



شبیه سازی امپدانس غلظت سوخت پیل سوختی اکسید جامد صفحه ای

میلاد فدائی^۱، مجید قاسمی^{۲*}، رفعت محمدی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی، تهران

۲- استاد دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی، تهران

۳- دانشجوی دکتری دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی، تهران

* صندوق پستی ۱۹۹۹-۱۹۳۹۵ ghasemi@kntu.ac.ir

چکیده- در این مقاله یک مدل گذرا برای آند پیل های سوختی اکسید جامد ارائه شده است که علاوه بر عملکرد پایا و رفتار گذرای آنها، طیف امپدانس الکتروشیمیایی را نیز شبیه سازی می کند. مدل ارائه شده انتقال جرم را با فرایند الکتروشیمیایی کوپل می کند. از معادلات بقای ناویر-استوکس و بقای اجزاء به صورت یک بعدی برای مدل سازی انتقال گاز در کانال آند استفاده شده و برای مدل سازی فرایند الکتروشیمیایی از معادله خطی استفاده شده است. جهت مدل سازی امپدانس الکتروشیمیایی به مجموعه معادلات گذرای مذکور تحریک سینوسی اعمال شده و پاسخ سیستم جهت محاسبه امپدانس استفاده شده است. به منظور حل مجموعه معادلات به دست آمده، یک کد عددی بر پایه روش حجم محدود توسعه یافته است. نتایج به دست آمده نشان می دهند که انتقال جرم در کانال آند منجر به ایجاد یک نیم دایره خازنی فرکانس پایین در نمودار نایکوئیستی می شود. همچنین تأثیر پارامترهای مختلف مانند افت ولتاژ، دما، سرعت و غلظت هیدروژن ورودی بر انتقال جرم و طیف امپدانس حاصل از آن بررسی شده و بر روی نتایج حاصله بحث شده است. نتایج شبیه سازی تطابق خوبی با نتایج منتشر شده دارند.

کلیدواژگان: پیل سوختی اکسید جامد، طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی، مدل سازی امپدانس، امپدانس غلظت.

Fuel concentration impedance simulation of a planar solid oxide fuel cell

M. Fadaei¹, M. Ghassemi^{2*}, R. Mohammadi³

1- MSc Student of Mech. Eng., K.N. Toosi Univ. of Tech., Tehran, Iran

2- Prof. of Mech. Eng., K.N. Toosi Univ. of Tech., Tehran, Iran.

3- PhD Student of Mech. Eng., K.N. Toosi Univ. of Tech., Tehran, Iran

* P.O.B. 19395-1999, Tehran, Iran. ghasemi@kntu.ac.ir

Abstract- This paper presents a transient model for planar solid oxide fuel cells anode, which allows the simulation of steady-state performance characteristics, transient operation behavior, as well as electrochemical impedance spectra. The developed model couples the mass transport with electrochemical kinetics. The 1D Navier-Stokes conservation equations and species conservation equations are used for gas transport in the anode channel, and the linear kinetic is used for the anode electrochemistry. In order to model the electrochemical impedance, a sinusoidal excitation is imposed to system of transient equations and the obtained harmonic response is used as a base for electrochemical impedance spectra simulation. In order to solve the system of the nonlinear equations, a numerical code based on finite volume method is developed and utilized. Results show that the mass transfer in channel leads to a low frequency capacitive semicircle in the Nyquist plot. Moreover, the influence of parameters such as overvoltage, temperature, velocity and hydrogen inlet concentration on the electrochemical impedance has also been studied and the results are discussed. The simulation results are in good agreement with published data.

Keywords: Solid Oxide Fuel Cell, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Impedance Modeling, Concentration Impedance.

۱- مقدمه

زندگی مدرن، سبب افزایش مصرف انرژی شده است. راه‌های سنتی تولید توان شامل احتراق سوخت‌های فسیلی و زغال سنگ، انرژی هسته‌ای و انرژی هیدروالکتریکی می‌باشد. دامنه وسیعی از توان تولیدی در نتیجه احتراق سوخت‌های فسیلی و زغال سنگ می‌باشد که این امر منجر به انتشار محصولات احتراق در اتمسفر شده و باعث آلودگی زیست محیطی می‌شود. از این رو، به یک روش بهتر برای تأمین نیازهای انرژی جامعه نیاز است. پیل‌های سوختی یک راه کار جالب و سازگار با محیط زیست برای تولید توان می‌باشند. پیل سوختی یک دستگاه الکتروشیمیایی است که انرژی ذخیره شده در سوخت را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند.

پیل‌های سوختی اکسید جامد^۱ (SOFC) از مطمئن‌ترین انواع پیل‌های سوختی دما بالا برای کاربردهای تولید توان به صورت تجاری هستند که اغلب در کاربردهای ساکن مانند سیکل‌های ترکیبی نیروگاه‌ها و سیستم‌های تولید هم‌زمان (CHP) به کار می‌روند [۱]. دمای عملکرد این نوع پیل‌ها، به دلیل استفاده از الکترولیت سرامیکی و الکترودهایی با قابلیت تحمل دمای بالا، ۶۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سلسیوس می‌باشد. دمای بالای عملکرد این نوع پیل‌ها، مزایایی را برای آنها نسبت به انواع دیگر پیل‌های سوختی به دنبال خواهد داشت که از جمله آن قابلیت هدایت یونی بالای الکترولیت، نرخ بالای واکنش شیمیایی (در نتیجه کاهش افت‌های فعال‌سازی)، بازده بالاتر و قابلیت استفاده از سوخت‌های مختلف (هیدروژن، متانول، متان و هیدروکربن‌های دیگر) می‌باشد [۱].

برای بهبود بازده پیل سوختی اکسید جامد، به فهم بهتری از واکنش‌های الکتروشیمیایی و فرایند انتقال جرم نیاز است. طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی^۲ یا EIS یک تکنیک قدرتمند برای توصیف سیستم‌های الکتروشیمیایی است. الیور هوی ساید با استفاده از کاربرد تبدیلات لاپلاس در رابطه با جواب گذرای یک مدار الکتریکی، پایه و اساس طیف نگاری امپدانس را بنا کرد [۲]. اما تاریخ طیف‌نگاری امپدانس با کار نرنست در سال ۱۸۹۴ آغاز شد. نرنست از پل الکتریکی ابداعی و تستون جهت اندازه‌گیری ثابت دی الکتریک محلول‌های آبی

و سیالات آلی استفاده کرد [۲]. این روش در مطالعات سیستم‌های مختلف الکتروشیمیایی از جمله پیل‌های سوختی اکسید جامد نقش مهمی ایفا می‌کند.

هاسل و همکاران [۴،۳] مدل‌های امپدانس به منظور بررسی تأثیرات پلاریزاسیون بر پروسه‌های موجود در الکترود پیل‌های سوختی اکسید جامد را از نقطه نظر تئوری ارائه کردند. سپس، ادلر و همکاران [۵] یک مدل امپدانس برای کاتد کامپوزیتی ارائه کردند که در آن امپدانس کلی پیل به صورت تابعی از ضریب انحنا، ضریب تخلخل، مساحت سطح و غلظت اکسیژن بیان شده است. واگنر و همکاران [۶] طیف امپدانس الکتروشیمی دو نوع پیل سوختی اکسید جامد و پلیمری را به صورت آزمایشگاهی با تک سل متقارن اندازه‌گیری کردند و به منظور تعیین مشخصات آند و کاتد به صورت جداگانه، هر دو الکترود را در معرض اکسیژن و یا هیدروژن، در ولتاژ مدار باز قرار دادند. پریمدال و مگنسن [۷] با استفاده از روش EIS به بررسی آندهای SOFC پرداختند. بیبرل و گاکلر [۹،۸] با روش EIS مکانیزم‌های واکنش آند را به دو صورت آزمایشگاهی و شبیه‌سازی عددی بررسی کرده و مکانیزمی شش مرحله‌ای برای واکنش اکسیداسیون الکتروشیمیایی هیدروژن ارائه کردند. تاکانو و همکاران [۱۰] به طور خاص، امپدانس مربوط به انتقال جرم که امپدانس نفوذ گاز نامیده می‌شود را بررسی کردند. جاسینسکی و همکاران [۱۱] مکانیزم عملکردی یک SOFC تک محفظه‌ای را با روش طیف نگاری امپدانس بررسی کرده‌اند. لانگ و همکاران [۱۲] از EIS به منظور اندازه‌گیری مقاوت‌های مختلفی که بر مقادیر مقاومت ویژه سطح (با شیب نمودار ولتاژ - جریان) تأثیرگذارند، استفاده کردند. ایده اصلی آنها این است که ترکیب گاز تغییر می‌کند و امکان رویداد پروسه‌های مختلف در رنج‌های فرکانسی متفاوتی وجود دارد. مقاوت‌های اندازه‌گیری شده، رفتار الکتروشیمیایی پیل‌ها را شبیه‌سازی می‌کنند. چان و همکاران [۱۴،۱۳] افت فعال‌سازی را با استفاده از معادله باتلر - ولمر و افت غلظتی را محاسبه کردند و یک مدل پلاریزاسیون کامل را برای پیل‌های سوختی اکسید جامد ارائه کردند.

