

سینترینگ ترکیب $BaFe_{0.8}Cu_{0.1}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$ به کمک مایکروویو جهت کاربرد در کاتد پیل سوختی اکسید جامد

شهاب مقدس^{۱*}، امیر مقصودی پور^۲، تورج عبازاده^۲

۱ پژوهشکده سرامیک

۲ پژوهشکده مواد و انرژی، ایران

تاریخ دریافت:
۹۵/۵/۳

تاریخ پذیرش:
۹۵/۱۲/۱۴

چکیده

در این پژوهش، پودر $BaFe_{0.8}Cu_{0.1}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$ به کمک مایکروویو و به روش واکنش حالت جامد سنتز و سپس در کوره مایکروویو سینتر گردید. برای مشخصه یابی پودرهای سنتزی، آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)، چگالی پودر به روش پیکنومتری گازی و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و برای نمونه های سینتر شده چگالی و درصد تخلخل باز، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف سنجی تفکیک انرژی (EDS) انجام گرفت. نتایج حاصل نشان داد که پودر به روش واکنش حالت جامد و با کمک مایکروویو در دمای $1000^{\circ}C$ بدون زمان ماندگاری سنتز می گردد و ساختار حاصل به صورت تک فاز و تتراگونال می باشد که چگالی آن 5.43 g/cm^3 است. همچنین، در نمونه های سینتر شده با افزایش دما، درصد تخلخل باز افزایش و درصد چگالی نسبی کاهش می یابد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سوزن هایی با قطرهای مختلف را نشان می دهند که با توجه به آزمون طیف-سنجی تفکیک انرژی، این سوزن ها دارای ترکیب مختلفی نسبت به بقیه قسمت های نمونه نیستند.

سینترینگ؛ مایکروویو؛ واکنش حالت جامد

واژگان کلیدی

۱) مقدمه

سینترینگ به روش مایکروویو دارای مزایایی از جمله پخت سریع، ایجاد گرما از داخل نمونه، انتقال گرما به کل حجم نمونه، توزیع یکنواخت میدان الکترومغناطیسی و بازدهی بالا در صرفه جویی زمان و انرژی است. در این نوع روش سینترینگ، ماده با میدان الکترومغناطیسی کوپل می شود و میدان مایکروویو جذب و ارتعاش مولکولی ایجاد و تولید گرما از طریق تبدیل مستقیم انرژی الکترومغناطیس به انرژی حرارتی به وجود می آید [۱-۴].

پیل های سوختی ابزارهای الکتروشیمیایی هستند که انرژی شیمیایی در سوخت ها را به طور مستقیم به انرژی الکتریکی تبدیل می کنند و به دلیل ایجاد نشدن گرما و کارمکانیکی در مراحل میانی دارای بازدهی بالا و اثرات محیطی کم هستند. علاوه بر این، پیل های سوختی به علت بازدهی انرژی بالا، انتشار آلودگی پایین و انعطاف پذیری نسبت به سوخت دارای برتری نسبت به نیروگاه های تولید برق با استفاده از زغال سنگ هستند [۵-۷]. در بین انواع مختلف پیل های سوختی، پیل های سوختی اکسید جامد دارای مزیت عالی استفاده از سوخت های متفاوت است. هم چنین، از مزایای دیگر این نوع از پیل ها، بازدهی بالای آن ها و استفاده از گرما و بخار آب در سیکل های ترکیبی برای افزایش بیش تر بازدهی و جامد بودن تمامی اجزاء است [۵ و ۸].

