

کاتالیست‌های نوین در پیل‌های سوختی اکسید جامد

نسیم کیایی، دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد- شناسایی، انتخاب و روش ساخت مواد مهندسی
Nasim.Kiayee@yahoo.com

سید محمدحسین سیادتی، استادیار گروه مواد، دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی
Siadati@kntu.ac.ir

چکیده

پیل‌های سوختی فناوری جدیدی برای تولید انرژی هستند که بدون ایجاد آلودگی‌های زیست محیطی و صوتی، از ترکیب مستقیم سوخت و اکسیدکننده، انرژی الکتریکی تولید می‌کنند. از میان انواع پیل‌های سوختی، پیل‌های سوختی اکسید جامد به دلیل داشتن مزایایی همچون بیشترین راندمان نسبت به سایر پیل‌های سوختی، کاهش مشکلات خوردگی ناشی از الکترولیت و غیره مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند. واکنش‌هایی که در پیل سوختی اتفاق می‌افتند از دسته واکنش‌های اکسایش و احیا هستند و سرعت انجام آنها آهسته است. بنابراین برای بالا بردن بازده پیل سوختی می‌بایست از کاتالیست استفاده شود. در این مقاله سعی شده است که مطالعات پژوهشگران درباره پیل‌های سوختی اکسید جامد و کاتالیست‌های آن گردآوری و بررسی شود. نتایج حاصل از این پژوهش به معرفی برخی از کاتالیست‌ها همچون Ni-Co (34:16)/YSZ، نانو Cr2O3 و Ni-Al2O3، که برای افزایش سرعت واکنش‌ها و جلوگیری از تشکیل کک بر روی آن‌د و همچنین کاهش دمای کارکرد پیل سوختی اکسید جامد مورد استفاده قرار گرفته است و منجر به افزایش دانسیته توان پیل سوختی اکسید جامد گشته است، می‌پردازد.

واژه‌های کلیدی: پیل‌های سوختی اکسید جامد، انرژی الکتریکی، کاتالیست، دانسیته توان.

مقدمه

الکترومد متخلخل و یک الکترولیت سرامیکی رسانای یونی تشکیل شده است. شبکه کریستالی اکسید سرامیک جامد، رسانای یون اکسیژن در الکترولیت است و از اهمیت به‌سزایی برخوردار می‌باشد. این مسئله باعث حذف مشکلات خوردگی ناشی از الکترولیت مایع (همانند پیل‌های سوختی اسید

پیل‌های سوختی اکسید جامد فناوری جدیدی برای تولید انرژی هستند که بدون ایجاد آلودگی‌های زیست محیطی و صوتی، از ترکیب مستقیم سوخت و اکسیدکننده، انرژی الکتریکی با بازدهی بالا تولید می‌کنند [۱ و ۲]. یک سلول سوختی اکسید جامد از دو

فسفریک و کربنات مذاب) می‌شود [۳-۶]. رایج‌ترین مواد مورد استفاده برای الکترولیت اکسید ایتریوم پایدار شده با زیرکونیا^۱، برای کاتد پروسکایت‌ها مانند منگنز لانتانیم اصلاح شده با استروتیوم^۲ و برای آند نیکل YSZ می‌باشد. به دلیل محدودیت‌های موجود در زمینه مواد، SOFC های سستی در دماهای بسیار بالا (۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد) کار می‌کنند، اما تلاش‌های زیادی در زمینه تولید کاتالیست‌هایی که در دمای پایین‌تر نیز کار کنند، انجام شده است [۷].

بررسی کاتالیست‌ها در پیل‌های سوختی اکسید جامد

برای افزایش سرعت واکنش پیل‌های سوختی در آند و کاتد، باید از کاتالیزور استفاده شود. انتخاب کاتالیست مسئله مهمی است؛ زیرا از هر ماده‌ای نمی‌توان به‌عنوان کاتالیزور استفاده کرد. کاتالیزوری که واکنش‌های پیل سوختی را سرعت می‌دهد، فلز پلاتین است. محققان بسیاری به دنبال راه‌هایی برای حذف فلز گران‌قیمت و کمیاب پلاتین از پیل‌های سوختی و جایگزینی آن با فلزات ارزان‌تر هستند.

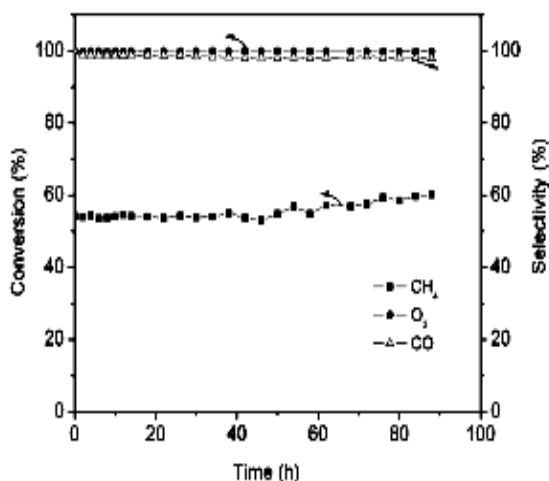
به‌طور کلی ساده‌ترین راه برای استفاده از سوخت متان در پیل‌های سوختی اکسید جامد عبارت است از اکسیداسیون مستقیم الکتروکاتالیک متان بر روی آند. اما آندهای جدید نیکل - سرمت زینتر شده واکنش تجزیه متان را تسریع می‌کنند و به‌همین دلیل سبب شکل‌گیری کک روی سطح کاتالیست نیکل و بنابراین افت شدید کارایی پیل می‌شوند. به‌همین دلیل تولید و توسعه مواد آندی نوین، که قابلیت مقاوت به کک‌سازی داشته باشند، بسیار مطالعه شده است [۱۱ و ۱۲]. از این میان آند سرمت CeO_2-Cu و پروسکایت نوع $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Mn_yO_3$ با مقاومت بالایی به تشکیل کک از

