

ارزیابی عملکرد و ریز ساختار تک سل پیل سوختی اکسید جامد

شهریار بزرگمهری^{*}، محسن حامدی^۱، حامد محبی^۲، امیر قبادزاده^۳، حامد اصلاح نژاد^۴

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۱/۰۲/۱۲

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۱/۰۵/۰۵

در این مقاله، عملکرد و مشخصات ریزساختاری تک سل پیل سوختی اکسید جامد با انجام آزمون‌های تجربی و با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و همچنین مدلسازی عملکرد مورد بررسی قرار گرفته است. این تک سل‌ها به جهت استفاده از روش‌های تولید انبو و اقتصادی با روش‌های ریخته‌گری نواری و چاپ صفحه‌ای ساخته شده‌اند که فرآیند تولید آنها ارائه می‌گردد. همچنین با استفاده از مدل عملکرد الکتروشیمیایی و مشخصات ریزساختاری تک سل، افت‌های قطبش اهمی، فعال‌سازی و غلظتی حاصل از لایه‌های مختلف تک سل محاسبه می‌شود. براساس نتایج حاصل از محاسبات مدل‌سازی عملکرد افت فعال‌سازی آنده، کاتد و اهمی بیشترین تاثیر در کاهش توان حاصل از پیل سوختی را موجب می‌شوند. به این ترتیب، ریز ساختار و هندسه لایه‌های تک سل نقش اصلی را در عملکرد آن دارند. به علت درشت دانه‌بودن ذرات و حفره در لایه آند نسبت به لایه کاتد افت فعال‌سازی آن بیشتر می‌باشد. ارزیابی عملکرد با مدل الکتروشیمیایی از تک سل‌های تولیدی به روش ریخته‌گری نواری و چاپ صفحه‌ای به عنوان ابزار مهمی می‌تواند کمک به بهبود و بهینه سازی فرآیند ساخت در مطالعات آتی نماید.

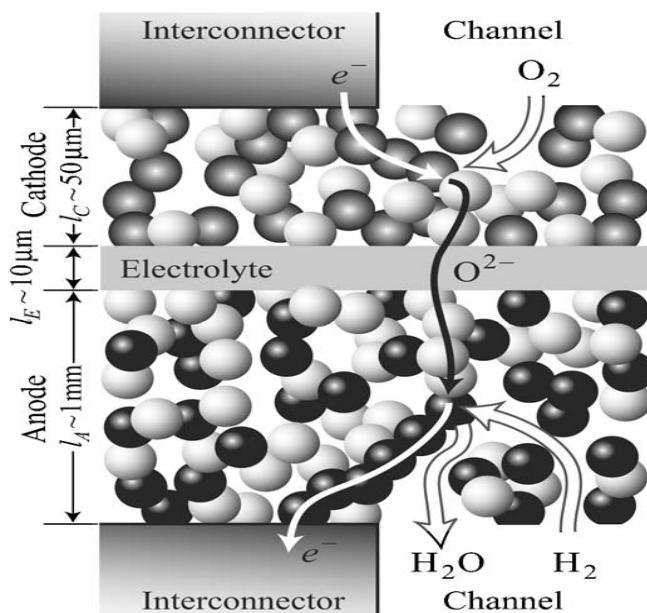
کلمات کلیدی:

پیل سوختی اکسید جامد، عملکرد، ریز ساختار، ریخته گری نواری، چاپ صفحه‌ای

مقدمه

پیل‌های سوختی اکسید جامد به علت مزایای فراوان که عبارتند از: راندمان بالا، استفاده از سوخت‌های متنوع، حداقل آلایندگی زیست محیطی، کاربرد در تولید همزمان حرارت و برق و استفاده در تولید پراکنده و یا متمنکر انرژی [۲۱ و ۱۶]، به عنوان امید بخش ترین فناوری تولید انرژی پاک در جهان مطرح می‌باشد.

دانش پیل سوختی اکسید جامد براساس کشف هدایت یونی در اکسیدهای جامد توسط نرنست^۱ دانشمند قرن ۱۹ میلادی برای اولین بار آغاز گردید. اولین پیل سوختی سرامیکی (یا اکسید جامد) در سال ۱۹۳۷ توسط باور و پریس^۲ در دمای $800 - 1000^{\circ}\text{C}$ اختراع گردید[۲۱]. اصول کارکرد تک سل پیل سوختی اکسید جامد در دمای کارکرد $800 - 1000^{\circ}\text{C}$ به طور کلی بر اساس فرآیندهای الکتروشیمیایی مطابق شکل ۱ بر احیای گاز اکسیژن و تبدیل به یون‌های اکسیژن دو بار منفی در کاتد و هدایت یونی اکسیژن از لایه الکترولیت و نهایتاً اکسیداسیون هیدروژن (یا سوخت) در آند می‌باشد. همچنین در مدار خارجی حرکت الکترون‌ها توسط اتصال دهنده‌ها^۳ از سل جهت تولید الکتریسیته انجام می‌پذیرد.



شکل ۱): شماتیکی از ریزساختار و لایه‌ها و نحوه کارکرد پیل سوختی اکسید جامد، [۱۲].

1) Nernst

2) Baur and Preis

3) Interconnector

رایج‌ترین مواد تشکیل دهنده تک سل پیل سوختی اکسید جامد عبارتند از: ۹۲٪ مول زیرکنیا (ZrO_2) پایدار شده با ۸٪ مول ایتریا (Y_2O_3) یا به اختصار YSZ جهت ساخت الکتروولیت، کامپوزیت اکسید نیکل (NiO) و YSZ با نسبت وزنی ۶۰٪ و ۴۰٪ به ترتیب برای ساخت آند و همچنین منگنات لاتانیم و استرانسیوم ($La_{0.80}Sr_{0.20}MnO_3$) و YSZ به نسبت جرمی ۵۰٪ به اختصار LSM/YSZ برای ساخت کاتد می‌باشد.