هر پیل سوختی از سه جزء اصلی الکترولیت، آند و کاتد تشکیل شده است. با کاهش دمای عملکردی پیل سوختی اکسید جامد هزینه ها و تخریب اجزاء کاهش می یابد. کاهش دمای عملکردی پیل سوختی اکسید جامد موجب افزایش نقش قطبش الکترودها و تاثیر آن بر روی عملکرد نهایی می گردد. بنابراین، بهبود خواص الکترودها مخصوصا کاتد عاملی مهم در عملکرد پیل می باشد [۵]. در این پژوهش، هدف سنتز و سینتر ترکیب پایه باریمی به روش مایکروویو جهت استفاده در کاتد پیل سوختی است. علاوه براین،

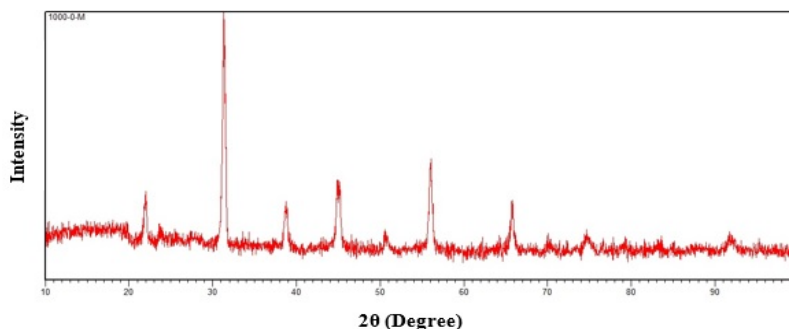
مشخصه یابی پودرهای سنتزی و بررسی رفتار سینترینگ نمونه ها مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲) فعالیت های تجربی

در مرحله اول، مواد اولیه شامل کربنات باریم، اکسید آهن، اکسید مس و اکسید نیکل ساخت مرک با خلوص بالا برای رسیدن به استوکیومتری موردنظر توزین می شوند. سپس، پودر حاصل پس از مخلوط شدن یکنواخت جهت انجام سنتز واکنش حالت جامد در داخل کوره مایکروویو در دمای 1000°C بدون زمان ماندگاری قرار می گیرد (کد نمونه M-0-1000). برای مشخصه یابی پودرهای سنتزی از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) با دستگاه Unisantis با هدف مس و طول موج 1.54 \AA استفاده شد. اندازه گیری چگالی پودر با دستگاه پیکنومتر گازی Micrometric AccuPyc ۱۳۳۰ انجام گرفت. مطالعه مورفولوژی و ریزساختار پودرها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Stereo Scan ۳۶۰ مورد بررسی قرار گرفت. برای تهیه قرص جهت سینتر در کوره مایکروویو، پودرها پرس و در دماهای 1130°C (M-1130M)، 1140°C (M-1140M)، 1150°C (M-1150M) و 1160°C (M-1160M) بدون زمان ماندگاری سینتر گردید. علاوه بر بررسی ریزساختار، مورفولوژی و طیف سنجی تفکیک انرژی قرص های سینتر شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی، چگالی و درصد تخلخل باز با روش ارشمیدس و مطابق با ASTM C373 اندازه گیری گردید.

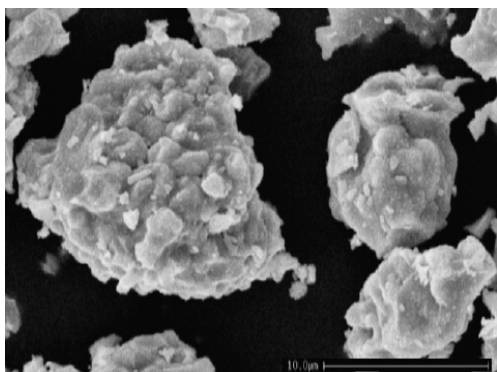
۳) نتایج و بحث

شکل ۱ طیف پراش اشعه ایکس پودرهای سنتزی در کوره مایکروویو بدون زمان ماندگاری را نشان می دهد. مطابق شکل، نمونه M-0-1000 دارای ساختار تک فاز و بلوری است و هیچ فاز شیشه ای در نمونه مشاهده نمی گردد. افزایش و بهبود فرآیندهای نفوذ، کاهش مصرف انرژی، سرعت های گرمایش بسیار سریع و کاهش زمان فرآیند گرمادهی با روش مایکروویو موجب تشکیل پودر مورد نظر (M-0-1000) بدون زمان ماندگاری می گردد [۹].



