

بررسی تاثیر جریان گاز در کانال و الکتروند آند بر امپدانس الکتروشیمیایی پیل سوختی اکسید جامد

رفعت محمدی

استادیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه اراک، r-mohammadi@araku.ac.ir
(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۱/۲۸، دریافت آخرین اصلاحات: ۹۵/۴/۲۲، پذیرش: ۹۵/۶/۲۰)

چکیده: هدف این مقاله بررسی تاثیر جریان گاز در کانال سوخت و درون الکتروند آند بر طیف امپدانس الکتروشیمیایی پیل سوختی اکسید جامد است. به این منظور، با در نظر گرفتن معادلات گذرای بقای جرم، بقای تکانه، بقای اجزاء و معادلات الکتروشیمیایی، امپدانس الکتروشیمیایی شبیه سازی شده است. نتایج به دست آمده نشان داده است که جریان گاز و انتقال جرم در کانال سوخت منجر به پیدایش کماتی به صورت یک نیمه دایره فشرده شده و نامتقارن، با فرکانس آسودگی پایین (کمتر از ۱۰ هرتز)، می شود. کمان حاصل از انتقال جرم درون الکتروند متخلخل به شکل امپدانس واربرگ بوده و دارای فرکانس بالاتر (در محدوده ۱۰۰ هرتز) است. تاثیر پارامترهایی همچون سرعت سوخت ورودی به آند، ضخامت الکتروند و ترکیب سوخت ورودی بر طیف امپدانس و در نتیجه بر عملکرد پیل بررسی شده و نتایج به دست آمده تحلیل شده اند. با توجه به حجم زیاد محاسبات عددی لازم جهت شبیه سازی طیف امپدانس، با بررسی پارامتری انجام شده معیارهایی جهت انتخاب مدل ریاضی مناسب در شرایط مختلف نیز ارائه شده است. به این ترتیب، مدل به دست آمده برای تحلیل نتایج آزمایشگاهی طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی و همچنین بررسی تاثیر پارامترهای موثر بر عملکرد پیل و بهینه سازی اجزاء پیل کاربرد خواهد داشت. همچنین، می توان از تکرار آزمون های پرهزینه و زمان بر طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی اجتناب کرد.

کلیدواژگان: پیل سوختی اکسید جامد، امپدانس الکتروشیمیایی، امپدانس غلظت، مدلسازی گذرا

مقدمه

یکی از فناوری های جدید برای تولید انرژی، پیل های سوختی اند که بدون ایجاد آلودگی های زیست محیطی، انرژی شیمیایی یک سوخت را مستقیماً از طریق واکنش الکتروشیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل کرده و آب و گرما تولید می کنند. پیل های سوختی اکسید جامد^۱ (SOFC) یکی از انواع پیل های سوختی دمابالابند^[۱] دمای بالای عملکرد این نوع پیل ها مزایایی را برای آنها نسبت به انواع دیگر پیل های سوختی (همچون تنوع در سوخت مورد استفاده، بازده بالا و امکان به کارگیری در مولدهای تولید همزمان برق و حرارت) به دنبال خواهد داشت^[۲].

در سال های اخیر طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی^۲، که به اختصار EIS نامیده می شود، به عنوان یک آزمایش غیر تخریبی در زمینه های مختلف الکتروشیمی همچون پیل های سوختی مورد استفاده فراوان قرار گرفته است^[۳]. از این روش به منظور بررسی مواد، ترکیبات و میکروساختار اجزاء و تاثیر آنها بر عملکرد پیل سوختی، تشریح مکانیزم های الکتروشیمیایی و مکانیزم های انتقال، تعیین سهم الکترودها و الکترولیت در افت های پیل و طراحی و انتخاب بهینه اجزای پیل می توان بهره برد. در این روش، یک تحریک الکتریکی مانند یک جریان و یا ولتاژ متغیر سینوسی بر سیستم مورد بررسی اعمال می شود و پاسخ

1. Solid Oxide Fuel Cells
2. Electrochemical Impedance Spectroscopy

آن، یعنی ولتاژ یا جریان حاصل، به منظور محاسبه امپدانس الکتروشیمیایی سیستم بررسی می‌شود. نتایج آزمایشگاهی طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی آند SOFC دو کمان اصلی را نشان می‌دهد: یک کمان فرکانس بالا (در محدوده ۳۵۰۰۰-۳۰۰ هرتز) که به واکنش‌های الکتروشیمیایی درون الکتروود نسبت داده شده و یک کمان در فرکانس‌های پایین‌تر که به فرایندهای انتقال جرم در کانال گاز و درون الکتروود متخلخل نسبت داده شده است [۴].

از مهم‌ترین مسائل در EIS چگونگی تفسیر نتایج آن است. داده‌های امپدانس به دست آمده از آزمایش یک سیستم الکتروشیمیایی با دو روش مختلف می‌توانند بررسی و تحلیل شوند. در روش اول، از یک مدل الکتریکی به صورت مدارهای معادل^۱ استفاده شده و امپدانس آن محاسبه می‌شود [۴-۶]. علاوه بر این، می‌توان از یک مدل فیزیکی-شیمیایی ریاضی دقیق مبتنی بر فیزیک مسئله استفاده کرد و امپدانس تئوری را محاسبه کرد. به عبارت دیگر، در روش دوم، معادلات فیزیکی حاکم بر سیستم الکتروشیمیایی مدنظر قرار گرفته و سعی می‌شود، با حل تحلیلی و یا عددی آن‌ها، امپدانس سیستم مدلسازی شود. هر چند استفاده از روش مدارهای معادل ساده‌ترین و متداول‌ترین روش تحلیل امپدانس الکتروشیمیایی است، ولی در روش دوم پارامترهای مدل فیزیکی خواهند بود و در مقایسه با روش مدار معادل الکتریکی، میان طیف امپدانس و مفاهیم فیزیکی-شیمیایی سیستم ارتباط مستقیمی وجود خواهد داشت. به علاوه، با استفاده از روش مدل فیزیکی-شیمیایی در پیل‌های سوختی، می‌توان فرایندهای مختلف موثر بر عملکرد پیل سوختی را بررسی کرده و افت‌های مختلف پیل و سهم هر یک از اجزاء در افت‌های عملکردی و عوامل موثر بر آن‌ها را مورد تجزیه و تحلیل قرار داد. به این ترتیب، با شناسایی دقیق پارامترهای تاثیرگذار بر افت‌ها، می‌توان افت‌ها را به حداقل رسانده و عملکرد پیل سوختی را بهینه کرد [۷].

در روش حل تحلیلی مدل‌های فیزیکی-شیمیایی، اولین بار، پریمدال و مگنسن به مطالعه طیف امپدانس الکتروود آند SOFC پرداختند [۸، ۹]. این مطالعات نشان دادند که جریان گاز در کانال‌های آند SOFC تاثیر زیادی بر طیف امپدانس دارد و منجر به ایجاد یک کمان در بخش فرکانس پایین طیف امپدانس می‌شود. در مطالعه‌ای دیگر، دو مدل تحلیلی ریاضی جهت بررسی امپدانس آند SOFC توسعه یافته است [۱۰]. بررسی تحقیقات صورت گرفته در زمینه مدلسازی تحلیلی امپدانس SOFC نشان می‌دهد که با توجه به پیچیدگی عملکرد یک پیل سوختی و معادلات فیزیکی حاکم بر آن، همواره ساده‌سازی‌ها و فرضیات زیادی در روش حل تحلیلی معادلات منظور می‌شود و در نهایت نیز تنها چند مشخصه طیف امپدانس (مانند مقدار مقاومت یا فرکانس آسودگی)، آن هم فقط در حالت عملکرد مدار باز پیل، مدلسازی می‌شود.

دقیق‌ترین روش در تحلیل طیف امپدانس شبیه‌سازی طیف امپدانس با استفاده از حل عددی مدل‌های فیزیکی-شیمیایی است. در این حالت، علاوه بر اینکه طیف کامل امپدانس شبیه‌سازی می‌شود، در حالت‌های غیر از عملکرد مدار باز نیز، می‌توان طیف امپدانس را به دست آورد. اولین شبیه‌سازی عددی امپدانس SOFC بر مبنای مدل‌های فیزیکی-شیمیایی، توسط تاکانو و همکارانش انجام شد [۱۱]. آن‌ها یک SOFC با ابعاد واقعی و هندسه دیسکی را در شرایط تولید توان، شبیه‌سازی کردند. در این مدل، از تاثیرات جریان گاز در کانال‌ها صرف‌نظر شده است. همچنین، از فرایند انتقال گاز در ساختار متخلخل الکتروودها نیز صرف‌نظر شده است. در مطالعه‌ای دیگر، هافمن و همکارش مدلسازی امپدانس الکتروشیمیایی پیل‌های با هندسه صفحه‌ای را گزارش کرده‌اند [۱۲]. در این تحقیق نیز، از تاثیرات جریان گاز در کانال‌ها صرف‌نظر شده است. محمدی و همکاران طیف امپدانس آند SOFC را بدون منظور کردن تاثیرات جریان گاز در کانال‌ها شبیه‌سازی کرده‌اند [۱۳، ۱۴]. در تمام تحقیقات اشاره شده [۱۱-۱۴]، از تاثیرات جریان گاز در کانال‌ها صرف‌نظر شده و تنها نفوذ گاز مد نظر قرار گرفته است. بنابراین، نتایج به دست آمده در این مطالعات تنها برای آزمایش‌های طیف‌نگاری امپدانس انجام شده بر روی پیل‌های متقارن^۲ صادق است. در تحقیقات مربوط به مواد و ریزساختار الکتروودهای پیل‌های سوختی، در هر دو سمت الکترولیت از یک ماده با جنس یکسان (جنس مربوط به الکتروود مورد نظر) استفاده شده و به اصطلاح پیل متقارن ساخته می‌شود. با اندازه‌گیری و تحلیل طیف

1. Equivalent Circuit
2. Symmetrical Cells

امپدانس چنین پیل‌هایی، عملکرد یک الکتروود بررسی می‌شود. در آزمایش‌های EIS مربوط به پیل‌های متقارن، جریان گاز بر روی سطح الکتروود وجود ندارد و انتقال جرم تنها در اثر نفوذ صورت می‌گیرد. این نوع پیل صرفاً یک ابزار مطالعاتی آزمایشگاهی است و جریان الکتریکی تولید نمی‌کند. با توجه به اینکه در یک پیل سوختی اکسید جامد واقعی (شامل الکتروولیت و دو الکتروود مختلف آند و کاتد) بر روی سطح الکتروود جریان گاز وجود دارد و انتقال جرم در اثر کوپلینگ نفوذ و جابه‌جایی صورت می‌گیرد، نتایج این تحقیقات همواره در پیل‌های واقعی معتبر نیستند.