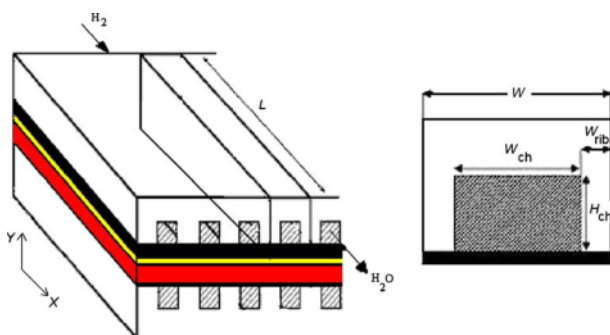
با توجه به مطالعات صورت گرفته، نتایج آزمایشگاهی طیف امپدانس آند پیل سوختی اکسید جامد را می‌توان به دو بخش مختلف تقسیم کرد: فرایندهای فرکانس بالا (۱ kHz - ۱۰ kHz)

1. Solid Oxide Fuel Cell
2. Electrochemical Impedance Spectroscopy

سپس پاسخ سیستم تحت یک تحریک ولتاژ سینوسی به دست آمده و پاسخ جریان به دست آمده مبنای مدل سازی امپدانس الکتروشیمیایی قرار می‌گیرد.

۲- مدل سازی عددی

شکل ۱ شماتیکی از پیل سوختی اکسید جامد صفحه‌ای را نشان می‌دهد. در این مطالعه جریان داخل کانال آند بررسی شده و تأثیر افت غلظت سوخت بر عملکرد پیل بررسی می‌شود. برای این منظور از یک مدل یک بعدی در راستای طول کانال (راستای X در شکل ۱) استفاده شده است که بخش‌های مختلف آن در ادامه بررسی می‌شوند. جدول‌های ۱ و ۲ به ترتیب پارامترهای هندسی و شرایط عملکرد پیل را نشان می‌دهند.



شکل ۱ شماتیک یاز SOFC صفحه‌ای و دامنه محاسباتی [۱۷]

جدول ۱ هندسه پیل سوختی [۱۹]

اندازه	علائم	المان
۱۹	L (mm)	طول سلول
۲	W (mm)	عرض سلول
۱	W_{ch} (mm)	عرض کانال
۱	h_{ch} (mm)	ارتفاع کانال
۰/۵	W_{Rib} (mm)	عرض دندانه

جدول ۲ شرایط عملکرد پیل

مقدار	علائم	متغیر
۳۸	u_{in} (cm/s)	سرعت ورودی گاز
۱۰۱۳۲۵	P_{out} (Pa)	فشار خروجی [۱۹]
٪۹۹	$x_{H_2}^{in}$	نسبت مولی هیدروژن جریان ورودی
٪۱	$x_{H_2O}^{in}$	نسبت مولی آب جریان ورودی
۷۵۰	T (C)	دما [۱۹]
۰/۱	R_{ct} (Ωcm^2)	مقاومت انتقال بار الکتریکی الکتروکود [۷]
۱	$\eta_{excitation}$ (mV)	دامنه تحریک ولتاژ [۱۶]

که به فرایندهای الکتروشیمیایی مربوط می‌شوند و فرایندهای فرکانس پایین (~ 10 Hz) که به انتقال گاز در کانال آند مربوط می‌شوند.

یکی از مهمترین مسائل در EIS، پیچیدگی تحلیل طیف امپدانس می‌باشد. از جمله روش‌های مناسب جهت تفسیر طیف امپدانس مدل‌سازی طیف امپدانس بر اساس معادلات فیزیکی حاکم بر سیستم الکتروشیمیایی است. به علاوه عملکرد پیل سوختی اکسید جامد به شدت تحت تأثیر انتقال واکنش دهنده‌ها و فرآورده‌ها می‌باشد. در تعیین مشخصات آند به روش تجربی، انتقال واکنش دهنده‌ها و محصولات باعث بروز ویژگی‌های امپدانس‌های تبدیلی و نفوذ بوده [۱۵،۷] و در حالت کلی، امپدانس غلظت گاز نامیده می‌شوند [۱۶]. تعیین میزان این تأثیرات برای تفسیر صحیح اطلاعات امپدانس و در نتیجه فهم فرایند الکتروشیمیایی پیل سوختی، بسیار مهم است. لذا در این مقاله شبیه‌سازی طیف امپدانس مربوط به انتقال جرم در کانال آند مد نظر قرار گرفته است. نویسندگان مقاله حاضر در مطالعات قبلی رفتار آند پیل سوختی اکسید جامد صفحه‌ای را تحت یک تحریک ولتاژ سینوسی شبیه‌سازی کرده و امپدانس غلظت را محاسبه کردند [۱۷]. در مطالعه مذکور تنها تأثیر انتقال جرم از طریق نفوذ بر امپدانس غلظت بررسی شده و از تأثیر جابجایی صرف‌نظر شده است. این فرض تنها برای آزمایش‌های طیف‌سنجی امپدانس انجام شده بر روی پیل‌های متقارن^۱ صادق است [۱۷]. یک پیل متقارن از یک لایه الکترولیت تشکیل شده است که بر دو طرف آن لایه‌های یکسان و مشابه الکتروکود قرار گرفته‌اند [۱۸]. در آزمایش‌های EIS مربوط به پیل‌های متقارن، جریان گاز بر روی سطح الکتروکود وجود ندارد. بنابراین انتقال جرم تنها در اثر نفوذ صورت می‌گیرد. در حالت کلی انتقال جرم در یک پیل سوختی اکسید جامد کامل با هندسه کانالی، در اثر کوپلینگ نفوذ و جابجایی صورت می‌گیرد. لذا با توجه به تأثیر جابجایی بر انتقال جرم در پیل کامل، در تحقیق حاضر تأثیر جابجایی بر امپدانس غلظت آند بررسی شده است. برای این منظور از یک مدل یک بعدی برای شبیه‌سازی جریان داخل کانال استفاده شده و توزیع سرعت، فشار، چگالی و چگالی جریان تولیدی ارائه شده است.

1. Symmetrical Cells

۱-۲-۱ مدل کانال

در کانال‌ها مخلوط گازی از واکنش دهنده‌ها و محصولات جریان دارد. واکنش دهنده‌ها به منظور انجام واکنش الکتروشیمیایی وارد الکتروود می‌شوند و محصولات حاصل از انجام واکنش از طریق کانال خارج می‌شوند. در این بخش به بررسی مدل ریاضی حاکم بر جریان واکنش دهنده‌ها و محصولات در طول کانال سوخت پرداخته می‌شود.

۱-۱-۲-۱ معادله بقای جرم در کانال سوخت

معادله پیوستگی برای جریان داخل کانال سوخت به صورت رابطه (۱) می‌شود.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} = \frac{(w_{ch} + 2w_{rib})}{w_{ch} H_{ch}} \sum \dot{S}_i M_i \quad (1)$$

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} و w_{rib} به ترتیب عرض کانال و دندانه و H_{ch} ارتفاع کانال می‌باشد. به دلیل عملکرد دما بالای پیل سوختی اکسید جامد، تمام سیالات در حالت گاز بوده و فرض گاز ایده‌آل برای آنها صادق است. از این رو با توجه به معادله حالت می‌توان رابطه (۲) را نتیجه گرفت.