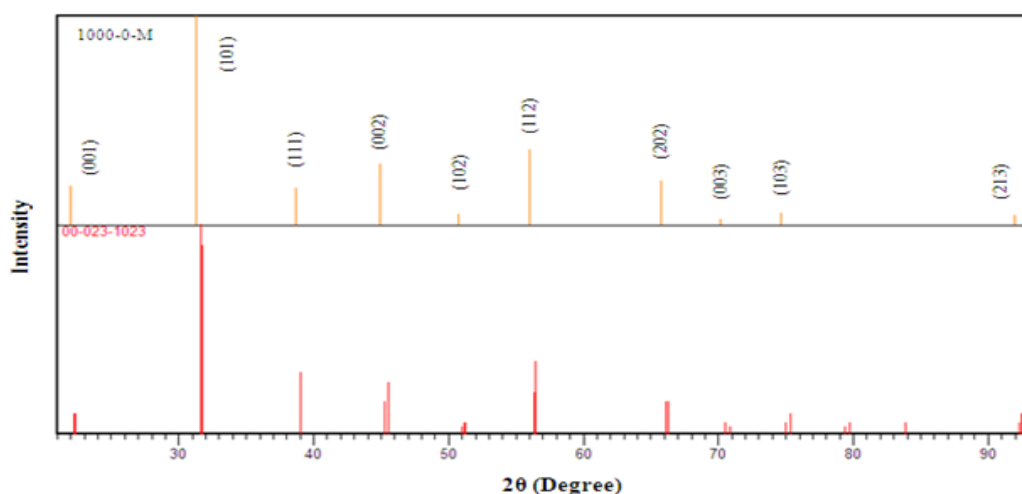
شکل ۱) طیف پراش اشعه ایکس نمونه M-0-1000

شکل های ۳ و ۴ به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر سنتزی و طیف سنجی تفکیک انرژی مربوط به آن را نشان می دهد. مطابق شکل، تعدادی دانه های نامشخص بر روی تصاویر وجود دارد که با توجه به نتایج طیف سنجی تفکیک انرژی، تفاوتی بین ترکیب آن ها مشاهده نمی گردد. علاوه براین، نتایج نشان می دهد که در پودر سنتز شده عناصر باریوم، اکسیژن، آهن، نیکل و مس وجود دارد.



شکل ۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر سنتزی ۱۰۰۰-۰-M

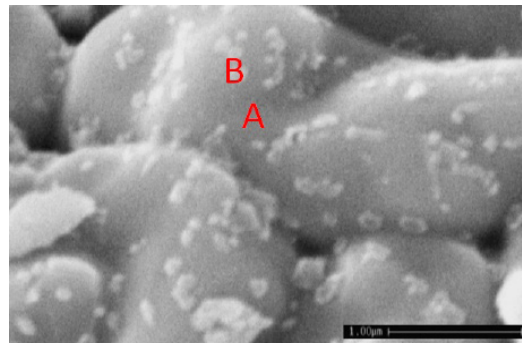
طیف مشابه با طیف حاصل از پودر سنتزی 1000-0-M در شکل ۲ نمایش داده شده است. به نظر می رسد که کارت ۲۳-۱۰۲۳ شباهت بسیاری با نمونه 1000-0-M دارد. با توجه به مشخصات کارت مرجع ۲۳-۱۰۲۳، نمونه سنتز شده دارای ساختار تتراگونال و تک فاز با ترکیب شیمیایی $BaFeO_{3-x}$ می باشد. همان طور که در نتایج حاصل مشاهده می گردد در واقع، علت سنتز پودر بدون زمان ماندگاری در کوره میکروویو سرعت و ساز و کار گرمایش متفاوت می باشد. در کوره میکروویو، انرژی توسط ماده جذب می شود و سپس، به گرما تبدیل می گردد. در واقع، گرمایش در امواج میکروویو از طریق برهم کنش بین امواج میکروویو با اتم ها، یونها و مولکول ها در داخل ماده تولید می شود. همچنین، در کوره میکروویو، گرما از داخل به سطح و شیب حرارتی از داخل به سطح پودر می باشد [۱۰ و ۹]. چگالی اندازه گیری شده به روش پیکنومتر گازی پودرهای سنتزی در کوره میکروویو $5/43 \text{ g/cm}^3$ می باشد.