بسلر فرایندهای انتقال جرم در کانال آند SOFC را بررسی کرد و نشان داد که انتقال جرم به‌صورت‌های نفوذ و جابه‌جایی تاثیر بسیار زیادی بر طیف امپدانس SOFC دارد [۱۶، ۱۵]. در تحقیقات وی الکتروود آند به‌صورت دیواره واکنشی و بدون ضخامت مدل شده و از فرایند انتقال گاز در ساختار متخلخل الکتروودها صرف‌نظر شده است. در مطالعه‌ای دیگر، فدایی و همکاران طیف امپدانس آند یک پیل صفحه‌ای را با منظور کردن تاثیرات جریان گاز در کانال‌ها شبیه‌سازی کردند [۱۷]. ولی در این مقاله نیز، از انتقال گاز درون الکتروود متخلخل صرف‌نظر شده است. نتایج حاصل از این مطالعات، فقط در حالتی که ضخامت الکتروود متخلخل بسیار کم است، معتبر می‌باشند. در حالی که چنانچه پیل سوختی مد نظر از نوع آند نگهدارنده^۱ باشد، لازم است که انتقال جرم درون الکتروود متخلخل نیز منظور شود.

در اکثر تحقیقات اشاره‌شده، شبیه‌سازی طیف امپدانس به‌صورت یک‌بعدی انجام شده است. با توجه به دقت مورد نیاز و شرایط هندسی پیل سوختی، شبیه‌سازی طیف امپدانس را می‌توان به‌صورت دوبعدی نیز انجام داد [۱۸]. البته، حجم محاسبات در این حالت بسیار زیاد است، به‌طوری که شبیه‌سازی هر طیف امپدانس در حالت دوبعدی بیش از ۷۰ ساعت زمان می‌برد [۱۸]. لذا، لازم است اهمیت شبیه‌سازی به‌صورت دوبعدی و تاثیری که بر نتایج می‌گذارد به‌صورت دقیق بررسی شده و در صورت لزوم شبیه‌سازی به‌شکل دوبعدی انجام شود.

به‌منظور بررسی دقیق تاثیر جریان گاز در کانال و الکتروود آند بر طیف امپدانس، مدل جامعی که انتقال جرم را به‌صورت دقیق (با درنظر گرفتن نفوذ و جابه‌جایی سیال)، هم در کانال سوخت و هم درون الکتروود آند متخلخل، منظور کند ضروری است. چنین مدل جامعی قادر خواهد بود امپدانس الکتروشیمیایی هر نوع پیل سوختی اکسید جامد (شامل پیل‌های واقعی و پیل‌های متقارن) و با هر نوع ساختاری (آند نگهدارنده یا غیر آن) را شبیه‌سازی کند. در پژوهش حاضر، شبیه‌سازی امپدانس الکتروشیمیایی پیل سوختی اکسید جامد در حالت شبه دوبعدی، به‌منظور بررسی تاثیر جریان گاز در کانال و الکتروود آند بر طیف امپدانس، مدنظر قرار گرفته است. همچنین، تاثیر پارامترهایی همچون ترکیب سوخت ورودی به آند، سرعت سوخت ورودی و ضخامت الکتروود بر طیف امپدانس و در نتیجه بر عملکرد پیل بررسی خواهد شد و نتایج به‌دست آمده تحلیل می‌شوند.

با توجه به اینکه معادلات گذرای حاکم بر پیل‌های سوختی معادلات دیفرانسیل جزئی غیرخطی‌اند، حجم محاسبات لازم جهت شبیه‌سازی مقدار امپدانس الکتروشیمیایی در یک فرکانس مشخص بسیار زیاد است. ضمن آنکه به‌منظور شبیه‌سازی طیف امپدانس، باید محاسبات مذکور در بازه‌ای از فرکانس‌ها تکرار شود. بنابراین، مشکل اصلی در شبیه‌سازی عددی طیف امپدانس الکتروشیمیایی، زیادبودن حجم محاسبات است. چنانچه معیارهایی وجود داشته باشند تا لزوم لحاظ کردن انتقال جرم در الکتروود متخلخل را تعیین کنند، در کاهش حجم محاسبات در تحقیقات آتی بسیار موثر خواهد بود. با استفاده از نتایج حاصل از مدل توسعه‌یافته در این تحقیق، لزوم لحاظ کردن انتقال جرم در الکتروود متخلخل، بررسی خواهد شد. همچنین، نتایج به‌دست آمده با نتایج حاصل از مدل‌سازی دوبعدی نیز مقایسه شده و لزوم شبیه‌سازی دوبعدی نیز بررسی می‌شود. نتایج حاصل جهت کاهش حجم محاسبات پژوهشگران دیگر در آینده راه‌گشا خواهد بود.

1. Anode-supported

مدل سازی عددی

شکل ۱ طرحواره‌ای از الکتروود آند پیل سوختی اکسید جامد صفحه‌ای، کانال‌های جریان سوخت در الکتروود آند و همچنین محدوده محاسباتی را نشان می‌دهد. پیل سوختی مورد مطالعه از نوع آند نگهدارنده است. در این پژوهش، به مجموعه الکتروود آند و بخش آند نگهدارنده، الکتروود متخلخل گفته می‌شود. همچنین، سوخت در آند مخلوطی از هیدروژن و بخار آب منظور می‌شود. فرض می‌شود که مخلوط سوخت و اکسیدکننده به صورت یک مخلوط گاز ایدئال رفتار می‌کند. با توجه به فشار پایین و دمای بالای عملکرد پیل (بیش از ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد) فرض گاز ایدئال فرض معتبری است. به علاوه، دما در پیل ثابت منظور می‌شود. این فرض در مدلسازی تک‌سلول فرض معتبری است. ولی، در مدلسازی استک، لازم است که توزیع دما در پیل سوختی مد نظر قرار گیرد. جدول ۱ پارامترهای هندسی الکتروود را نشان می‌دهد.

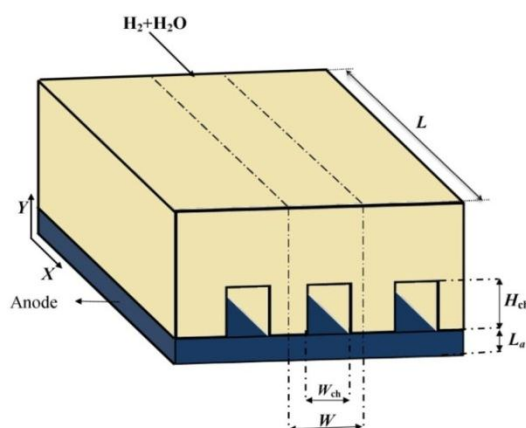


Figure 1- Schematic diagram of the planar SOFC, and the computational domain

شکل ۱- طرحواره الکتروود آند پیل سوختی اکسید جامد صفحه‌ای و دامنه محاسباتی

جدول ۱- ابعاد هندسی الکتروود [۱۹]

Table 1- Electrode geometry [19]

Element	Size
Cell length, L (mm)	19
cell width, W (mm)	2
Channel width, W_{ch} (mm)	1
Channel height, h_{ch} (mm)	1
Rib width, W_{rib} (mm)	0.5
Anode thickness, L_a (μm)	700
Anode porosity, ϵ	0.3
Anode tortuosity, τ	3.5
Average pore radius, r_p (μm)	1

مدل انتقال جرم

در الکتروود آند، مخلوط گازی از واکنش‌دهنده‌ها (سوخت ورودی) و محصولات واکنش الکتروشیمیایی جریان دارد. واکنش‌دهنده‌ها، به منظور انجام واکنش الکتروشیمیایی از طریق کانال‌ها، وارد الکتروود متخلخل می‌شوند. با توزیع واکنش‌دهنده‌ها درون الکتروود متخلخل و رسیدن آن‌ها به سطح مشترک الکتروود آند و الکتروولیت، واکنش شیمیایی انجام شده و محصولات حاصل از انجام واکنش نیز از طریق کانال خارج می‌شوند. مدل ریاضی در نظر گرفته شده برای انتقال جرم در طول کانال سوخت و درون الکتروود متخلخل، یک مدل شبه دوبعدی شامل یک مدل یک‌بعدی در کانال سوخت (در راستای محور x) و یک مدل یک‌بعدی در راستای الکتروود متخلخل (در راستای محور y) است.

انتقال جرم در کانال سوخت

انتقال جرم در کانال سوخت با استفاده از معادلات بقای جرم، بقای تکانه و بقای اجزاء شبیه‌سازی می‌شود. معادله پیوستگی برای جریان داخل کانال سوخت به این صورت بیان می‌شود:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} = \frac{W}{w_{ch} H_{ch}} \sum \dot{S}_i M_i \quad (1)$$

که ρ چگالی جریان، u سرعت و \dot{S}_i بیانگر نرخ تولید مولی جزء i ام بر واحد سطح، M_i جرم مولی جزء i ام، w_{ch} عرض کانال و H_{ch} ارتفاع کانال است. با توجه به اینکه تمام سیالات در حالت گاز بوده و فرض گاز ایدئال برای آن‌ها منظور شده است، از معادله حالت می‌توان نتیجه گرفت:

$$\rho = \frac{P}{RT \sum v_i \frac{y_i}{M_i}} \quad (2)$$

که P و T به ترتیب فشار و دمای جریان، y_i کسر جرمی جزء i ام و R ثابت جهانی گازهاست. نرخ تولید مول در واحد سطح اجزاء (\dot{S}_i) توسط جریان حاصل از واکنش الکتروشیمیایی محاسبه می‌شود:

$$s_{H_2} = -\frac{i}{2F} \quad (3)$$

$$s_{H_2O} = \frac{i}{2F} \quad (4)$$

که i چگالی جریان و F ثابت فارادی است. معادله دیفرانسیلی بقای تکانه در طول کانال سوخت به این صورت بیان می‌شود:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u u)}{\partial x} = -\frac{\partial P}{\partial x} - \frac{p_h}{A} \tau_w \quad (5)$$

که p_h محیط هیدرودینامیکی کانال و A مساحت سطح مقطع کانال است. τ_w بیانگر تنش برشی است:

$$\tau_w = \frac{1}{8} \frac{p_h}{A} (\text{Re} \cdot f) \mu u \quad (6)$$

که μ ضریب گرانیروی دینامیکی سیال بوده و $\text{Re} \cdot f$ از ضرب عدد رینولدز در ضریب اصطکاک به دست می‌آید که در جریان آرام برای یک کانال مربعی شکل ثابت بوده و تقریباً برابر با ۱۴ است [۲۰]. معادله بقای اجزاء شیمیایی برای جزء i ام داخل کانال به این صورت است:

$$\frac{\partial(\rho y_i)}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho u y_i)}{\partial x} - \frac{\partial J_i}{\partial x} + \frac{W}{w_{ch} H_{ch}} \dot{S}_i M_i \quad (7)$$

که در آن J_i شار نفوذی جرمی جزء i ام است. مدل فیک^۱ برای محاسبه شار جرمی پخش اجزاء در مخلوط‌های دوجزئی مدل مناسبی است [۲۱].

$$J_i = \rho D_{i,j} \frac{\partial y_i}{\partial x} \quad (8)$$

که در آن $D_{i,j}$ ضریب نفوذ مولکولی جزء i در جزء j است.