جهت فرآیند ساخت لایه‌های تک سل معمولاً از روش‌های مختلف مانند: پرس، ریخته‌گری نواری^۱، اکسترود و کلندرینگ^۲ برای زیر لایه با مقاومت مکانیکی لازم جهت لایه آند تکیه تک سل و همچنین روش‌های پوشش دهی چاپ صفحه‌ای^۳، انواع روش‌های اسپری، ریخته‌گری لغزشی، پوشش دهی غرقابی، لایه نشانی تبخیر فیزیکی^۴ و غیره جهت لایه‌های الکتروولیت و کاتد استفاده می‌شود[۱۹ و ۱۵ و ۱۴]. جدول ۱ مقایسه روش‌های رایج ساخت تک سل پیل سوختی اکسید جامد و مزايا و معایب هر روش را ارائه می‌نماید. با توجه به مقایسه روش‌های مطرح روش‌های ریخته‌گری نواری و چاپ صفحه‌ای علاوه بر مزايا فنی و اقتصادي قابلیت استفاده در تولید انوه را دارا می‌باشند.

جدول ۱): مقایسه روش‌های ساخت لایه‌های تک سل پیل سوختی اکسید جامد

معایب	مزایا	هزینه	نوع مواد	فرآیند ساخت
دمای بالا و اکشن، خورندگی مواد اولیه، نرخ کند ساخت لایه‌های یکنواخت با کیفیت بالا	کاربرد زیاد میکروالکترونیک و ساخت لایه‌های یکنواخت با کیفیت بالا	بالا	YSZ, cermet anode	لایه نشانی تبخیر الکتروشیمیابی
ترک لایه، عدم لایه یکنواخت	لایه نشانی تقریبا هر ماده‌ای	بالا	YSZ	لایه نشانی پالس لیزر
ساخت چند لایه با یک فرآیند اسپری، لایه چگال، کنترل تخلخل به بهینه سازی نیاز است	جهت کنترل مناسب تخلخل به حداقل نیاز به ساخت لایه ۱۰ میکرومتر	متوسط	YSZ, NiO, LSM	اسپری پلاسمای
تخلخل یا چگال با کنترل خوب تخلخل	لایه نشانی چند لایه بر روی زیرلایه با تخلخل یا چگال با کنترل خوب تخلخل	متوسط	YSZ, NiO, LSM	چاپ صفحه‌ای
ترک سطح	لایه نشانی چند لایه بر روی زیرلایه با تخلخل یا چگال با کنترل خوب تخلخل	متوسط	YSZ	کلندرینگ
عدم ضخامت یکنواخت، ترک سطح	بدون محدودیت در شکل زیر لایه، تولید انبوه، کنترل خوب، لایه چگال	متوسط	YSZ	لایه نشانی الکتروفورز
فناوری با قابلیت انطباق بالا، قابلیت تولید بالای ۵ میکرومتر	ساخت لایه با ضخامت‌های انبوه، ساخت لایه‌های چندگانه	پایین	YSZ, Ni-cermet, LSM	ریخته‌گری نواری
احتمال تشکیل ترک	فناوری با قابلیت انطباق بالا، لایه چگال	پایین	YSZ	ریخته‌گری دوغابی
تعداد دفعات تکرار زیاد و احتمال تشکیل ترک	ساخت لایه‌های نازک با چگالی بالا و دما زیستر پایین، کنترل ضخامت لایه خوب	پایین	YSZ, LSM	سل - ژل

1) Tape cast

2) Calendering

3) Screen print

4) PVD: Physical Vapor Deposition

در این پژوهش از روش‌های اقتصادی و تولید انبوه ریخته‌گری نواری و چاپ صفحه‌ای جهت ساخت تک سل پیل سوختی اکسید جامد استفاده شده و برای اولین بار در کشور با موفقیت تک سل پیل سوختی اکسید جامد تولید و مورد آزمون قرار گرفته است.

در تحقیقات انجام یافته توسط پژوهشگران، روش‌های مختلف جهت بررسی عوامل موثر بر عملکرد پیل سوختی اکسید جامد مورد استفاده قرار گرفته است، از آن جمله روش‌های تجربی (آزمون تجربی عملکردی جریان - ولتاژ و آزمون طیف نگاری امپدانس) و روش‌های ریاضی نظیر انواع مدل‌سازی‌های عددی فرآیند چندگانه فیزیکی و الکتروشیمیایی، انتقال حرارت و جرم و بار الکتریکی می‌توان اشاره نمود. مدل‌سازی به عنوان ابزار مهمی در دسترس پژوهشگران می‌باشد که عملکرد این سیستم‌ها را شبیه‌سازی می‌نمایند^[۱۳ و ۲]. روش‌های ریاضی به طور کلی از معادله نرنست، معادلات قطبش فعال‌سازی، اهمی و غلظتی استفاده می‌کنند. لذا به داده‌های فراوانی از جمله خصوصیات ریزساختاری و خصوصیات الکتروشیمیایی مواد استفاده شده در پیل سوختی، شرایط کارکرد، شناخت دقیق فرآیندهای چندگانه شیمی - فیزیک و حل معادلات نیاز دارد. بنابراین، در این پژوهش سعی شده است با ترکیب دو روش تجربی و مدل‌سازی تک سل‌های ساخته شده به روش ریخته‌گری نواری و چاپ صفحه‌ای مورد ارزیابی عملکردی قرار گیرند.

همان گونه که در بررسی ادبیات موضوع مشاهده می‌شود^[۱۹ و ۱۵ و ۱۴ و ۱۳ و ۲]، بررسی تجربی ساخت و مدل‌سازی و ارزیابی عملکرد تک سل در مقالات به طور جداگانه آورده شده است. ولی در این مقاله تلفیق بررسی تجربی و ساخت و مدل‌سازی عملکرد ارائه شده است. به این ترتیب، بررسی و ارزیابی عملکردی تک سل‌های ساخته شده به روش ریخته‌گری نواری و چاپ صفحه‌ای با مدل‌سازی رویکرد نوینی در این مقاله محسوب می‌باشد که می‌توان به شناسایی عوامل تاثیر گذار و اهمیت این عوامل در عملکرد تک سل‌های پیل سوختی اکسید جامد دست یافت.

