

## بررسی کاربرد فناوری نانو در الکترولیت پیل‌های سوختی اکسید جامد

محمد تنهائی<sup>۱</sup>، علی تنهائی<sup>۲</sup>

۱. کارشناس ارشد مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، [Tanhaei.mohammad@yahoo.com](mailto:Tanhaei.mohammad@yahoo.com)

۲. دانشجوی دکتری حرفه‌ای داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی تبریز

### چکیده

در میان انواع مختلف پیل‌های سوختی، یکی از محبوب‌ترین و پرکاربردترین آن‌ها، پیل سوختی اکسید جامد است. پیل‌های سوختی اکسید جامد که پیل‌های سوختی دما بالا نیز نامیده می‌شوند، عموماً در محدوده دمای ۶۰۰ الی ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد کار می‌کنند. از میان سه جزء اصلی پیل یعنی آند، کاتد و الکترولیت، الکترولیت پیل سوختی نقش اساسی را در عملکرد آن بر عهده دارد. دمای عملکرد بالای پیل‌های سوختی اکسید جامد باعث بروز برخی از مشکلات همچون ایجاد تنش مکانیکی به سبب اختلاف در ضریب انبساط حرارتی و نفوذ مواد در فصل مشترک بین الکتروود و الکترولیت می‌گردد. به منظور کاهش دمای عملکرد این نوع از پیل‌ها (۳۰۰-۵۰۰ °C) یکی از راه‌های مهم و اساسی استفاده از فناوری نانو برای تولید الکترولیت است. در این مقاله به بررسی و مرور برخی از مهمترین کارهای تحقیقاتی در زمینه فناوری نانو به منظور کاهش دمای عملکرد پیل سوختی اکسید جامد و به تبع آن افزایش راندمان این نوع از پیل‌های سوختی پرداخته شده است.

کلمات کلیدی: پیل سوختی اکسید جامد، انرژی، الکترولیت، الکتروود، نانو

## ۱- مقدمه

پیل‌های سوختی به دلیل راندمان بالا، عدم انتشار آلاینده‌های زیست‌محیطی، چگالی توان بالا، عدم وجود قطعات متحرک و عدم ایجاد ارتعاش و صدا، تجهیزات مطلوبی برای تولید انرژی از ظرفیت‌های بسیار کم تا نیروگاه‌های بسیار بزرگ به حساب می‌آیند [۱-۳]. پیل سوختی نوعی پیل الکتروشیمیایی است که انرژی شیمیایی حاصل از واکنش را مستقیماً به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. سازه و بدنه اصلی پیل سوختی از الکترولیت، آند و کاتد تشکیل شده است [۴ و ۵]. پیل سوختی یک دستگاه تبدیل انرژی است که به لحاظ نظری تا زمانی که ماده اکسیدکننده و سوخت در الکترودهای آن تأمین شود، قابلیت تولید انرژی الکتریکی را دارد. البته در عمل، استهلاک و خوردگی عمر پیل سوختی را کاهش می‌دهد.

پیل‌های سوختی را در حالت کلی می‌توان در شش دسته‌ی زیر طبقه‌بندی نمود:

۱- پیل سوختی پلیمری<sup>۱</sup>

۲- پیل سوختی قلبیایی<sup>۲</sup>

۳- پیل سوختی اسید فسفریک<sup>۳</sup>

۴- پیل سوختی کربنات مذاب<sup>۴</sup>

۵- پیل سوختی متانولی<sup>۵</sup>

۶- پیل سوختی اکسید جامد<sup>۶</sup>

تفاوت عمده‌ای که میان پیل‌های مذکور وجود دارد و آن‌ها را از یکدیگر متمایز می‌کند، نوع الکترولیت مورد استفاده برای هر یک از آن‌هاست. نوع نامگذاری پیل‌های سوختی نیز بر مبنای الکترولیت کاربردی در آن‌ها است. برای مثال منظور از پیل سوختی پلیمری و یا اکسید جامد، پیل سوختی است که به ترتیب دارای الکترولیت و یا غشای<sup>۷</sup> پلیمری و سرامیکی است.

در میان انواع مختلف پیل‌های سوختی، پیل‌های سوختی اکسید جامد به دلیل راندمان کاری بالا مورد توجه بسیاری از صاحب نظران در این زمینه قرار گرفته است [۶].

## ۲- پیل سوختی اکسید جامد

یک تک سل پیل سوختی اکسید جامد، شامل دو الکتروود متخلخل (آند و کاتد) و یک غشای الکترولیت جامد متراکم که جداکننده این دو الکتروود از همدیگر است، است (شکل ۱). این الکترولیت که معمولاً جنس آن از سرامیک YSZ یا زیرکونیای پایدار شده با ایتریا<sup>۸</sup> است، به عنوان هادی یون اکسیژن در تک سل عمل می‌نماید. نحوه‌ی عملکرد پیل سوختی به این صورت است که هیدروژن در آند (معمولاً جنس آن سرامت Ni/YSZ است) اکسید شده و از طرفی اکسیژن در سمت کاتد (عموماً از کامپوزیت LSM<sup>۹</sup>/YSZ ساخته می‌شود) احیاء می‌گردد. یون اکسیژن تولید شده از طریق الکترولیت به‌اند منتقل می‌شود و سپس با یون‌های هیدروژن موجود واکنش می‌دهد که حاصل این

واکنش تولید آب خواهد بود. در همین حال الکترون‌های تولید شده از آند، از طریق مدار خارجی به منظور تولید انرژی به سمت کاتد هدایت می‌شوند. در این صورت است که می‌توان گفت، تبدیل انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی به وقوع پیوسته است [۶].

پیل‌های سوختی اکسید جامد که پیل‌های سوختی دما بالا نیز نامیده می‌شوند، عموماً در محدوده دمای ۶۰۰ الی ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد کار می‌کنند. الکترولیت پیل سوختی نقش اساسی را در عملکرد پیل بر عهده دارد. الکترولیت در پیل‌های سوختی اکسید جامد به صورت یک لایه‌ی نازک و متراکم ساخته می‌شود و باعث جداسازی طرف آندی از قسمت کاتدی آن می‌گردد. در دمای بالا یون‌های اکسیژن از طریق غشای زیرکونیایی، از سمت کاتد و یا اصطلاحاً الکتروود هوا به سمت آند (الکتروود سوخت) انتقال داده شده و با توجه به نوع سوخت مورد استفاده آب، دی اکسید کربن، الکتروسیته و گرما تولید می‌شود [۹و۸].