انتقال جرم در الکتروود متخلخل

در سمت آند یک پیل سوختی، انتقال گاز، علاوه بر کانال گاز، در الکتروود متخلخل نیز حائز اهمیت است. انتقال جرم در الکتروود متخلخل، با استفاده از معادله بقای اجزاء در محیط متخلخل و با استفاده از ضرایب انتقال موثر، مدلسازی می‌شود:

$$\varepsilon \frac{\partial(\rho y_i)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho D_{i,j}^{eff} \frac{\partial y_i}{\partial y} \right) \quad (9)$$

1. Fick's Model

که در آن ε ضریب تخلخل و D_{ij}^{eff} ضریب نفوذ موثر در محیط متخلخل است که با استفاده از رابطه بوسانکت^۱ تعیین می‌شود:

$$\frac{1}{D_i^B} = \frac{1}{D_i^K} + \frac{1}{D_{i,j}} \quad (10)$$

که در آن D_i^B ضریب نفوذ بوسانکت و D_i^K ضریب نفوذ نادسن جزء i ام هستند.

خواص ترموفیزیکی در مدل انتقال جرم

ضریب نفوذ مولکولی: ضریب نفوذ مولکولی میان جزء i و جزء j با استفاده از مدل فولر^۲ محاسبه می‌شود [۲۲]:

$$\frac{1}{D_i^B} = \frac{1}{D_i^K} + \frac{1}{D_{i,j}} \quad (11)$$

در رابطه بالا، V_j و V_i حجم ویژه نفوذ فولر هستند و $M_{i,j}$ به صورت زیر محاسبه می‌شود [۲۲].

$$M_{i,j} = 2 \left[\left(\frac{1}{M_i} \right) + \left(\frac{1}{M_j} \right) \right]^{-1} \quad (12)$$

که در آن M_i جرم مولکولی جزء i ام است.

ضریب نفوذ نادسن: ضریب نفوذ نادسن^۳ به صورت یک مقاومت در مقابل انتقال جرم عمل می‌کند و نقش آن وقتی که شعاع متوسط حفرات کوچک تر باشد بیشتر خواهد بود. ضریب نفوذ نادسن جزء i از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۲۳].

$$D_i^K = \frac{2r_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (13)$$

که در آن r_p شعاع متوسط حفره است.

ضریب نفوذ موثر: به منظور برقراری بقای اجزاء، از ضرایب نفوذ بوسانکت^۴ برای محاسبه ضریب نفوذ موثر استفاده می‌شود. لذا، با در نظر گرفتن رابطه براگمن^۵ ضریب نفوذ موثر به صورت زیر محاسبه می‌شود [۲۴].

$$D_{ij}^{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{ij}^B = \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{1}{2} (D_i^B + D_j^B) \quad (14)$$

که در آن τ ضریب انحنای الکتروود^۶ است.

گرانروی دینامیکی: از فرمولاسیون ریچنبرگ^۷ برای تخمین گرانروی دینامیکی مخلوط گازی با n جزء استفاده شده است [۲۵].

مدل الکتروشیمیایی

با عبور جریان از پیل، ولتاژ خروجی از پیل، به دلیل افت‌های موجود در آن، برحسب تابعی از جریان شروع به کاهش می‌کند. بنابراین، تحت شرایط کاری، پتانسیل واقعی پیل همیشه کمتر از ولتاژ برگشت‌پذیر آن است. برای یافتن ولتاژ واقعی تولیدی پیل (V_{cell}) لازم است افت ولتاژهای پیل (η_{cell}) از ولتاژ برگشت‌پذیر (V_{nernst}) کم شوند:

$$V_{cell} = V_{nernst} - \eta_{cell} \quad (15)$$

افت ولتاژ کلی پیل، شامل افت فعالسازی (η_{act})، افت غلظت (η_{conc}) و افت اهمی (η_{ohm})، در بخش‌های مختلف پیل به وجود می‌آیند. از آنجایی که در این پژوهش آند پیل سوختی مد نظر قرار گرفته است، از افت‌های به وجود آمده در الکتروود

1. Bosanquet
2. Fuller
3. Knudsen Diffusion Coefficient
4. Bosanquet Diffusion Coefficients
5. Bruggman
6. Tortuosity
7. Reichenberg

کاتد و الکترولیت صرف نظر می شود. همچنین، به دلیل هدایت بالای یونی و الکترونی موادی که معمولاً در آند پیل سوختی اکسید جامد مورد استفاده قرار می گیرد (Ni-YSZ)، از افت اهمی در الکتروود آند نیز صرف نظر می شود [۲۶]. بنابراین، رابطه افت ولتاژ کلی آند به این صورت در می آید:

$$\eta_{anode} = \eta_{act} + \eta_{conc,channel} + \eta_{conc,electrode} \quad (16)$$

که در آن $\eta_{conc,channel}$ افت غلظت ایجاد شده در کانال گاز و $\eta_{conc,electrode}$ افت غلظت ایجاد شده در الکتروود متخلخل است.

افت فعالسازی

برای انجام هر واکنش شیمیایی لازم است انرژی اجزاء واکنش دهنده به یک حد لازم، یعنی انرژی فعالسازی واکنش، برسند. رسیدن به این حد انرژی باعث ایجاد افت فعالسازی می شود. غالباً این افت از معادله باتلر-والمر محاسبه می شود [۱].

$$i = i^o \left\{ \exp\left(\frac{F}{RT}\eta_{act}\right) - \exp\left(-\frac{F}{RT}\eta_{act}\right) \right\} \quad (17)$$

در رابطه بالا، i چگالی جریان و i^o چگالی جریان تبادل یونی است. چگالی جریان تبادل یونی به فشار جزئی اجزاء مختلف و دما وابسته است. لذا، با در نظر گرفتن تاثیر دما و فشار جزئی اجزاء، چگالی جریان تبادل یونی به این صورت محاسبه می شود [۲۷].

$$i^o = \gamma \left(\frac{p_{H_2}^{in}}{p_{ref}}\right)^a \left(\frac{p_{H_2O}^{in}}{p_{ref}}\right)^b \exp\left(-\frac{E_{act}}{RT}\right) \quad (18)$$

که در آن p_{ref} فشار مطلق اتمسفری، $p_{H_2}^{in}$ و $p_{H_2O}^{in}$ فشار جزئی هیدروژن و بخار آب ورودی به کانال و E_{act} انرژی فعالسازی است. γ ، a و b نیز ضرایب تجربی اند که مقادیر آنها از نتایج آزمایشگاهی SOFC استخراج شده و در جدول ۲ این مقادیر ارائه شده اند.

جدول ۲- شرایط عملکرد الکتروود

Table 2- SOFC operational conditions

Description	Value
Gas inlet velocity, u_{in} (cm/s)	38
Outlet pressure, P_{out} (Pa)	101325
Hydrogen inflow mole fraction, $x_{H_2}^{in}$	99%
Water inflow mole fraction, $x_{H_2O}^{in}$	1%
Temperature, T (°C)	750
Amplitude in impedance simulation, $\eta_{excitation}$ (mV)	1
Activation energy of the exchange current density, E_{act} (kJ/mol) [27]	105.04
Pre-exponential factor of the exchange current density, γ (A/m ²) [27]	$1.83 \times 10^6 T$
Empirical exponent of the exchange current density, a [27]	-0.1
Empirical exponent of the exchange current density, b [27]	0.33

افت غلظت

افت غلظت به این دلیل به وجود می آید که در ناحیه واکنشی الکتروودها، غلظت اجزاء و محصولات با غلظت آنها در جریان گاز متفاوت است. این اختلاف ناشی از فرایند انتقال جرم است. افت غلظت در کانال گاز و افت غلظت ایجاد شده در الکتروود متخلخل توسط معادله زیر محاسبه می شود [۱۳].

$$\eta_{conc,channel} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2}^{in} p_{H_2O}^*}{p_{H_2}^* p_{H_2O}^{in}} \right) \quad (19)$$

$$\eta_{conc,electrode} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2}^* p_{H_2O}}{p_{H_2} p_{H_2O}^*} \right) \quad (20)$$

در روابط بالا، p_i^* فشار جزئی اجزاء در سطح مشترک کانال گاز و الکتروود و p_i فشار جزئی اجزاء در سطح مشترک الکتروولیت و الکتروود است.

مدل امپدانس الکتروشیمیایی

برای شبیه سازی امپدانس، یک افت ولتاژ سینوسی متغیر با زمان به این صورت بر سیستم اعمال می شود:

$$\eta_{anode} = \eta_{steady} + \eta_{excitation} \sin(2\pi ft) \quad (21)$$

که در آن η_{steady} افت ولتاژ حالت پایدار و $\eta_{excitation}$ دامنه افت ولتاژ تحریک و f فرکانس تحریک است. با اعمال این تحریک بر سیستم معادلات و محاسبه جریان حاصل ($i(t)$) مقدار حقیقی (Y') و مقدار موهومی (Y'') ادمیتانس^۱ و در نتیجه امپدانس سیستم در فرکانس مورد نظر محاسبه می شود [۱۳].