بررسی مدل عملکرد تک سل

در این بخش از مقاله، اصول و مبانی کارکرد تک سل پیل سوختی اکسید جامد بر اساس تئوری و مبانی الکتروشیمیایی مورد اشاره قرار می‌گیرد.

تئوری و مبانی مدل الکتروشیمیایی تک سل

پیل‌های سوختی به عنوان سلول‌های گالوانیکی انرژی آزاد یک واکنش شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند. تغییرات انرژی آزاد گیبس^{۱)} در یک واکنش شیمیایی به ولتاژ سل بر اساس معادله زیر برقرار می‌شود^[۱]:

1) Gibbs free energy

$$\Delta G = -nFE \quad (1)$$

که n تعداد الکترون‌های شامل در واکنش در مورد پیل‌های سوختی اکسید جامد برابر با ۲ می‌باشد، F ثابت فاراده (برابر با ۹۶۴۸۵ C mol^{-1}) و E ولتاژ سل در حالت تعادل ترمودینامیکی بدون جریان خروجی یا ^۱(OCV) می‌باشد. با استفاده از معادلات ترمودینامیکی می‌توان معادله نرنست^۲ را به صورت زیر از معادله ۲ به دست آورد [۱۷]:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right) \quad (2)$$

که R ثابت جهانی گازها (برابر با $۸,۳۱۴۵ \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)، T دمای مطلق بر حسب کلوین، P_{H_2} ، P_{O_2} و P_{H_2O} به ترتیب فشار جزئی هیدروژن، اکسیژن و بخار آب می‌باشند. E^0 پتانسیل بازگشت پذیر بر حسب ولت با استفاده از فرمول زیر قابل محاسبه است [۱۷]:

$$E^0 = 1.253 - 2.4516 \times 10^{-4} T \quad (3)$$

با بررسی افتهای قطبیش‌ها اعمالی بر تک سل می‌توان معادله زیر را برای ولتاژ خروجی (V) تک سل بیان نمود [۱۷]:

$$V = E - \eta_{act,a} - \eta_{act,c} - \eta_{conc,a} - \eta_{conc,c} - \eta_{ohmic} \quad (4)$$

که به ترتیب $\eta_{act,a}$ ، $\eta_{act,c}$ ، $\eta_{conc,a}$ ، $\eta_{conc,c}$ و η_{ohmic} عبارتند از: افت ولتاژ فعالسازی^۳ آند و کاتد و همچنین افت ولتاژ غلظتی^۴ آند، کاتد و افت ولتاژ اهمی می‌باشند.

افت پتانسیل فعالسازی

افت پتانسیل فعالسازی به سیستمیک الکترودها در ناحیه واکنش مربوط می‌شود. این افت به سبب ضرورت فعالسازی جهت انتقال بارهای الکتریکی اتفاق می‌افتد. رابطه چگالی جریان و افت فعالسازی الکترودها با معادله باتلر-ولمر^۱ به صورت زیر بیان می‌گردد:

-
- 1) Open Circuit Voltage
 - 2) Nernst equation
 - 3) Activation overpotential
 - 4) Concentration overpotential

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha z F \eta_{act}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)z F \eta_{act}}{RT}\right) \right] \quad (5)$$

که J_0 چگالی جریان تبادلی است، Z تعداد الکترون‌های درگیر در معادله واکنش است و در اینجا ۲ در نظر گرفته می‌شود و α ضریب تقارن و ۵٪ فرض می‌شود. بنابر تعریف طول مرزهای فازهای سه گانه^۳ توسط دنگ و پتریک^۴، معادله چگالی جریان تبادلی برای کاتد و آند عبارتند از [۱۰ و ۸]:

$$J_{0,a} = k_a \frac{72X[D_P - (D_P + D_S)\varepsilon]\varepsilon}{D_S^2 D_P^2 (1 - \sqrt{1 - X^2})} \times \left(\frac{P_{H_2}}{P_{ref}} \right) \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{ref}} \right) \exp\left(-\frac{E_{act,a}}{RT}\right) \quad (6)$$

$$J_{0,c} = k_c \frac{72X[D_P - (D_P + D_S)\varepsilon]\varepsilon}{D_S^2 D_P^2 (1 - \sqrt{1 - X^2})} \times \left(\frac{P_{O_2}}{P_{ref}} \right)^{0.25} \exp\left(-\frac{E_{act,c}}{RT}\right) \quad (7)$$

که k_a و k_c به ترتیب عبارتند از ضرایب ثابت مربوط به چگالی جریان تبادلی آند و کاتد می‌باشند. همچنین X نشان دهنده نسبت طول گلوگاه تماس دانه^۴ به اندازه دانه، ε نسبت تخلخل^۵ الکترود، D_P اندازه حفره^۶، D_S اندازه دانه یا ذرات در آند و یا کاتد است. P_{ref} فشار مرجع (bar)، $E_{act,c}$ و $E_{act,a}$ به ترتیب سطوح انرژی فعال‌سازی آند و کاتد براساس مراجع دارای مقادیر $J \text{ mol}^{-1} \times 10^5$ و $J \text{ mol}^{-1} \times 10^6$ می‌باشند. با بررسی مراجع و همچنین با استفاده از معادله باتلر-وملر می‌توان برای افت پتانسیل فعال‌سازی کاتد و آند دو معادله ۸ و ۹ زیر را ارائه نمود [۱۱ و ۷]:

$$\eta_{act,a} = \frac{2RT}{nF} \times \sinh^{-1} \left(\frac{J}{2J_{0,a}} \right) \quad (8)$$

$$\eta_{act,c} = \frac{2RT}{nF} \times \sinh^{-1} \left(\frac{J}{2J_{0,c}} \right) \quad (9)$$

-
- 1) Butler-Volmer equation
 - 2) Triple Phase Boundary (TPB) length
 - 3) Deng and Petric
 - 4) grain
 - 5) porosity
 - 6) pore