واکنش‌های الکتروشیمیایی در فاصله ۱۰ الی ۲۰ میکرومتری از فصل مشترک الکتروود – الکترولیت انجام می‌شوند که به این منطقه، لایه‌ی عملکردی یا کاربردی<sup>۱۱</sup> گفته می‌شود. بهینه کردن ساختار این ناحیه باعث افزایش مرزهای سه فازی<sup>۱۱</sup> (شکل ۲) و در نتیجه بهبود کارکرد پیل خواهد شد. در حالیکه الکتروودها به منظور رساندن گازها به مراکز واکنش باید دارای ساختاری متخلخل باشند، الکترولیت به منظور جداسازی سوخت از اکسیدان، باید ساختاری متراکم و چگال داشته باشد [۱۰].

### ۳- الکترولیت

مشخصات الکترولیت از جمله ضخامت و هدایت یونی آن، تعیین‌کننده محدوده دمای عملکرد پیل سوختی اکسید جامد است [۱۱]. به نظر می‌رسد که حداقل در آینده‌ای نزدیک ماده‌ی جدیدی به عنوان الکترولیت، جایگزین گزینه‌های موجود برای استفاده در پیل سوختی اکسید جامد نشود. زیرکونیا و سریای<sup>۱۲</sup> پایدار شده امروزه به عنوان بهترین الکترولیت در پیل‌های سوختی اکسید جامد کاربرد دارند. در حالیکه ترکیبات بسیار زیادی هدایت یونی بالاتری نسبت به الکترولیت کاربرد یوساز از خود نشان می‌دهند، هزینه بسیار بالا، پیچیدگی روش تولید و آسیب‌پذیری شیمیایی بالا از عوامل استفاده‌ی گسترده از YSZ در پیل‌های سوختی است [۶]. میزان رسانایی یونی زیرکونیای پایدار شده به میزان درصد دوپانت بستگی دارد. به‌طوریکه نشان داده شده است، میزان هدایت یونی زیرکونیا با افزودن  $Y_2O_3$  تا ۸٪ مولی افزایش می‌یابد و در مقادیر بیش از این مقدار، شاهد افت خاصیت رسانش یونی آن هستیم. الکترولیت YSZ و یا زیرکونیای پایدار شده با ایتریا، به دلیل میزان رسانایی یونی مطلوب، پایداری در محیط‌های اکسیدکننده و احیاءکننده شدید یکی از پرکاربردترین الکترولیت‌های مصرفی در پیل سوختی اکسید جامد است [۱۲].

دمای عملکرد بالای پیل‌های سوختی اکسید جامد (در حدود  $1000^{\circ}C$ ) باعث بروز مشکلات گسترده، اعم از سینتریگ الکتروود، نفوذ مواد در فصل مشترک بین الکتروود و الکترولیت و ایجاد تنش مکانیکی به سبب اختلاف در ضریب انبساط حرارتی اجزای پیل می‌گردد. بروز این مشکلات باعث محدودتر شدن استفاده صنعتی از پیل‌های

سوختی اکسید جامد می‌شود. برای کاهش دمای عملکرد SOFC ها دو راهکار عمده وجود دارد:

- ۱- کاهش ضخامت الکترولیت از ۱۰۰ الی ۲۰۰ میکرومتر به مقادیر بسیار کمتر
- ۲- استفاده از الکترولیت‌هایی با هدایت یونی بالاتر [۱۳].

#### ۴- بررسی کاربردهای صنعتی پیل سوختی اکسید جامد

با توجه به اینکه پیل سوختی اکسید جامد در ردیف پیل‌های سوختی دما بالا قرار می‌گیرد و همچنین میزان راندمان آن در مقایسه با پیل‌های سوختی دیگر بالاست، انرژی به دست آمده از واحدهای تولید شده به وسیله پیل‌های سوختی اکسید جامد در گستره بین ۱۰۰ وات تا ۱ مگاوات است. در مقایسه با سایر پیل‌های سوختی، پیل سوختی اکسید جامد تنها نمونه‌ای است که توان کارکرد در این گستره وسیع را داراست. به همین دلیل پیل سوختی اکسید جامد کاربردهای وسیعی از سیستم‌های قابل حمل گرفته تا مصارف خانگی و خصوصاً مصارف نیروگاهی را دارد.

از میان شرکت‌های مطرح در این حوزه، شرکت بلوم انرژی<sup>۱۳</sup> واقع در کالیفرنیا از پیشگامان تولید انواع واحدهای بزرگ و کوچکی از پیل‌های سوختی اکسید جامد با کاربردهای متنوع است. همانگونه که در شکل ۳ مشخص است، یک تک‌سل تولیدی این شرکت در ابعاد ۴×۴ اینچ، به میزان ۲۵ وات انرژی تولید می‌کند که این میزان انرژی برای روشن کردن یک لامپ خوابی کافی است. یک استک که شامل ۴۰ تک‌سل است، توانایی تولید ۱ کیلووات انرژی را دارد که برای تأمین برق یک خانه در ایالات متحده کافی است. یک مدول که شامل ۲۵ استک است، ۲۵ کیلووات انرژی تولید می‌کند. یک سرور تولیدی این شرکت (شکل ۴) که دارای ۴ مدول و یا بیشتر است، به اندازه ۱۰۰ کیلووات انرژی تولید می‌کند که به وسیله آن می‌توان انرژی مورد نیاز برای یک ساختمان اداری بزرگ و یا ۱۰۰ خانه را تأمین نمود.

شرکت دیگری که در زمینه تولید پیل‌های سوختی اکسید جامد فعالیت می‌کند، شرکت ریداکس<sup>۱۴</sup> است. این شرکت وابسته به مرکز تحقیقات انرژی دانشگاه مریلند<sup>۱۵</sup> بوده و تحقیقات بسیاری را در زمینه بهبود کارایی پیل‌های سوختی انجام داده است. یکی از محصولات جدید این شرکت، یک واحد بزرگ پیل سوختی اکسید جامد به اسم "مکعب"<sup>۱۶</sup> است. این مدول پیل سوختی اکسید جامد، بسته به نیاز مشتری، قادر است ۲ تا ۸۰ کیلووات انرژی تأمین نماید. یکی از مزیت‌های این محصول استفاده از سوخت‌های متنوع نظیر گاز طبیعی، پروپان، بیوگاز، دیزل و JP-8 است [۱۵]. شکل ۴ تصویر یک سرور نصب شده به وسیله شرکت بلوم انرژی را نشان می‌دهد.

#### ۵- افزایش راندمان پیل سوختی اکسید جامد با استفاده از فناوری نانو

##### ۵-۱ الکترولیت‌های نانو ساختار

شرایط، اصول و عملکرد مواد در سطح نانو تغییر می‌کنند. پیشرفت‌های اخیر به سمت استفاده از فناوری نانو در مورد الکترولیت‌های SOFC و پشتیبانی از اصول علمی جدید سوق پیدا کرده است. مطالعات جدید نشان داده است که

YSZ و مواد سریایی که ساختار نانو دارند، سطح بالایی از مرزخانه‌ها و سطوح مشترک را شامل می‌شوند که باعث افزایش غلظت عیوب متحرک شده که به تبع آن رسانایی یونی ساختار را بالا می‌برند. در بحث هدایت یونی، مرزخانه‌ها به‌طور ناگهانی از اثر منفی در اندازه نرمال (میکرومتر) به مثبت در اندازه نانو تغییر می‌یابند. این تغییرات به‌طور واضح برخلاف اصول SOFC‌های سنتی است.