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

که P ، T و ρ به ترتیب فشار، چگالی و دمای جریان بوده و y_i و M_i به ترتیب نسبت جرم و جرم مولی جزء i ام می‌باشند و R ثابت جهانی گازها است.

۱-۲-۲ معادله بقای مومنتم

معادله دیفرانسیلی بقای مومنتم به اینصورت بیان می‌شود:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u u)}{\partial x} = -\frac{\partial P}{\partial x} - \frac{p_h}{A} \tau_w \quad (3)$$

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

$$\tau_w = \frac{1}{8} \frac{p_h}{A} (\text{Ref}) \mu u \quad (4)$$

که μ ضریب ویسکوزیته دینامیکی سیال بوده و Ref از ضرب عدد رینولدز در ضریب اصطکاک به دست می‌آید که برای یک کانال مربعی شکل ثابت بوده و تقریباً برابر با ۱۴ است [۲۰].

۱-۲-۳ معادله بقای اجزاء

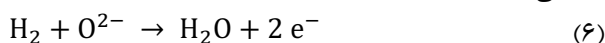
شکل دیفرانسیلی یک بعدی معادله بقای اجزاء شیمیایی برای جزء i ام داخل کانال به صورت رابطه (۵) می‌باشد:

$$\frac{\partial(\rho y_i)}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho u y_i)}{\partial x} - \frac{\partial j_i}{\partial x} + \frac{(w_{ch} + 2w_{rib})}{w_{ch} H_{ch}} \dot{S}_i M_i \quad (5)$$

که j_i شار دیفیوژن جرمی جزء i ام بوده که با استفاده از قانون فیک مدل‌سازی می‌شود [۲۱].

۲-۲-۲ مدل الکتروشیمیایی

واکنش الکتروشیمیایی پیل سوختی اکسید جامد با سوخت هیدروژن، شامل اکسیداسیون هیدروژن در آند و کاهش اکسیژن در کاتد می‌باشد که در نتیجه آنها، در آند بخار آب تشکیل می‌شود. بنابراین واکنش داخل آند به صورت رابطه (۶) می‌باشد.



در طول زمان کارکرد پیل، ولتاژ واقعی پیل به دلیل افت‌های فعال‌سازی (η_{act})، افت اهمی (η_{ohm}) و افت غلظت (η_{conc}) کمتر از ولتاژ پیش بینی شده توسط معادله نرنست می‌باشد.

در این مطالعه، افت ولتاژ آند (η_{anode}) مورد بررسی قرار گرفته است و از افت ولتاژ کاتد و الکترولیت صرف‌نظر شده است. همچنین به دلیل بالا بودن ضریب هدایت الکتریکی و ضریب هدایت یونی آندنسبت به ضریب هدایت انتقال بار، افت ولتاژ اهمی آند نادیده گرفته شده است [۲۲-۲۴].

علاوه بر این، از افت غلظت داخل آند متخلخل صرف‌نظر شده است. زیرا زمانیکه ضخامت الکتروود کمتر از ۳۰ میکرومتر باشد تغییرات غلظت ایجاد شده در الکتروود متخلخل بسیار ناچیز خواهد بود [۲۵]. بنابراین نتایج به دست آمده برای افت ولتاژ آندی شامل افت غلظت داخل کانال آند و افت فعال‌سازی می‌باشد:

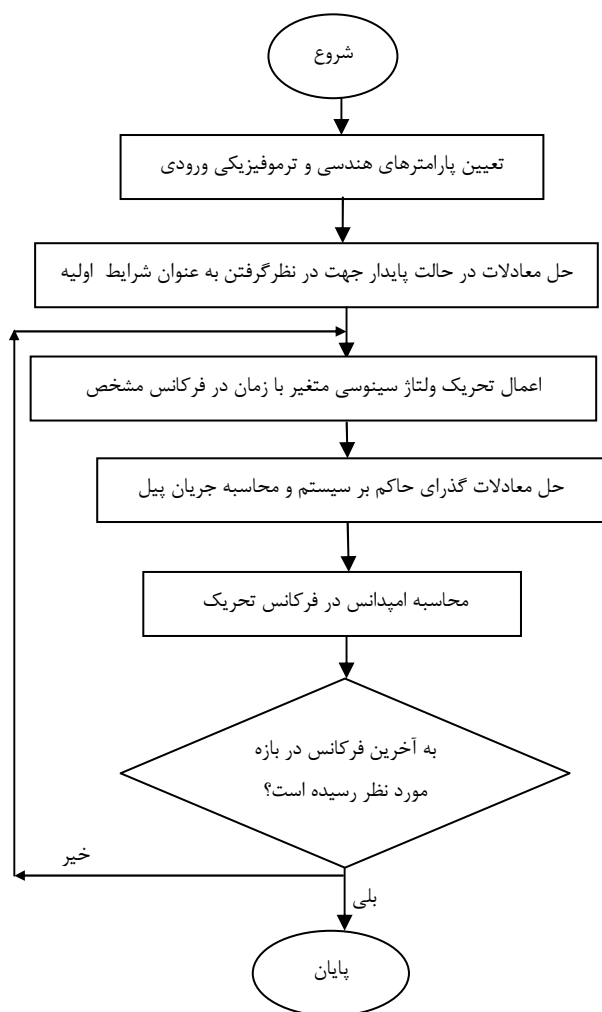
$$\eta_{anode} = \eta_{conc,a} + \eta_{act,a} \quad (7)$$

در اینجا فرض می‌شود که واکنش‌های الکتروشیمیایی در سطح الکتروود - الکترولیت انجام شوند. برای محاسبه چگالی جریان می‌توان از رابطه خطی بین افت فعال‌سازی و چگالی جریان استفاده کرد [۲۶]:

$$i = \frac{\eta_{act}}{R_{ct}} \quad (8)$$

۳- روند شبیه‌سازی

برای حل معادلات غیرخطی حاکم بر سیستم، یک کدبر پایه حجم محدود تهیه شده که در نرم‌افزار متلب توسعه یافته است. کد مورد نظر توانایی مطالعه رفتار پایا و گذرای SOFC و شبیه‌سازی طیف امپدانس الکتروشیمیایی را داراست. همچنین می‌توان تأثیر پارامترهای مختلف را بر طیف امپدانس الکتروشیمیایی SOFC بررسی کرد. شبیه‌سازی بر پایه روش حجم محدود استوار است و از الگوریتم سیمپل برای ایجاد کوپلینگ بین میدان سرعت و فشار استفاده شده است. امپدانس الکتروشیمیایی در دامنه فرکانسی 10^{-3} تا 10^6 هرتز به دست می‌آید. شکل ۲، فلوچارت روند شبیه‌سازی امپدانس الکتروشیمیایی را نشان می‌دهد.



شکل ۲ فلوچارت مدل‌سازی امپدانس

R_{ct} مقاومت انتقال بار الکتریکی بوده و i چگالی جریان می‌باشد. افت غلظت در آند به صورت رابطه (۹) محاسبه می‌شود [۱۷].

$$\eta_{conc,a} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2}^{in} P_{H_2O}^{ra}}{P_{H_2O}^{in} P_{H_2}^{ra}} \right) \quad (9)$$

اندیس‌های ra به واکنش در آند اشاره می‌کنند.

۲-۳ مدل امپدانس الکتروشیمیایی

برای شبیه‌سازی امپدانس، یک تغییر افت ولتاژ هارمونیک به آند اعمال می‌شود [۲۷]:

$$\eta_{anode} = \eta_{steady} + \eta_{excitation} \sin(2\pi ft) \quad (10)$$

در معادله ۱۰، $\eta_{excitation}$ دامنه تحریک افت ولتاژ اعمالی است، η_{steady} بیانگر افت ولتاژ پایا بوده و نسبت به زمان ثابت است و f فرکانس تحریک می‌باشد.