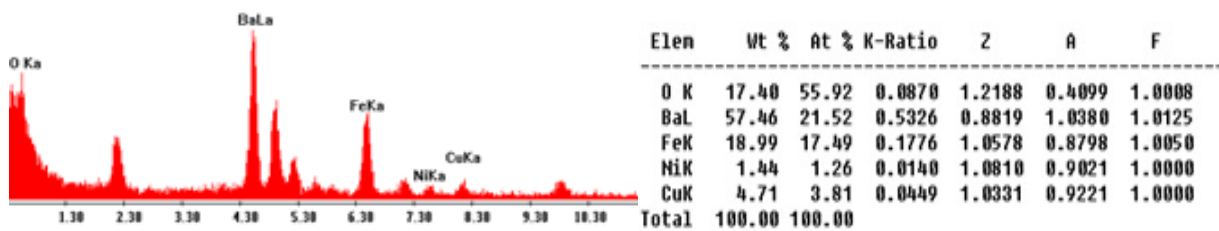
شکل ۲) مقایسه بین دو طیف پراش اشعه ایکس نمونه ۱۰۰۰-۰-M و طیف مرجع ۲۳-۱۰۲۳

درصد تخلخل های باز و چگالی نسبی در نمونه های سینتر شده در کوره میکروویو در دماهای متفاوت در شکل ۵ نمایش داده شده است. در نمونه های سینتر شده در کوره میکروویو، با افزایش دما درصد تخلخل باز افزایش و درصد چگالی نسبی کاهش می یابد. علت این امر نبود زمان کافی برای خروج اکسیژن به دلیل زمان ماندگاری صفر در کوره میکروویو نسبت به شرایط معمول و متداول در کوره معمولی است. بنابراین، با افزایش دما هنوز اکسیژن در حال خروج از قرص ها می باشد و در نتیجه با افزایش دما، اکسیژن در نمونه کاهش، جاهای خالی افزایش و بالطبع آن، درصد تخلخل باز نیز افزایش می یابد.

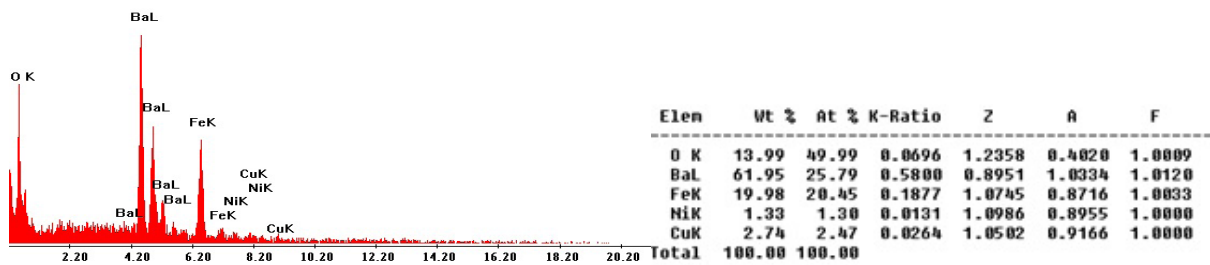
بنابر شکل ۲، پیک اصلی نمونه سنتز شده به سمت زوایای پایین تر انتقال یافته است. در واقع زاویه با نتایج موجود از $31/658$ به $31/307$ جابه جا شده است. علت این امر، جانشین شدن یون های نیکل و مس (با شعاع بالاتر) به جای یون آهن در داخل ساختار ماده و تغییر زاویه به دلیل تغییر در شعاع های یونی مطابق رابطه براگ ($n\lambda = 2d \sin \theta$) که در آن λ طول موج پرتو ایکس، n مرتبه بازتاب، θ زاویه براگ و d فاصله بین صفحه های بلوری است) می باشد. بنابراین، می توان نتیجه گرفت که پارامترهای شبکه نمونه سنتز شده (1000-0-M) باید نسبت به نمونه مرجع (۲۳-۱۰۲۳) افزایش یافته باشد [۱۲ و ۱۱].