تفاوت در اندازه ذرات ممکن است باعث ایجاد پدیده انتقال یونی کاملاً متفاوتی شود. در ذراتی با اندازه نرمال، مرزخانه راه‌های انتقال یون را مسدود می‌کند و بنابراین باعث ایجاد تفاوت عمده‌ای در مقاومت بین دانه‌ها می‌شود. یون‌هایی که از یک دانه به دانه دیگر مهاجرت می‌کنند، مسیر غیرممتدی را طی کرده و باعث ایجاد رسانایی یونی پایین می‌شوند (شکل ۵). در حالیکه در مقیاس نانو شرایط کاملاً برعکس شده و مرزخانه‌ها تبدیل به شاهراه انتقال یون می‌شوند [۱۶].

اصول رسانایی یونی که در شکل ۶ نشان داده شده است، ممکن است به درک بیشتر تفاوت بین مبانی بیان شده کمک نماید. در سطح میکرون، یون‌های  $O^{2-}$  می‌توانند از مابین دانه‌ها/ساختار مهاجرت کنند در حالیکه در سطح نانو تفاوت اندازه بین یون‌های متحرک و دانه به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد (صدها برابر کمتر از مقیاس میکرون) و باعث ایجاد نیروی دافعه قوی به منظور مقاومت در برابر مهاجرت  $O^{2-}$  در حین نزدیک شدن یون به دانه شده و منجر به تشکیل یک میانبر برای عبور یون حول دانه می‌شود که این همان عبور از مسیر مرزخانه یا فصل مشترک است [۱۶].

با توجه به مطالب بیان شده، طراحی و توسعه مواد پیشرفته در سطح میکرون و نانو نیازمند روش‌ها، اصول و فرضیه‌های بسیار متفاوتی است. اگرچه نانومواد قادر به افزایش رسانایی به علت تأثیر قوی مرزخانه‌ها هستند اما رساناهای اکسیدی نانو در تک‌فازها پایداری مناسبی در حین عملکرد SOFC در دماهای بالا از خود نشان نمی‌دهند. مواد نانو ساختار تک فاز، مانند YSZ و سریای آلیپده در محیطی که صدها درجه سلسیوس می‌تواند به راحتی ساختارهای نانو را نابود کند و یا در محیط‌های به شدت کاهنده یا اکسنده، توانایی عملکرد بهینه را نخواهند داشت. بنابراین برای استفاده از نانومواد به منظور کاربرد در SOFC‌ها چالش‌های مهم و زیادی وجود دارد.

## ۵-۲ اساس رساناهای یونی نانو ساختار پیشرفته

طراحی مواد برای رساناهای یونی پیشرفته براساس فرضیه هدایت سوپریونی استوار است. اساس فرضیه، طراحی ساختاری است که بتواند شبکه‌ها و کانال‌هایی با مسافت طولانی برای هدایت/انتقال یونی پیشنهاد دهد. در نانوکامپوزیت‌های دو یا چند فاز حضور همزمان دو فاز باعث به‌وجود آمدن فصول مشترک و سطوح ذره‌ای بین فازهای تشکیل دهنده، جایی که هدایت سوپریونی بوقوع می‌پیوندد، می‌شود. همچنین انرژی لازم برای ایجاد عیوب سطحی یا بین‌سطحی بسیار کمتر از عیوب داخلی در ساختار بالک است. بنابراین، دمای پائینی به منظور فعال شدن تحرک یونی مناسب در اینگونه مواد لازم است. برای تولید این نوع از نانوساختارها دو راه عمده به‌وسیله‌ی Bin Zhu [۱۶] ارائه

شده است:

- ۱- تولید نانو کامپوزیت با افزودن فاز ثانویه جهت جلوگیری از رشد دانه‌های نانو ساختار در دماهای بالا
- ۲- استفاده از نانوسیم‌ها (مواد ۱ بعدی) به دلیل دارا بودن سطح یکنواخت طولانی در مقایسه با نانوذرات ۳ بعدی به منظور انتقال مناسب یون

### ۳-۵ استفاده از الکترولیت‌هایی با ضخامت نانومتر

همان‌طور که در بخش ۳ نیز اشاره شد، یکی از راه‌های مهم برای افزایش راندمان پیل سوختی اکسید جامد، کاهش ضخامت الکترولیت است. استفاده از پیل‌های سوختی اکسید جامد میکرو<sup>۱۷</sup> باعث بهبود عملکرد پیل‌های سوختی اکسید جامد در دماهای پائین (۳۰۰-۵۰۰ °C) شده است. از طرف دیگر، با کاهش دمای عملکرد پیل سوختی اکسید جامد، چگالی جریان پیل سوختی به سبب سینتیک کند واکنش و همچنین هدایت یونی پائین الکترولیت در دماهای پائین، کاهش خواهد یافت. استفاده از الکترولیت‌هایی با ضخامت نانومتر در  $\mu$ -SOFC نه تنها باعث کاهش دمای راه‌اندازی SOFC می‌شود، بلکه کاهش تلفات اهمی در حین عملکرد پیل سوختی را نیز در پی خواهد شد؛ در نتیجه باعث کارکرد پیل در دماهای پائین با چگالی جریان بالا می‌شود [۱۷ و ۱۸].

این نوع از الکترولیت‌های لایه نازک بر روی زیرلایه‌های محافظ<sup>۱۸</sup> با استفاده از روش‌های لایه نشانی همچون کندوپاش<sup>۱۹</sup>، لایه‌نشانی لیزر پالسی<sup>۲۰</sup>، لایه‌نشانی با اسپری گاز تحت فشار<sup>۲۱</sup>، لایه‌نشانی شیمیایی بخار<sup>۲۲</sup> و لایه‌نشانی اتمی<sup>۲۳</sup> به وجود می‌آیند. لایه الکترولیت به وجود آمده بسیار نازک است (در حد ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر) و استحکام مکانیکی مناسب را ندارد؛ در نتیجه نیازمند یک زیرلایه مناسب برای تأمین استحکام مکانیکی به منظور ایفای نقش خود است. از دیگر ویژگی‌های مهم این زیرلایه، تأمین سطح مناسب به منظور رشد متراکم الکترولیت رسوب داده شده با کمترین میزان ریزحفرات<sup>۲۴</sup> است. در نتیجه زیرلایه‌ای با کمترین میزان زبری سطح همانند ویفر سیلیکون ترجیح داده می‌شود [۱۷ و ۱۹].