افت پتانسیل غلظتی

افت پتانسیل غلظتی به مقاومت الکترودها نسبت به انتقال گازهای واکنشگر به محل واکنش و انتقال گازهای حاصل از واکنش از محل واکنش مربوط می‌شود. برای یک سل پیل سوختی اکسید جامد، افت پتانسیل غلظتی بر حسب اختلاف غلظت گازها بین سطح الکترود و وجه مشترک الکترود-الکتروولیت می‌تواند بیان شود. بر اساس مدل فیک^۱، معادلات افت پتانسیل غلظتی آند و کاتد را مطابق فرمول‌های ۱۰ و ۱۱ می‌توان به دست آورد [۱۸ و ۱۱ و ۹ و ۵ و ۴]:

$$\eta_{conc,a} = \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{1 + \frac{RTd_a J}{2FD_a^{eff} P_{H_2O}^0}}{1 - \frac{RTd_a J}{2FD_a^{eff} P_{H_2}^0}} \right] \quad (10)$$

$$\eta_{conc,c} = \frac{RT}{4F} \ln \left[\frac{\frac{P_{O_2}^0}{\delta_{O_2}}}{\frac{P_c}{\delta_{O_2}} - \left(\frac{P_c}{\delta_{O_2}} - \frac{P_{O_2}^0}{\delta_{O_2}} \right) \exp \left(\frac{RTd_c J \delta_{O_2}}{4FD_c^{eff} P_c} \right)} \right] \quad (11)$$

که P_c فشار کارکرد در کاتد، d_a و d_c ضخامت لایه آند و کاتد به ترتیب می‌باشند. همچنین D_a^{eff} و D_c^{eff} نشان دهنده ضرایب موثر نفوذ در آند و کاتد می‌باشند. $D_{O_2,k}^{eff}$ ضریب موثر نفوذ نودسن^۲ اکسیژن می‌باشد و ضریب δ_{O_2} عبارتست از:

$$\delta_{O_2} = \frac{D_{O_2,k}^{eff}}{D_{O_2,k}^{eff} + D_c^{eff}} \quad (12)$$

سازوکار نفوذ در الکترودهای متخلخل اساساً به دو تئوری نفوذ مولکولی و نفوذ نودسن تقسیم می‌شود. نفوذ مولکولی حاصل از تسلط اثر متقابل مولکول - مولکول می‌باشد و در حالتی رخ می‌دهد که اندازه حفره از گام میانگین آزاد^۳ مولکول‌ها بسیار بزرگتر باشد. از طرف دیگر، اگر اندازه حفره از گام میانگین آزاد مولکول‌ها بسیار کوچکتر باشد، اثر متقابل

1) Fick's model

2) effective Knudsen diffusion coefficient

3) The mean free path

دیواره حفره و مولکول بر مساله حاکم است. به این ترتیب، پدیده نفوذ نودسن اهمیت پیدا می کند. در اغلب ساختارهای متخلخل دو پدیده دارای اهمیت هستند. بنابر این، ضرایب نفوذ موثر از ترکیب دو سازوکار مطابق معادلات زیر به دست می آید [۲۰ و ۲۲ و ۴]:

$$\frac{1}{D_a^{eff}} = \frac{\xi}{\varepsilon} \left(\frac{1}{D_{H_2-H_2O}} + \frac{1}{D_{H_2,k}} \right) \quad (13)$$

$$\frac{1}{D_c^{eff}} = \frac{\xi}{\varepsilon} \left(\frac{1}{D_{O_2-N_2}} + \frac{1}{D_{O_2,k}} \right) \quad (14)$$

$$\eta_{conc,a} = \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{1 + \frac{RTd_a J}{2FD_a^{eff} P_{H_2O}^0}}{1 - \frac{RTd_a J}{2FD_a^{eff} P_{H_2}^0}} \right] \quad (15)$$

که $\frac{\xi}{\varepsilon}$ نسبت اعوجاج^۱ به تخلخل الکترود، $D_{H_2-H_2O}$ و $D_{O_2-N_2}$ ضرایب نفوذ ملکولی موثر برای سیستم دوتایی- H_2O و O_2-N_2 می باشند. $\frac{\xi}{\varepsilon} D_{H_2,k}$ ضریب نفوذ نودسن موثر برای گاز هیدروژن می باشد. مقادیر ضرایب نفوذ ملکولی و نودسن با تئوری چپمن-انسکوگ^۲ و تئوری سیتیک به ترتیب قابل محاسبه است [۲۰ و ۲۲ و ۴].

افت پتانسیل اهمی

به طور کلی، هدایت الکتریکی اتصال دهندها و الکترودها بسیار بیشتر از الکتروولیت می باشند. بنابراین، از افت پتانسیل اهمی حاصل از آنها در مقابل الکتروولیت صرفنظر می کنند [۲۰ و ۲۲]. بنابر قانون اهم، افت پتانسیل اهمی تک سل بر حسب مشخصات الکتروولیت از رابطه زیر محاسبه می شود [۲۲]:

$$\eta_{ohmic} = 2.99 \times 10^{-11} JL \exp \left(\frac{10300}{T} \right) \quad (16)$$

1) tortuosity

2)) hapman-Enskog theory

که L ضخامت الکتروولیت برحسب میکرومتر می باشد.

فرآیند ساخت تک سل

به منظور ساخت تک سل پبل سوختی آند تکیه صفحهای از دو روش اصلی ساخت لایه‌های سرامیکی، ریخته‌گری نواری برای ساخت لایه آند و چاپ صفحهای برای ساخت لایه‌های الکتروولیت و کاتد استفاده شده است و همچنین مراحل میانی لایه گذاری، پیش پخت، زینتر همزمان دو لایه آند و الکتروولیت، تاب گیری نیم سل، و زینتر نهایی کاتد پس از چاپ صفحهای کاتد انجام یافته است.

روش ریخته‌گری نواری آند

روش ریخته‌گری نواری یک روش دوغابی است که با حرکت مخزن محتوى دوغاب با ترکیب مناسب بر روی زیرلایه میلار^۱ لایه سبز رنگ آند (لایه خام) ساخته می‌شود. سرعت مخزن محتوى دوغاب ۵ cm/min می باشد و همچنین فاصله تیغه راهنمای در حدود ۵۰۰ میکرومتر و ارتفاع دوغاب به مقدار کم حدود یک الی دو میلیمتر مورد استفاده قرار گرفته است. لایه خام حدوداً با ضخامت ۱۰ الی ۸۰ میکرون قابل ساخت است.

