

الحمد لله الذي
خلقنا من
الحمم



دانشکده مهندسی مکانیک و مکاترونیک

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی ساخت و تولید

تولید ریز لوله‌های سه لایه سرامیکی به روش اکستروژن
همزمان برای استفاده در پیل سوختی

نگارنده: هاجر زرین

اساتید راهنما

دکتر سید هادی قادری

دکتر مجتبی قطعی

اسفند ۱۴۰۰

شماره: ۱۵۵ / ۲۴۰۱ / ۳

تاریخ: ۱۴۰۱ / ۱ / ۲۸

ویرایش:

باسمه تعالی

فرمهای ارزشیابی پایان نامه کارشناسی ارشد

مربوط به ورودی های ۹۴ به بعد



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم هاجر زرین با شماره دانشجویی ۹۶۳۶۲۶۴ رشته مهندسی مکانیک گرایش ساخت و تولید تحت عنوان تولید ریز لوله های سه لایه سرامیکی به روش اکستروژن همزمان برای استفاده در پیل سوختی که در تاریخ ۱۴۰۰/۱۲/۴ با حضور هیأت داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار شد به شرح ذیل اعلام می گردد:

☒ الف) درجه عالی: نمره ۱۹-۲۰ ☐ ب) درجه خیلی خوب: نمره ۱۸-۱۷/۹۹			
☐ ج) درجه خوب: نمره ۱۶-۱۷/۹۹ ☐ د) درجه متوسط: نمره ۱۴-۱۵/۹۹			
☐ ه) کمتر از ۱۴ غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد			
نوع تحقیق: ☐ نظری ☒ عملی			
عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر سید هادی قادری	استادیار	
۲- استاد راهنمای دوم	دکتر مجتبی قطعی	استادیار	
۳- استاد مشاور	—	—	—
۴- استاد داور اول	دکتر مهدی گردویی	دانشیار	
۵- استاد داور دوم	دکتر سید وحید حسینی	استادیار	
۶- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر هادی پروز	استادیار	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر مهدی گردویی

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده: ۱۴۰۱ / ۱ / ۲۹



تشکر و قدردانی

تقدیم به خداوند بزرگ

که به هم نشینی رهروان علم و دانش متفکران نمود و خوشه‌چینی از علم و معرفت را روزی مان ساخت.

تقدیم به وجود مقدس پدر و مادر مهربانم

بزرگ‌ترین و ارزشمندترین آموزگاران زندگی ام که همواره برایم تکیه‌گاه امن و مطمئن بودند.

تقدیم به

تمام آزاد مردانی که نیک می‌اندیشند و عقل و منطق را پیشه خود نموده و جز رضای الهی و شرف و سعادت جامع، هدفی ندارند.

ماجر زین

سپاس‌گزاری

حمد و سپاس خداوند متعال را که نعمت سلامتی و توفیق تحصیل علم و دانش را به من عنایت فرمود. لذا اکنون در سید ساربنده نوازی هایش پایان نامه حاضر به انجام رسیده است، بر خود لازم می‌دانم تا مراتب سپاس از بزرگوارانی به جا آورم که اگر دست یاری‌گیشان نبود، هرگز این پایان نامه به انجام نمی‌رسید.

رسید

ابتداء «مصدق من لم یسکر المخلوق لم یسکر الخالق» بسی شایسته است از زحمات و مساعدت‌های بی‌شائبه و دلسوزانه‌ی استاد راهنمای گران‌قدرم جناب آقای دکتر سید هادی قادری ده‌ش بر داین پژوهش شکر و قدردانی نمایم. و نیز از سرور کرامی جناب آقای دکتر محبتی قطعی در کسوت استاد مشاور که از حضورشان بهره‌بردارم، سپاسگزارم. سلامتی و توفیق روزافزونشان را از خداوند متعال خواستارم.

از تمامی اساتید محترم دانشکده مهندسی مکانیک، که از محضر پر فیض تدریسان بهره‌برده‌ام تشکر می‌نمایم، همچنین از تمام کسانی که مراد انجام این

پایان نامه یاری نمودند به خصوص دوست عزیزم خانم مهندس فاضله ابریشمی صمیمانه سپاسگزارم.