کیفیت رشد و ایجاد لایه نازک علاوه بر زیرلایه، به روش‌های لایه‌نشانی انتخاب شده نیز بستگی دارد. به طور مثال، لایه نازک YSZ ایجاد شده با استفاده از روش‌های CVD و PLD به صورت ستونی<sup>۲۵</sup> است، درحالی‌که روش‌های دیسک چرخان<sup>۲۶</sup> و PSD باعث تولید لایه نازک غیر ستونی می‌گردند. نمونه‌ای از لایه نازک ستونی و ایزوتروپیک در شکل ۷ نشان داده شده است [۲۰].

امروزه یکی از متداول‌ترین روش‌های ایجاد پیل‌های سوختی اکسید جامد با لایه‌های نازک نانو، لایه‌نشانی الکترولیت (عموماً YSZ) بر روی ویفر سیلیکون و سپس اعمال فرآیند حکاکی الکتروشیمیایی ویفر به منظور ایجاد غشای الکترولیتی خودایستا و بدون محافظ است. بالا بودن صافی سطح ویفر سیلیکونی می‌تواند باعث ایجاد لایه نازکی از YSZ با ضخامت کمتر از ۵۰ نانومتر و عاری از ریزحفرات گردد [۱۹].

Cheng-Chieh Chao و همکارانش [۱۷] روش جدیدی برای ساخت غشای الکترولیتی چین‌دار<sup>۲۷</sup> از جنس

سرامیک YSZ با پیچیدگی و هزینه کمتر بر روی زیرلایه سیلیکونی و با استفاده از فرآیند ALD ارائه کرده‌اند. طرح واره فرآیند این کار تحقیقاتی در شکل ۸ به طور واضح نشان داده شده است.

مشکلی که برای غشاهای الکترولیتی خودایستا وجود دارد، در این حالت ابعاد جانبی غشای YSZ فقط به بزرگی چند صد میکرومتر خواهد بود. طبیعت شکننده این غشای نازک باعث ایجاد محدودیت در گسترش ابعاد غشا به منظور ایجاد سطوح فعال الکتروشیمیایی بیشتر شده است.

نوع دیگری از ساختمان پیل سوختی، رسوب دهی الکترولیت بر روی زیرلایه متخلخل با تخلخل‌هایی به قطر در حد نانومتر است. چنانچه ضخامت الکترولیت از قطر تخلخل‌های سطحی بیشتر باشد، رشد لایه متراکم الکترولیت بر روی آن می‌تواند صورت پذیرد. زیرلایه آلومینیم آندایز شده<sup>۲۸</sup>، به دلیل وجود کانال‌های مستقیم در سطح مقطع آنکه می‌تواند به عنوان راه‌های رسیدن سوخت عمل نماید، گزینه‌ای مناسب برای این منظور است. همچنین ضریب انبساط حرارتی AAO با YSZ همخوانی بیشتری نسبت به زیرلایه سیلیکونی دارد [۱۹].

Seungbum Ha و همکارانش [۱۹] از AAO به عنوان زیرلایه محافظ و از ترکیب روش‌های ALD و کندوپاش به منظور ایجاد لایه نازک YSZ متراکم و بدون ریزحفرات استفاده کرده‌اند. روش ALD روش پیشرفته و مناسبی برای ایجاد لایه‌های در حد نانومتر است، اما سرعت بسیار پائینی (۱ آنگستروم به ازای هر چرخه رسوب دهی، ۳۰ تا ۶۰ ثانیه به ازای هر چرخه) دارد. این درحالیست که روش کندوپاش دارای سرعت مناسبی است. طرح‌واره فرآیند این کار مطالعاتی در شکل ۹ بیان شده است.

Suk Won Cha و همکارانش [۲۱] با استفاده از فرآیند PEALD<sup>۲۹</sup> اقدام به ساخت تک‌سل پیل سوختی اکسید جامد لایه نازک نموده‌اند. الکترولیت این پیل سوختی از جنس YSZ بوده و آند و کاتد آن نیز از جنس پلاتین خلوص بالا است. با استفاده از فرآیند کندوپاش، آند بر روی زیرلایه‌ای از جنس AAO (به عنوان سازه محافظ پیل سوختی) ایجاد شده است. فرآیند لایه‌نشانی الکترولیت لایه نازک، به ضخامت تقریبی ۱۴۰ نانومتر در دمای ۲۰۰ °C انجام شده است. همان‌طوریکه در شکل ۱۰ نیز مشخص است، لایه الکترولیت ایجاد شده کاملاً متراکم بوده و بدون وجود هیچ حفره‌ای (با توجه به ماهیت روش ALD) تشکیل شده است.

Soonwook Hong و همکارانش [۲۲] موفق به ساختن ترکیب الکتروکود و الکترولیت (MEA<sup>۳۰</sup>) بر روی زیرلایه AAO با استفاده از فرآیندهای کندوپاش و لایه‌نشانی اتمی شدند. ابتدا پلاتین متراکم با استفاده از کندوپاش بر روی زیرلایه AAO نشاند. در مرحله‌ی بعد پلاتین متخلخل با تغییر شرایط فرآیند کندوپاش (کاهش توان و افزایش فشار گاز آرگون) لایه‌نشانی گردید. از یک طرف، ترکیب تخلخل و تراکم لایه‌ی پلاتینی سبب دسترسی راحت سوخت گازی و از طرف دیگر سطح متراکم لایه باعث ایجاد لایه الکترولیت بدون تخلخل خواهد گردید. در مرحله آخر فرآیند ALD برای ایجاد لایه نازکی از الکترولیت YSZ به کار گرفته شد.

همان‌طور که تا این قسمت بحث شد، پیل‌های سوختی اکسید جامد میکرو ( $\mu$ -SOFC) را می‌توان به دو صورت ایجاد نمود. نوع اول آن‌ها بدون استفاده از زیرلایه و به صورت خودایستاست (که عموماً الکترولیت بر روی ویفر

سیلیکونی لایه‌نشانی شده و سپس سیلیکون با فرآیند اچ حذف می‌گردد). مشکلی که در این نوع از پیل‌های سوختی وجود دارد، عمر بسیار کوتاه آن‌ها به دلیل عدم وجود استحکام مکانیکی است. نوع دوم از  $\mu$ -SOFC به کمک زیرلایه محافظ طراحی می‌شود. برتری این نوع از طراحی نسبت به نوع اول، پایداری مطلوب مکانیکی آن است. یکی از متداول‌ترین زیرلایه‌های مورد استفاده AAO است (که به تفصیل در مورد آن بحث شد). مهمترین چالش موجود در این نوع از زیرلایه‌ها، پایداری حرارتی ضعیف بین الکتروود فلزی و AAO نانو ساختار است.