با اعمال این تحریک بر سیستم معادلات و محاسبه جریان منتهی به $i(t)$ مقدار حقیقی (Y') و مقدار موهومی (Y'') ادمیتانس و لذا امپدانس سیستم در فرکانس مورد نظر محاسبه می‌شود [۱۷]:

$$Y' = \frac{2}{\tau \cdot \eta_{excitation}} \int_{t=0}^{\tau} i(t) \sin(2\pi ft) dt \quad (11)$$

$$Y'' = \frac{2}{\tau \cdot \eta_{excitation}} \int_{t=0}^{\tau} i(t) \cos(2\pi ft) dt \quad (12)$$

$$Z = \frac{1}{Y} \quad (13)$$

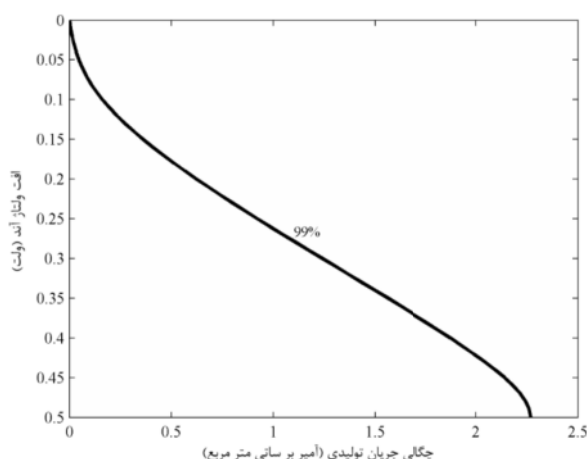
با تکرار این فرایند در بازه‌ای از فرکانس طیف امپدانس به دست می‌آید.

در این بخش انواع مدل‌های موجود و معادلات حاکم بر سیستم بیان شد. با کوپلینگ بین مدل‌ها و روابط ارائه شده می‌توان رفتار پیل سوختی را در حالت پایا و گذرا پیش‌بینی کرد.

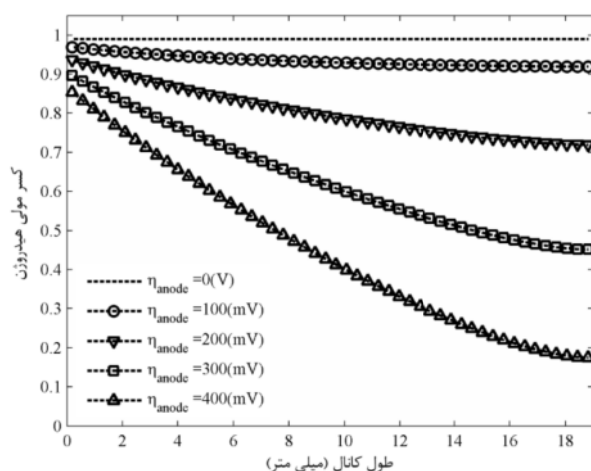
۲-۴ شرایط مرزی

شرایط مرزی مورد نیاز برای حل معادلات حاکم در دامنه محاسباتی مورد نظر عبارتند از:

در ورودی کانال، سرعت و غلظت ورودی به ترتیب برابر با u_{in} و x_{in} می‌باشد. در خروجی کانال، فشار خروجی برابر با P_{out} می‌باشد. همچنین در خروجی کانال از شرط جریان توسعه یافته استفاده می‌شود.



شکل ۳ نمودار پلاریزاسیون



شکل ۴ توزیع غلظت سوخت در افت ولتاژهای متفاوت

شکل ۵ بیانگر توزیع چگالی جریان در طول کانال برای افت ولتاژهای متفاوت آند می‌باشد. همان‌طور که در این شکل مشخص است، چگالی جریان تولیدی در طول کانال به دلیل کاهش غلظت سوخت کاهش می‌یابد. با افزایش افت ولتاژ آند، مقدار کاهش چگالی جریان در طول کانال افزایش می‌یابد. اما در حالت کلی، با افزایش افت ولتاژ، چگالی جریان تولیدی پیل افزایش می‌یابد.

همان‌طور که توضیح داده شد، غلظت سوخت هیدروژن در جهت جریان به دلیل اکسیداسیون هیدروژن کاهش می‌یابد و بخار آب حاصل از واکنش الکتروشیمیایی به کانال منتقل می‌شود. با توجه به اینکه جرم مولی آب بیشتر از جرم مولی هیدروژن بوده و درصد جرمی آب در مخلوط گاز در جهت

پس از بررسی استقلال شبکه دامنه محاسبات به وسیله ۵۰ سلول در راستای طول کانال گسسته شده است. تمام محاسبات انجام شده و نتایج به دست آمده بر مبنای این مقادیر صورت پذیرفته‌اند. اجرای کد در یک کامپیوتر ۲/۴GHz برای شبیه‌سازی هر طیف امپدانس حدود ۲۰ ساعت طول می‌کشد.

۴- نتایج

در این بخش به تحلیل نتایج حاصل از مدل ارائه شده پرداخته می‌شود. ابتدا رفتار پایای پیل پیش‌بینی شده و سپس پاسخ گذرای پیل نسبت به تحریک هارمونیک ولتاژ به دست آمده و این پاسخ مبنای مدل‌سازی امپدانس الکتروشیمیایی قرار می‌گیرد. مدل‌سازی امپدانس الکتروشیمیایی برای شرایط متفاوت عملکرد پیل نظیر سرعت و غلظت جریان ورودی، دمای کارکرد و افت ولتاژ پیل صورت گرفته و نتایج مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

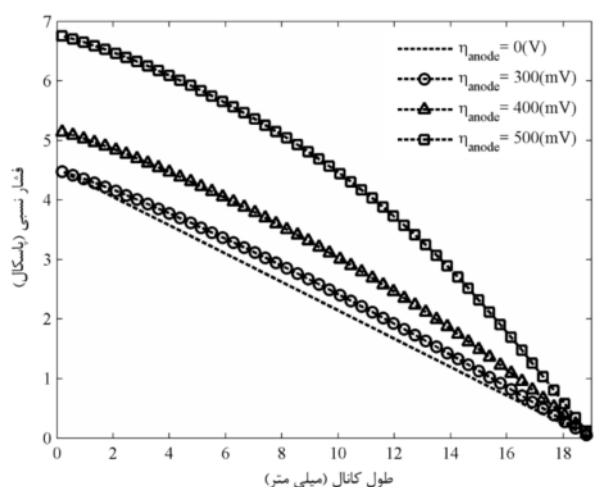
۴-۱- رفتار پایا

شکل ۳، افت ولتاژ آند (η_{anode}) را بر حسب چگالی جریان تولیدی نشان می‌دهد. در حالت کلی رفتار نمودار پلاریزاسیون را می‌توان به سه ناحیه تقسیم کرد. ابتدا در چگالی جریان‌های کوچک (نزدیک به عملکرد مدار باز سلول)، همانند آنچه در نمودارهای متداول پلاریزاسیون دیده می‌شود، نمودار رفتار سهموی از خود نشان می‌دهد. در واقع در این ناحیه افت فعال‌سازی، افت ولتاژ غالب سیستم بوده و رفتار سیستم در این ناحیه ناشی از افت فعال‌سازی می‌باشد. در ادامه با افزایش چگالی جریان، افت ولتاژ به صورت خطی با چگالی جریان افزایش می‌یابد و در نهایت در نزدیکی چگالی جریان حدی، افت ولتاژ شدیدی مشاهده می‌شود که این امر به دلیل افت غلظت شدیدی است که در چگالی جریان‌های بالا اتفاق می‌افتد. در این ناحیه افت غلظت، افت ولتاژ غالب سیستم است.

شکل ۴ بیانگر افت غلظت هیدروژن در طول کانال (در راستای X) برای افت ولتاژهای مختلف می‌باشد. بر اثر واکنش الکتروشیمیایی که در طول کانال رخ می‌دهد، هیدروژن مصرف شده و آب حاصل از اکسیداسیون هیدروژن به کانال منتقل شده و از طریق کانال سوخت به خارج از پیل منتقل می‌شود. از این رو در طول کانال غلظت هیدروژن کاهش یافته و درصد مولی آب در مخلوط گاز کانال سوخت افزایش می‌یابد.