تعهدنامه

اینجانب هاجر زرین دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی مکانیک-ساخت و تولید دانشکده مهندسی مکانیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تولید ریز لوله های سرامیکی به روش اکستروژن همزمان برای استفاده در پیل سوختی تحت راهنمایی دکتر سید هادی قادری متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه شاهرود بوده و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه صنعتی شاهرود» و یا «Shahrood University of technology» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت های آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است، اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

امروزه به دلیل کاهش منابع سوخت‌های فسیلی و آلودگی ناشی از آن، استفاده از منابع جدید انرژی مورد توجه قرار گرفته است. سلول‌های سوختی اکسید جامد می‌تواند به عنوان وسیله‌ای سازگار با محیط‌زیست برای تولید نیروی الکتریکی، جایگزین سوخت‌های فسیلی باشد. نوع لوله‌ای پیل سوختی اکسید جامد به نسبت انواع دیگر به علت دمای کاری بالا، امکان آب‌بندی آسان، عدم نشت گازهای استفاده شده و تحمل فشار بالا سبب شده تا بیشتر مورد توجه پژوهشگران قرار گیرد. در این پژوهش یک طرح قالب جدید برای اکستروژن هم‌زمان لوله‌های سرامیکی معرفی می‌شود که در آن می‌توان سه لایه مختلف را با یک مرحله اکستروژن، ساخت و برای پیل سوختی اکسید جامد میکرو لوله‌ای استفاده کرد. این روش هزینه‌های ساخت را کاهش می‌دهد. ترکیبات خمیر بهینه برای قابلیت اکستروژن در لایه آند به درصد وزنی دارای NiYSZ ۵۵/۷٪، پودر گرافیت، ۲۳/۸٪، آب مقطر دیونیزه، ۱۵/۵٪، گلیسیرین و ۲٪ متیل سلولز بود. ترکیب بهینه خمیر در لایه الکترولیت به درصد وزنی دارای YSZ ۷۷/۵٪، پودر YSZ ۸٪، آب مقطر دیونیزه، ۱۷٪، گلیسیرین و ۳٪ متیل سلولز بود. ترکیب بهینه خمیر در لایه کاتد به درصد وزنی دارای LSC ۲۴/۴۵٪، پودر گرافیت، ۱۴٪، آب مقطر دیونیزه، ۳٪، گلیسیرین و ۱/۵٪ متیل سلولز بود. ترکیب بهینه خمیر در هسته نیز به درصد وزنی دارای LSC ۵۹٪، پودر گرافیت، ۳۵/۵٪، آب مقطر دیونیزه، ۲٪، گلیسیرین و ۵/۳٪ متیل سلولز بود. برای بررسی تأثیر دمای تفجوشی روی میانگین اندازه ضخامت جداره، سختی و استحکام خمشی، نمونه‌ها در دمای 1200°C ، 1350°C و 1550°C تفجوشی شدند؛ و به منظور بررسی مورفولوژی سطح و ریزساختار و بررسی تخلخل‌ها، آزمون FESEM انجام گرفت. نتایج آزمون‌ها نشان داد که با استفاده از روش اکستروژن هم‌زمان و تفجوشی در دمای 1350°C می‌توان میکرو لوله سه لایه با ضخامت لایه آند $177/5\mu\text{m}$ ، ضخامت لایه الکترولیت $128/6\mu\text{m}$ ، ضخامت لایه کاتد $82/5\mu\text{m}$ و متوسط ضخامت جداره $388\pm23\mu\text{m}$ تولید کرد که دارای استحکام خمشی $25\pm4\text{Mpa}$ و دارای سختی $746\pm4\text{Mpa}$ در لایه آند، $2061\pm3\text{Mpa}$ در لایه الکترولیت، $604\pm5\text{Mpa}$ در لایه کاتد و دارای سختی متوسط $1/2\text{Gpa}$ است.

واژگان کلیدی: پیل سوختی اکسید جامد، میکرو پیل سه لایه، اکستروژن هم‌زمان، خواص مکانیکی