A



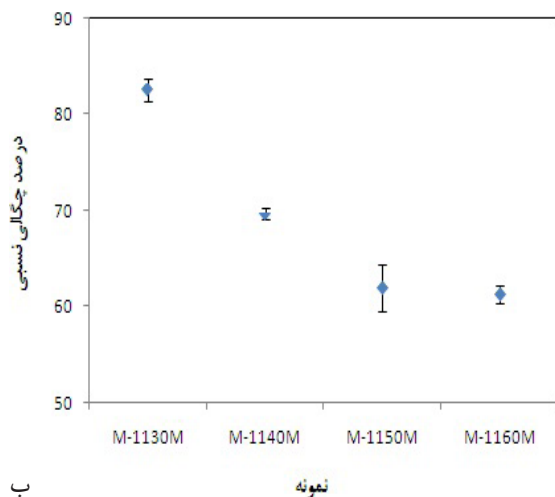
B



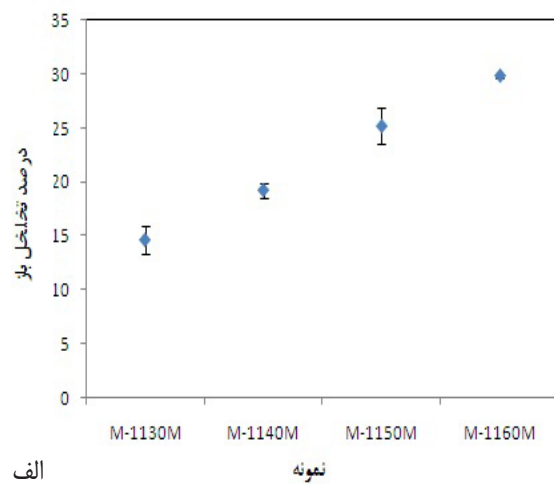
شکل ۴) نتایج طیف-سنجی تفکیک انرژی پودر سنتزی M-1100-1000 در دو نقطه A و B

شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه سینتر شده در مایکروویو و قطر سوزن ها را در دمای $1140^{\circ}C$ نشان می دهد. سوزن های متعددی در قرص های سینتر شده در کوره مایکروویو مشاهده می گردد که سوزنی ها دارای قطرهای متفاوت و مختلفی هستند.

روند موجود در چگالی نسبی برعکس نتایج درصد تخلخل باز است و با افزایش درصد تخلخل باز به طور حتم درصد چگالی نسبی کاهش می یابد. وجود تخلخل های باز موجب عملکرد مناسب در ترکیب موردنظر به عنوان کاتد پیل سوختی اکسید جامد می باشد.

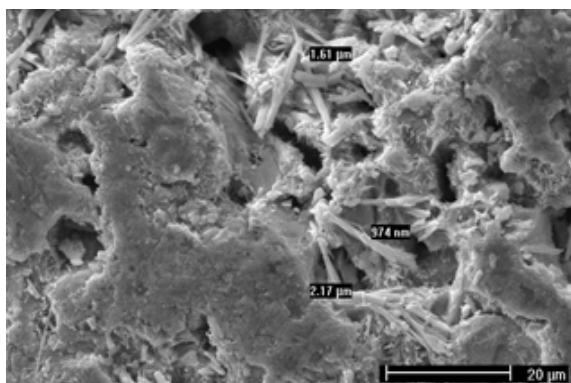


ج



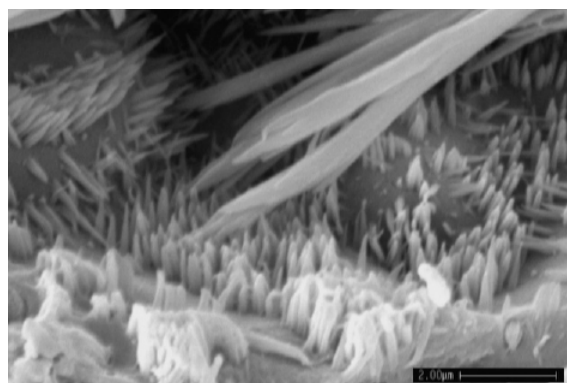
الف

شکل ۵) الف) درصد تخلخل باز و ب) درصد چگالی نسبی نمونه های سینتر شده در کوره مایکروویو از دمای $1130^{\circ}C$ تا $1160^{\circ}C$



