

ارزیابی عملکرد و ریز ساختار تک سل پیل سوختی اکسید جامد

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

تاریخ دریافت مقاله:

۱۳۹۱/۰۲/۱۲

تاریخ پذیرش مقاله:

۱۳۹۱/۰۵/۰۵

چکیده:

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 انبوه 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 آند، 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 بهینه‌سازی فرآیند ساخت در مطالعات آتی نماید.

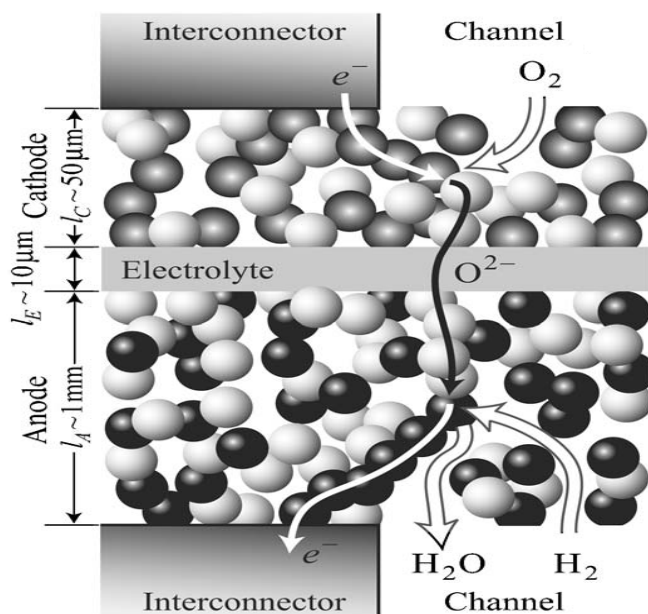
کلمات کلیدی:

پیل سوختی اکسید جامد، عملکرد، ریز ساختار، ریخته‌گری نواری، چاپ صفحه‌ای

مقدمه

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

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 ۱۰۰۰ °C اختراع گردید [۲۱]. اصول کارکرد تک سل پیل سوختی اکسید جامد در دمای کارکرد ۸۰۰-۶۰۰ °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 آنند می‌باشد. همچنین در مدار خارجی حرکت الکترون‌ها توسط اتصال دهنده‌ها^۳ از سل جهت تولید الکتریسته 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 زیرکینا (ZrO_2) پایدار شده با ۸٪ مول ایتریا (Y_2O_3) یا به اختصار YSZ جهت ساخت الکترولیت، کامپوزیت اکسید نیکل (NiO) و YSZ با نسبت وزنی ۶۰٪ و ۴۰٪ به ترتیب برای ساخت آند و همچنین منگنات لانتانیم و استرانسیوم $(La_{0.80}Sr_{0.20})MnO_3$ و YSZ به نسبت جرمی ۵۰٪ به اختصار LSM/YSZ برای ساخت کاتد می‌باشند.

جهت فرآیند ساخت لایه‌های تک سل معمولاً از روش‌های مختلف مانند: پرس، ریخته‌گری نواری^۱، اکستروژن 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 الکترولیت و کاتد استفاده می‌شود [۱۹ و ۱۵ و ۱۴]. جدول ۱ مقایسه روش‌های رایج ساخت تک سل پیل سوختی اکسید جامد و مزایا و معایب هر روش را ارائه می‌نماید. با توجه به مقایسه روش‌های مطرح روش‌های ریخته‌گری نواری و چاپ صفحه‌ای علاوه بر مزایای فنی و اقتصادی قابلیت استفاده در تولید انبوه را دارا می‌باشند.

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

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

- 1) Tape cast
- 2) Calendaring
- 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

$$\Delta G = -nFE \quad (۱)$$

که n تعداد الکترون‌های شامل در واکنش در مورد پیل‌های سوختی اکسید جامد برابر با ۲ می باشد، F ثابت فاراده (برابر با 96485 C mol^{-1}) و E ولتاژ سل در حالت تعادل ترمودینامیکی بدون جریان خروجی یا $^{1} \text{ (OCV)}$ می‌باشد. با استفاده از معادلات ترمودینامیکی می توان معادله نرنست^۲ را به صورت زیر از معادله ۲ به دست آورد [۱۷]:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right) \quad (۲)$$