فهرست عنوان‌ها

ی	فهرست شکل‌ها
ل	فهرست جدول‌ها
۱	فصل ۱: مقدمه
۳	۱-۱- پیل سوختی
۴	۲-۱- پیشینه تاریخی
۶	۳-۱- انواع پیل سوختی
۷	۱-۳-۱ پیل سوختی کربنات مذاب (MCFC)
۷	۲-۳-۱ پیل سوختی پلیمری (PEMFC)
۸	۳-۳-۱ پیل سوختی اسید فسفریک (PAFC)
۹	۴-۳-۱ پیل سوختی قلیایی (AFC)
۹	۵-۳-۱ پیل سوختی متانولی (DMFC)
۱۰	۶-۳-۱ پیل سوختی میکروبی (MFC)
۱۱	۷-۳-۱ پیل سوختی اکسید جامد (SOFC)
۱۳	۴-۱- نحوه کارکرد تک پیل سوختی اکسید جامد
۱۴	۵-۱- اجزاء و ساختمان تشکیل‌دهنده پیل سوختی اکسید جامد
۱۵	۱-۵-۱ کاتد (Cathode)
۱۶	۲-۵-۱ الکترولیت (Electrolyte)
۱۶	۳-۵-۱ آنود (Anode)
۱۷	۴-۵-۱ اتصال‌دهنده‌ها (Interconnect)
۱۹	۵-۵-۱ آببندها (Seals)
۲۰	۶-۱- طراحی پیل سوختی
۲۰	۱-۶-۱ پیل سوختی اکسید جامد صفحه‌ای
۲۳	۲-۶-۱ پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای
۲۸	۷-۱- میکرو پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای (μ T-SOFC)
۳۰	۱-۷-۱ روشهای ساخت میکرو پیل‌های لوله‌ای
۳۱	۸-۱- اکستروژن
۳۳	۹-۱- رئولوژی
۳۴	۱-۱۰- چگالی توان
۳۵	۱۱-۱- مقالات مروری
۴۹	فصل ۲: روش آزمایشگاهی

۵۰	۱-۲- طراحی قالب
۵۴	۲-۲- تجهیزات و مواد اولیه
۵۶	۳-۲- روش کار
۵۷	۱-۳-۲- مراحل ساخت چسب
۵۷	۲-۳-۲- ساخت خمیر آند
۵۸	۳-۳-۲- ساخت خمیر الکترولیت
۵۸	۴-۳-۲- ساخت خمیر کاتد
۵۹	۵-۳-۲- ساخت خمیر گرافیت (هسته قربانی شونده)
۵۹	۶-۳-۲- اکستروژن و خشک کردن لوله
۶۱	۷-۳-۲- تفجوشی
۶۳	۴-۲- بررسی ضخامت جداره
۶۵	۵-۲- آزمون میکرو سختی سنجی
۶۵	۶-۲- آزمون استحکام
۶۷	۷-۲- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)
۶۹	فصل ۳: نتایج و بحث
۷۰	۱-۳- نتایج مربوط به اصلاحات قالب
۷۲	۲-۳- نتایج مربوط به تفجوشی نمونه‌ها تحت خلاء
۷۳	۳-۳- نتایج مربوط به تفجوشی نمونه‌ها در دمای 1550°C
۷۳	۴-۳- نتایج بررسی ضخامت جداره
۷۵	۵-۳- نتایج میکرو سختی سنجی
۷۷	۶-۳- نتایج آزمون استحکام خمشی و توزیع ویبول
۷۷	۱-۶-۳- نتایج آزمون استحکام خمشی
۷۹	۲-۶-۳- نتایج توزیع ویبول
۸۱	۷-۳- نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی
۸۷	فصل ۴: نتیجه‌گیری
۸۹	۱-۴- پیشنهاد برای کارهای آینده
۹۰	پیوست‌ها
۱۰۴	منابع