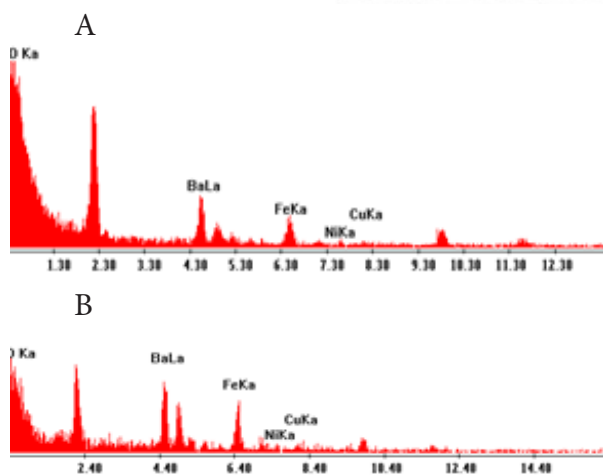
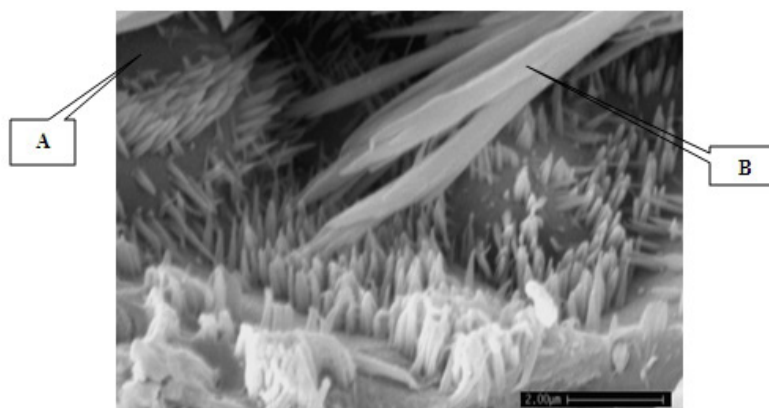
ب

برای بررسی و مقایسه بین ترکیب سوزن ها و مناطق غیرسوزنی، طیف سنجی تفکیک انرژی از نمونه ها انجام گرفت. همان-طور که در شکل ۷ مشاهده می گردد تفاوتی بین مناطق مختلف وجود ندارد و وجود ذوب موضعی و شیشه ای شدن و سپس، بلوری شدن به صورت سوزنی در اثر سرمایش، مورد تایید می باشد. لازم به ذکر است که وجود سوزن ها موجب افزایش سطح تماس بین گاز و ماده می شود که باعث عملکرد بهتر کاتد در پیل سوختی اکسید جامد می گردد.



الف

با توجه به نتایج حاصل، به نظر می رسد که تشکیل سوزنی ها به دلیل بلوری شدن مجدد ترکیب اولیه می باشد. در واقع، در حین قرارگیری نمونه ها در کوره مایکروویو برای سینتر شدن، ذوب موضعی در قرص ها ایجاد می گردد و این مساله در حین سرمایش نمونه ها موجب تشکیل بلورهای سوزنی شکل را می دهد. این امر به طور کامل مشابه فرآیندی است که در شیشه-سرامیک ها رخ می دهد. در شیشه -سرامیک ها، در اثر سرمایش آهسته، بلوری شدن در شیشه ها ایجاد می گردد [۱۳].