روش حل

برای حل معادلات غیرخطی حاکم بر سیستم، یک کد بر پایه روش حجم محدود تهیه شده و برای ایجاد کوپلینگ بین میدان سرعت و میدان فشار از الگوریتم سیمپل استفاده شده است. در کد توسعه یافته، ابتدا معادلات در حالت پایدار حل می شوند و نتایج عملکرد حالت پایدار به عنوان مقادیر اولیه برای حل گذرا استفاده می شود. حل حالت پایدار با مساوی صفر قراردادن $\eta_{excitation}$ در معادلات انجام می شود. سپس، یک فرکانس مشخص مدنظر قرار گرفته و سیگنال تحریک در فرکانس مذکور بر سیستم اعمال می شود. در این مرحله، با حل معادلات حاکم، پاسخ سیستم به تحریک ورودی محاسبه می شود. در این مرحله، در فرکانس مورد نظر مقادیر امپدانس الکتروشیمیایی به دست می آید. تا اینجا، یک نقطه از طیف امپدانس (در یک فرکانس) تعیین شده است. با تکرار همه این مراحل در محدوده ای از فرکانس ها، طیف امپدانس به دست می آید. به این ترتیب، ملاحظه می شود که حجم محاسبات لازم برای شبیه سازی یک طیف امپدانس بسیار زیاد است. در این تحقیق، محدوده فرکانسی بین ۰/۲ هرتز تا ۱۰^۳ هرتز منظور شده است. برای بررسی استقلال نتایج به دست آمده از اندازه شبکه، پس از بررسی های صورت گرفته مشخص شد که با انتخاب ۵۰ گره در راستای طول کانال و انتخاب ۵ گره در راستای الکتروود نتایج حاصل مستقل از اندازه شبکه اند.

نتایج

کد توسعه یافته در این تحقیق توانایی مطالعه رفتار پایا و گذرا و همچنین شبیه سازی طیف امپدانس را داراست. در این بخش، ابتدا، نتایج حالت پایدار الکتروود و سپس نتایج شبیه سازی طیف امپدانس ارائه می شوند.

نتایج حالت پایدار

شکل ۲، افت ولتاژ آند را برحسب چگالی جریان تولیدی نشان می دهد. این شکل، به تعبیری، همان نمودار پلاریزاسیون الکتروود است. در این شکل، نمودار پلاریزاسیون الکتروود در حالت کلی (منظور کردن انتقال جرم در کانال سوخت و درون الکتروود متخلخل) و همچنین، در حالتی که از انتقال جرم درون الکتروود متخلخل صرف نظر شده است، نشان داده شده است. به علاوه، در این شکل، نتایج منتشر شده برای یک پیل سوختی کامل (شامل آند، کاتد، الکتروولیت)، که دارای ابعاد یکسان با ابعاد هندسی در نظر گرفته شده در تحقیق حاضر است، نیز نشان داده شده است. این شکل نشان می دهد که صرف نظر کردن از

1. Admittance

انتقال جرم درون الکتروود متخلخل تاثیر بسزایی بر نتایج می‌گذارد و باعث کاهش نادرست افت ولتاژ محاسبه‌شده و اختلاف بیشتر نتایج مقاله حاضر با نتایج منتشرشده می‌شود. لذا، در مدلسازی الکتروود، به‌خصوص در ساختارهای آند نگهدارنده، منظور کردن انتقال جرم در الکتروود متخلخل الزامی است. البته، اختلاف نتایج مقاله حاضر با نتایج منتشرشده، حتی در حالتی که انتقال جرم درون الکتروود متخلخل نیز منظور شده است، ناشی از این است که در تحقیق حاضر، با توجه به اینکه هدف اصلی شبیه‌سازی طیف امپدانس آند بوده، فقط افت ولتاژ آند بررسی شده و از افت ولتاژ کاتد و الکتروولیت صرف‌نظر شده است. بنابراین، اختلاف مشاهده شده مربوط به افت ولتاژ کاتد و الکتروولیت است.

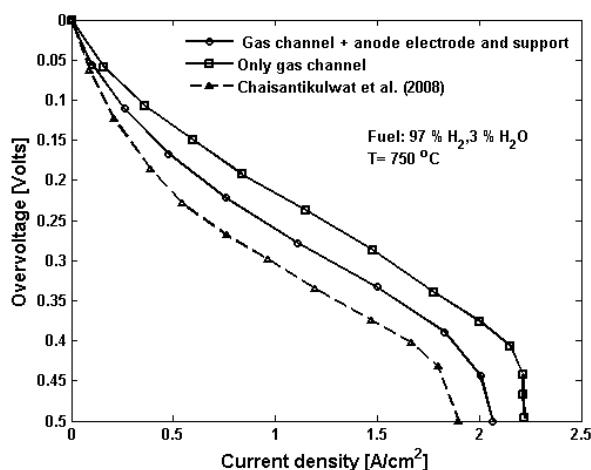


Figure 2- Polarization curve for both mass transfer models (mass transfer in the gas channel and in the porous electrode) and polarization curve when eliminating the mass transfer model in the porous electrode

شکل ۲- نمودار پلاریزاسیون الکتروود در حالت جامع (منظور کردن انتقال جرم در کانال سوخت و درون الکتروود متخلخل) و در حالت صرف‌نظر کردن از انتقال جرم درون الکتروود متخلخل

شکل ۳ نمودار پلاریزاسیون را به‌ازای ترکیبات مختلف سوخت ورودی به کانال نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که با کاهش غلظت هیدروژن در سوخت ورودی از ۹۹/۹ درصد به ۹۵ درصد افت ولتاژ به‌شدت کاهش می‌یابد و در نزدیکی حالت مدار باز، رفتار سهموی به خطی نزدیک می‌شود. علت این رفتار در تغییرات پتانسیل نرنست (معادلات (۱۹) تا (۲۰)) در اثر تغییر غلظت هیدروژن و بخار آب نهفته است. حساسیت پتانسیل نرنست به تغییر ترکیب گاز در اثر انجام واکنش‌های شیمیایی، در غلظت‌های بسیار کم یا بسیار زیاد هیدروژن، بیشتر است (به شکل ۱۴ مراجعه شود)، زیرا در غلظت‌های بسیار زیاد هیدروژن ورودی (بیشتر از ۹۹ درصد) پتانسیل نرنست به‌محض تولید بخار آب در واکنش شیمیایی، کاهش شدیدی پیدا می‌کند. در نتیجه، افت ولتاژ آند بسیار افزایش می‌یابد و شکل نمودار پلاریزاسیون به‌صورت سهمی در می‌آید، در صورتی که در غلظت‌های کمتر هیدروژن ورودی (حدود ۹۵ درصد) پتانسیل نرنست به تولید بخار آب در واکنش شیمیایی حساسیت کمتری دارد و نمودار پلاریزاسیون، در نزدیکی حالت مدار باز، خطی باقی می‌ماند. در نتیجه، شکل سهموی نمودار پلاریزاسیون در نزدیکی مدار باز به‌دلیل تغییرات پتانسیل نرنست (افت غلظت) است، ولی در اغلب موارد این رفتار سهموی به سینتیک غیرخطی انتقال بار (افت فعالسازی) نسبت داده می‌شود.

شکل ۴ نمودار پلاریزاسیون را به‌ازای چندین سرعت سوخت ورودی به کانال نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که با افزایش سرعت سوخت ورودی از ۲۰ سانتی‌متر بر ثانیه به ۷۰ سانتی‌متر بر ثانیه، افت ولتاژ کاهش می‌یابد. تغییر سرعت بر جریان گاز و انتقال جرم تاثیر گذاشته و باعث تغییر افت غلظت می‌شود. با افزایش سرعت، میزان افت غلظت و در نتیجه افت ولتاژ کاهش می‌یابد، زیرا انتقال جرم راحت‌تر صورت می‌گیرد.

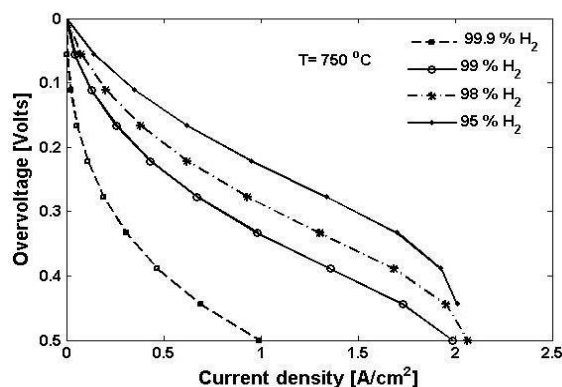


Figure 3- Polarization curve for different inlet gas composition
شکل ۳- نمودار پلاریزاسیون الکتروود برای ترکیبات مختلف سوخت ورودی

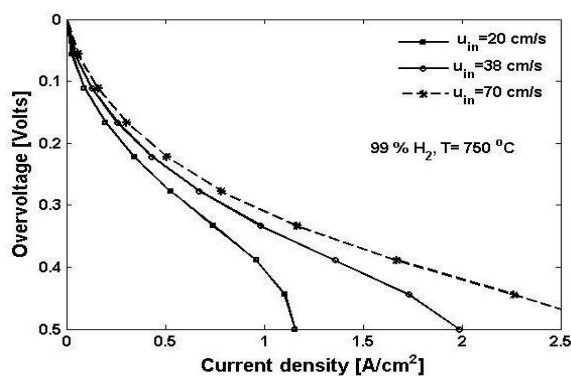


Figure 4- Polarization curve for different inlet velocity
شکل ۴- نمودار پلاریزاسیون الکتروود برای سرعت‌های مختلف سوخت ورودی

نتایج پاسخ امپدانس

نتایج حاصل از شبیه‌سازی طیف امپدانس در حالت مدار باز و برای ترکیب گاز ورودی با ترکیب ۹۹ درصد مولی هیدروژن و ۱ درصد مولی بخار آب و در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد در شکل ۵ نشان داده شده است. طیف امپدانس به‌دست آمده مربوط به فرایندهای انتقال گاز در کانال آند و درون الکتروود متخلخل است که به آن امپدانس انتقال گاز یا امپدانس غلظت گفته می‌شود [۱۵،۸]. مقاومت کلی این طیف (اختلاف میان بخش حقیقی امپدانس در کمترین فرکانس و بخش حقیقی امپدانس در بیشترین فرکانس) مقاومت غلظت گاز نامیده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده، مقاومت غلظت گاز با R_g نمایش داده شده و واحد آن $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ است. در شرایط مذکور مقدار مقاومت غلظت گاز در حدود $1/9 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ است. این طیف متشکل از دو بخش است؛ یک بخش که در فرکانس‌های پایین (کمتر از ۳۰ هرتز) ظاهر شده و یک بخش که در فرکانس‌های بالاتر ظاهر شده است.