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: پیل‌های سوختی تولید شده در سال‌های ۲۰۱۹-۲۰۱۵ - الف: کاربردها، ب: انواع پیل سوختی [۱۵]..... ۱۲
- شکل ۱-۲: شماتیک اجزا و نحوه کارکرد تک سل پیل سوختی [۱۳]..... ۱۴
- شکل ۱-۳: نحوه چیدمان و اجزاء پیل سوختی اکسید جامد صفحه‌ای [۳۴]..... ۱۸
- شکل ۱-۴: طراحی پیل سوختی صفحه‌ای و لوله‌ای [۳۸]..... ۲۰
- شکل ۱-۵: طراحی پیل سوختی صفحه‌ای [۳۴,۴۰]..... ۲۱
- شکل ۱-۶: طرحی از انواع پشتیبان در پیل سوختی صفحه‌ای..... ۲۲
- شکل ۱-۷: پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای [۴۴]..... ۲۴
- شکل ۱-۸: نحوه ارتباط تک پیل‌های سوختی در یک انباره [۴]..... ۲۵
- شکل ۱-۹: نحوه ارتباط تک پیل‌های سوختی در یک انباره [۵۰]..... ۲۶
- شکل ۱-۱۰: پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای مدل بیل و اسپیکت..... ۲۶
- شکل ۱-۱۱: پیل سوختی اکسید جامد مسطح لوله‌ای [۴۴]..... ۲۷
- شکل ۱-۱۲: تعداد مقالات مجلات و اجلاس‌ها بین سال‌های ۲۰۱۵ و ۲۰۲۰ پیل‌های سوختی اکسید جامد لوله‌ای و صفحه‌ای - الف: بر اساس سال، ب: بر اساس مکان..... ۲۹
- شکل ۲-۱: حجم بخشی از استوانه..... ۵۱
- شکل ۲-۲: حجم عبوری استوانه در دو مقطع متفاوت..... ۵۲
- شکل ۲-۳: شماتیک قالب طراحی شده در این پژوهش..... ۵۳
- شکل ۲-۴: فلوچارت مراحل انجام کار..... ۵۶
- شکل ۲-۵: آماده‌سازی چسب متیل سلولز ٪ ۱۵..... ۵۷
- شکل ۲-۶: خمیرها از سمت راست به ترتیب آند، کاتد، الکترولیت و گرافیت..... ۵۹
- شکل ۲-۷: قطعات قالب در حالت مونتاژ و ديمونتاژ..... ۶۰
- شکل ۲-۸: اکستروود خمیرها..... ۶۰
- شکل ۲-۹: اکستروود نمونه‌ها..... ۶۱
- شکل ۲-۱۰: صفحات جهت تفجوشی نمونه‌ها..... ۶۱
- شکل ۲-۱۱: کوره‌های استفاده شده جهت تفجوشی..... ۶۲
- شکل ۲-۱۲: کوره لوله‌ای اتمسفر کنترل..... ۶۳
- شکل ۲-۱۳: نمونه مانت شده..... ۶۳
- شکل ۲-۱۴: دستگاه پولیش (METCO)..... ۶۴
- شکل ۲-۱۵: الگوی اندازه‌گیری ضخامت لایه‌ها..... ۶۴
- شکل ۲-۱۶: نمونه مانت شده..... ۶۵
- شکل ۲-۱۷: تصویر نگه‌دارنده نمونه طراحی شده برای انجام آزمون خمش سه نقطه..... ۶۶

- شکل ۳-۱: مراحل اکستروود ریزلوله سرامیکی با بیرون زدگی خمیر لایه‌ها..... ۷۱
- شکل ۳-۲: اکستروود بعد از اصلاحات قالب بدون بیرون زدگی خمیر..... ۷۲
- شکل ۳-۳: عیوب جریان خمیر در محفظه‌ها..... ۷۲
- شکل ۳-۴: نمونه تفجوشی شده در خلأ..... ۷۳
- شکل ۳-۵: نمونه تفجوشی شده در دمای 1550°C ۷۳
- شکل ۳-۶: تصاویر از جداره ریزلوله..... ۷۵
- شکل ۳-۷: نمودار ویبول نمونه تفجوشی شده در دمای 1350°C ۸۰
- شکل ۳-۸: تصویر FESEM از سه لایه با بزرگنمایی ۳۵۰ برابر..... ۸۱
- شکل ۳-۹: تصویر FESEM از لایه آند با بزرگنمایی ۵۰۰ برابر..... ۸۲
- شکل ۳-۱۰: تصویر FESEM از لایه آند با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر..... ۸۲
- شکل ۳-۱۱: تصویر FESEM از لایه آند با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ برابر..... ۸۳
- شکل ۳-۱۲: تصویر FESEM از لایه کاتد با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر..... ۸۳
- شکل ۳-۱۳: تصویر FESEM از لایه کاتد با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر..... ۸۴
- شکل ۳-۱۴: تصویر FESEM از لایه کاتد با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ برابر..... ۸۴
- شکل ۳-۱۵: تصویر FESEM از لایه الکترولیت با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر..... ۸۵
- شکل ۳-۱۶: تصویر FESEM از لایه الکترولیت با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر..... ۸۵
- شکل ۳-۱۷: تصویر FESEM از لایه الکترولیت با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ برابر..... ۸۶