در تحقیقی [۲۳] که اخیراً در مرکز تحقیقات پیل سوختی دانشگاه پوهانگ کره جنوبی انجام شده است، برای اولین بار از فولاد ضد زنگ ( $ST3^{31}$ ) متخلخل به عنوان زیرلایه نگهدارنده پیل استفاده شده است. در این فرآیند از کامپوزیت سرامیکی  $LSTN^{22}$ -YSZ به عنوان زیرلایه مناسب برای لایه‌نشانی الکتروولیت و آند استفاده گردیده است. طرح‌واره فرآیند ساخت این پیل سوختی در شکل ۱۱ نشان داده شده است.

## ۶- نتیجه‌گیری

پیل‌های سوختی اکسید جامد، پیل‌های سوختی دما بالا نامیده می‌شوند و الکتروولیت نقش اساسی را در عملکرد پیل بر عهده دارد. هر چه میزان ضخامت الکتروولیت کمتر باشد، بازده پیل سوختی بالاتر خواهد بود. امروزه نسل جدیدی از پیل‌های سوختی ( $\mu$ -SOFC) به کمک فناوری نانو گسترش یافته‌اند که هم بسیار کم‌حجم بوده و هم راندمان بالایی از خود نشان می‌دهند. روش‌های گوناگونی برای ساخت این نوع از پیل‌ها به کار گرفته شده است که عموماً بر مبنای روش‌های لایه‌نشانی همچون لایه‌نشانی اتمی و کندوپاش است. یکی از مهمترین چالش‌های موجود در  $\mu$ -SOFC‌ها به کارگیری یک زیرلایه متخلخل، پراستحکام و دارای ضریب انبساط حرارتی متناسب با دیگر اجزای پیل است. بدین منظور در تحقیقات صورت‌گرفته زیرلایه‌هایی از جنس سیلیکون، آلومینیوم آندایز شده (AAO) و فولاد ضد زنگ استفاده شده است. امروزه پیل‌های سوختی اکسید جامد نسبت به پیل‌های سوختی اکسید جامد متداول قدیمی پیشرفت‌های بسیار زیادی داشته‌اند. بسیاری از کشورهای پیشرو در صنعت انرژی نیز سرمایه‌گذاری‌های کلانی در این مورد انجام داده‌اند. با اینکه شرکت‌های بسیار کمی توانسته‌اند محصولات خود را به صورت صنعتی و در مقیاس بزرگ عرضه کنند، اما همین چند شرکت نیز در این زمینه بسیار موفق بوده و محصولاتشان با استقبال صنایع و شرکت‌های بزرگ روبرو شده است. با این وجود پیل سوختی اکسید جامد راه بسیار طولانی به منظور جایگزینی به عنوان سیستم تبدیل انرژی تجدیدپذیر به جای سیستم‌های متداول مورد استفاده امروزی پیش‌رو دارد.

## مراجع

- [1] BCH. Steele, A. Heinzl, Nature, 414 (2001) 6861, 345-352.  
 [2] L. Meilin, M.E. Lynch, K. Blinn, F.M. Alamgir, and Y. Choi. Materials Today, 14 (2011) 11, 534-546.  
 [3] A.B. Stambouli, and E. Traversa. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 6 (2002) 5:



433-455.

[4] O.Z. Sharaf, and M.F. Orhan. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32 (2014) : 810-853.

[5] D.P. Wilkinson, J. Zhang, R. Hui, J. Fergus, and X. Li, eds. *Proton exchange membrane fuel cells: materials properties and performance*. CRC Press, 2009.

[6] محمد تنهائی، مهدی مزمل، فصلنامه سرامیک ایران، شماره ۴۱، ۱۳۹۴، ۳۱-۲۱.

[7] R. J. Gorte, and J. M. Vohs. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14.4 (2009) : 236-244.

[8] A. Atkinson, S. Barnett, R.J. Gorte, J. T. S. Irvine, A.J. McEvoy, M. Mogensen, S. C. Singhal, and J. Vohs. *Nature materials*, 3 (2004) 1: 17-27.

[9] J. Larminie, A. Dicks, and M.S. McDonald. *Fuel cell systems explained*. Vol. 2. New York: Wiley, 2003.

[10] M. Cimenti, and J.M. Hill. *Energies*, 2 (2009) 2: 377-410.

[11] H. A. Taroco, J. A. F. Santos, R. Z. Domingues, and T. Matencio. *Ceramic Materials for Solid Oxide Fuel Cells*. Ceramic materials for solid oxide fuel cells. INTECH; (2011 (

[12] محمد تنهائی، مهدی مزمل، سومین کنفرانس هیدروژن و پیل سوختی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، اردیبهشت ۱۳۹۴.

[13] S. De Souza, S.J. Visco, L.C. De Jonghe. *Journal of the Electrochemical Society* 144 (1997) 3: L35-L37.

[14] Bloomenergy, [www.bloomenergy.com](http://www.bloomenergy.com).

[15] REDOX, products, the cube, <http://www.redoxpowersystems.com/products>.

[16] B. Zhu, *International Journal of Energy Research* 33 (2009) 13: 1126-1137.

[17] C.C. Chao, C. M Hsu, Y. Cui, & F. B. Prinz, *ACS nano* 5 (2011) 7: 5692-5696.

[18] M. Tsuchiya, B.K Lai, and S. Ramanathan, *Nature nanotechnology* 6 (2011) 5: 282-286.

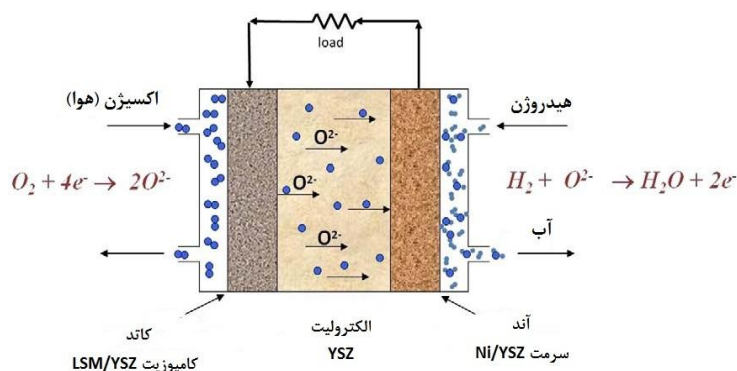
[19] S. Ha, P.C Su, and S.W. Cha, *Journal of Materials Chemistry A* 1 (2013) 34: 9645-9649.