خود نشان داده‌اند. اما این آندها دارای اکتیویته الکتروشیمیایی پایین، برای اکسیداسیون متان، و بازده پایین پیل هستند. بنابراین تولید آندهای جدید با اکتیویته الکتروکاتالیک بالا برای اکسیداسیون متان، و نه برای واکنش شکست متان، کلید اصلی برای فهم پیل‌های سوختی اکسید جامد با به‌کارگیری مستقیم متان است. چون هیدروژن و مونوکسید کربن اکتیویته الکتروشیمیایی بالاتری نسبت به متان دارند، در این حالت کارکرد پیل راندمان بالاتری نسبت به حالت استفاده از سوخت متان خواهد داشت، به‌علاوه این روش به‌طرز مؤثری رسوب کربن بر سطح آند را متوقف خواهد کرد.

اما آندهای نیکل - سرمت رایج معمولاً اکتیویته کاتالیک پایینی نسبت به این واکنش‌ها، به‌ویژه در دماهای پایین، از خود نشان می‌دهند. به‌تازگی اعمال یک لایه کاتالیست بسیار فعال بر روی سطح آند به‌عنوان روشی مؤثر برای افزایش راندمان پیل‌هایی که با سوخت هیدروکربنی کار می‌کنند، معرفی شده‌اند. این کار نه تنها توان خروجی پیل را افزایش می‌دهد، بلکه از تشکیل کک بر روی سطح آند جلوگیری می‌کند. به‌ویژه $Ru-CeO_2$ کاتالیست مؤثری برای اعمال روی سوخت متان، بوتان و پروپان برای پیل‌های تک‌محفظه‌ای و دو‌محفظه‌ای است. اما به‌دلیل قیمت بالای $Ru-CeO_2$ در مقیاس وسیعی استفاده نمی‌شود [۸].

در مطالعه‌ای که وانگ و همکارانش (۲۰۱۰) روی Ni- Al_2O_3 به‌عنوان لایه کاتالیست آند SOFC، که با مخلوط سوخت‌های متان - اکسیژن، متان - آب و متان - دی‌اکسید کربن کار می‌کند، انجام شد، نتایج زیر حاصل شده است [۸].

زیترینگ دارد [۸]. بازدهی پیل در هنگام کارکرد با مخلوط متان-بخار و مخلوط متان CO₂ با نسبت متان به بخار و متان به CO₂ به ۱ به ۲ مورد آزمایش قرار گرفته، نتایج آن در حالت‌های گوناگون در شکل ۲ نمایش داده شده است.



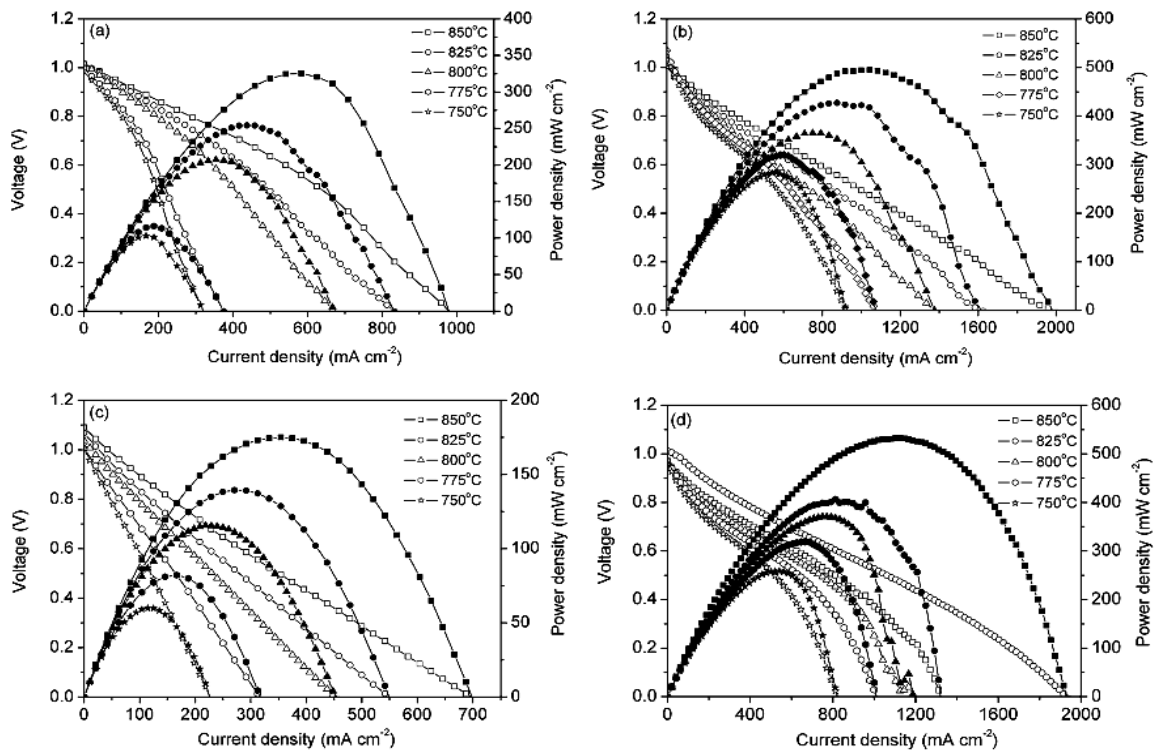
شکل ۱. ارتباط درصد تبدیل متان با گذشت زمان تحت شرایط واکنش با کاتالیست Ni-Al₂O₃ و نسبت متان به اکسیژن ۴ به ۱ [۸].