فهرست جدول‌ها

جدول ۱-۱: طبقه‌بندی انواع پستی‌بان پیل سوختی صفحه‌ای [۱۳].....	۲۲
جدول ۱-۲: طبقه‌بندی انواع پستی‌بان پیل سوختی لوله‌ای [۴۵].....	۲۴
جدول ۱-۳: بررسی مواد مورد استفاده در پیل سوختی لوله‌ای [۵۱].....	۲۷
جدول ۱-۴: ویژگی پیل‌های میکرو لوله‌ای و مسطح [۲۶].....	۲۸
جدول ۱-۵: روش‌های ساخت پیل‌های میکرو لوله‌ای و مسطح [۲۶].....	۳۰
جدول ۲-۱: خواص پودر NiYSZ-TC.....	۵۴
جدول ۲-۲: خواص پودر 8YSZ.....	۵۴
جدول ۲-۳: خواص پودر LSM.....	۵۵
جدول ۲-۴: خواص پودر گرافیت.....	۵۵
جدول ۲-۵: خواص پودر متیل سلولز.....	۵۵
جدول ۲-۶: خواص گلیسرین.....	۵۶
جدول ۲-۷: درصد وزنی اجزای خمیر آند.....	۵۸
جدول ۲-۸: درصد وزنی اجزای خمیر الکترولیت.....	۵۸
جدول ۲-۹: درصد وزنی اجزای خمیر کاتد.....	۵۸
جدول ۲-۱۰: درصد وزنی اجزای خمیر گرافیت.....	۵۹
جدول ۳-۱: نتایج بررسی ضخامت جداره ریزلوله.....	۷۴
جدول ۳-۲: نتایج بررسی ضخامت.....	۷۵
جدول ۳-۳: میانگین سختی لایه آند تفجوشی شده در دمای 1350°C	۷۶
جدول ۳-۴: میانگین سختی لایه الکترولیت تفجوشی شده در دمای 1350°C	۷۶
جدول ۳-۵: میانگین سختی لایه کاتد تفجوشی شده در دمای 1350°C	۷۷
جدول ۳-۶: نتایج به دست آمده از آزمون خمش سه نقطه نمونه تفجوشی شده در دمای 1350°C	۷۹
جدول ۳-۷: داده‌های به دست آمده مدول ویبول نمونه تفجوشی شده در دما 1350°C	۸۰
جدول ۳-۸: خواص ویبول نمونه‌های تفجوشی شده در دمای 1350°C	۸۰

فصل ۱: مقدمه

امروزه به دلیل گرم شدن هوا، کاهش منابع سوخت‌های فسیلی، رشد جمعیت و همچنین پیشرفت فناوری استفاده از منابع جدید انرژی مورد توجه قرار گرفته است. از طرفی با توجه به آلودگی ناشی از سوخت‌های فسیلی در جهان موجب وضع قوانین سخت زیست‌محیطی و همچنین تخصیص اعتبارهایی برای تحقیق در زمینه بهره‌برداری از انرژی نو بوده است. پیشرفت فناوری سبب گردید تا متخصصین مکانیک و مواد به دنبال جایگزین مناسب و انرژی پاک و کارآمد، برای سوخت‌های فسیلی و استفاده از سیستم‌های جدید باشند. هیدروژن از جمله موارد مناسب برای جایگزینی سوخت‌های فسیلی است و وسیله‌ای که بتوان با آن از هیدروژن انرژی گرفت، پیل سوختی نام دارد. با توجه به مزیت‌هایی که هیدروژن نسبت به سایر سوخت‌ها دارد. شاید بتوان مدعی شد عصر آینده عصر هیدروژن خواهد بود. در آینده پیل سوختی و هیدروژن می‌تواند نقش محوری و کنترل آلاینده‌گی در آلودگی شهرها را داشته باشد. موتورهای الکتریکی و پیل‌های سوختی جایگزین بسیار مناسبی برای موتورهای احتراقی می‌باشند. انرژی الکتریکی تولید شده به وسیله پیل‌های سوختی به دلیل بازدهی بالا و عدم آلاینده‌گی محیط‌زیست و نیز مصرف هیدروژن به عنوان سوخت، راه حل مناسبی برای کمبود انرژی و آلودگی محیط‌زیست است. در حقیقت اگر هیدروژن از منابع فسیلی تأمین شود می‌تواند انتشار مواد آلاینده توسط خودروهای پیل سوختی را در جو به حد صفر برساند. با این جایگزینی راندمان تا میزان قابل توجهی افزایش یافته و انتشار آلاینده‌ها در شهرها کاهش می‌یابد. با توجه به منابع گاز طبیعی موجود در جهان، کم بودن مضرات زیست‌محیطی و خطرات آن به لحاظ ایمنی، راندمان مناسب مبدل گاز طبیعی و همچنین وجود زیرساخت‌های توزیع گاز در اکثر کشورها، استفاده از گاز طبیعی و تبدیل آن به هیدروژن مطرح شده است. پیل‌های سوختی به دلیل عدم اجزای متحرک، نیاز به تعمیر یا تعویض قطعات ندارند. در حین کار صدایی به مراتب بسیار کمتر از صدای موتور خودروهای احتراق داخلی دارند و انتقال آن از یک خودروی از کار افتاده به خودروی دیگر وجود دارد. کاربرد و استفاده از پیل‌های سوختی بسیار وسیع است، به عنوان مثال می‌توان از آن‌ها در سفینه‌های فضایی، هواپیماها، کشتی‌ها، زیردریایی‌ها، نیروگاه‌ها، صنایع نظامی، خودروهای سواری، وسایل نقلیه عمومی، وسایل الکتریکی قابل حمل