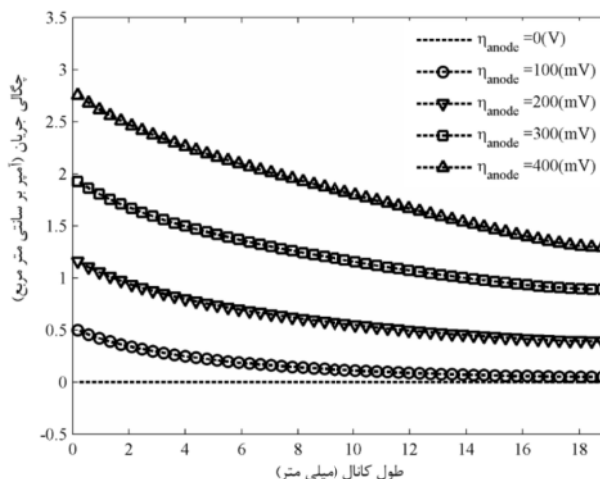
شکل ۷ نمایانگر توزیع فشار نسبی در امتداد کانال می‌باشد. افت فشار در کانال سوخت به دلیل تنش‌های ناشی از ویسکوزیته اتفاق می‌افتد. در عملکرد مدار باز سلول، هیچ واکنش الکتروشیمیایی اتفاق نمی‌افتد. بنابراین، جریان شبیه جریان ساده داخل کانال بوده و افت فشار همانند حل تحلیلی جریان یک بعدی داخل کانال، رفتار خطی دارد. با افزایش افت ولتاژ سلول، واکنش الکتروشیمیایی فعال شده و بخار آب حاصل از آن وارد کانال می‌شود. ضریب ویسکوزیته بخار آب بیشتر از هیدروژن می‌باشد. از این رو، با افزایش غلظت بخار آب، ضریب ویسکوزیته مخلوط گاز افزایش می‌یابد. افزایش ضریب ویسکوزیته جریان منجر به افزایش تنش برشی شده و در نتیجه افت فشار در طول کانال افزایش می‌یابد.

شکل ۸ توزیع سرعت متوسط برای افت ولتاژهای متفاوت را نشان می‌دهد. در عملکرد مدار باز سیستم، هیچ تولید جرمی وجود نداشته و طبق قانون پیوستگی، سرعت متوسط در طول کانال ثابت باقی می‌ماند. اما افزایش افت ولتاژ منجر به ایجاد افت سرعت ناگهانی در ابتدای کانال می‌شود. همان‌طور که اشاره شد، در ابتدای کانال گرادیان چگالی جریان گاز شدیدی وجود دارد. بنابراین طبق قانون پیوستگی این افزایش ناگهانی چگالی منجر به کاهش سرعت در ابتدای کانال می‌گردد و به تبع آن با افزایش افت ولتاژ، مقدار افت سرعت در ابتدای کانال افزایش می‌یابد. سرعت متوسط جریان بعد از افت شدید ابتدای کانال افزایش می‌یابد تا در انتهای کانال، سرعت متوسط جریان برابر با سرعت ورودی می‌شود.



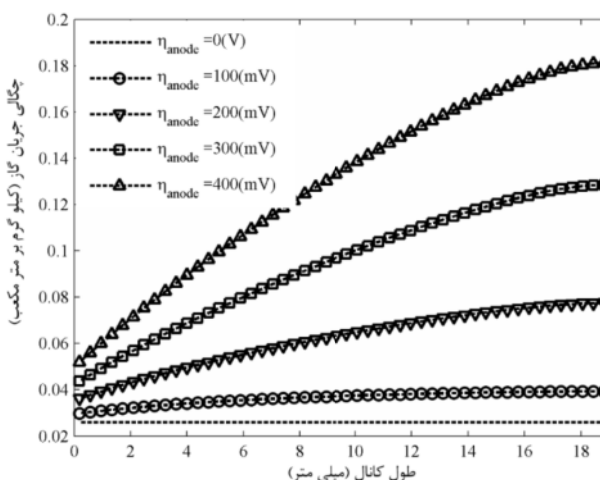
شکل ۷ توزیع فشار میانگین در طول کانال برای افت ولتاژهای مختلف

جریان افزایش می‌یابد؛ بنابراین چگالی جریان گاز در طول کانال افزایش می‌یابد.



شکل ۵ توزیع چگالی جریان پیل برای افت ولتاژهای مختلف

شکل ۶ توزیع چگالی جریان گاز را در طول کانال نشان می‌دهد. در عملکرد مدار باز پیل، هیچ واکنش الکتروشیمیایی انجام نمی‌شود و بنابراین چگالی جریان گاز ثابت باقی می‌ماند. اما با افزایش افت ولتاژ، در ابتدای کانال به دلیل نرخ سریع انجام واکنش، افزایش ناگهانی چگالی جریان گاز وجود دارد که مقدار آن با افزایش افت ولتاژ کارکرد پیل افزایش می‌یابد. در ادامه چگالی جریان گاز به دلیل افزایش غلظت بخار آب افزایش می‌یابد.



شکل ۶ توزیع چگالی متوسط جریان گاز در راستای طول کانال برای افت ولتاژهای مختلف

بنابراین اختلاف بین بخش حقیقی امپدانس در فرکانس‌های بالا و پایین بیانگر مقاومت غلظت گاز است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود طیف امپدانس محاسبه شده یک کمان نیم‌دایره‌ای خازنی را به فرم مدار الکتریکی RC در نمودار نایکوئیست نشان می‌دهد.

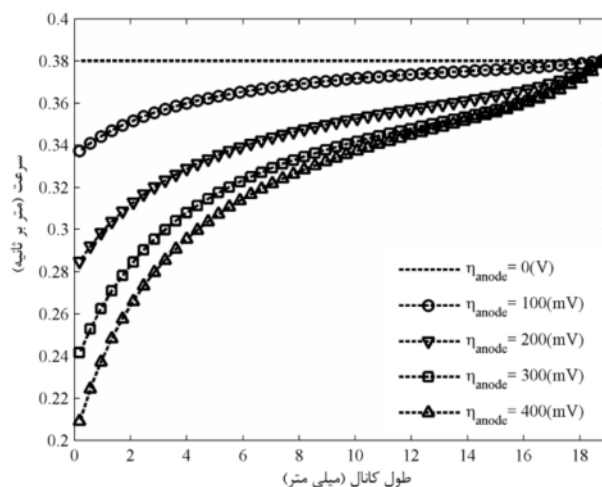
به منظور ارزیابی نتایج، طیف امپدانس حاصله با نتایج پریمدال و مگنسن [۷] مقایسه می‌شود. پریمدال و مگنسن نتایج آزمایشگاهی طیف‌سنجی امپدانس را برای الکترودهای تک محفظه‌ای در دمای ۱۰۰۰ درجه سلسیوس و فشار ۱ اتمسفر گزارش کرده‌اند. در این آزمایش‌ها ترکیب سوخت ورودی به صورت ۹۷٪ مولی هیدروژن و ۳٪ مولی اکسیژن بوده است. تطابق هندسه به کار رفته در آزمایش آنها و هندسه کانالی در نظر گرفته شده در تحقیق حاضر، طول پیل را ۵ میلی‌متر، عرض پیل را ۱/۵ میلی‌متر و ارتفاع کانال را ۰/۳ میلی‌متر نشان می‌دهد [۱۷]. با اعمال این مقادیر به عنوان مقادیر ورودی در کد شبیه‌سازی برای حالت مدار باز مقاومت غلظت گاز $0.049 (\Omega \text{cm}^2)$ و فرکانس مشخصه ۶۴ هرتز به دست می‌آید. این مقادیر تقریباً با نتایج آزمایشگاهی پریمدال و مگنسن که در آن مقاومت غلظت گاز $0.05 (\Omega \text{cm}^2)$ و فرکانس مشخصه ۷۰ هرتز گزارش شده است هماهنگ است.