همانگونه که مشخص است در حالت بدون کاتالیست پیک‌های دانسیته توان پیل در دماهای گوناگون کمتر از حالت با کاتالیست Ni-Al₂O₃ است. در تمامی نسبت‌های گوناگون گاز و بخار پیل حاوی کاتالیست دارای پیک‌های دانسیته توان (PPD) بالاتری نسبت به حالت بدون کاتالیست بوده است [۸].

در مصارف صنعتی پیل‌های سوختی دچار سیکل‌های حرارتی مکرر می‌شوند. از این رو چسبندگی لایه کاتالیست به سطح آند برای پایداری عملکرد پیل بسیار حیاتی است. به همین دلیل آزمایش پایداری سیکل‌های حرارتی لایه کاتالیست به وسیله گرم کردن سریع تا ۸۵۰ درجه و کوئینچ کردن تا دمای اتاق ۲۰ مرتبه رویه کاتالیست‌ها انجام شد. نتایج آزمایشات نشان داد که

آنها در آزمایشات خود پودر Ni-Al₂O₃ (۷ درصد وزنی) و پودر Ru-CeO₂ (۷ درصد وزنی) را به عنوان لایه کاتالیست، که با فرایند نیتريت گلیسین [۹] تولید شده است، بررسی کرده‌اند. مواد مورد استفاده برای پیل سوختی عبارت است از کاتد La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ (LSM) و الکترولیت (ScSZ) (Sc₂O₃)_{0.1}(ZrO₂)_{0.9} که به وسیله فرایند ترکیبی سیترات EDTA تولید شده است. پیل سوختی مورد استفاده در این مطالعه از نوع بر پایه آند و با آندی از جنس 60wt.% NiO + 40wt.% ScSZ و با الکترولیتی به شکل لایه نازک به ضخامت تقریبی ۲۰ میکرون است. که به روش دومرحله‌ای زیترینگ/ پرس خشک تولید شده است [۸].

آزمایشات نشان داد که در محدوده دمایی ۶۰۰ تا ۸۵۰ درجه فعالیت کاتالیستی Ni-Al₂O₃ مشابه Ru-CeO₂ بوده، در هر سه واکنش بالا بسیار بیشتر از فعالیت ScZnNi است. مشخص شده است که فعالیت کاتالیست‌های پایه نیکلی برای اکسیداسیون جزئی متان مستقیماً به اندرکنش نیکل با پایه مرتبط است. از آزمایش‌های XRD مشخص است که NiO و γ-Al₂O₃ با یکدیگر واکنش داده، فاز اسپینل NiAl₂O₄ را تشکیل داده است. پارامتر مهم دیگر برای فعالیت نیکل سایز کریستالی آن است. اندرکنش شدید NiO با فاز پایه و دمای پایین کلسینه کردن سبب ریزدانه‌گی نیکل در کاتالیست Ni-Al₂O₃ می‌شود، اما به دلیل دمای بسیار بالای زیترینگ، سایز دانه‌های نیکل در ScZnNi بسیار بزرگ است و همین دلیل فعالیت پایین آن می‌باشد. از سوی دیگر گزارش شده است که نیکل فلزی نوع خاصی از اندرکنش با پایه آلومینایی دارد که رشد بلورین را متوقف کرده است. همان‌گونه که در شکل ۱ مشخص است در طول ۹۰ ساعت کارکرد تبدیل متان تقریباً پایدار بوده، لذا این کاتالیست مقاومت خوبی به



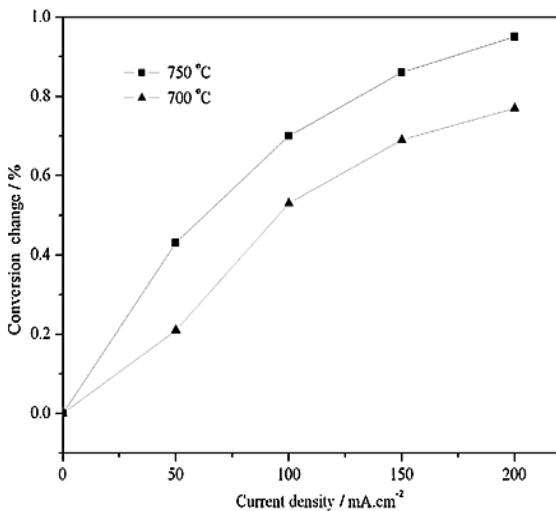
شکل ۲. منحنی‌های جریان-ولتاژ و جریان-توان در پیل‌های سوختی بدون و با کاتالیست $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ در حالت کارکرد با مخلوط گازی (a و b) ۶۶/۷ درصد متان و ۳۳/۳ درصد بخار (c و d) ۶۶/۷ درصد متان و ۳۳/۳ درصد CO_2 [۸]

