد. قطعات ریخته‌گری ژلی شده در دمای 1250°C سینتر شدند. میانگین درصد تخلخل باز در قطعه سینتر شده ۶۴٪ درصد می‌باشد.

نوآوری

در این پژوهش برای اولین بار در نانو کامپوزیت NiO-SDC به روش سل-ژل احتراقی سنتز شده و در ادامه دوغاب پایداری از

NiO-SDC با استفاده از دیسپرزانت دولاپیکس CE-64 تهیه شد و سپس قطعات استوانه‌ای شکل متخلخل با روش ریخته‌گری ژلی از کامپوزیت NiO-SDC ساخته شده است.

مراجع

- [1] Lu, X J; Wang, X; Xiao, P, "Nanoindentation and residual stress measurements of yttria-stabilized zirconia composite coatings produced by electrophoretic deposition", *Thin Solid Films*, 494, 223 – 227(2006).
- [2] Chen, M ; Kima, B H; Xub, Q; Nama, O J; Ko, J H, "Synthesis and performances of Ni–SDC cermets for IT-SOFC anode. *Journal of the European Ceramic Society*", 28, 2947–2953 (2008).
- [3] Chen, M; Kim, B H; Xu, Q; Ahn, B G; Huang, D P;" Effect of Ni content on the microstructure and electrochemical properties of Ni–SDC anodes for IT-SOFC". *Solid State Ionics*, 181, 1119-1120(2010).
- [4] Epifani, M; Melissano, E; Pace, G; Schioppa, M;" Precursors for the combustion synthesis of metal oxides from the sol–gel processing of metal complexes".*Journal of the European Ceramic Society*, 27, 115–123(2007).
- [5] Ortega, F S; Castro, R H R; Gouvêa, D;" The rheological behavior and surface charging of gelcasting alumina suspensions".*Ceramics International*, 34, 237(2008).
- [6] Janney, M. A, Omatete, O. O, Walls, C. A, Nunn, S. D, Ogle, R. J, & Westmoreland, G,"Development of Low-Toxicity Gelcasting Systems",*Journal of the American Ceramic Society*, 81, 581–591(1998).
- [7] Ma, J; Jiang, C; Zhou, X; Meng, G. A , "facile combustion synthesis of $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ powders of $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ powders by in situ assembly of polymer",*Journal of Alloys and Compounds*, 455, 364–368(2008).
- [8] Morales, M; Navarro, M E; Capdevila, X G; Roa, J J; Segarra, M;" Processing of graded anode-supported micro-tubular SOFCs based on samaria-doped ceria via gel-casting and spray-coating",*ceramics international*, 38, 3713-3722 (2012).
- [9] Kim, H., Rosa, C., & Boaro, M,"Fabrication of Highly Porous Yttria-Stabilized Zirconia by Acid Leaching Nickel from a Nickel-Yttria-Stabilized Zirconia Cermet",*Journal of the American Ceramic Society*, 85, 1473-1476(2002).