که R ثابت جهانی گازها (برابر با $8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)، 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 می باشند. E^0 پتانسیل بازگشت پذیر بر حسب ولت با استفاده از فرمول زیر قابل محاسبه است [۱۷]:

$$E^0 = 1.253 - 2.4516 \times 10^{-4} T \quad (۳)$$

با بررسی افت ها یا قطبش ها اعمالی بر تک سل می توان معادله زیر را برای ولتاژ خروجی (V) تک سل بیان نمود [۱۷]:

$$V = E - \eta_{act,a} - \eta_{act,c} - \eta_{conc,a} - \eta_{conc,c} - \eta_{ohmic} \quad (۴)$$

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 فعال سازی

افت پتانسیل فعال سازی به سینتیک الکترودها در ناحیه واکنش مربوط می شود. این افت به سبب ضرورت فعالسازی جهت انتقال بارهای الکتریکی اتفاق می افتد. رابطه چگالی جریان و افت فعال سازی الکترودها با معادله باتلر-ولمر^۱ به صورت زیر بیان می گردد:

-
- 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 تبدیلی است، Z تعداد الکترون‌های درگیر در معادله واکنش است و در اینجا ۲ در نظر گرفته می‌شود و α ضریب تقارن و ۰.۵ فرض می‌شود. بنابر تعریف طول مرزهای فازهای سه گانه^۲ توسط دنگ و پتريک^۳، معادله چگالی جریان تبدیلی برای کاتد و آند عبارتند از [۱۰ و ۸]:

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

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

که k_c و k_a به ترتیب عبارتند از ضرایب ثابت مربوط به چگالی جریان تبدیلی آند و کاتد می‌باشند. همچنین X نشان دهنده نسبت طول گلوگاه تماس دانه ۴ به اندازه دانه، ε نسبت تخلخل^۵ الکترو، D_P اندازه حفره^۶، D_S اندازه دانه یا ذرات در آند و یا کاتد است. P_{ref} فشار مرجع (۱ bar)، $E_{act,c}$ و $E_{act,a}$ به ترتیب سطوح انرژی فعال‌سازی آند و کاتد براساس مراجع دارای مقادیر $1.0 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$ و $1.2 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$ می‌باشند. با بررسی مراجع و همچنین با استفاده از معادله باتلر-ولمر می‌توان برای افت پتانسیل فعال سازی کاتد و آند دو معادله ۸ و ۹ زیر را ارائه نمود [۱۱ و ۷ و ۶ و ۳]:

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

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

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 می شود. برای یک سل پیل سوختی اکسید جامد، افت پتانسیل غلظتی بر حسب اختلاف غلظت گازها بین سطح الکتروود و وجه مشترک الکتروود-الکترولیت می تواند بیان شود. بر اساس مدل فیک^۱، معادلات افت پتانسیل غلظتی آند و کاتد را مطابق فرمول های ۱۰ و ۱۱ می توان به دست آورد [۱۸ و ۱۱ و ۹ و ۵ و ۴]:

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

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

که P_c فشار کارکرد در کاتد، d_c و d_a ضخامت لایه آند و کاتد به ترتیب می باشند. همچنین D_a^{eff} و D_c^{eff} نشان دهنده ضرایب موثر نفوذ در آند و کاتد می باشند. $D_{O_2,k}^{eff}$ ضریب موثر نفوذ نودسن^۲ اکسیژن می باشد 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 می شود. نفوذ مولکولی حاصل از تسلط اثر متقابل مولکول - مولکول می باشد و در حالتی رخ می دهد که اندازه حفره از گام میانگین آزاد^۳ مولکول ها بسیار بزرگتر باشد. از طرف دیگر، اگر اندازه حفره از گام میانگین آزاد مولکول ها 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 [۲۲ و ۲۰ و ۴]:

$$\frac{1}{D_a^{eff}} = \frac{\xi}{\varepsilon} \left(\frac{1}{D_{H_2-H_2O}} + \frac{1}{D_{H_2,k}} \right) \quad (۱۳)$$

$$\frac{1}{D_c^{eff}} = \frac{\xi}{\varepsilon} \left(\frac{1}{D_{O_2-N_2}} + \frac{1}{D_{O_2,k}} \right) \quad (۱۴)$$

$$\eta_{conc,a} = \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{1 + \frac{RTd_a J}{2FD_a^{eff} P_{H_2O}^0}}{1 - \frac{RTd_a J}{2FD_a^{eff} P_{H_2}^0}} \right] \quad (۱۵)$$

که $\frac{\xi}{\varepsilon}$ نسبت اعوجاج^۱ به تخلخل الکترو، $\frac{\xi}{\varepsilon} D_{H_2-H_2O}$ و $\frac{\xi}{\varepsilon} D_{O_2-N_2}$ ضرایب نفوذ ملکولی موثر برای سیستم دوتایی H_2 - 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 سینتیک به ترتیب قابل محاسبه است [۲۲ و ۲۰ و ۴].