برای این تبدیل همچنان وجود ندارد. به همین دلیل لی و همکارانش (۲۰۰۶) تبدیل داخلی متان با استفاده از CO_2 را به عنوان یک سیستم تبدیلی جدید برای تولید همزمان گازهای مصنوعی و الکتریسیته در پیل‌های سوختی اکسید جامد پیشنهاد کردند. در این سیستم ماده آند کاتالیکی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. آنها در این مطالعه تبدیل کاتالیکی متان به وسیله CO_2 را روی کاتالیست‌های پایه نیکلی مطالعه کردند تا کاتالیست آندی با کارایی بالا برای استفاده در سیستم‌های پیل سوختی اکسید جامد با تبدیل داخلی تولید کنند. مطالعات آنها روی ۲ کاتالیست Ni-YSZ-MgO و Ni-YSZ-CeO_2 انجام شد و به منظور کاهش کربن رسوب کرده روی آند

لایه کاتالیست نیکل-آلومینا پس از این آزمایش‌ها حرارتی هنوز به خوبی بر سطح آند چسبیده است و هیچ‌گونه اثری از پوسته پوسته شدن بر سطح آن دیده نشد. درحالی‌که کاتالیست Ru-CeO_2 پس از این آزمایش دچار ترک‌برداری در فصل مشترک آند کاتالیست گردید که این جدایش نهایتاً منجر به از بین رفتن کارایی کاتالیست می‌شود. لذا کاتالیست نیکل-آلومینا در مصارفی که مستلزم تغییرات حرارتی شدید است کارایی بهتری از خود نشان داده است [۸].

به دلیل هزینه بالا و کمبود کاتالیست‌های فلزات نادر نظیر Pt, Rh و Ru مطالعات بسیاری روی کاتالیست‌های فلزات انتقالی انجام شده تا تشکیل کک کاهش یابد. اما به هر حال کاتالیست صنعتی

الکترون‌ها به مدار خارجی از طریق سیم مسی داخل آند هدایت شده، پروتون‌ها از طریق الکترولیت به سمت کاتد هدایت و لذا انرژی الکتریکی تولید می‌شود. نتایج نشان داده‌اند که حداکثر دانسیته توان با افزایش دمای راکتور افزایش می‌یابد. سرعت‌های هیدروژن‌زدایی از اتان بر کاتالیست آندی و هدایت پروتون از الکترولیت BCYN با افزایش دما افزایش می‌یابد و سبب افزایش دانسیته توان نیز می‌شود. عملکرد این کاتالیست با کاتالیست آندی پلاتین قابل مقایسه بوده، اما از آن بسیار ارزانتر است [۱۰].



شکل ۳. تغییر تبدیل اتان با دانسیته جریان‌های مختلف در SOFC [۱۰]

گودیلیر و همکارانش (۲۰۱۰) نیز در پژوهش خود کاتالیست‌های بر پایه سربوم را برای تهیه هیدروژن از متان در دمای پایین در SOFC مطالعه کردند. آنها در مطالعات خود با سوال‌های بسیاری روبرو شدند؛ از جمله اینکه:

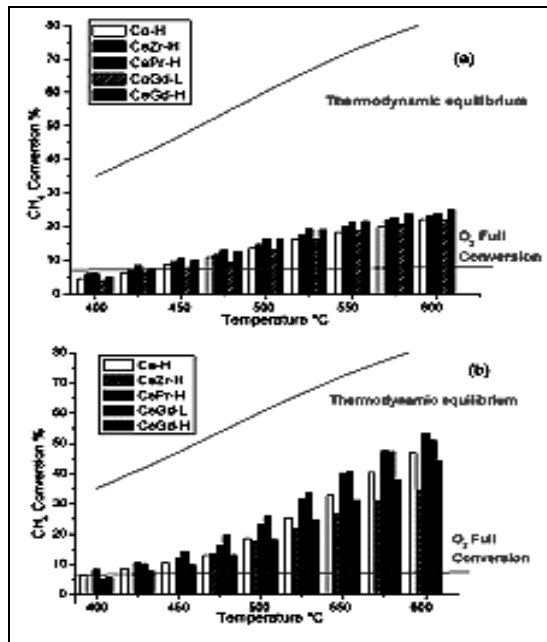
- آیا نیکل به‌عنوان یک فلز تبدیل می‌تواند در دمای پایین نیز فعالیت داشته باشد؟
- آیا مس یک فلز منتخب برای تأثیر کاهش کک می‌باشد؟

MgO و CeO₂ به‌عنوان عوامل اصلاح‌کننده کاتالیست آندی Ni-YSZ مورد استفاده قرار گرفته‌اند. آنها چنین در نظر گرفتند که نیکل فعالیت محرک تبدیل و هدایت الکترونی را برای الکتروکود تأمین و هدایت یونی و انبساط حرارتی منطبق با الکترولیت YSZ را تأمین می‌کند [۹].