[20] D.N. Rajendran. *International Journal of Innovative Research and Advanced Studies*, 3 (2016) 7: 251-254

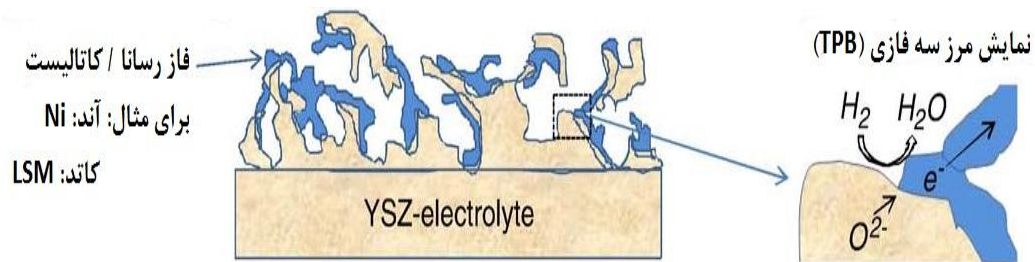
[21] S.W. Cha, G.Y.Cho, Y. Lee, T. Park, Y. Kim, & J.M.Lee, *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 65 (2016) 1: 515-518

[22] S. Hong, J. Bae, B. Koo, & Y.B. Kim, *Electrochemistry Communications*, 47 (2014) : 1-4.

[23] K.J. Kim, B.H. Park, S.J. Kim, Y. Lee, H. Bae, & G.M. Choi, *Scientific reports* 6 (2016).

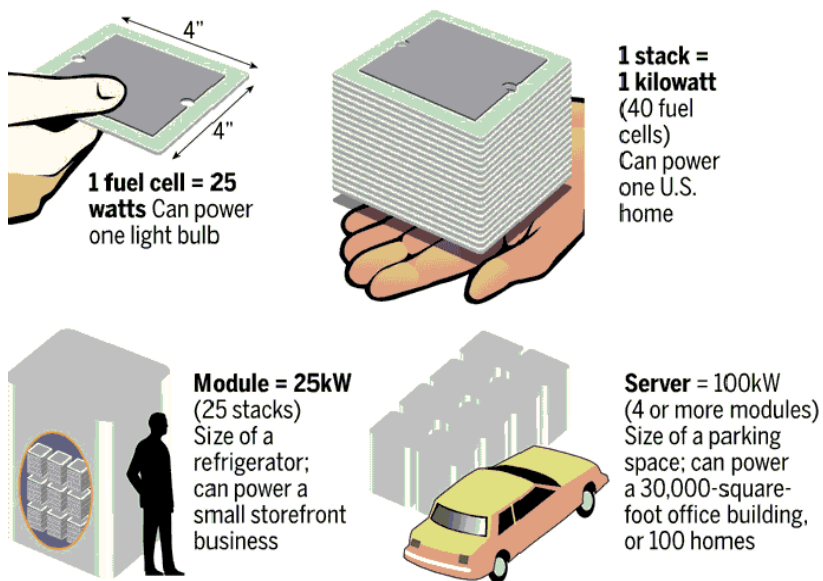


شکل ۱. تک سل پیل اکسید جامد [۷].



شکل ۲. مرزهای سه فازی یا TPB [۷].

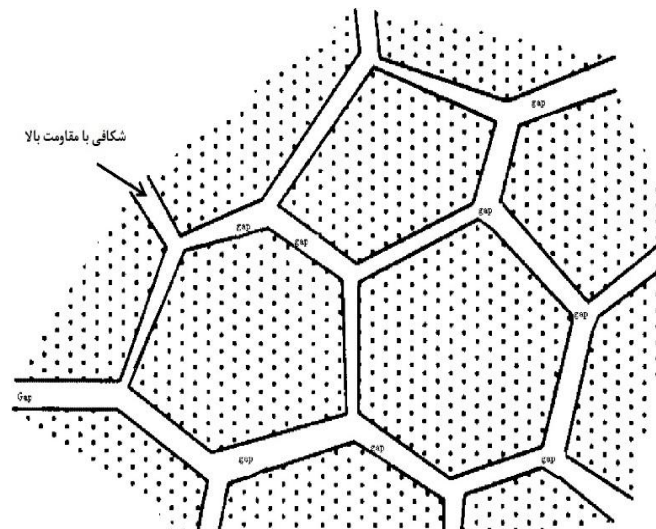
### How much power?



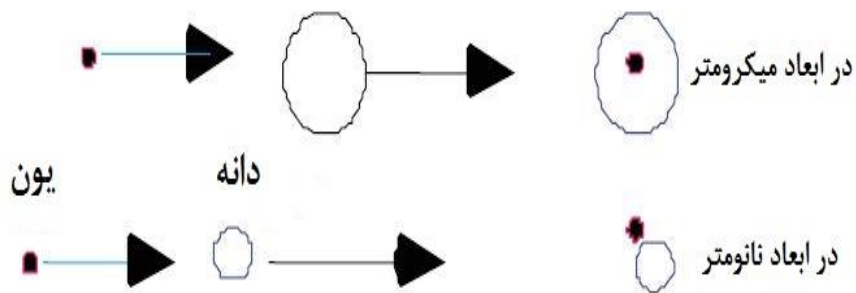
شکل ۳. میزان انرژی تولیدی واحدهای پیل سوختی اکسید جامد در اندازه‌های مختلف [۱۴].



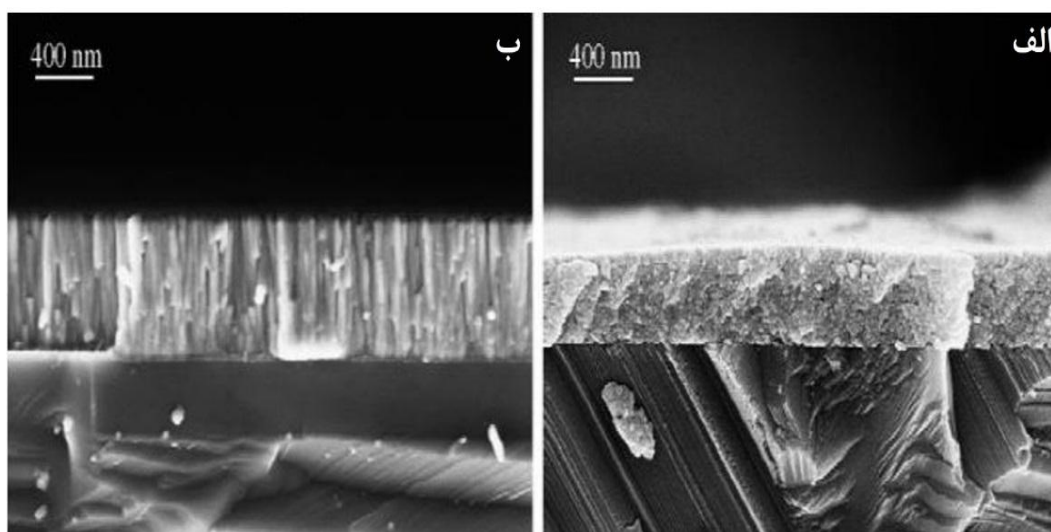
شکل ۴. تصویر سرور نصب شده شرکت بلوم انرژی [۱۴].