به‌منظور بررسی دقیق منشأ پیدایش طیف امپدانس حاصل از مدل کامل، که در شکل ۵ نشان داده شده است، شبیه‌سازی برای دو مدل جزئی انجام شده است، به این صورت که ابتدا از انتقال جرم درون الکتروود متخلخل صرف‌نظر شده است؛ یعنی فقط انتقال جرم در کانال سوخت مدنظر قرار گرفته است. طیف حاصل از این مدل در شکل ۶ نشان داده شده است. کمان به‌دست آمده به‌صورت یک نیم‌دایره فشرده شده و نامتقارن است که مقاومت غلظت گاز آن در حدود $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ و فرکانس آسودگی^۱ آن (فرکانسی که در آن بخش موهومی امپدانس، بیشینه است) (f_T) در حدود $6/3$ هرتز است.

1. Relaxation Frequency

نشریه علمی- پژوهشی سوخت و احتراق، سال نهم، شماره اول، بهار و تابستان ۱۳۹۵

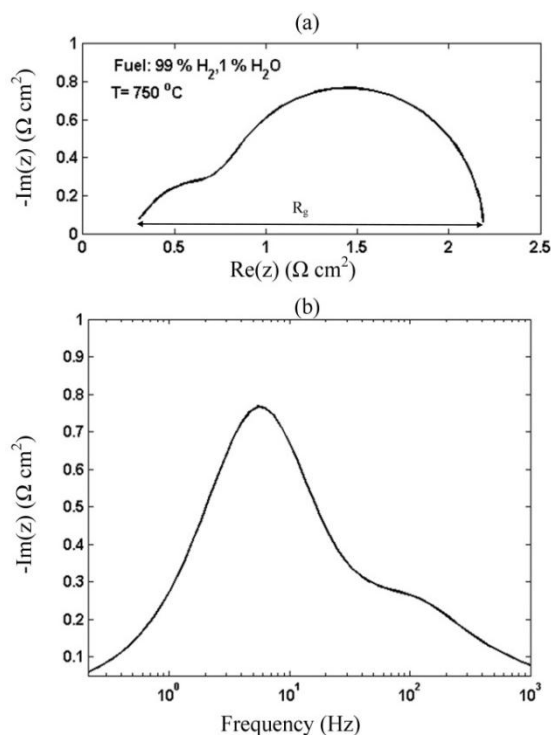


Figure 5- Electrochemical impedance spectra for $\eta_{\text{steady}} = 0$ (a) Nyquist plot, (b) Bode plot
 شکل ۵- طیف امپدانس حاصل از مدل کامل در حالت مدار باز: (الف) منحنی نایکوئیست، (ب) منحنی بد

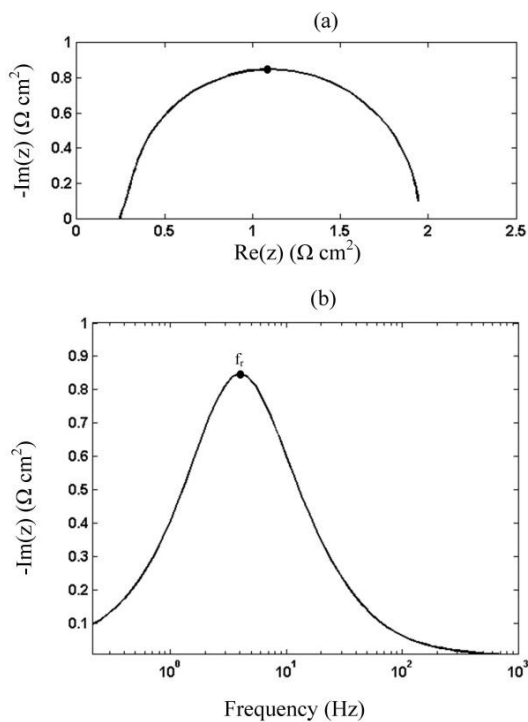


Figure 6- Electrochemical impedance spectra for $\eta_{\text{steady}} = 0$ (a) Nyquist plot, (b) Bode plot
 شکل ۶- طیف امپدانس با صرف نظر کردن از مدل انتقال جرم درون الکتروود متخلخل و در حالت مدار باز: (الف) منحنی نایکوئیست، (ب) منحنی بد

چنانچه از انتقال جرم در کانال سوخت صرف نظر شود، طیف امپدانس حاصل در شکل ۷ نشان داده شده است. لذا، این طیف مربوط به انتقال جرم درون الکتروود متخلخل است. این طیف به صورت کماتی با فرکانس آسودگی $116/6$ هرتز ظاهر می شود که منحنی نایکوئیست در بخش فرکانس بالای آن به صورت یک خط راست با شیب -1 در آمده است. این شکل در مباحث مربوط به EIS به امپدانس واربرگ^۱ معروف است.

از مقایسه شکل های ۶ و ۷ مشخص می شود که منشأ کمان فرکانس بالای مشاهده شده در شکل ۵ انتقال جرم درون الکتروود متخلخل و منشأ کمان فرکانس پایین انتقال جرم در کانال سوخت است. شکل این دو کمان نیز با هم متفاوت است.

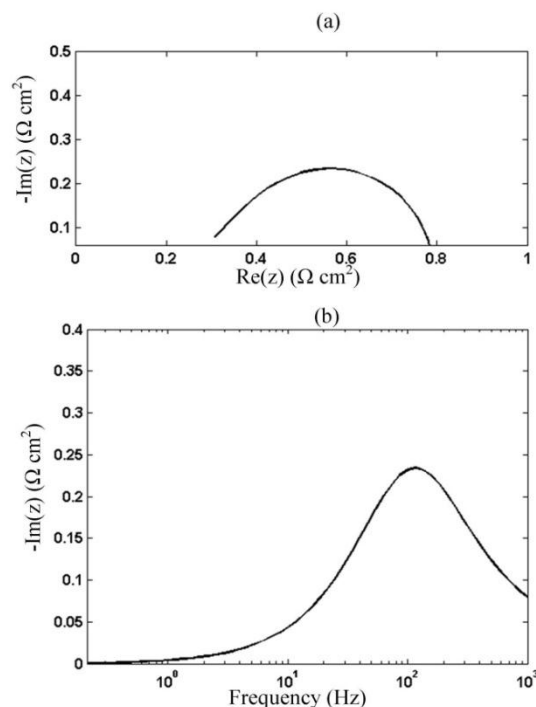


Figure 7- Electrochemical impedance spectra for $\eta_{\text{steady}}=0$ when eliminating the mass transfer model in the gas channel (a) Nyquist plot, (b) Bode plot

شکل ۷- طیف امپدانس با صرف نظر کردن از مدل انتقال جرم در کانال سوخت و در حالت مدار باز: (الف) منحنی نایکوئیست، (ب) منحنی بد

به منظور ارزیابی نتایج، طیف امپدانس حاصل با نتایج آزمایشگاهی منتشر شده مقایسه می شود. محمدی و همکاران نتایج آزمایشگاهی و مدلسازی امپدانس را برای پیل های متقارن با آند Ni/ScYSZ گزارش کرده اند [۱۴]. در این آزمایش ها، ترکیب سوخت ورودی به صورت 97% درصد مولی هیدروژن و 3% درصد مولی بخار آب و دما در حالت مینا 850 درجه سلسیوس بوده است. تطابق هندسه به کار رفته در آزمایش مذکور و هندسه کانالی در نظر گرفته شده در تحقیق حاضر، طول پیل را 8 میلی متر، عرض پیل را $2/1$ میلی متر و ارتفاع کانال را 1 میلی متر نشان می دهد. با اعمال این مقادیر به عنوان مقادیر ورودی در کد شبیه سازی برای حالت مدار باز و در سرعت بالا (200 سانتی متر بر ثانیه)، طیف امپدانس غلظت گاز به صورت نشان داده شده در شکل ۸ به دست می آید. مقایسه نتایج مدلسازی حاضر و نتایج آزمایشگاهی نشان می دهد که مقاومت غلظت گاز و فرکانس آسودگی در هر دو حالت هماهنگ است. از آنجایی که در پیل های متقارن جریان گاز بر سطح الکتروود وجود ندارد و انتقال جرم تنها در اثر نفوذ صورت می گیرد، در مدلسازی نیز تاثیرات جابه جایی در نظر گرفته نشده است. شایان ذکر است که

1. Warburg

در مقاله حاضر تنها امپدانس غلظت گاز مدلسازی شده و لذا کمان مشاهده شده در نتایج آزمایشگاهی در فرکانس‌های بالاتر از ۱۰۰۰ هرتز (که مربوط به واکنش‌های الکتروشیمیایی در پیل است) در طیف حاصل از مدلسازی حاضر، ظاهر نشده است.