لی و همکارانش نتیجه گرفتند که کاتالیست Ni-YSZ را می‌توان به‌عنوان کاتالیست آندی برای تبدیل داخلی متان با استفاده از CO₂ در سیستم‌های SOFC به‌کار برد. آنها همچنین نشان دادند که اکسید سربوم نقش مهمی در ذخیره‌سازی و تأمین اکسیژن و جلوگیری از تشکیل کربن بر سطح کاتالیست داشته است. از سوی دیگر گازهای مصنوعی تولیدشده در این سیستم‌ها را می‌توان در تولید مواد شیمیایی با ارزشی نظیر متانول و در متیل اتر به‌کار گرفت [۹].

شیون و همکارانش (۲۰۱۱) در مطالعات خود به این نتیجه رسیدند که نانو ذرات Cr₂O₃ که به روش احتراق سل‌ژل تهیه شدند، کاتالیست‌های آندی پایدار و مؤثری برای هیدروژن‌زدایی اتان به اتیلن در راکتورهای پیل‌های سوختی اکسید جامد که از BaCe_{0.8}Y_{0.15}Nd_{0.05}O₃- (BCYN) به‌عنوان الکترولیت سرامیکی هادی استفاده می‌کنند خواهد بود. آنها به این نتیجه رسیدند که تحت شرایط SOFC اتان الکترولیت BCYN دارای هدایت بیشتری نسبت به BaCe_{0.8}Y_{0.15}O₃- (BCY) می‌باشد [۱۰].

تبدیل اتان با دانسیته جریان تخلیه برحسب زمان افزایش می‌یابد (شکل ۳) زیرا تخلیه پروتون‌ها از روی آند در دانسیته جریان‌های تخلیه بالاتر سریع‌تر است. از سوی دیگر با ثابت نگه‌داشتن دانسیته شدت جریان تخلیه و افزایش دما تبدیل اتان افزایش می‌یابد. در طول هیدروژن‌زدایی اتان روی کاتالیست آندی Cr₂O₃



شکل ۴. تبدیل متان به عنوان تابعی از دما روی پایه‌های تزریق شده با Pt(a)Ni(b) آزمایش شده تحت جریان $[V] 2:15=O_2:CH_4$

اختلاف به علت جدایش Pt در سطح آند به دلیل توزیع مجدد این کاتیون‌ها می‌باشد. این مشاهدات مبتنی بر توانایی پیدایش کاتیون‌های Pt به‌طور جزئی در ۴ مکان می‌باشد که با کاهش سطح جای خالی اکسیژن توضیح داده می‌شود. انباشتگی کربن بر کاتالیست‌های پایه پلاتین کمتر دیده می‌شود که این به علت اکسیداسیون جزئی نمونه‌های کربنات هیدروژن می‌باشد [۷].

در نهایت پژوهشگران به این نتیجه رسیدند که کاتالیست‌های بر پایه سربوم پلاتین انتخاب مناسبی برای اجزای آند می‌باشند. به‌خصوص کاتالیست‌های بر پایه پلاتین با تحرک اکسیژن بالا مانند Pt-CeZr-H بهترین انتخاب در حضور آب و CO_2 در SOFC ها با تبدیل بالای متان و بازده هیدروژن و تعادل کربن بالا می‌باشند [۱۰].

در حال حاضر استفاده از ساختارهای نانومتری در پیل‌های سوختی اکسید جامد به‌منظور بهبود کارایی

• تأثیر آب و دی اکسید کربن بر رفتار کاتالیست و

تأثیر زمان بر پایداری جریان چیست؟

برای پاسخ‌گویی به این سؤالات به پژوهش‌هایی که در زیر اشاره شده است پرداختند. تبدیل متان به عنوان تابعی از دما در شکل ۴ نمایش داده شده است. هیچ بی‌اثرسازی در جریان بعد از ۲۰ دقیقه دیده نمی‌شود و نتایج کاتالیتیک به نوع فلز وابسته است.

الف) همه کاتالیست‌های تزریق شده با مس (نشان داده نشده) فعالیت کمی دارند (تبدیل حدود ۶ درصد). با وجود ماده تزریق شده و دما، نمونه‌های مس / سربوم به عنوان کاتالیست سوخت متان عمل می‌کنند. تبدیل متان محاسبه شده که از اکسیداسیون کلی با اکسیژن به دست می‌آید ۶/۶ درصد است.

ب) برای کاتالیست‌های بر پایه پلاتین و نیکل از ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد همه اکسیژن مصرف شد، درحالی‌که تبدیل متان با افزایش دما از ۴۵۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت؛ بدین معنی که واکنش‌هایی غیر از اکسیداسیون متان اتفاق افتاد [۷].

همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، تبدیل کاملاً از معادله ترمودینامیک فاصله دارد. در مورد کاتالیست‌های پایه پلاتین فاصله از معادله ترمودینامیک ۲۰ درصد و ۳۰ درصد به ترتیب در دمای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. برای کاتالیست‌های بر پایه نیکل تبدیل متان به مقدار ترمودینامیکی آن نزدیک‌تر است و با دما، به‌خصوص بین ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه، افزایش می‌یابد.