ترکیب دوغاب از اصلی‌ترین پارامترهای ساخت یک نوار کاملاً مناسب در روش ریخته‌گری نواری است که با نسبت‌های مختلف آزمایش‌های متعدد انجام یافت که به نسبت‌های بهینه در نهایت به دست آمد. این ترکیب مناسب دوغاب تشکیل شده است از پودر جامد: NiO/YSZ (میکرو یا نانو اندازه) و تخلخل‌زا به نسبت جرمی ۵.۲٪ (نشاسته یا کربن بلک) به نسبت جرم ۶۲٪ پودر جامد به کل جرم دوغاب و حلال (اتانول و تولوئن) و چسب پلی وینیل بوتیرال (PVB) به نسبت جرمی ۴.۹۶٪ به جرم کل دوغاب و همچنین پلاستیسایز^۲، بوتیل بنزیل فتالات (BBP)، با همین نسبت جرمی، پس از ساخت ترکیب مناسب دوغاب با آسیاب گلهای با ساقمه‌های زیرکنیایی به مدت ۲۴ ساعت مواد مختلف با هم مخلوط می‌گردند و ساخت لایه‌های خام آند با ضخامت حدود ۴۰ الی ۶۰ میکرون با دستگاه مذکور انجام می‌شود.

لایه گذاری^۳ لایه آند

با بریدن قطعات مربع شکل از نوار حاصل از ریخته‌گری نواری به ابعاد مورد نظر و قراردادن تعداد ۲۰ الی ۴۰ قطعه آن

1) Mylar

2) plasticizer

3) lamination

بر روی هم با تغییر جهت ۹۰ درجه خط تولید نوارها، عمل پرس در دمای اتاق با فشار حدود ۱۰۰ کیلو پاسکال جهت ساخت ضخامت لازم آند انجام می‌پذیرد.

چاپ صفحه‌ای لایه الکتروولیت

ساخت لایه الکتروولیت بر اساس روش چاپ صفحه‌ای براساس عبور دوغاب از صفحه مش دار با استفاده از کاردک با دستگاه اتوماتیک بر روی زیرلایه (آند خام) صورت می‌گیرد. ترکیب دوغاب بر اساس اندازه ذرات پودر جامد YSZ متغیر می‌باشد که پس از ۲۴ ساعت مخلوط شدن توسط آسیاب ساچمه‌ای به دست می‌آید. بر اساس سه پودر YSZ نانو اندازه شرکت چینی متريال ورد^۱ و پودر شرکت ژاپنی توسو^۲ با ابعاد میکرو و شرکت امریکایی نکستک^۳ بر دو زیرلایه نوار لمینت شده از پودر NiO\YSZ شرکت چینی و شرکت امریکایی آزمایش‌های انجام شد که دو نیم سل خام با ترکیب پودر توسو-متريال و نکستک-نکستک قابل قبول به دست آمد. پس از ۵ بار عمل چاپ صفحه‌ای بر روی زیر لایه در نهایت بعد از عمل زينتر ضخامت در حدود ۱۰ میکرومتر لایه الکتروولیت قابل حصول است.

پيش پخت نيم سل

نيم سل خام در دمای 1000°C به مدت ۲ ساعت پيش زينتر می‌شود.

زينتر نيم سل

زينتر كامل نيم سل در دمای 1400°C به مدت ۲ ساعت انجام می‌پذيرد.

چاپ صفحه‌ای کاتد

مشابه مرحله چاپ صفحه‌ای الکتروولیت با استفاده از دوغابی به نسبت جرمی ۶۰٪ پودر جامد LSM/YSZ از شرکت (Nextech) به ۴۰٪ حال (مخلوط ۹۴٪ و ۶٪ به ترتیب اتیل سلولز به ترینیول) با انجام سه بار چاپ صفحه‌ای لایه کاتد ساخته می‌شود.

زينترکامل تک سل

زينتر كامل تک سل در دمای 1200°C به مدت ۲ ساعت انجام می‌پذيرد.

1) Material World
2) Tosoh
3) Nextech

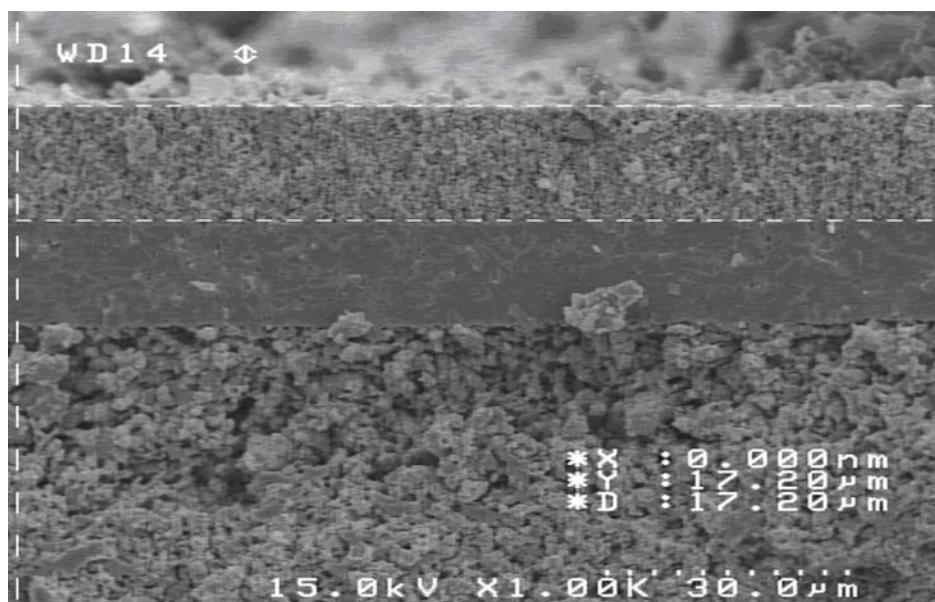
روش آزمون تجربی عملکرد تک سل

نتایج عملکردی تک سل با استفاده از دستگاه تست مورد ارزیابی قرار گرفت که شامل: کوره، سیستم ثابت نگهدارنده تک سل، انتقال گازهای هیدروژن و اکسیژن و جمع کننده های جریان و ولتاژ (دستگاه تست واناتک^{۱)} می باشد.