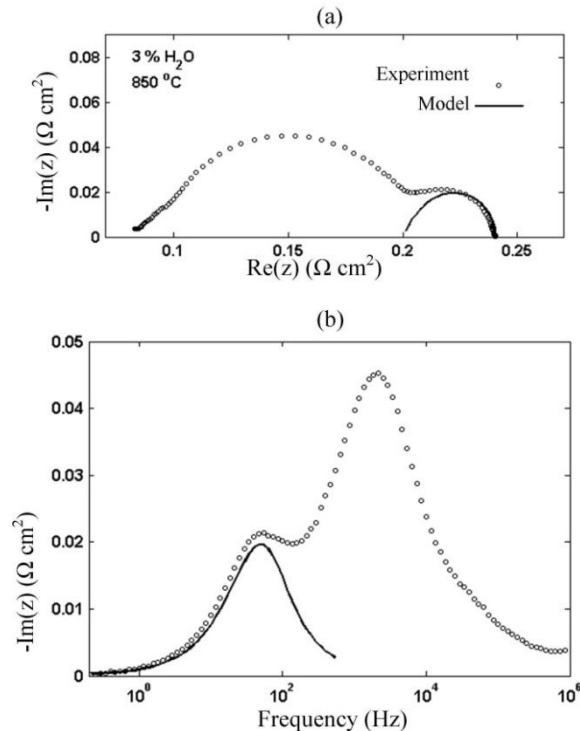


Figure 8- Simulated and experimental impedance spectra: (a) Nyquist plot, (b) Bode plot

شکل ۸- طیف امپدانس آزمایشگاهی و طیف امپدانس حاصل از مدلسازی: (الف) منحنی نایکوئیست، (ب) منحنی بد

تأثیر سرعت جریان ورودی

شکل ۹ تأثیر سرعت ورودی جریان بر امپدانس الکتروشیمیایی آند را در حالت عملکرد مدار باز نشان می‌دهد. در این شکل، طیف امپدانس غلظت سوخت برای سرعت‌های ورودی ۲۰، ۳۸، ۷۰ و ۱۰۰ سانتی‌متر بر ثانیه نمایش داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، با افزایش سرعت جریان ورودی از ۲۰ تا ۱۰۰ سانتی‌متر بر ثانیه، مقاومت غلظت گاز از $3/6 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ تا $1 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ کاهش یافته است. اما، افزایش سرعت ورودی با فرکانس آسودگی کمان مربوط به انتقال جرم در کانال سوخت، رابطه مستقیم دارد، زیرا با افزایش سرعت ورودی، زمان گذر گاز در کانال کاهش می‌یابد. بنابراین، زمان پاسخ سیستم به تحریک ورودی کاهش یافته و فرکانس آسودگی کمان مربوط به انتقال جرم در کانال سوخت افزایش می‌یابد. در واقع، فرکانس آسودگی نشان‌دهنده زمان پاسخ سیستم به تحریک ورودی است، به‌گونه‌ای که با کاهش زمان پاسخ سیستم به تحریک ورودی فرکانس آسودگی افزایش می‌یابد.

شکل ۱۰ تغییرات مقاومت غلظت گاز بر حسب سرعت جریان ورودی را در بازه وسیع‌تری از تغییرات سرعت جریان ورودی نشان می‌دهد. همان‌طور که نشان داده شده است، در سرعت‌های پایین مقاومت غلظت گاز به شدت تحت تأثیر سرعت جریان ورودی است و افزایش سرعت جریان ورودی، باعث کاهش مقاومت غلظت گاز می‌شود. ولی، در سرعت‌های ورودی بالا (تقریباً بالاتر از ۲۰۰ سانتی‌متر بر ثانیه)، مقاومت غلظت گاز با افزایش سرعت جریان ورودی تغییر چندانی نمی‌کند. در نتیجه، در سرعت‌های بالای جریان ورودی، انتقال جرم درون الکتروود متخلخل نسبت به انتقال جرم درون کانال گاز، تأثیر بسیار بیشتری بر مقاومت غلظت گاز دارد.

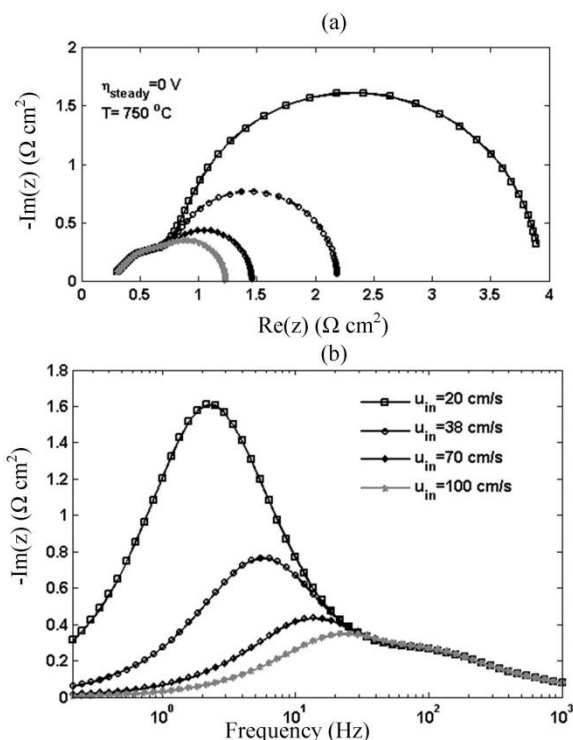


Figure 9- Electrochemical impedance spectra for $\eta_{steady}=0$ for different inlet gas velocity (a)Nyquist plot, (b) Bode plot
 شکل ۹- طیف امپدانس حاصل از مدل کامل در حالت مدار باز و برای سرعت‌های جریان ورودی مختلف (الف) منحنی نایکوئیست (ب) منحنی بد

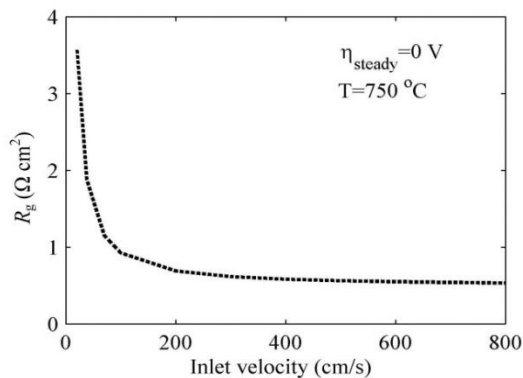


Figure 10- Gas concentration resistance as a function of inlet fuel velocity
 شکل ۱۰- تغییرات مقاومت غلظت گاز بر حسب سرعت جریان سوخت ورودی

تأثیر ضخامت الکتروود

شکل ۱۱ تأثیر ضخامت الکتروود بر امپدانس غلظت آند را در حالت عملکرد مدار باز نشان می‌دهد. در این شکل، طیف امپدانس غلظت سوخت برای ضخامت‌های ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ میکرومتر نمایش داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، با کاهش ضخامت الکتروود از ۷۰۰ به ۵۰۰ میکرومتر، مقاومت غلظت گاز هم کاهش یافته است، زیرا با کاهش ضخامت الکتروود، انتقال جرم در الکتروود متخلخل راحت‌تر صورت گرفته و اجزاء راحت‌تر و سریع‌تر به محل انجام واکنش الکتروشیمیایی می‌رسند. دقت در نمودار بد نشان می‌دهد که در بخش فرکانس پایین امپدانس، که مربوط به انتقال جرم در کانال گاز است، تغییری به وجود نیامده است و تنها بخش فرکانس بالای امپدانس با تغییر ضخامت الکتروود تغییر می‌کند. همچنین، کاهش ضخامت

الکتروود باعث افزایش فرکانس آسودگی بخش فرکانس بالا می‌شود، زیرا با کاهش ضخامت الکتروود، زمان گذر گاز در الکتروود متخلخل کاهش می‌یابد. بنابراین، زمان پاسخ سیستم به تحریک ورودی کاهش یافته و فرکانس آسودگی افزایش می‌یابد. به این ترتیب، فرکانس آسودگی کمان مربوط به انتقال جرم در الکتروود متخلخل به شدت تابع ضخامت الکتروود است.

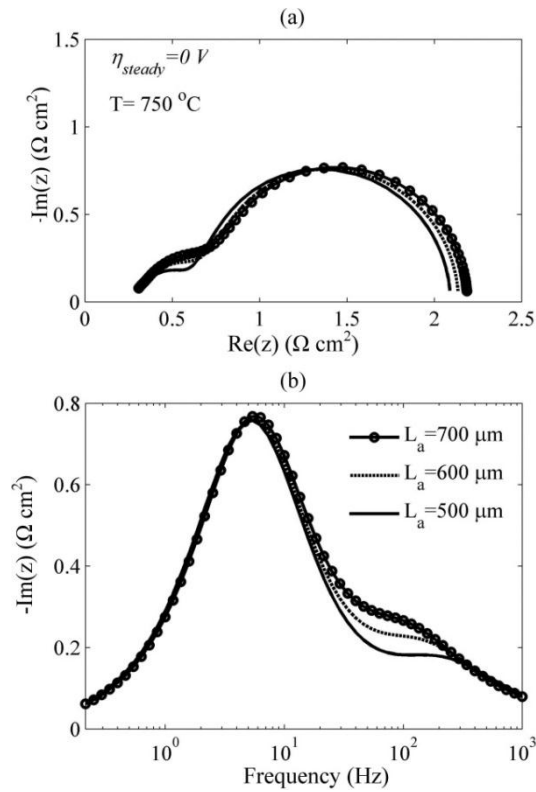


Figure 11- Electrochemical impedance spectra for $\eta_{steady}=0$ for different anode thicknesses (a)Nyquist plot, (b) Bode plot
 شکل ۱۱- طیف امپدانس حاصل از مدل کامل در حالت مدار باز و برای ضخامت‌های الکتروود مختلف: (الف) منحنی نایکوئیست، (ب) منحنی بد

شکل ۱۲ تغییرات مقاومت غلظت گاز برحسب ضخامت الکتروود را، در حالتی که ضخامت الکتروود بین ۳۰ تا ۷۰۰ میکرومتر تغییر می‌کند، نشان می‌دهد.

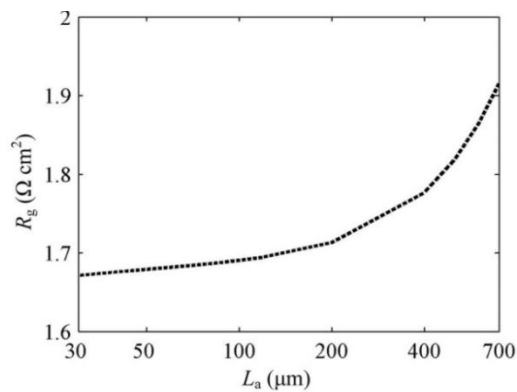


Figure 12- Gas concentration resistance as a function of anode thickness
 شکل ۱۲- تغییرات مقاومت غلظت گاز برحسب ضخامت الکتروود

همان‌طور که ملاحظه می‌شود، با افزایش ضخامت الکتروُد، مقاومت غلظت هم افزایش یافته است، به‌طوری که نرخ افزایش مقاومت غلظت در ضخامت‌های بالا بیشتر است. در ضخامت‌های کمتر از ۱۰۰ میکرومتر، مقاومت غلظت تقریباً ثابت می‌ماند. زیرا، مقاومت در مقابل انتقال جرم در الکتروُد متخلخل وجود ندارد و کمان فرکانس بالا در طیف امپدانس غلظت گاز ایجاد نمی‌شود. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که در الکتروُد‌های متخلخل با ضریب تخلخل ۰/۳ و شعاع متوسط حفره ۱ میکرومتر، وقتی ضخامت الکتروُد کمتر از ۱۰۰ میکرومتر باشد، می‌توان از تاثیرات انتقال جرم در محیط متخلخل صرف‌نظر کرد.