تبدیل‌های متفاوتی برای کاتالیست‌های پایه نیکل اندازه‌گیری شده است. بیشترین تبدیل را Ni-Ce-Gd و Ni-CePr-H داشته است. نمونه‌های Ni-CeZr-H دارای مقدار تعادلی کربن بالاتری می‌باشند درحالی‌که در نمونه‌های Ni-CeZr-H این مقدار کمتر می‌باشد. این

الکتروود و الکتروولیت بسیار مورد توجه است. مواد الکتروولیتی نانو می‌توانند هدایت یونی را حتی تا ۱۰ برابر و بیشتر افزایش دهند. به‌طور مشابه استفاده از الکترودهای نانومتری نیز قادر است عملکرد پیل را از طریق افزایش سطح و طول مرزهای سه‌فازی افزایش دهد. هرچند مواد نانومتری می‌توانند در دماهای کارکرد پیل‌های سوختی اکسید جامد، که حدود ۸۰۰ درجه بوده و حد پایینی آن ۵۰۰ درجه است، پایدار باشند، آنها عموماً در دماهای نسبتاً بالای فراوری پیل‌های سوختی اکسید جامد تا ۱۴۰۰ درجه به ذرات بزرگتر تبدیل می‌شوند. روتنیوم به‌عنوان جایگزینی برای نیکل مطالعه شده است، زیرا حساسیت کمتری به زیترینگ و تولید کربن دارد. بنابراین ماسن و همکارانش (۲۰۰۷) روشی را برای تولید ذرات نانوی Ru یا Ni بر سطح آند کرومیت لانتانیم پس از فراوری پیل در دمای بالا و بدون مراحل اضافی دیگر پیشنهاد کردند. در روش آنها به‌جای افزودن Ru یا Ni به‌عنوان فازی جداگانه این عناصر را در فاز کرومیت لانتانیم حل کردند. این عناصر به‌صورت ذرات نانو در فرایند گرم‌کردن در هیدروژن و در ابتدای کارکرد پیل از فاز کرومیت لانتانیم رسوب می‌کند [۱۱].

در جدول ۱ پیک دانسیته توان در دماهای گوناگون و برای آندهای مختلف نشان داده شده است. نتایج TEM آندهایی که کاتالیست‌ها در آنها حل شده‌اند، هیچ‌گونه خشن‌شدن نانوخوشه‌های روتنیوم را نشان نداد و تنها افت کمی در رفتار آند LSCrRu در ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد و در ۳۰۰ ساعت مشاهده شد. تأثیر نیکل تزریق‌شده در رفتار الکتروشیمیایی کمتر از روتنیوم تزریق‌شده می‌باشد، اگرچه هر دو رفتار آند LSCr-GDC را بهبود می‌بخشند. نانوخوشه‌های نیکل تأثیر کمتری نسبت به نانو خوشه‌های روتنیوم دارند که این

به‌علت دانسیته سطح کمتر و اندازه بزرگتر آنهاست. همچنین نانوخوشه‌های نیکل با گذشت زمان بزرگ می‌شوند. رفتار مشابهی از نیکل نیز در مورد آندهای Ni-YSZ گزارش شده است. پایداری بیشتر روتنیوم در مقایسه با نانوخوشه‌های نیکل هنوز به‌طور کامل مشخص نیست، اما به‌نظر می‌رسد که به‌دلیل نقطه ذوب بسیار بالاتر روتنیوم باشد؛ ازاین‌رو روتنیوم به‌دلیل برخورداری از بیشترین نقطه ذوب در بین کاتالیست‌های رایج انتخاب مناسبی به‌عنوان نانوکاتالیست محسوب می‌شود [۱۱]. روشا و همکارانش (۲۰۰۷) سرمت آندی پیل سوختی اکسید جامد را که شامل $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (CGO) و $Ni_{0.49}Cu_{0.51}$ بوده است را مورد بررسی قرار داده و برای اکسیداسیون متان در IT-SOFC بهینه‌سازی کرده‌اند. یکی از مزایای ITSOFC امکان اکسیداسیون الکتروشیمیایی مستقیم هیدروکربن‌هاست که نیاز به فرایندهای تبدیل داخلی و خارجی را از بین می‌برند. کاتالیست کامپوزیتی آلیاژ NiCu/Ce-Gadolinia (CGO) که توسط روشا و همکارانش پیشنهاد شد نسبت به آند Ni-YSZ مزایای قابل توجهی در خصوص اکسیداسیون الکتروشیمیایی مستقیم هیدروکربن‌ها دارد. مشاهده شده است که مس در مقایسه با نیکل فرایند شکست را تسریع نمی‌کند. همچنین تحت شرایط آندی یک جمع‌کننده مناسب جریان است. هرچند در حضور آلیاژهای نیکل مس از رسوب کربن جلوگیری شده است، اما نشان داده شده که در حضور کاتالیست‌های نیکل-مس در دمای ۸۰۰ درجه این رسوب اتفاق می‌افتد [۱۲].

با این حال تشکیل فیبرهای کربنی سبب سمیت غیرقابل بازگشت کاتالیست نمی‌شود. آنها پس از مطالعات امیدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون نشان دادند که

سرمت NiCu-CGO فعالیت کاتالیستی مناسبی در SOFC ها با متان خشک به عنوان سوخت از خود نشان می دهند. همچنین این پیل پس از ۲۰۰۰ ساعت کارکرد رسوب قابل توجهی از کربن نداشت. همچنین آنها نشان دادند که تخلخل اولیه آند تأثیر قابل توجهی در عملکرد پیل دارد و آلیاژ استفاده شده برای کارکردهای طولانی مدت مناسب است از سوی دیگر ترکیب آندی یادشده می تواند در آزمایشات سیکلی Redox که از متان به عنوان عامل احیاکننده استفاده می شوند، مقاومت خوبی از خود نشان می دهد [۱۲].