نتایج و بحث

بررسی ریزساختاری تک سل

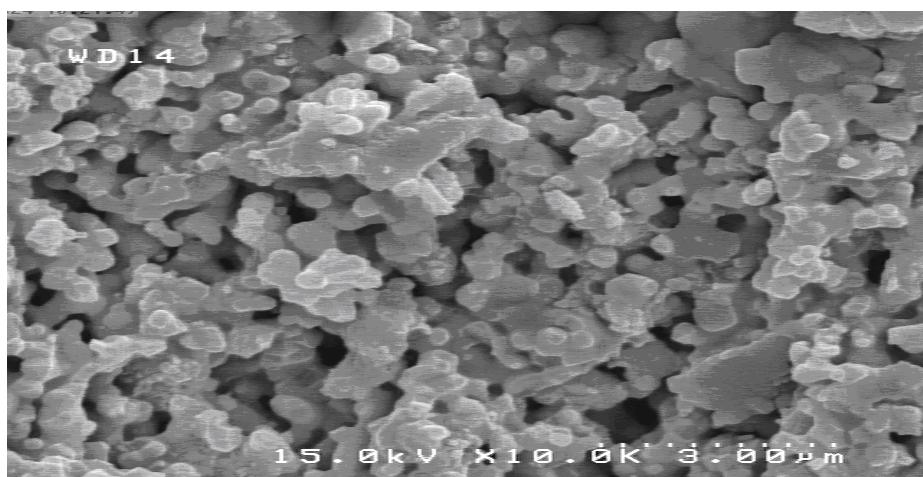
بررسی ریزساختار و ضخامت لایه با کمک میکروسکوپ الکترونی روشنی در اشکال ۲ الی ۴ ارائه گردیده است. در شکل های ۲ و ۳ ضخامت لایه های کاتد و الکتروولیت به ترتیب $۱۷/۲۰$ و $۱۵/۴۰$ میکرومتر تعیین می گردد و به همین روش ضخامت لایه آند $۱/۰۵۶$ میلیمتر مشخص می شود. لایه الکتروولیت را در بین دو لایه کاتد و آند با بزرگنمایی هزار برابر نشان می دهد. لایه الکتروولیت نسبتا بدون تخلخل و با سوارخ های بسیار کوچک بدون اتصال به دو لایه آند و کاتد مانع نشت گاز بین دو لایه الکترود می باشد.



شکل ۲): سطح مقطع تک سل با میکروسکوپ SEM سه لایه کاتد و الکتروولیت و آند به ترتیب از بالا به پایین
ضخامت لایه کاتد $۱۷/۲۰$ میکرومتر

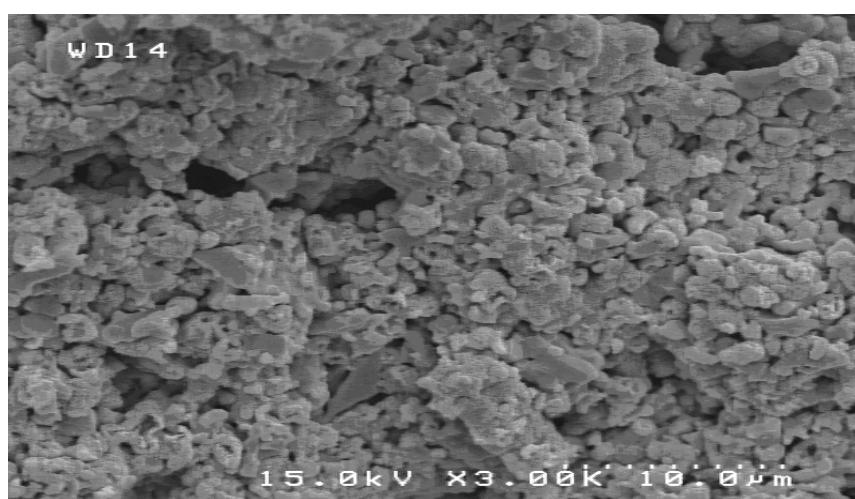
1) Wonatech

در شکل ۳ ریزساختار کاتد با بزرگنمایی ده هزار برابر دیده می‌شود. با استفاده از نرم افزار آنالیز تصویر ImageJ، دانه بندی اندازه ذرات یک و نیم میکرومتر به دست می‌آید. همچنین تخلخل این لایه 30% و قطر متوسط حفره‌ها $10\mu\text{m}$ میکرومتر می‌باشد.



شکل ۳): سطح مقطع کاتد تک سل با میکروسکوپ SEM با بزرگنمایی 10 هزار برابر

در شکل ۴ ریزساختار آند با بزرگنمایی سه هزار برابر دیده می‌شود. با استفاده از نرم افزار آنالیز تصویر ImageJ، دانه بندی آند به اندازه $2/5$ میکرومتر تعیین می‌گردد. همچنین تخلخل این لایه 42% می‌باشد و قطر متوسط حفره‌ها $20\mu\text{m}$ میکرومتر محاسبه می‌شود.



شکل ۴): سطح مقطع آند تک سل با میکروسکوپ SEM با بزرگنمایی 3 هزار برابر

جدول ۲ مشخصات ریزساختاری تک سل ساخته شده را نشان می‌دهد، که مقادیر آن در کد مدل‌سازی مورد استفاده قرار گرفته است.