تاثیر ترکیب سوخت ورودی

شکل ۱۳ طیف امپدانس الکتروشیمیایی الکتروُد را برای عملکرد مدار باز در غلظت‌های ورودی متفاوت سوخت نمایش می‌دهد. همان‌طور که نشان داده شده است، در غلظت‌های هیدروژن بالاتر از ۹۰ درصد، کاهش غلظت سوخت ورودی سبب کاهش مقاومت غلظت گاز می‌شود. همچنین، این شکل نشان می‌دهد که با تغییر غلظت سوخت ورودی، فرکانس آسودگی تغییر زیادی نمی‌کند.

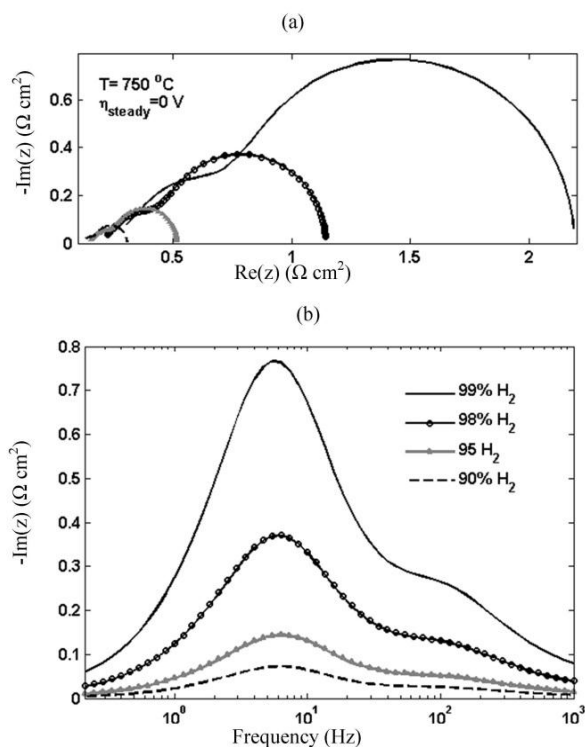


Figure 13- Electrochemical impedance spectra for $\eta_{\text{steady}}=0$ for different inlet gas composition (a)Nyquist plot, (b) Bode plot
شکل ۱۳- طیف امپدانس حاصل از مدل کامل در حالت مدار باز و برای ترکیبات مختلف گاز ورودی: (الف) منحنی نایکوئیست، (ب) منحنی بد

شکل ۱۴ تغییرات مقاومت غلظت گاز برحسب نسبت مولی جریان سوخت ورودی را در بازه وسیع‌تری از تغییرات غلظت سوخت نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، کاهش غلظت هیدروژن ورودی از مقدار ۹۹ درصد سبب کاهش مقاومت غلظت گاز شده تا در غلظت هیدروژن ورودی ۵۰ درصد به حداقل مقدار خود می‌رسد. سپس، با کاهش بیشتر غلظت هیدروژن ورودی، مقدار مقاومت غلظت گاز افزایش می‌یابد. حساسیت ولتاژ نرنست (یا معادله افت غلظت) نسبت به تغییرات ترکیب سوخت ورودی، در غلظت‌های خیلی بالا و خیلی پایین، بسیار بیشتر است. این رفتار با نتایج منتشر شده هماهنگ است [۱۶].

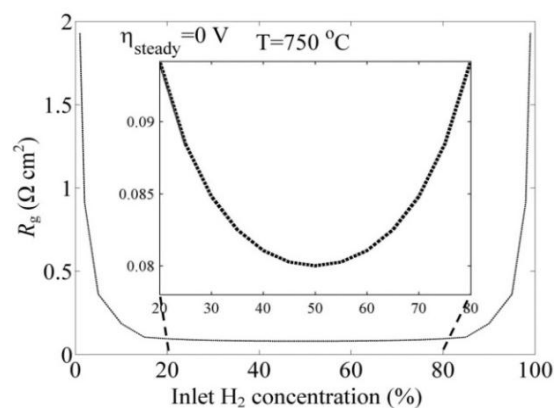


Figure 14- Gas concentration resistance as a function of inlet fuel
 شکل ۱۴- مقاومت غلظت گاز بر حسب نسبت مولی جریان سوخت ورودی

تاثیر افت ولتاژ

شکل ۱۵ نمایانگر طیف امپدانس برای افت ولتاژهای متفاوت آند است. همان طور که ملاحظه می شود، با افزایش افت ولتاژ تا ۰/۲ ولت، امپدانس غلظت کاهش یافته و در افت ولتاژ ۰/۲ ولت مقاومت غلظت گاز برابر با $0.118 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$ می شود. سپس، در افت ولتاژهای بالاتر، مقاومت غلظت گاز کمی افزایش می یابد. در مقابل تغییرات فرکانس آسودگی در افت ولتاژهای مختلف بسیار اندک است. چنین رفتاری در دیگر مطالعات مربوط به امپدانس غلظت آند پیل سوختی اکسید جامد نیز گزارش شده است [۱۵].

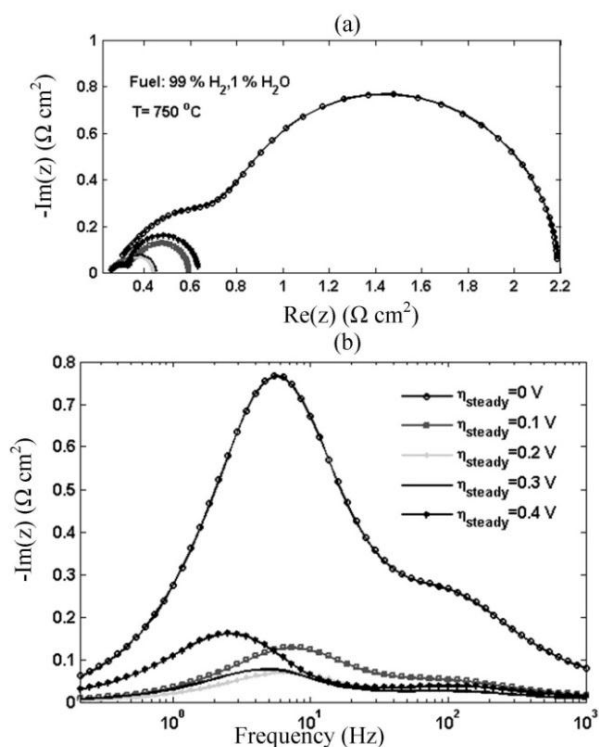


Figure 15- Electrochemical impedance spectra for different steady state overvoltages (a) Nyquist plot, (b) Bode plot
 شکل ۱۵- طیف امپدانس حاصل از مدل کامل در افت ولتاژهای مختلف: (الف) منحنی نایکوئیست، (ب) منحنی بد

مقایسه نتایج شبیه‌سازی دوبعدی و یک‌بعدی

همان‌طور که در بخش‌های قبل اشاره شد، در این پژوهش، شبیه‌سازی طیف امپدانس با استفاده از یک مدل شبه دوبعدی (شامل یک مدل یک‌بعدی در کانال سوخت و یک مدل یک‌بعدی درون الکتروآند) انجام شده است. شکل ۱۶ طیف امپدانس الکتروشیمیایی الکتروآند را برای عملکرد مدار باز، در حالتی که شبیه‌سازی به صورت یک‌بعدی انجام شده است، با طیف امپدانس شبیه‌سازی شده به صورت دوبعدی [۱۸] مقایسه می‌کند. همان‌طور که این شکل نشان می‌دهد، فرکانس‌های آسودگی در هر دو حالت بسیار به هم نزدیک‌اند و در مقاومت غلظت گاز نیز اختلاف ایجاد شده در شبیه‌سازی‌های یک‌بعدی و دوبعدی کمتر از چهار درصد است. بنابراین، نتایج حاصل از شبیه‌سازی یک‌بعدی و دوبعدی تفاوت چندانی ندارند. با توجه به کاهش چشمگیر حجم محاسبات و زمان اجرای برنامه در حالت شبیه‌سازی یک‌بعدی، می‌توان با اطمینان از شبیه‌سازی یک‌بعدی استفاده کرد.

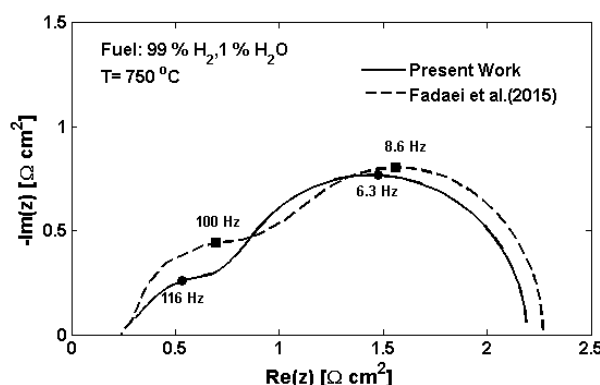


Figure 16- Electrochemical impedance spectra for 1D and 2D simulations
شکل ۱۶- طیف امپدانس حاصل از مدل کامل در شبیه‌سازی یک‌بعدی و دوبعدی

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، مدل‌سازی طیف امپدانس غلظت الکتروآند پیل سوختی اکسید جامد، به منظور بررسی تاثیر جریان گاز در کانال و الکتروآند بر طیف امپدانس، مد نظر قرار گرفت و جزئیات مربوط به مطالعه عددی امپدانس الکتروشیمیایی ارائه شد. صحت نتایج حاصل از مدل‌سازی بررسی شد و نشان داده شد که نتایج حاصل از تحقیق حاضر با نتایج آزمایشگاهی هم‌هنگ است. خلاصه نتایج حاصل از مطالعه صورت گرفته عبارت‌اند از:

- طیف امپدانس مربوط به انتقال جرم در کانال سوخت و در الکتروآند متخلخل (که به اصطلاحاً به آن امپدانس غلظت گفته شد) از دو کمان اصلی تشکیل شده است. با بررسی‌های صورت گرفته مشخص شد که منشأ کمان فرکانس بالاتر، انتقال جرم درون الکتروآند متخلخل و منشأ کمان ظاهر شده در فرکانس پایین‌تر، انتقال جرم در کانال سوخت است. کمان ظاهر شده در فرکانس پایین‌تر به صورت یک نیم‌دایره فشرده شده و نامتقارن با فرکانس آسودگی حدود ۶ هرتز است. کمان حاصل از انتقال جرم درون الکتروآند به شکل امپدانس واربرگ بوده و دارای فرکانس آسودگی ۱۶ هرتز است.