Elen	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	11.49	42.38	0.0562	1.2325	0.3962	1.0012
BaL	56.37	24.23	0.5291	0.8922	1.0348	1.0166
FeK	26.39	27.89	0.2501	1.0704	0.8810	1.0047
NiK	1.94	1.95	0.0189	1.0940	0.8943	1.0000
CuK	3.82	3.55	0.0366	1.0456	0.9156	1.0000
Total	100.00	100.00				

Elen	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	11.80	43.62	0.0570	1.2342	0.3912	1.0011
BaL	57.65	24.84	0.5406	0.8937	1.0340	1.0147
FeK	22.24	23.56	0.2105	1.0723	0.8769	1.0069
NiK	3.11	3.14	0.0306	1.0961	0.8961	1.0000
CuK	5.20	4.84	0.0500	1.0477	0.9171	1.0000
Total	100.00	100.00				

شکل ۷) طیف سنجی تفکیک انرژی مناطق سوزنی و غیرسوزنی در نمونه M-۱۱۴

۴) نتیجه گیری

در این پژوهش، نتایج به طور کلی به شرح زیر است:
 ۱- پودر با ترکیب شیمیایی $BaFe_{0.8}Cu_{0.1}Ni_{0.1}O_{3-x}$ به روش واکنش حالت جامد در کوره مایکروویو و دمای $1000^{\circ}C$ بدون زمان ماندگاری با ساختار تتراگونال تک فاز و هموزن و با چگالی g/cm^3 ۵/۴۳ سنتز گردید.
 ۲- در نمونه های سینتر شده در کوره مایکروویو در دماهای مختلف، با افزایش دما، درصد تخلخل باز افزایش و درصد چگالی نسبی کاهش می یابد. علت این امر، خروج اکسیژن از نمونه ها با افزایش دما می باشد.
 ۳- در قرص های سینتر شده در کوره مایکروویو، تعدادی سوزن مشاهده می گردد که این سوزن ها دارای عناصر و ترکیب متفاوت با ترکیب اصلی پودر نبودند. همچنین، علت تشکیل این سوزن ها ذوب موضعی در نمونه، سرمایش آهسته و تشکیل بلورهای سوزنی موجود می باشد.

۵) مراجع

- [4] Croquesel Jeremy, Bouvard Didier, Chaix Jean-Marc, Carry Claude P., Saunier S-ebastien, Marinel Sylvain, Direct microwave sintering of pure alumina in a single mode cavity: Grain size and phase transformation effects, *Acta Materialia*, 116, 2016, 53-62.
- [5] Minh N.Q., Takahashi T., Science and technology of ceramic fuel cells, Elsevier, 1995.
- [6] EG&G Technical Services, Fuel Cell Handbook, Seven Edition, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, 2004.
- [7] Fisher J. C., Thesis: A novel fuel cell anode catalyst, Perovskite LSCF: compared in a fuel cell anode and tubular reactor, The Graduate Faculty of The University of Akron, 2006.
- [8] chien C.Y., Thesis: Methane and solid carbon based solid oxide fuel cells, The Graduate Faculty of The University of Akron, 2011.
- [9] Oghbaei M., Mirzaee O., Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications, *Journal of Alloys and Compounds*, 494, 2010, 175-189.
- [10] Rahaman M. N., Ceramic Processing and Sintering, Second Edition, Marcel Dekker, 2003.
- [11] Shannon R. D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica*, A32, 1976, 751-767.
- [12] Richerson D. W., Modern Ceramic Engineering, Marcel Dekker, 1992.
- [13] Holand W., Beall G., Glass-Ceramic Technology, the American Ceramic Society, 2002.
- [1] Ramesh S., Ng C.K., Tan C.Y., Wong W.H., Ching C.Y., Muchtar A., Somalu M.R., Ramesh S., Chandran Hari, Devaraj P., Effects of sintering on the mechanical and ionic properties of ceria-doped scandia stabilized zirconia ceramic, *Ceramics International*, Article in Press.
- [2] Hassan Mohamad Nageeb, Mahmoud Morsi Mohamed, Link Guido, El-Fattah Ahmed Abd, Kandil Sherif, Sintering of naturally derived hydroxyapatite using high frequency microwave processing, *Journal of Alloys and Compounds*, 682, 2016, 107-114.
- [3] Ng C.K., Ramesh S. Tan C.Y., Muchtar A., Somalu M.R., Microwave sintering of ceria-doped Scandia stabilized zirconia as electrolyte for solid oxide fuel Cell, *international journal of hydrogen energy*, 41, 2016, 14184-14190.