۴-۲-۱- تأثیر افت ولتاژ

شکل ۱۰ نمایانگر طیف امپدانس محاسبه شده برای افت ولتاژهای متفاوت آند می‌باشد. همچنین تغییرات مقاومت غلظت گاز و فرکانس مشخصه با افت ولتاژ در شکل ۱۱ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد با افزایش افت ولتاژ، امپدانس غلظت کاهش یافته و در $\eta_{\text{anode}} = 300 (\text{mV})$ مقاومت غلظت گاز برابر با $0.055 (\Omega \text{cm}^2)$ می‌شود. سپس در افت ولتاژهای بالاتر مقاومت غلظت گاز کمی افزایش می‌یابد. در مقابل تغییرات فرکانس مشخصه در افت ولتاژهای مختلف بسیار اندک می‌باشد. چنین رفتاری در دیگر مطالعات مربوط به امپدانس غلظت آند پیل سوختی اکسید جامد نیز گزارش شده است [۱۶].

۴-۲-۲- تأثیر دما

طبق معادله (۹)، افت غلظت با دما رابطه مستقیم داشته و افزایش دما سبب افزایش افت غلظت می‌شود.

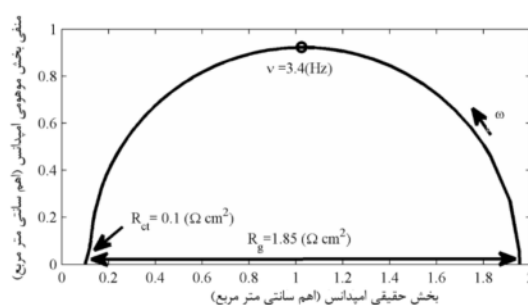


شکل ۸ توزیع سرعت متوسط جریان در کانال سوخت برای افت ولتاژهای مختلف

۴-۲-۳- طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی

پاسخ هارمونیک چگالی جریان تحت افت ولتاژ سینوسی ورودی مبنای شبیه‌سازی امپدانس الکتروشیمیایی قرار می‌گیرد.

شکل ۹ دیگرام نایکوئیست طیف امپدانس آند را برای $\eta_{\text{anode}} = 0 (\text{V})$ نمایش می‌دهد. دیگرام نایکوئیست مربوطه شامل فرکانس مشخصه $3/4 (\text{Hz})$ (فرکانسی که در آن بخش موهومی امپدانس ماکزیمم است، f_g)، مقاومت غلظت گاز $1/85 (\Omega \text{cm}^2)$ (که با R_g نمایش داده می‌شود) و ظرفیت خازنی دیفیوژن گاز $0.0253 (\text{F/cm}^2)$ می‌باشد. ظرفیت خازنی دیفیوژن گاز با توجه به f_g و R_g محاسبه می‌شود $(C_g = 1/2\pi R_g f_g)$. تقاطع نمودار با محور حقیقی در فرکانس‌های بالا بیانگر مقاومت انتقال بار الکتریکی (R_{ct}) می‌باشد و تقاطع نمودار با محور حقیقی در فرکانس‌های پایین بیانگر مجموع مقاومت‌های انتقال بار الکتریکی و مقاومت غلظت گاز $(R_{ct} + R_g)$ می‌باشد.

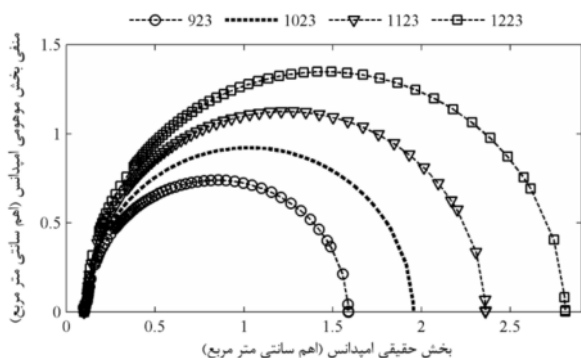


شکل ۹ طیف امپدانس الکتروشیمیایی در حالت مدار باز

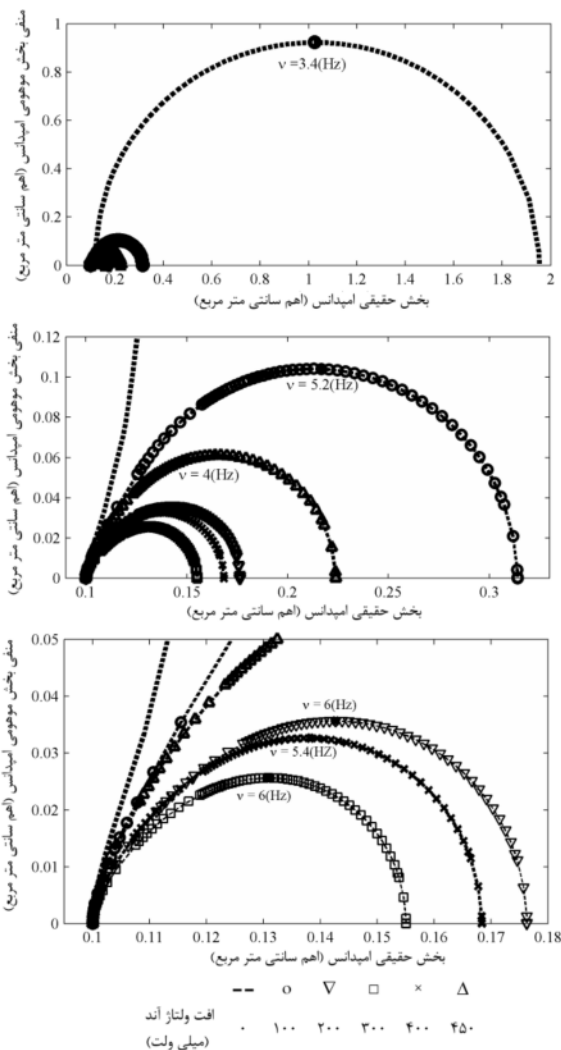
از این رو انتظار می‌رود که با افزایش دما، امپدانس غلظت نیز افزایش یابد. شکل ۱۲ طیف امپدانس الکتروشیمیایی پیل را برای عملکرد مدار باز در دماهای مختلف نمایش می‌دهد. همان‌طور که نشان داده شده است، با افزایش دمای کارکرد پیل از ۹۲۳ تا ۱۲۲۳ درجه کلوین، مقاومت غلظت گاز از $(1/49 \Omega \text{cm}^2)$ تا $(2/7 \Omega \text{cm}^2)$ افزایش یافته است. اما افزایش دما تأثیری بر فرکانس مشخصه نداشته و فرکانس مشخصه $3/4 \text{ (Hz)}$ ثابت باقی می‌ماند. بنابراین با توجه به افزایش مقاومت غلظت گاز و ثابت بودن فرکانس مشخصه، افزایش دما سبب کاهش ظرفیت خازنی دیفیوژن گاز می‌شود.

۴-۲-۳- تأثیر سرعت

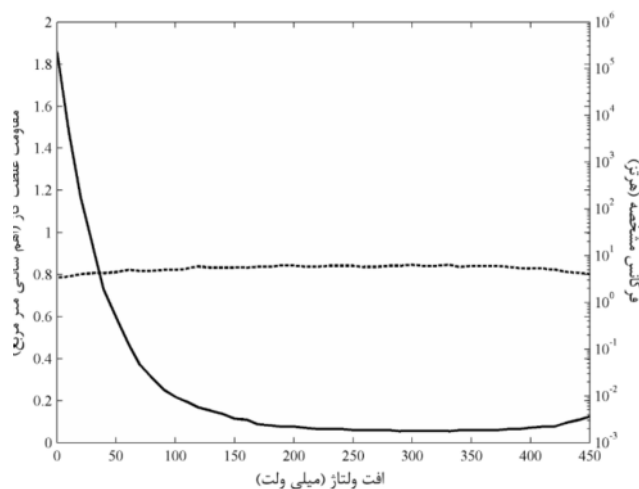
شکل ۱۳ تأثیر سرعت ورودی جریان بر امپدانس الکتروشیمیایی آند را در حالت عملکرد مدار باز نشان می‌دهد. همان‌طور که نشان داده شده است، امپدانس غلظت پیل به شدت تحت تأثیر سرعت جریان ورودی می‌باشد. سرعت و امپدانس غلظت رابطه معکوس داشته و افزایش سرعت جریان ورودی باعث کاهش مقاومت غلظت گاز می‌شود. در شکل ۱۳ طیف امپدانس الکتروشیمیایی آند برای سرعت های ورودی ۲۰، ۳۸، ۵۰ و ۱۰۰ سانتی‌متر بر ثانیه نمایش داده شده است. همان‌طور که مشهود است با افزایش سرعت جریان ورودی از ۲۰ تا ۱۰۰ سانتی‌متر بر ثانیه، مقاومت غلظت از $(3/65 \Omega \text{cm}^2)$ تا $(0/64 \Omega \text{cm}^2)$ کاهش یافته است. اما افزایش سرعت ورودی با فرکانس مشخصه رابطه مستقیم دارد و افزایش سرعت جریان سبب افزایش فرکانس مشخصه می‌گردد؛ زیرا با افزایش سرعت ورودی زمان گذر گاز در کانال کاهش می‌یابد.