افت پتانسیل اهمی

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

$$\eta_{ohmic} = 2.99 \times 10^{-11} J \exp \left(\frac{10300}{T} \right) \quad (۱۶)$$

1) tortuosity

2)) hapman-Enskog theory

که L ضخامت الکترولیت برحسب میکرومتر می باشد.

فرآیند ساخت تک سل

به منظور ساخت تک سل پیل سوختی آند تکیه صفحه‌ای از دو روش اصلی ساخت لایه‌های سرامیکی، ریخته‌گری نواری برای ساخت لایه آند و چاپ صفحه‌ای برای ساخت لایه‌های الکترولیت و کاتد استفاده شده است و همچنین مراحل میانی لایه گذاری، پیش پخت، زینتر همزمان دو لایه آند و الکترولیت، 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 محتوی دوغاب با ترکیب مناسب بر روی زیرلایه میلار^۱ لایه سبز رنگ آند (لایه خام) ساخته می‌شود. سرعت مخزن محتوی دوغاب ۵ cm/min می باشد و همچنین فاصله تیغه راهنما 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 گلوله‌ای با ساچمه‌های زیرکینایی 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 الکترولیت

ساخت لایه الکترولیت 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 متریال 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- متریال و نکستک- نکستک قابل قبول به دست آمد. پس از ۵ بار عمل چاپ صفحه‌ای بر روی زیر لایه در نهایت بعد از عمل زینتر ضخامت در حدود ۱۰ میکرومتر لایه الکترولیت قابل حصول است.

پیش پخت نیم سل

نیم سل خام در دمای ۱۰۰۰°C به مدت ۲ ساعت پیش زینتر می‌شود.

زینتر نیم سل

زینتر کامل نیم سل در دمای ۱۴۰۰ °C به مدت ۲ ساعت انجام می‌پذیرد.

چاپ صفحه‌ای کاتد

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

زینتر کامل تک سل

زینتر کامل تک سل در دمای ۱۲۰۰ °C به مدت ۲ ساعت انجام می‌پذیرد.