شکل ۵. طرح‌واره‌ای از شبکه مرزدانه‌های ممتد در اطراف دانه‌های یک الکترولیت پلی کریستال [۱۶].

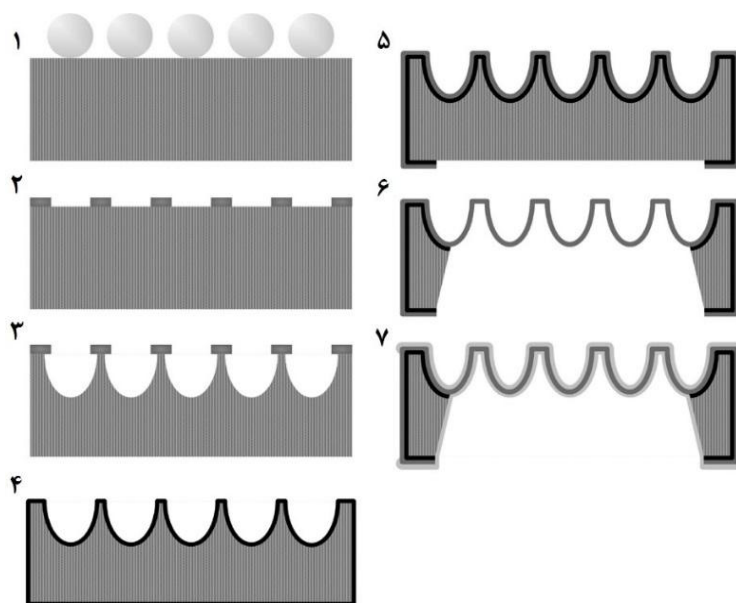


شکل ۶. اساس مهاجرت یون در ابعاد میکرومتر و نانومتر [۱۶].

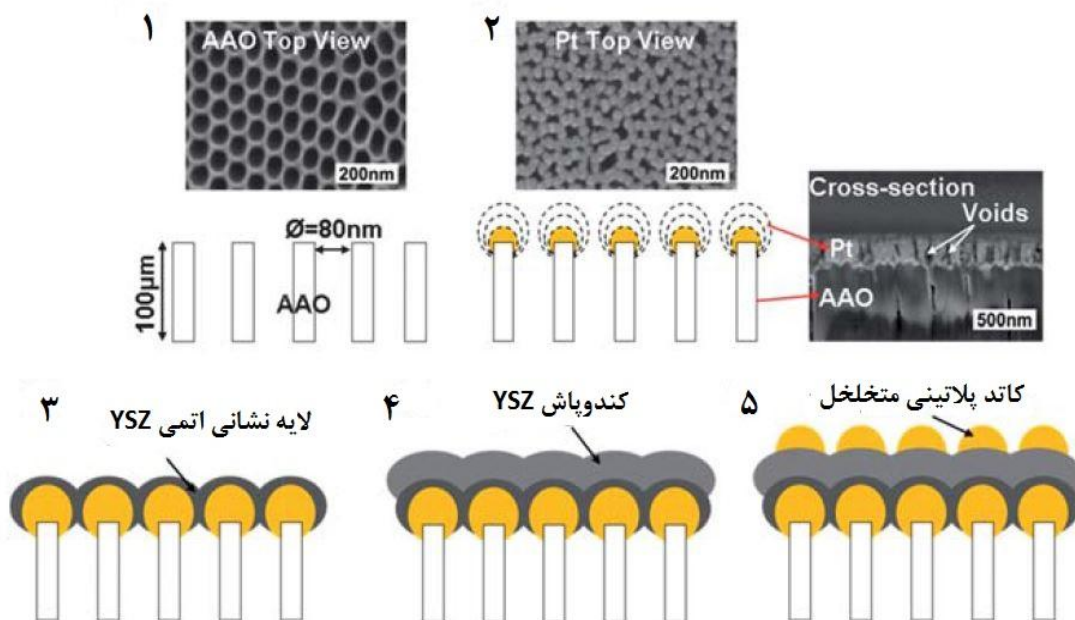


شکل ۷. الف) لایه نازک ایجاد شده به روش PSD که دارای ریزساختار ایزوتروپیک است، ب) ریز ساختار ستونی ایجاد شده با استفاده از لایه

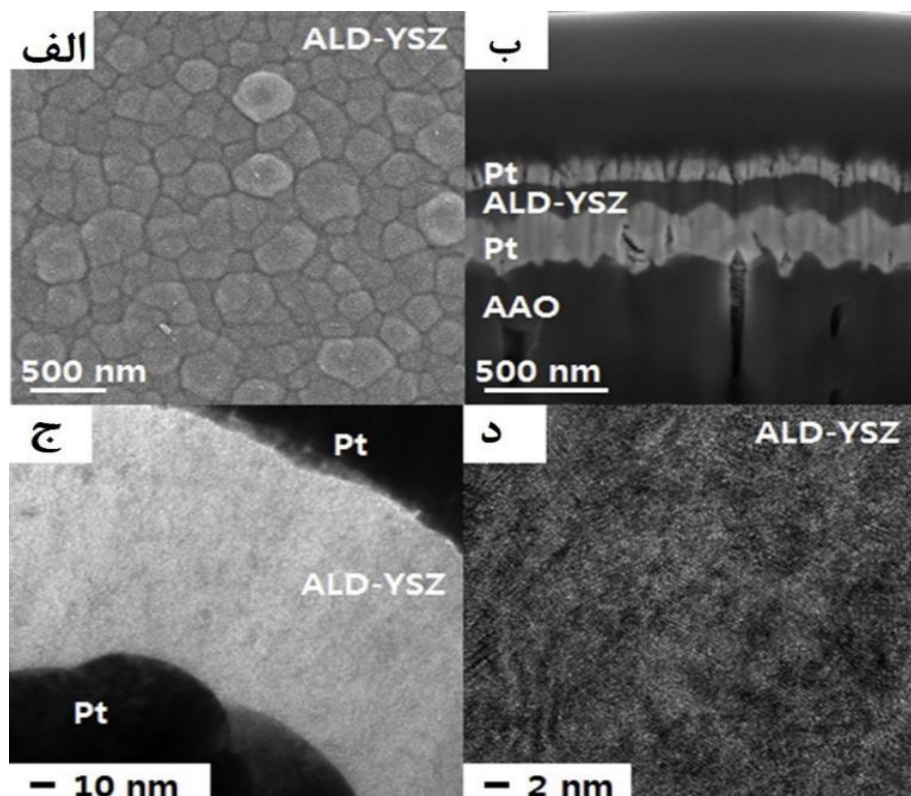
نشانی PLD [۲۰].