مانند تلفن‌های همراه و رایانه‌های شخصی برای تولید انرژی استفاده کرد. از پیل‌های سوختی همانند نیروگاه‌های برق برای استفاده در مناطق دور افتاده‌هایی که شبکه برق سرتاسری وجود ندارد، نیز می‌توان بهره برد [۱،۲].

۱-۱- پیل سوختی^۱

پیل سوختی وسیله‌ای است که سوخت (مانند هیدروژن، متانول، گاز طبیعی، بنزین و...) و اکسیدان (مانند هوا و اکسیژن) را طی یک سری واکنش‌های الکتروشیمیایی به الکتریسیته، آب و حرارت تبدیل می‌کند. سلول‌های سوختی همانند یک نیروگاه بسیار کوچک الکتروشیمیایی هستند که از انجام واکنش بین هیدروژن و اکسیژن و انرژی حاصل از آن استفاده می‌کنند. راندمان تبدیل انرژی در این سیستم بسیار بالا است و با توجه به نوع سوخت مصرفی میزان مواد خروجی از آن بسیار ناچیز و یا در حد صفر است. سلول‌های سوختی که با هیدروژن کار می‌کنند فاقد هرگونه آلودگی بوده و مواد خروجی از آن‌ها صرفاً بخار آب خالص است. عملکرد پیل سوختی مشابه یک باتری است. برخلاف باتری‌ها که انرژی را ذخیره می‌کنند، در پیل‌های سوختی حالتی از انرژی به حالت دیگر تبدیل می‌شود. باتری‌ها به دلیل محدود بودن مقدار ماده‌ی واکنش‌دهنده پس از مدتی انرژی لازم را نمی‌توانند تأمین کنند و نیاز به شار مجدد دارند اما پیل سوختی برخلاف باتری نیاز به شارژ ندارد و تا زمانی که مواد واکنش‌دهنده (سوخت و هوای) مورد نیاز پیل تأمین شود، سیستم پیوسته کار خواهد کرد و فرآورده‌ها به صورت پیوسته خارج می‌شوند. همچنین چگالی انرژی باتری کمتر از پیل سوختی است و فرآیند شارژ نمودن باتری بسیار پیچیده‌تر از پر کردن تانک سوخت پیل سوختی است. پیل‌های سوختی قابلیت استفاده از سوخت‌های حاوی هیدروژن مانند متانول^۲، اتانول^۳، گاز

^۱ Fuel cell

^۲ Methanol

^۳ Ethanol

طبیعی^۱ و حتی بنزین و گازوئیل را دارند. گاز هیدروژن به عنوان سوخت ایده آل در پیل سوختی به دلیل تمایل واکنش دهنده گی بالا، عدم آلاینده گی محیط زیست، عدم آلودگی صوتی، فراوانی، هزینه نصب کم و راه اندازی آسان مورد استفاده قرار می گیرد. پیل های سوختی علاوه بر این مزایای قابل توجه دارای معایبی مانند هزینه ساخت بالا به سبب استفاده از مواد گران قیمت و عدم وجود خطوط تولید انبوه هستند که استفاده از آنها را محدود نموده است [۳].