جدول (۲): مشخصات ریزساختاری و لایه‌های تک سل

عنوان	مقدار	واحد
k_a : ضریب ثابت معادله قطبش فعال‌سازی آند	$4/1163 \times 10^{-9}$	A/m^2
k_c : ضریب ثابت معادله قطبش فعال‌سازی کاتد	$4/75892 \times 10^{-8}$	A/m^2
$E_{act,a}$: انرژی فعال‌سازی آند	$1/0 \times 10^{-5}$	$J mol^{-1}$
$E_{act,c}$: انرژی فعال‌سازی کاتد	$1/2 \times 10^{-5}$	$J mol^{-1}$
T: دمای عملکرد تک سل	۹۷۳	K
P_{ref} : فشار عملکرد تک سل	۱	bar
ϵ_a : تخلخل آند	۴۲	%
ϵ_c : تخلخل کاتد	۳۰	%
X: نسبت طول گلوگاه تماس دانه به اندازه دانه	۰/۷	-
D_{S_a} : اندازه قطر ذرات در دانه‌بندی آند	۲/۵	μm
D_{P_a} : اندازه قطر حفره در دانه‌بندی آند	۲/۳	μm
ϵ_a : اعوجاج در آند	۵/۴	-
D_{S_c} : اندازه قطر ذرات در دانه‌بندی کاتد	۱/۵	μm
D_{P_c} : اندازه قطر حفره در دانه‌بندی کاتد	۱/۰	μm
ϵ_c : اعوجاج در کاتد	۵/۴	-
d_a : ضخامت لایه آند	۱/۰۵۶	mm
L: ضخامت لایه الکتروولیت	۱۵/۴۰	μm
d_c : ضخامت لایه کاتد	۱۷/۲۰	μm

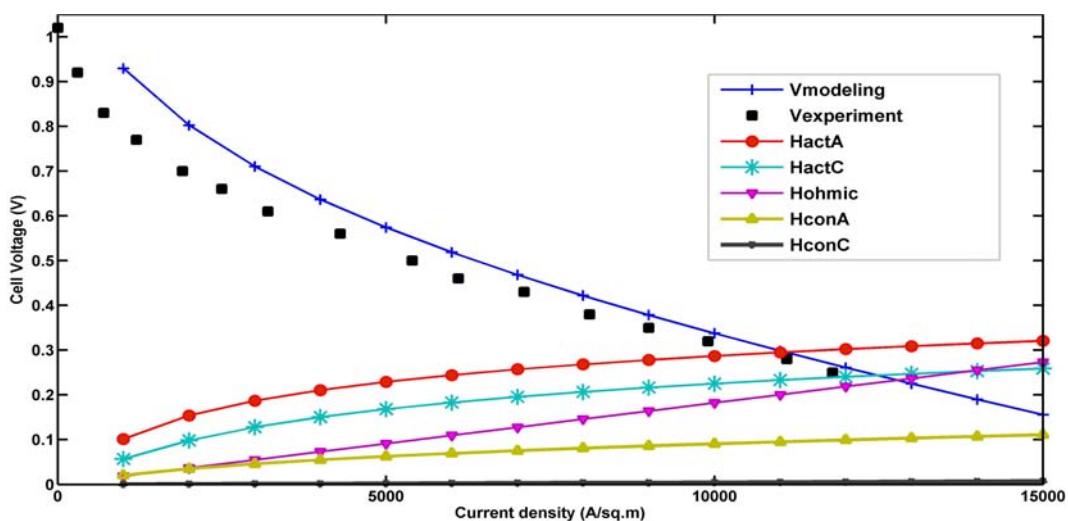
بررسی عملکرد تک سل

شکل ۵ نشان دهنده نمودار جریان و ولتاژ جریان تک سل تست شده و همچنین مدل‌سازی در دمای $700^{\circ}C$ با دبی گاز هیدروژن و هوا به ترتیب $100 cc/min$ و $300 cc/min$ است که عملکرد تک سل با چگالی توان بیشینه W/cm^2 و $0,33$ و

مقاومت ویژه سطح $\Omega \cdot \text{cm}^{0.87}$ ، اندازه گیری شده است.

مقایسه نتایج عملکردی تجربی و مدل‌سازی تک سل

با استفاده از معادلات ۱ الی ۱۶ که در بخش دوم مقاله ارائه گردید و مشخصات تک سل در جدول ۲ مدل‌سازی تک سل در شرایط عملکردی انجام گرفت. نمودار عملکرد جریان و ولتاژ تک سل محاسبه شده توسط مدل همان‌گونه که در شکل ۵ دیده می‌شود، ولتاژ تک سل را در دامنه جریان از صفر تا $1/5$ آمپر بر سانتیمتر مربع با خطای حدود $2/4\%$ در بیشینه چگالی توان پیش‌بینی می‌نماید. همچنین در شکل ۵ افت قطبش حاصل از لایه‌های مختلف تک سل به تفکیک محاسبه شده است.



شکل ۵): نمودار ولتاژ و چگالی جریان تک سل و افت‌های قطبش شامل: آزمون تجربی نقاط مربع شکل (Vexperiment) و مدل‌سازی خط ممتد بعلاوه (Vmodeling) و افت قطبش حاصل از فعال‌سازی آند (VactA)، فعال‌سازی کاتد (VactC)، اهمی (Vohmic)، غلظتی آند (VconA) و غلظتی کاتد (VconC) به ترتیب از بالا به پایین

با توجه به محاسبات انجام شده، می‌توان نتیجه گرفت که با استفاده از روش مدل‌سازی توسعه داده شده به شرایط تک سل به صورت مناسبی می‌توان عملکرد تک سل پل سوتی اکسید جامد را در دامنه جریان و ولتاژ شبیه‌سازی نمود. جدول ۳ مقادیر افت قطبش محاسبه شده توسط مدل را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در جدول ۳ و شکل ۵ نیز مشاهده می‌گردد، بیشترین افت قطبش حاصل از فعال‌سازی آند می‌باشد و حداقل افت حاصل از قطبش غلظتی کاتد نزدیک به صفر پیش‌بینی شده است که به علت لایه نازک کاتد می‌باشد. همان‌گونه که در معادلات ۶ و ۷ ملاحظه می‌شود، قطبش فعال‌سازی به اندازه ذرات و دانه بندی ریزساختار آند و کاتد وابسته می‌باشد و به علت درشت دانه بودن ریزساختار آند در

این مدل سازی، افت حاصل از فعال سازی آند بیش از کاتد می باشد. افت اهمی به صورت خطی با افزایش جریان طبق قانون اهم بیشتر می شود و در جریان A/cm^2 ۱/۵ بعد از افت قطبش فعال سازی آند دومین عامل افت ولتاژ تک سل می باشد و پس از آن افت قطبش کاتد و افت غلظتی آند بیشترین سهم در کاهش توان الکتریکی را دارند.