در مطالعه دیگری که فیشر و همکارانش (۲۰۰۹) روی کاتالیست های آند تسریع کننده تبدیل متان به هیدروژن انجام داده اند برای نخستین بار پرووسکایت فریت کبالت استرونتیوم لانتانیم^۴ برای نمایاندن فعالیت الکتروشیمیایی اکسیداسیون بیشتر از ۷۲ ساعت در پیل های سوختی اکسید جامد که با متان کار می کند، ابداع گردید. پرووسکایت LSCF به عنوان کاتالیست آند SOFC ها مناسب می باشد؛ زیرا دارای هدایت آنیون اکسیژن و الکتریکی و فعالیت کاتالیکی بالا می باشند. این خواص منحصر بفرد LSCF ممکن است به اکسیداسیون الکتروشیمیایی کک کمک کرده، مانع از رسوب کک بر آند گردد [۱۳].

نمودار ولتاژ و دانسیته توان، به عنوان تابعی از دانسیته جریان (I-V, I-P) افزایش در جریان و ولتاژ خروجی با زمان واکنش در آندهای Ni-Cu را نشان می دهد. این افزایش می تواند منجر به تشکیل مواد کربن دار رسانای الکتریکی بر روی آند گردد. نتایج مطالعات نشان داد که اکسیداسیون الکتروشیمیایی متان به وسیله تجزیه متان، اکسیداسیون الکتروشیمیایی هیدروژن و سپس اکسیداسیون الکتروشیمیایی کربن به CO₂ یا CO تولید

CO₂ می کند و این نرخ تولید با حضور کاتالیست LSCF سریعتر است [۱۳].

نتیجه گیری

پیل های سوختی فناوری جدیدی برای تولید انرژی هستند که بدون ایجاد آلودگی های زیست محیطی و صوتی، از ترکیب مستقیم بین سوخت و اکسیدکننده، انرژی الکتریکی با بازدهی بالا تولید می کنند. واکنش هایی که در پیل سوختی اتفاق می افتند، از دسته واکنش های اکسایش و احیاء هستند و سرعت انجام آنها آهسته است. بنابراین در پیل های سوختی که در دمای کم کار می کنند، برای بالابردن بازده پیل سوختی باید از کاتالیست استفاده کرد.

با توجه به بررسی های انجام شده در زمینه کاتالیست های مورد استفاده برای پیل های سوختی اکسید جامد نتایج زیر به دست آمده است:

در محدوده دمایی ۶۰۰ تا ۸۵۰ درجه فعالیت کاتالیستی Ni-Al₂O₃ مشابه Ru-CeO₂ بوده و در هر سه واکنش بالا بسیار بیشتر از فعالیت ScZn است. همچنین در حضور ۱۰۰ درصد متان دانسیته توان از ۱۵۲ میلی وات بر سانتی متر مربع در غیاب کاتالیست به ۳۸۲ میلی وات بر سانتی متر مربع در حضور Ni-Al₂O₃ می رسد.

عملکرد نانو Cr₂O₃ با کاتالیست آندی پلاتین قابل مقایسه بوده، اما از آن بسیار ارزانتر است. همچنین دانسیته توان پیل در ۷۰۰ درجه سانتی گراد در طول ۴۸ ساعت کارکرد تغییر چندانی نکرده است که این نشان دهنده پایداری خوب پیل است و این پایداری به کاتالیست Cr₂O₃ و سیم مسی و همین طور پایداری فیزیکی و شیمیایی الکترولیت در دمای کارکرد پیل مربوط است.



جدول ۱. بیک دانسیته توان در دماهای گوناگون، برای آندهای مختلف [۱۱]

Anode	Peak Power Density (mW/cm ²)			Pol. Resistance (Ωcm ²)		
	700°C	750°C	800°C	700°C	750°C	800°C
LSCrRu-GDC	170-193	300	405-495	0.55-0.8	0.45	0.2-0.25
LSCrNi-GDC	114-127	173-199	252-294	1.1-1.4	0.65-0.8	0.4-0.6
LSCr-GDC	49	93	166-240	2.4	1.2	0.5-0.75

تبدیل بالای متان و بازده هیدروژن و تعادل کربن بالا می‌باشند.

منابع

- [1] S. B. Adler, Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes, Chem. Rev. 2004, 104, 4791-4843.
- [2] J. Weissbart, R. Ruka, A Solid Electrolyte Fuel Cell, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 109, No. 8, 1962, pp 723-726.
- [3] Fuel Cell Handbook, EG & G Services Parsons Ins. Science Applications International Corporation, West Virginia 26507-0880, October 2000.
- [4] X. Zhang, S.H. Chan, G. Li, H.K. Ho, J. Li, Z. Feng, A Review of Integration Strategies for Solid Oxide Fuel Cells, Journal of Power Sources 195 (2010) 685-702.
- [5] Edward J. Naimaster, A. K. Sleiti, Effects of Electrode Microstructure on Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell Performance, Journal of Fuel Cell Science and Technology, OCTOBER (2010)7, 051015-1- 051015-15.
- [6] C. Yang Wang, Fundamental Models for Fuel Cell Engineering, Chem. Rev. 2004, 104, 4727-4766.
- [7] C. Gaudillère, P. Vernoux, C. Mirodatos, G. Caboche, D. Farrusseng, Screening of Ceria-Based Catalysts for Internal Methane Reforming in Low Temperature SOFC, Catalysis Today 157 (2010) 263-269.