1) Material World

2) Tosoh

3) Nextech

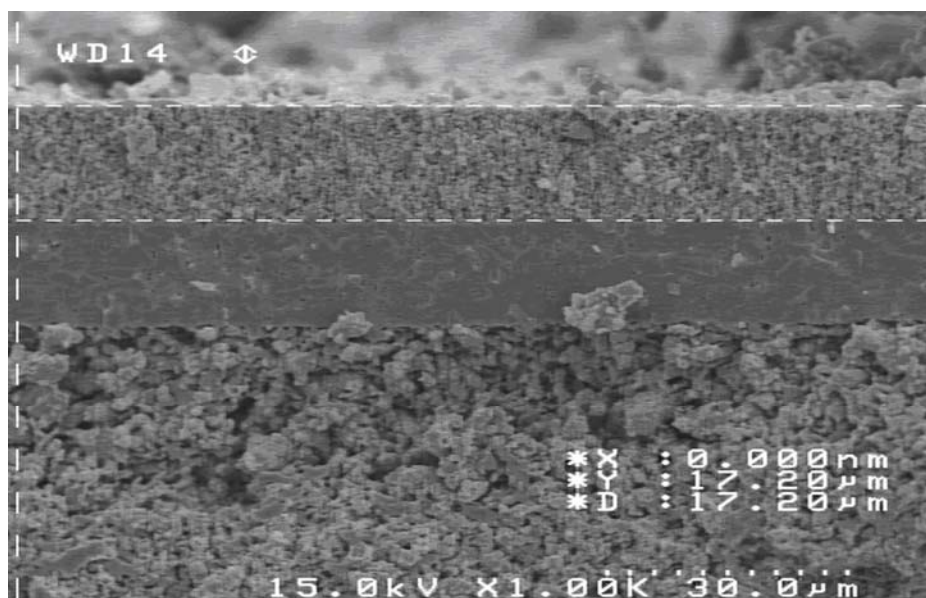
روش آزمون تجربی عملکرد تک سل

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

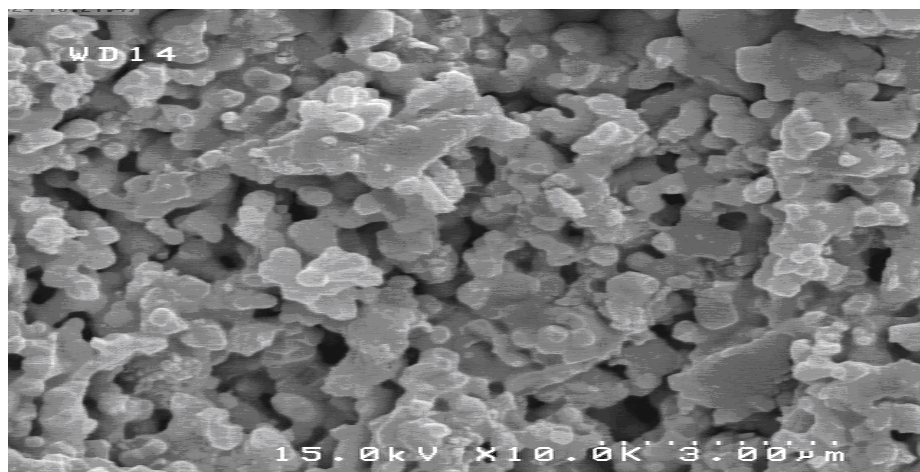
بررسی ریزساختار و ضخامت لایه با کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی در اشکال ۲ الی ۴ ارائه گردیده است. در شکل های ۲ و ۳ ضخامت لایه های کاتد و الکترولیت به ترتیب ۱۷/۲۰ و ۱۵/۴۰ میکرومتر تعیین می گردد و به همین روش ضخامت لایه آند ۱/۰۵۶ میلیمتر مشخص می شود. لایه الکترولیت را در بین دو لایه کاتد و آند با بزرگنمایی هزار برابر نشان می دهد. لایه الکترولیت نسبتاً 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 الکترولیت و آند به ترتیب از بالا به پایین ضخامت لایه کاتد ۱۷/۲۰ میکرومتر

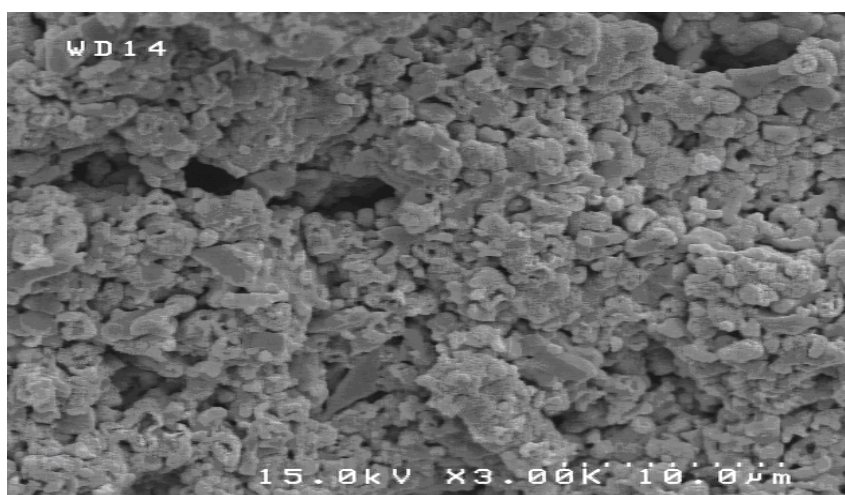
1) Wonatech

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 ۳۰٪ و قطر متوسط حفره‌ها ۱/۰ میکرومتر می‌باشد.



شکل ۳: سطح مقطع کاتد تک سل با میکروسکوپ SEM با بزرگنمایی ۱۰ هزار برابر

در شکل ۴ ریزساختار آند با بزرگنمایی سه هزار برابر دیده می‌شود. با استفاده از نرم افزار آنالیز تصویر ImageJ، دانه‌بندی آند به اندازه ۲/۵ میکرومتر تعیین می‌گردد. همچنین تخلخل این لایه ۴۲٪ می‌باشد و قطر متوسط حفره‌ها ۲/۳۰ میکرومتر محاسبه می‌شود.



شکل ۴: سطح مقطع آند تک سل با میکروسکوپ SEM با بزرگنمایی ۳ 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	$1/0 \times 10^{-5}$	$J \text{ mol}^{-1}$
$E_{act,c}$: انرژی فعال‌سازی کاتد	$1/2 \times 10^{-5}$	$J \text{ mol}^{-1}$
T : دمای عملکرد تک سل	۹۷۳	K
P_{ref} : فشار عملکرد تک سل	۱	bar
$\mathcal{E}_a$: تخلخل آند	۴۲	%
$\mathcal{E}_c$: 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
ξ_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
ξ_c : اعوجاج در کاتد	۵/۴	-
d_a : ضخامت لایه آند	۱/۰۵۶	mm
L : ضخامت لایه الکترولیت	۱۵/۴۰	μm
d_c : ضخامت لایه کاتد	۱۷/۲۰	μm