شکل ۱۲ طیف امپدانس الکتروشیمیایی در دماهای متفاوت

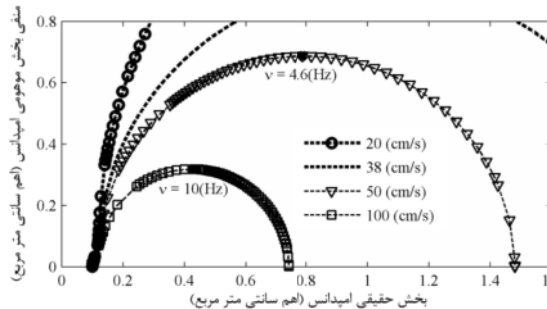
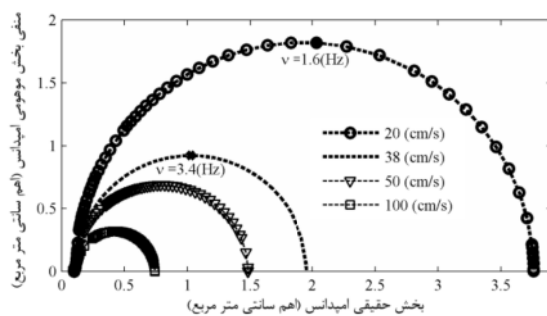
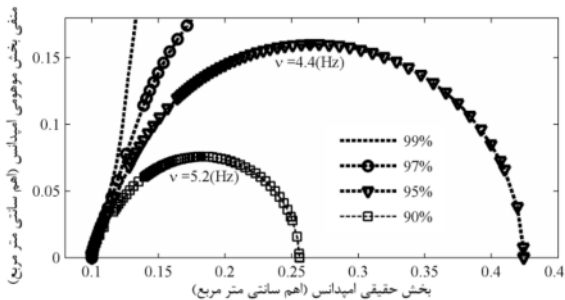
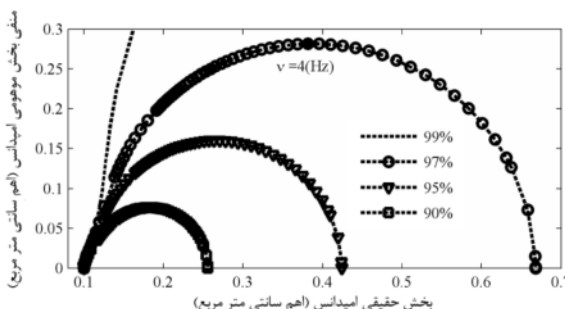
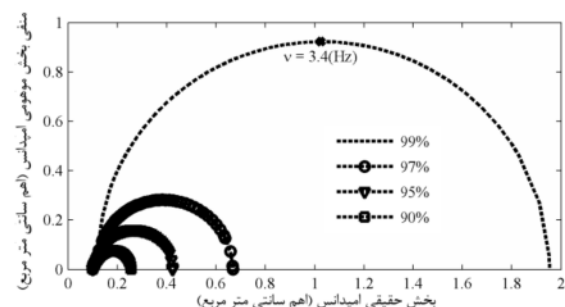


شکل ۱۰ طیف امپدانس الکتروشیمیایی برای افت ولتاژهای مختلف



شکل ۱۱ تغییرات مقاومت غلظت گاز و فرکانس مشخصه برای افت ولتاژهای مختلف

سوخت نشان می‌دهد.



شکل ۱۳ طیف امپدانس الکتروشیمیایی برای سرعت‌های ورودی متفاوت

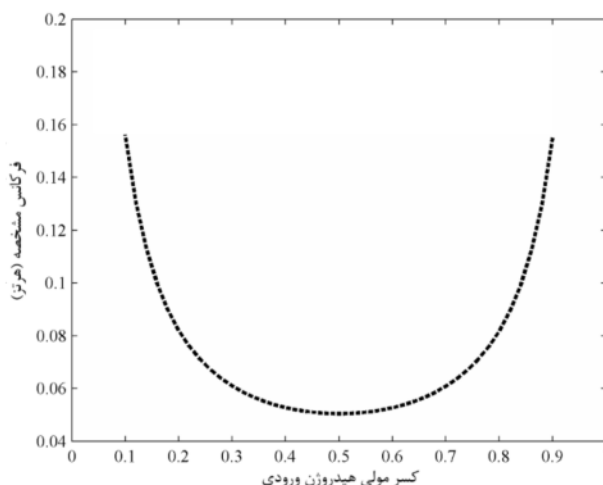
بنابراین زمان پاسخ سیستم به تحریک ورودی کاهش یافته و فرکانس مشخصه افزایش می‌یابد. در واقع فرکانس مشخصه نشان دهنده زمان پاسخ سیستم به تحریک ورودی می‌باشد. به گونه‌ای که با کاهش زمان پاسخ سیستم به تحریک ورودی فرکانس مشخصه افزایش می‌یابد.

۴-۲-۴- تأثیر غلظت

شکل ۱۴ طیف امپدانس الکتروشیمیایی پیل برای عملکرد مدار باز در غلظت‌های ورودی متفاوت سوخت را نمایش می‌دهد. همان‌طور که نشان داده شده است، در غلظت‌های هیدروژن بالا، کاهش غلظت سوخت و ورودی سبب کاهش مقاومت غلظت گاز و افزایش فرکانس مشخصه می‌گردد. طبق معادله ۹، مینیمم مقدار افت ولتاژ غلظت در غلظت ورودی ۵۰٪ اتفاق می‌افتد، در نتیجه انتظار می‌رود که مقاومت غلظت گاز در نسبت مولی ورودی ۵۰٪، مینیمم شود. لازم به ذکر است که این مقدار نسبت مولی ورودی برای کمترین افت ولتاژ غلظت مناسب است و حال آنکه برای دیگر افت‌ها لزوماً حالت بهینه‌ای ممکن است نباشد.

شکل ۱۵ تغییرات مقاومت غلظت گاز بر حسب نسبت مولی جریان سوخت و ورودی را در بازه وسیع‌تری از تغییرات غلظت

شکل ۱۴ طیف امپدانس الکتروشیمیایی برای غلظت‌های سوخت ورودی متفاوت



شکل ۱۵ تغییرات مقاومت غلظت گاز برای نسبت مول‌های ورودی متفاوت سوخت

به این ترتیب می‌توان از تکرار آزمایش‌های پرهزینه اجتناب کرد. با توجه به این که در این تحقیق تأثیر فرایند انتقال جرم در کانال آند پیل سوختی اکسید جامد بر طیف امپدانس مدنظر قرار گرفت، در ادامه می‌توان تأثیر فرایندهای دیگر موجود در پیل (همچون واکنش‌های الکتروشیمیایی و انتقال جرم در سمت کاتد) را نیز بر طیف امپدانس بررسی کرد.