جدول ۳): محاسبه افتهای قطبش فعال سازی و غلظتی و اهمی لایه های تک سل

چگالی جریان (A/cm ²)	افت قطبش فعال سازی آند (V)	افت قطبش غلظتی کاتد (V)	افت قطبش فعال سازی آند (V)	افت قطبش کاتد (V)
۰/۵	۰/۲۳	۰/۱۶۸	۰/۶۲	۰/۹۱
۱/۰	۰/۲۸۷	۰/۲۲۵	۰/۰۹	۰/۱۸۲
۱/۵	۰/۳۲۱	۰/۲۵۹	۰/۱۱۱	۰/۲۷۳

نتیجه گیری

در این مقاله، مراحل ساخت تک سل پیل سوختی اکسید جامد با دو روش تولید انبوه و اقتصادی ریخته گری نواری و چاپ صفحه ای و همچنین تحلیل و آنالیز ریز ساختاری تک سل ها با کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی برای شناسایی دقیق مشخصات تک سل ارائه شده است. با استفاده از مشخصات ریز ساختاری تک سل و معادلات الکتروشیمیابی، افتهای قطبش و عملکرد تک سل محاسبه شده است. بنابراین، افت قطبش فعال سازی لایه آند، کاتد و افت اهمی در تک سل نقش اصلی را در کاهش عملکرد تک سل موجب می شوند. به این ترتیب، ریز ساختار و هندسه لایه های تک سل مهمترین اثر را در عملکرد آن دارند.

تشکر و قدردانی

از حمایت های سازمان انرژی های نو ایران (سانا) و پژوهشگاه نیرو برای انجام این پژوهش قدردانی می گردد.

منابع

- [1] Abbaspour Gharamaleki A. 2010. "Micro-Modeling and Study of the Impact of Microstructure on the Performance of Solid Oxide Fuel Cell Electrodes", Ph.D. dissertation, University of Alberta.
- [2] Andersson M., et al. 2010. "Review on modeling development for multiscale chemical reactions coupled transport phenomena in solid oxide fuel cells". Applied Energy, Vol. 87, PP. 1461-76.
- [3] Calise F, et al. 2005. "Design and partial load exergy analysis of hybrid SOFC-GT power plant", Journal of Power Sources", Vol. 158, PP. 225-244.
- [4] Chan S.H., et al. 2001. "A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of component thickness", Journal of Power Sources, Vol. 93(1-2), PP. 130-40.

- [5] Chan S.H. and Xia Z.T. 2002. "Polarization effects in electrolyte/electrode supported solid oxide fuel cells". *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 32(3), PP. 339–47.
- [6] Costamagna P. and Honegger K. 1998. "Modeling at solid oxide heat exchanger integrated stacks and simulation at high fuel utilization". *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 145(11), PP. 3995–4007.
- [7] Costamagna P, et al. 2004. "Electrochemical model of the integrated planar solid oxide fuel cell (IP-SOFC)". *Chem. Eng. J.*, Vol. 102(1), PP. 6–9.
- [8] Deng X. and Petric A. 2005. "Geometrical modeling of the triple-phase-boundary in solid oxide fuel cells", *J. Power Sources*. Vol. 140, PP. 297-303.
- [9] Ferguson J. R., et al. 1996. "Three-dimensional numerical simulation for various geometries of solid oxide fuel cells". *J Power Sources*, Vol. 58(2), PP. 109–22.
- [10] Hernandez-Racheco E., et al. 2005. "A cell-level model for a solid oxide fuel cell operated with syngas from a gasification process". *Int J Hydrogen Energy*, Vol. 30(11), PP. 1221–33.
- [11] Hernandez-Racheco E., et al. 2004. "A macro level model for determining the performance characteristics of solid oxide fuel cells". *J Power Sources*. Vol. 138 (1–2), PP. 174–86.
- [12] Jeon H., et al. 2006. "Microstructural Optimization of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells by a Comprehensive Microscale Model", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 153, PP. A406-A417.
- [13] Kakac S., et al. 2007. "A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells". *Int. J Hydrogen Energy*, Vol. 32, PP. 761-86.
- [14] Le S., et al. 2010. "Fabrication and evaluation of anode and thin Y₂O₃-stabilized ZrO₂ film by co-tape casting and co-firing technique," *J. Power Sources*, Vol. 195, PP. 2644-2648.
- [15] Menzler N. H., et al. 2010. "Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells", *J. Mater. Sci.*, Vol.45, PP. 3109-3135.
- [16] Minh N. Q. and Takahashi. T. 1997. "Science and technology of ceramic fuel cells". Amsterdam: Elsevier.
- [17] Ni M., et al. 2007. "Parametric study of solid oxide fuel cell performance, *Energy Conversion and Management*". Vol. 48 , PP. 1525-1535.
- [18] Ni M., et al. 2006. "An electrochemical model of a solid oxide steam electrolyzer for hydrogen production". *Chem. Eng. Technol.* Vol. 29(5), PP. 636–42.
- [19] Park H. G., et al. 2010. "Performance improvement of anode-supported electrolytes for planar solid oxide fuel cells via a tape-casting/lamination/co-firing technique," *J. Power Sources*, Vol. 195, PP. 2463-2469.
- [20] Reid R. C., et al. 1987. "The properties of gases and liquids", 4th ed. McGraw-Hill Book Company.
- [21] Singhal S. C., and Kendall K., editors. 2003. "High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications", Elsevier.
- [22] Suwanwarangkul R., et al., 2003. "Performance comparison of Fick's, dusty gas and Stefan Maxwell models to predict the concentration overpotential of a SOFC anode", *J Power Sources*, Vol. 122(1), PP. 9–18.