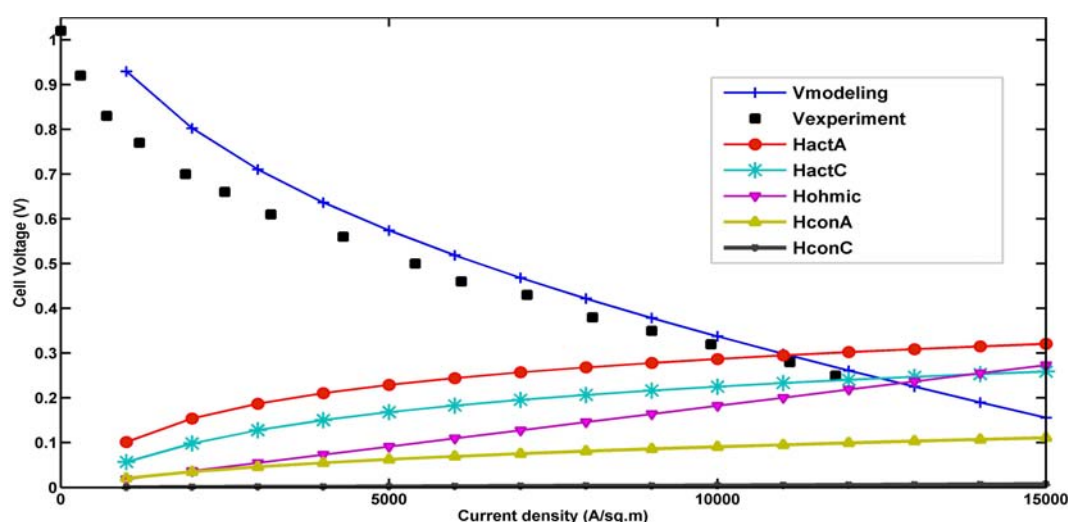
بررسی عملکرد تک سل

شکل ۵ نشان دهنده نمودار جریان و ولتاژ جریان تک سل تست شده و همچنین مدل‌سازی در دمای $70^\circ C$ با دبی گاز هیدروژن و هوا به ترتیب ۱۰۰ cc/min و ۳۰۰ است که عملکرد تک سل با چگالی توان بیشینه 0.33 W/cm^2 و

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

مقایسه نتایج عملکردی تجربی و مدل سازی تک سل

با استفاده از معادلات ۱ الی ۱۶ که در بخش دوم مقاله ارائه گردید و مشخصات تک سل در جدول ۲ مدل سازی تک سل در شرایط عملکردی انجام گرفت. نمودار عملکرد جریان و ولتاژ تک سل محاسبه شده توسط مدل همان گونه که در شکل ۵ دیده می شود، 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 پیش بینی می نماید. همچنین در شکل ۵ افت قطبش حاصل از لایه های مختلف تک سل به تفکیک محاسبه شده است.



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

با توجه به محاسبات انجام شده، می توان نتیجه گرفت که با استفاده از روش مدل سازی توسعه داده شده به شرایط تک سل به صورت مناسبی می توان عملکرد تک سل پیل سوختی اکسید جامد را در دامنه جریان و ولتاژ شبیه سازی نمود. جدول ۳ مقادیر افت قطبش محاسبه شده توسط مدل را نشان می دهد. همان گونه که در جدول ۳ و شکل ۵ نیز مشاهده می گردد، بیشترین افت قطبش حاصل از فعال سازی آند می باشد و حداقل افت حاصل از قطبش غلظتی کاتد نزدیک به صفر پیش بینی شده است که به علت لایه نازک کاتد می باشد. همان گونه که در معادلات ۶ و ۷ ملاحظه می شود، قطبش فعال سازی به اندازه ذرات و دانه بندی ریزساختار آند و کاتد وابسته می باشد 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 $1/5 \text{ A/cm}^2$ 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 افت های قطبش فعال سازی و غلظتی و اهمی لایه های تک سل

چگالی جریان (A/cm^2)	افت قطبش فعال سازی آند (V)	افت قطبش فعال سازی کاتد (V)	افت قطبش غلظتی آند (V)	افت قطبش اهمی (V)
۰/۵	۰/۲۳	۰/۱۶۸	۰/۰۶۲	۰/۰۹۱
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 ریزساختاری تک سل ها با کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی برای شناسایی دقیق مشخصات تک سل ارائه شده است. با استفاده از مشخصات ریزساختاری تک سل و معادلات الکتروشیمیایی، افت های 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، ریزساختار 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.