- تاثیر سرعت جریان ورودی بر طیف امپدانس الکتروآند بررسی شده و نشان داده شد که با افزایش سرعت جریان ورودی، مقاومت غلظت گاز کاهش و فرکانس آسودگی کمان مربوط به انتقال جرم در کانال سوخت افزایش می‌یابد. در سرعت‌های پایین مقاومت غلظت گاز به شدت تحت تاثیر سرعت جریان ورودی است، ولی در سرعت‌های ورودی بالا، (تقریباً بالاتر از ۲ متر بر ثانیه)، مقاومت غلظت گاز با افزایش سرعت جریان ورودی تغییر چندانی نمی‌کند.

- بررسی تاثیر ضخامت الکتروآند بر طیف امپدانس نشان داد که با کاهش ضخامت الکتروآند، مقاومت غلظت هم کاهش یافته و فرکانس آسودگی کمان مربوط به انتقال جرم در الکتروآند متخلخل افزایش می‌یابد. به‌طور کلی، فرکانس آسودگی کمان

مربوط به انتقال جرم در الکتروود متخلخل، به شدت تابع ضخامت الکتروود است. همچنین، نتایج به دست آمده نشان دادند که در الکتروودهای متخلخل با ضریب تخلخل 0.3 و شعاع متوسط حفره 1 میکرومتر، وقتی ضخامت الکتروود کمتر از 100 میکرومتر باشد، می توان از انتقال جرم در محیط متخلخل صرف نظر کرد و تنها انتقال جرم در کانال سوخت را لحاظ کرد. این نتیجه نیز در کاهش حجم محاسبات بسیار مهم است.

- تاثیر شبیه سازی با استفاده از مدل های یک بعدی و دوبعدی بر طیف امپدانس الکتروود آند بررسی شده و نشان داده شد که نتایج حاصل از هر دو نوع مدلسازی بسیار به هم نزدیک اند. لذا، مدلسازی به شکل دوبعدی ضرورتی نداشته و جهت کاهش حجم محاسبات می توان با دقت خوبی از مدلسازی یک بعدی استفاده کرد.

در نهایت، می توان نتیجه گرفت که مدلسازی طیف امپدانس الکتروشیمیایی پیل سوختی ابزار مناسبی را جهت تجزیه و تحلیل طیف امپدانس ارائه می کند و از تکرار آزمون های پرهزینه و زمان بر طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی جلوگیری می کند. همچنین، می توان تاثیر پارامترهای مختلف را بر طیف امپدانس و در نتیجه بر عملکرد پیل بررسی کرد. ضمن آنکه نتایج ارائه شده در این تحقیق در انتخاب صحیح مدل ریاضی جهت کاهش حجم محاسبات در تحقیقات آتی در این زمینه راه گشا خواهند بود.

تشکر و قدردانی

از کمک و پشتیبانی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه اراک، براساس قرارداد شماره ۹۳/۳۱۳، در انجام این پژوهش تشکر و قدردانی می شود.

منابع

1. S. C. Singhal and K. Kendal, *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, Oxford, Elsevier Science, 2003.
2. P. Kazempoor and F. Ommi, "Modeling a Planar Solid Oxide Fuel Cell for Combined Heat and Power Systems," *Journal of Fuel and Combustion*, 2, No. 1, 2009, pp. 25-40. (in Persian)
3. J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy-Theory, Experiment and Application*, New York, John Wiley & Sons, 2005.
4. T. Ramos, J. Hjelm, M. Mogensen, "Towards Quantification of Relations Between Electrode Polarisation and Microstructure," *J. Electrochem. Soc.*, 158, 2011, pp. B814-B824.
5. N. Wagner, W. Schnurnberger, B. Müller and M. Lang, "Electrochemical Impedance Spectra of Solid-Oxide Fuel Cells and Polymer Membrane Fuel Cells," *Electrochimica Acta*, 43, 1998, pp.3785-3793.
6. M. Lang, C. Auer, A. Eismann, P. Szabo and N. Wagner, "Investigation of Solid Oxide Fuel Cell Short Stacks for Mobile Applications by Electrochemical Impedance Spectroscopy," *Electrochimica Acta*, 53, pp. 7509-7513, 2008.
7. Q. A. Huang, R. Hui, B. Wang and J. Zhang, "A Review of AC Impedance Modeling and Validation in SOFC Diagnosis," *Electrochimica Acta*, 52, 2007, pp. 8144-8164.
8. S. Primdahl and M. Mogensen, "Gas Conversion Impedance: A Test Geometry Effect in Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Anodes," *J. Electrochem. Soc.*, 145, No. 7, 1998, pp. 2431-2438.
9. S. Primdahl and M. Mogensen, "Gas Diffusion Impedance in Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Anodes," *J. Electrochem. Soc.*, 146, No. 8, 1999, pp. 2827-2833.
10. T. Jacobsen, P. V. Hendriksen and S. Koch, "Diffusion and Conversion Impedance in Solid Oxide Fuel Cells," *Electrochimica Acta*, 53, 2008, pp. 7500-7508.
11. K. Takano et al., "Numerical Simulation of a Disk-Type SOFC for Impedance Analysis under Power Generation," *Journal of power sources*, 132, 2004, pp. 42-51.
12. Ph. Hofmann and K. D. Panopoulos, "Detailed Dynamic Solid Oxide Fuel Cell Modeling for Electrochemical Impedance Spectra Simulation," *J. Power Sources*, 195, 2010, pp.5320-5339.
13. R. Mohammadi, M. Ghassemi, Y. Mollayi Barzi and J. Pirakandi, "The Effect of Mass Transfer on Electrochemical Impedance of a Solid Oxide Fuel Cell Anode," *J. Solid State Electrochem.*, 18, 2014, pp. 2815-2827.
14. R. Mohammadi, M. Sogaard, T. Ramos, M. Ghassemi and M. B. Mogensen, "Electrochemical Impedance Modeling of a Solid Oxide Fuel Cell Anode," *Fuel Cells*, 14, Issue 4, 2014, pp. 645-659.
15. W.G. Bessler, "Gas Concentration Impedance of Solid Oxide Fuel Cell Anodes, I. Stagnation Point Flow Geometry," *J. Electrochem. Soc.*, 153, No.8, 2006, pp. A1492-A1504.

16. W. G. Bessler, S. Gewies, "Gas Concentration Impedance of Solid Oxide Fuel Cell Anodes. II.Channel Geometry," *J. Electrochem. Soc.* 154, 2007, pp. B548-B559.
17. M. Fadaei, R. Mohammadi and M. Ghassemi, "Two-Dimensional Simulation of Gas Concentration Impedance for a Planar Solid Oxide Fuel Cell," *Energy Conversion and Management*, 82, 2014, pp. 330-337.
18. M. Fadaei, R. Mohammadi, "A Comprehensive Simulation of Gas Concentration Impedance for Solid Oxide Fuel Cell Anodes," *Energy Conversion and Management*, 106, 2015, pp. 93-100.
19. A. Chaisantikulwat, C. Diaz-Goano and E. Meadows, "Dynamic Modelling And Control of Planar Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cell," *Computers & Chemical Engineering*, 32, 2008, pp. 2365-2381.
20. J. Yuan, M. Rokni and B. Sundén, "Simulation of Fully Developed Laminar Heat and Mass Transfer In Fuel Cell Ducts with Different Cross-Sections," *International journal of heat and mass transfer*, 44, 2001, pp 4047-4058.
21. R. Suwanwarangkul, E. Croiset, M.W. Fowler, P.L. Douglas, E. Entchev and M.A. Douglas, "Performance Comparison of Fick's, Dusty-Gas and Stefan–Maxwell Models to Predict the Concentration Overpotential of a SOFC Anode," *J. Power Sources*, 122, 2003, pp. 9-18.
22. B. Todd and J. B. Young, "Thermodynamic and Transport Properties of Gases for use in Solid Oxide Fuel Cell Modeling," *J. Power Sources*, 110, 2002, pp. 186-200.
23. A. F. Mills, *Heat and Mass Transfer*, Irwin, Chicago, CRC Press, 1995.
24. C. Spiegel, *PEM Fuel Cell Modeling And Simulation using MATLAB*, Elsevier, 2008.
25. B. Poling, J. Prausnitz and J. P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, 5th Edition, New York, McGraw Hill, 2000.
26. M. Mogensen and P. Holtappels, Ni Based Solid Oxide Cell Electrodes In: Irvine JTS, Connor P (eds) *Solid Oxide Fuels Cells: Facts and Figures*, London, Springer, 2013.
27. A. Leonide, *SOFC Modelling and Parameter Identification by Means of Impedance Spectroscopy*, Karlsruhe, KIT Scientific Publishing, 2010.

English Abstract

The Effects of Gas Flow in Anode Channel and Within Anode Electrode on Electrochemical Impedance of Solid Oxide Fuel Cell

Rafat Mohammadi

Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Arak, Iran

(Received: 2016.2.16, Received in revised form: 2016.7.12, Accepted: 2016.9.10)

The purpose of the current study is to investigate the effects of gas flow in anode channel and within anode electrode on concentration impedance of a solid oxide fuel cell. The gas phase mass transport is modelled using transient conservation equations (momentum and species equations). Results show that gas flow and mass transport in the gas channel results in a depressed semicircle in the Nyquist plot with low relaxation frequency (less than 10Hz). In addition, gas transport in the thick porous anode leads to a Warburg diffusion impedance with relatively higher relaxation frequency (around 100Hz). The influences of parameters such as inlet gas velocity, electrode thickness and inlet gas compositions are also investigated and the results are discussed. From the simulation results, it is found that the EIS simulation produces a tool for both analysing experimental results of EIS and performance optimization of fuel cells. In addition, the developed simulation tool may allow for a reduction in the amount of costly trial and error experiments.

Keywords: Solid oxide fuel cell, Electrochemical impedance, Concentration impedance, Transient modeling