درمورد استفاده از روتنیوم حل شده در آند، بیشترین دانسیته جریان با ۱۵ دقیقه آزمایش 125 mW/cm^2 به دست آمد که با افزایش زمان به طور پیوسته افزایش می‌یابد و در ۱۰۰ ساعت به 300 mW/cm^2 رسید که در مقایسه با نیکل حل شده در آند مطلوب تر است.

اکسیداسیون الکتروشیمیایی متان به وسیله تجزیه متان، اکسیداسیون الکتروشیمیایی هیدروژن و سپس اکسیداسیون الکتروشیمیایی کربن به CO_2 یا CO تولید CO_2 می‌کند و این نرخ تولید با حضور کاتالیست LSCF سریعتر می‌باشد.

Ni-Co و Ni-Co (34:16)/YSZ و Ni (50)/YSZ می‌توانند به عنوان کاتالیست تبدیل اتانول استفاده شوند. افزودن کبالت به نیکل بر روی پایه YSZ تأثیر مهمی بر انتخاب پذیری متان، که از محصولات نامطلوب است، دارد؛ زیرا محصول هیدروژن را کاهش می‌دهد. مقایسه نتایج با کاتالیست‌های گوناگون نشان می‌دهد که حضور کبالت تولید متان را به شدت کاهش داده، در نتیجه محصول هیدروژن را در دماهای پایین افزایش می‌دهد.

کاتالیست‌های بر پایه سریوم پلاتین انتخاب مناسبی برای اجزای آند می‌باشند. به خصوص کاتالیست‌های بر پایه پلاتین با تحرک اکسیژن بالا مانند Pt-CeZr-H بهترین انتخاب در حضور آب و CO_2 در SOFC ها با



[12] D. La Rosa, M. Lo Faro, G. Monforte, V. Antonucci, A. S. Aricò and A. Sin, Recent Advances in the Development of NiCu Alloy Catalysts for IT-SOFCs, ECS Transactions, 7 (1) (2007), 1685-1693.

[13] J. C. Fisher, S. S.C. Chuang, Investigating the CH₄ Reaction Pathway on a Novel LSCF Anode Catalyst in the SOFC, Catalysis Communications 10 (2009) 772-776.

[8] W. Wang, C. Su, Y. Wu, R. Ran, Z. Shao, A comprehensive Evaluation of a Ni-Al₂O₃ Catalyst as a Functional Layer of Solid-Oxide Fuel Cell Anode, Journal of Power Sources 195 (2010) 402-411.

[9] B. Gwon Lee, J. Shik Kang, D. Hyun Kim, S. Deuk Lee and D. Ju Moon, Development of Anode Catalyst for Internal Reforming of CH₄ by CO₂ in SOFC System, Studies in Surface Science and Catalysis, 159(2006), 613-616.

[10] X.Zhu Fu, X.XiongLuo, J.LiLuo, T. Chuang, Ethane Dehydrogenation over Nano-Cr₂O₃ Anode Catalyst in Proton Ceramic Fuel Cell Reactors to co-Produce Ethylene and Electricity, Journal of Power Sources 196 (2011) 1036-1041.

[11] B. D. Madsen, W. Kobsiriphat, Y. Wang, L. D. Marks, and S. A. Barnett, SOFC Anode Performance Enhancement Through Precipitation of Nanoscale Catalysts, ECS Transactions, 7 (1) (2007), 1339-1348.

پی نوشت

- 1- YSZ
- 2- LSM
- 3- GNP
- 4- LSCF

★ ★ ★

مرکز آموزش جهاد دانشگاهی واحد صنعتی امیرکبیر

برگزاری کنه:

دوره های آموزشی نرم افزارهای طراحی مهندسی . ساخت و تولید به کمک کامپیوتر

دوره های تخصصی مهندسی برق
 Protel , Matlab, LabView , Orcad

دوره های تخصصی مکانیک
 Catia 5, Ansys9 , Carrier, CNC , CadWorx , Auto Plant

دوره های تخصصی مهندسی صنایع
 مدیریت و کنترل پروژه , MSP , SPSS , Primavera

دوره های تخصصی مهندسی عمومی و مهندسی
 Matlab, Simulink, matlab , piping , Fluent

Pro/ENGINEER **Mechanical Desktop**

Solid Works **Matlab**

Auto cad **ANSYS**

Fluent - Gambit **Surf CAM**

Power MILL

Edge CAM

CATIA

آماده برگزاری دوره های آموزش جهت مراکز ، نهادهای و کارخانجات

آدرس : خیابان حافظ ، روبروی دانشگاه صنعتی امیر کبیر ، کوچه آرژانتین ، پلاک ۲
 نرس : ۸۸۸۰۷۰۰۸ تلفن : ۸۸۸۹۲۱۴۴ . ۸۸۸۹۵۹۶۹