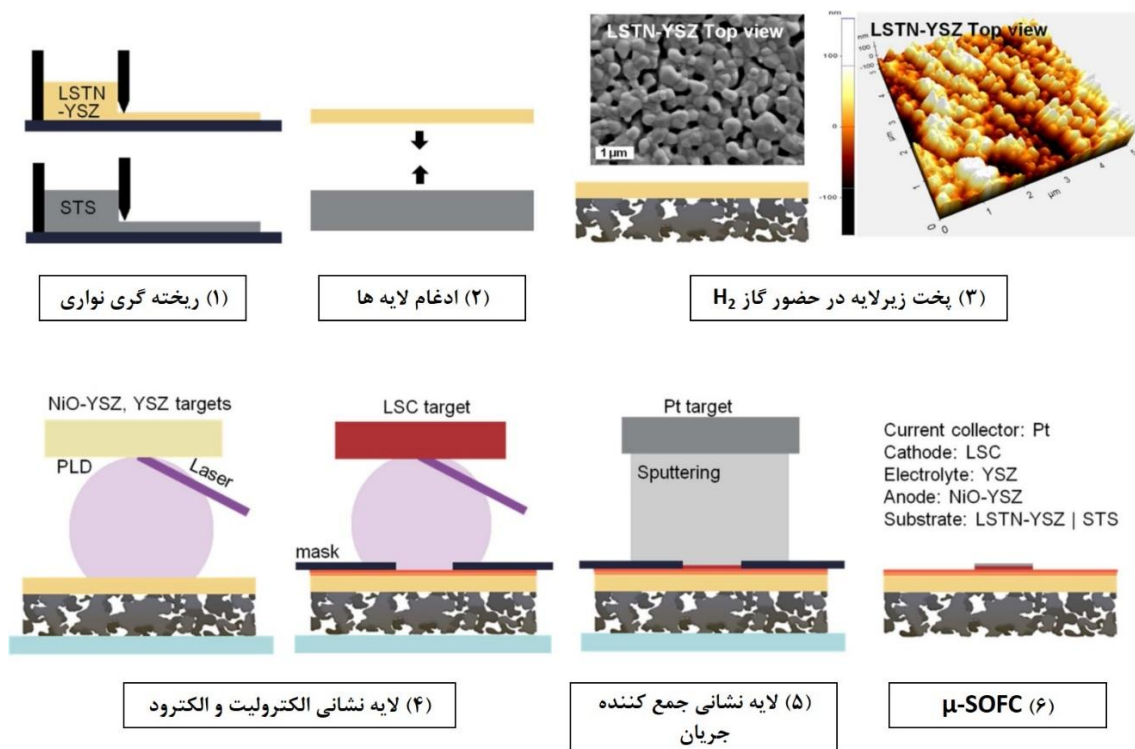
شکل ۸. فرایند تولید الکترولیت سه بعدی نانو ساختار: (۱) انتقال نانوذرات سیلیکا بر روی زیر لایه سیلیکونی با استفاده از متد Langmuir-Blodgett<sup>۳۳</sup> و انجام فرآیند اچ (حکاکای الکتروشیمیایی) برای کنترل سایز نانوذرات. (۲) کندوپاش آلومینیوم بر روی نمونه و حذف نانوذرات، ایجاد ماسک فلزی. (۳) اچ نمونه به منظور ایجاد الگوی سه بعدی نانو. (۴) حذف ماسک فلزی با استفاده از فرآیند اچ مرطوب، رسوب نیترات سدیم به عنوان مانع اچ. (۵) تعریف قالب پیل سوختی با ایجاد الگوی نیترات سیلیکون در طرف پشت نمونه، رسوب الکترولیت ALD-YSZ بر روی طرف جلویی. (۶) حذف سیلیکون با استفاده از مرطوب و سیلیکون نیترات با اچ خشک. (۷) کندوپاش الکترودهای پلاتینی متخلخل [۱۷].



شکل ۹. تولید پیل سوختی اکسید جامد میکرو با استفاده از روش ترکیبی لایه نشانی الکترولیت، بر روی زیر لایه AAO. (۱) زیر لایه AAO، (۲) کندوپاش آند پلاتینی بر روی سطح AAO، (۳) لایه نشانی اتمی YSZ اولیه، (۴) کندوپاش YSZ، (۵) کندوپاش کاتد پلاتینی متخلخل [۱۹].



شکل ۱۰. الف) مورفولوژی سطح ALD-YSZ که با استفاده از FE-SEM بررسی شده است، ب) سطح مقطع پیل سوختی به دست آمده با استفاده از FIB، ج) ریزساختار سطح مقطع و د) تصاویر با رزولوشن بالا از لایه نازک با استفاده از HR-TEM [۲۱].



شکل ۱۱. طرحواره ساخت پیل سوختی اکسید جامد میکرو با زیرلایه LSTN-YSZ/STS [۲۳].

## پی نوشت

<sup>1</sup> PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

<sup>2</sup> AFC (Alkaline Fuel Cell)

<sup>3</sup> PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell)

<sup>4</sup> MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)

<sup>5</sup> DMFC (Direct Methanol Fuel Cell)

<sup>6</sup> SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)

<sup>7</sup> Membrane

<sup>8</sup> Ytria-Stabilized Zirconia

<sup>9</sup> Lanthanum strontium doped manganite (LSM)

<sup>10</sup> Functional Layer

<sup>۱۱</sup> مکانی که فاز گازی در تماس با هر دو فازهای الکترولیت و الکتروود است.

<sup>12</sup> Ceria

<sup>13</sup> Bloom Energy

<sup>14</sup> Redox

<sup>15</sup> University of Maryland Energy Research Center

<sup>16</sup> The Cube

<sup>17</sup>  $\mu$ -SOFC

<sup>18</sup> Support

<sup>19</sup> Sputtering

<sup>20</sup> PLD: Pulsed Laser Deposition

<sup>21</sup> PSD: Pressurized gas Spray Deposition

<sup>22</sup> CVD: Chemical Vapor Deposition

<sup>23</sup> ALD: Atomic Layer Deposition

<sup>24</sup> pinholes

<sup>25</sup> Columnar

<sup>26</sup> Spin Coating

<sup>27</sup> Corrugated

<sup>28</sup> AAO: Anodic Aluminum Oxide

<sup>29</sup> Plasma enhanced atomic layer deposition

<sup>30</sup> Membrane Electrode Assembly

<sup>31</sup> Stainless Steel

<sup>32</sup> (La, Sr)(Ti, Ni)O<sub>3</sub>

<sup>۳۳</sup> روش لانگمویر-بلاجت یکی از معمولترین روشهای ساخت لایه‌های نازک آلی است. این روش شامل انتقال تک‌لایه‌ای از ماده مورد نظر به زیرلایه انتخاب‌شده می‌باشد.

این تک‌لایه‌ها اساساً در فصل مشترک بین مایع و گاز تشکیل می‌شوند.