۶- مراجع

- [1] Larminie J., Dicks A., *Fuel cell systems explained*, John Wiley & Sons, 2003.
- [2] Orazem M.E., Tribollet B., *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Wiley, 2008.
- [3] Van Hassel B., Boukamp B., Burggraaf A., "Electrode polarization at the Au, O₂(g) /yttria stabilized zirconia interface. Part I: Theoretical considerations of reaction model", *Solid State Ionics*, No. 48, 1991, pp. 139-154.
- [4] Van Hassel B., Boukamp B., Burggraaf A., "Electrode polarization at the Au, O₂ (g) /yttria stabilized zirconia interface. Part II: electrochemical measurements and analysis", *Solid State Ionics*, No. 48, 1991, pp. 155-171.
- [5] Adler S., Lane J., Steele B., "Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes", *Journal of the Electrochemical Society*, No. 143, 1996, pp. 3554-3564.
- [6] Wagner N., Schnurnberger W., Müller B., Lang M., "Electrochemical impedance spectra of solid-oxide fuel cells and polymer membrane fuel cells", *Electrochimica Acta*, No. 43, 1998, pp. 3785-3793.
- [7] Primdahl S., Mogensen M., "Gas conversion impedance: A test geometry effect in characterization of solid oxide fuel cell anodes", *Journal of the Electrochemical Society*, No. 145, 1998, pp. 2431-2438.
- [8] Bieberle A., Gauckler L., "Reaction mechanism of Ni pattern anodes for solid oxide fuel cells", *Solid State Ionics*, No. 135, 2000, pp. 337-345.
- [9] Bieberle A., Gauckler L., "State-space modeling of the anodic SOFC system Ni, H₂-H₂O|YSZ", *Solid State Ionics*, No. 146, 2002, pp. 23-41.
- [10] Takano K. et al., "Numerical simulation of a disk-type SOFC for impedance analysis under power generation", *Journal of Power Sources*, No. 132, 2004, pp. 42-51.
- [11] Jasinski P., Suzuki T., Dogan F., Anderson H., "Impedance spectroscopy of single chamber SOFC", *Solid State Ionics*, No. 175, 2004, pp. 35-38.
- [12] Lang M., Auer C., Eismann A., Szabo P., Wagner N., "Investigation of solid oxide fuel cell short stacks for mobile applications by electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochimica Acta*, No.

همان‌طور که مشهود است، کاهش غلظت سوخت سبب کاهش مقاومت غلظت گاز شده تا در غلظت ورودی ۵۰٪ به حداقل مقدار خود می‌رسد. سپس با کاهش غلظت مقدار مقاومت امپدانس غلظت افزایش می‌یابد.

۵- نتیجه‌گیری

در این تحقیق انتقال گاز داخل کانال آند با کوپل معادلات الکتروشیمیایی و معادلات یک بعدی گذرای ناویر - استوکس و بقای اجزاء مدل‌سازی شد و رفتار پایای پیل مورد بررسی قرار گرفت. سپس با اعمال تحریک هارمونیک ولتاژ، پاسخ سیستم نسبت به تحریک ورودی محاسبه شد و این پاسخ مبنای مدل‌سازی امپدانس الکتروشیمیایی قرار گرفت. همچنین با تحلیل امپدانس غلظت پیل، وابستگی امپدانس غلظت نسبت به شرایط کارکرد پیل از قبیل غلظت اجزاء، دما، سرعت و افت ولتاژ پیل، مورد بررسی قرار گرفت. خلاصه نتایج حاصل از مطالعه صورت گرفته عبارتند از:

- تغییرات پارامترهای عملکردی مختلف همچون سرعت جریان، کسر مولی اجزاء و چگالی جریان در حالت پایا بررسی شده و مشخص شد رفتار هر پارامتر در حالت پایا با مفاهیم فیزیکی حاکم بر پیل سوختی مطابقت دارد.
- انتقال گاز و تغییرات غلظت آن سبب بروز رفتار خازنی به فرم مدار RC و ایجاد نیم‌دایره در نمودار نایکوئیست پیل می‌شود که به آن امپدانس غلظت گفته می‌شود.
- امپدانس غلظت سیستم به شدت تحت تأثیر سرعت جریان ورودی می‌باشد. افزایش سرعت سبب کاهش مقاومت غلظت و افزایش فرکانس مشخصه می‌شود.
- دمای عملکرد پیل بر امپدانس غلظت تأثیرگذار است و با افزایش دما مقاومت غلظت افزایش می‌یابد. اما فرکانس مشخصه ثابت باقی می‌ماند.

- امپدانس غلظت پیل بسیار وابسته به غلظت ورودی هیدروژن می‌باشد. با کاهش غلظت ورودی، مقاومت غلظت گاز ابتدا کاهش یافته و سپس افزایش می‌یابد. حداقل مقدار مقاومت غلظت گاز در غلظت ورودی ۵۰٪ اتفاق می‌افتد.

نتایج به دست آمده از این مطالعه نشان می‌دهد که شبیه سازی طیف امپدانس الکتروشیمیایی ابزاری مناسب جهت تحلیل نتایج تجربی و بهینه‌سازی عملکرد پیل فراهم می‌نماید.

- International Journal of Heat And Mass Transfer*, No. 44, 2001, pp 4047-4058.
- [21] Cussler E.L., *Diffusion: Mass transfer in fluid systems*, Second Ed., Cambridge university press, 1997.
- [22] Mogensen M., Holtappels P., "Ni Based Solid Oxide Cell Electrodes", in *Solid Oxide Fuels Cells: Facts and Figures*, Springer-Verlag, London, 2013.
- [23] Sunde A., "Monte Carlo Simulations of Polarization Resistance of Composite Electrodes for Solid Oxide Fuel Cells", *Journal Electrochem. Soc.*, No. 143, 1996, pp. 1930-1939.
- [24] Mogensen M., Lybye D., Kammer K., Bonanos N., "Ceria Revisited: Electrolyte or Electrode Material", In: *Proceedings of the 9th International symposium on solid oxide fuel cells (SOFC IX)*, 1068-1074, 2005.
- [25] S. Gewies, W.G. Bessler, J. Warnatz, V. Sonn, E. Ivers-Tiffée, "Coupled Electrochemistry and Transport in Ni/YSZ Cermets: Impedance Simulations and Experimental Validation", In: *Proceeding of the 7th European SOFC Forum*, P0713, 2006.
- [26] Virkar A.V., Chen J., Tanner C.W., Kim J.W., "The role of electrode microstructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells", *Solid State Ionics*, No. 131, 2000, pp. 189-198.
- [27] Bessler W.G., "A new computational approach for SOFC impedance from detailed electrochemical reaction-diffusion models", *Solid State Ionics*, No. 176, 2005, pp. 997-1011.
- 53, 2008, pp. 7509-7513.
- [13] Chan S., Khor K., Xia Z., "A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness", *Journal of Power Sources*, No. 93, 2001, pp. 130-140.
- [14] Chan SH., Xia ZT., "Polarization effects in electrolyte/electrode-supported solid oxide fuel cells", *Journal of Applied Electrochemistry*, No. 32, 2002, pp. 339-347.
- [15] Primdahl S., Mogensen M., "Gas diffusion impedance in characterization of solid oxide fuel cell anodes", *Journal of the Electrochemical Society*, No. 146, 1999, pp. 2827-2833.
- [16] Bessler W.G., "Gas concentration impedance of solid oxide fuel cell anodes I. Stagnation point flow geometry", *Journal of the Electrochemical Society*, No. 153, 2006, pp. A1492-A1504.
- [17] Mohammadi R., Ghassemi M., Mollayi Barzi Y., Hamed M., "Impedance simulation of a solid oxide fuel cell anode in time domain", *Journal of Solid State Electrochemistry*, No.16, 2012, pp. 3275-3288.
- [18] Singhal S.C., Kendal K., *High-temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications*, Elsevier Science, Oxford, 2003.
- [19] Chaisantikulwat A., Diaz-Goano C., Meadows E., "Dynamic modelling and control of planar anode-supported solid oxide fuel cell", *Computers & Chemical Engineering*, No. 32, 2008, pp. 2365-2381.
- [20] Yuan J., Rokni M., Sundén B., "Simulation of fully developed laminar heat and mass transfer in fuel cell ducts with different cross-sections",