۱-۲- پیشینه تاریخی

تاریخچه ظهور پیل سوختی به اوایل سال ۱۸۳۹ توسط دانشمندی اهل کشور سوئیس به نام شونباين^۲ بر می گردد. وی اولین فردی بود که طرح ایجاد پیل سوختی با مخلوط کردن هیدروژن و اکسیژن را ارائه نمود. به فاصله یک ماه در همان سال دانشمند انگلیسی به نام رابرت گورو^۳ مشاهدات تجربی خود را مبنی بر ایجاد ولتاژ در پیل غلظتی در حضور کاتالیزور پلاتین با مخلوط کردن اکسیژن و هیدروژن ارائه نمود. وی از لحاظ فنی و به صورت رسمی با انتشار مقاله ای، در سال ۱۸۴۵ امکان استفاده از پیل سوختی به عنوان وسیله ای برای تولید انرژی را تأیید نمود. تا قبل از اواخر سال ۱۸۳۹ مفهوم پیل سوختی اکسید جامد به شکل امروزی مطرح نشده بود. تا اینکه در این سال، دانشمندی آلمانی بنام والتر نرنست^۴ از یک ماده سرامیکی متشکل از ۸۵٪ زیرکونیا و ۱۵٪ ایتریا به عنوان یک ماده کاربردی در الکترولیت و هادی یون اکسیژن در پیل سوختی اکسید جامد استفاده نمود [۴]. در سال ۱۸۸۹ توسط لودویک موند^۵ و چارلز لانگر^۶ نوعی پیل سوختی که هوا و سوخت زغال سنگ را مصرف می کرد، ساختند و واژه "پیل سوختی" توسط این دو دانشمند به کار

¹ Natural Gas

² Christian Friedrich Schönbein

³ William Robert Grove

⁴ Walther Nernst

⁵ Ludwig mond

⁶ Charles langer

گرفته شد. در برای توسعه پیل سوختی تلاش‌های متعددی انجام شد که هیچ یک موفقیت آمیز نبود و استفاده از پیل سوختی با کشف سوخت‌های فسیلی ارزان و رواج موتورهای بخار کمرنگ شد [۵]. در سال ۱۹۳۰ کارهای مهمی توسط فرانکیس بیکن^۱ از اساتید دانشگاه کمبریج صورت گرفت. وی در سال ۱۹۳۲ بر روی ماشین ساخته شده توسط لودیک موند^۲ و چارلز لانگر^۳ اصلاحات بسیاری انجام داد و در سال ۱۹۵۰ اولین پیل سوختی کاربردی که از نوع قلیایی بود را ساخت. واژه پیل سوختی اکسید جامد^۴ SOFC نخستین بار در سال ۱۹۳۷ توسط دو دانشمند سوئیسی به نام پریس^۵ و بور^۶ مطرح شد؛ که شامل سه جز جامد الکترولیت، آند و کاتد بود. بر پایه تلاش‌های صورت گرفته، گروهی از مهندسين وستینگ هاوس بین سال‌های ۱۹۶۲ تا ۱۹۶۳ موفق به ساخت و آزمایش اولین انباره پیل سوختی لوله‌ای شدند.

تحقیقات جدید با پیشرفت فعالیت‌های مربوط به تسخیر فضا توسط انسان آغاز شد. پس از آن مشخص گردید که استفاده از پیل سوختی برای مصارف فضایی، بسیار سودمندتر از باتری‌های متداول است، که علت آن را می‌توان به وزن کم و بازده بالای آن‌ها نسبت داد. به‌عنوان مثال انجمن بین‌المللی توسعه پیل سوختی نوعی از پیل را برای استفاده فضانوردان سفینه آپولو معرفی کرد. این پیل وظیفه تولید الکتریسیته و آب شیرین برای فضانوردان در طول سفر به کره ماه را بر عهده داشت. در سال ۱۹۷۰ انجمن بین‌المللی توسعه پیل سوختی، پیل سوختی قدرتمندتری را برای سفینه شاتل تهیه نمود. این سفینه با استفاده از سه پیل سوختی، تمام الکتریسیته مورد نیاز خود را تأمین می‌کرد [۶].

پیشرفت این علم همچنان با سرعت بالا ادامه دارد و توجه بسیاری از شرکت‌های سرمایه‌گذاری در بخش های حمل‌ونقل، مخابرات، نظامی و تولید را به خود جلب کرده است.

¹ Francis Baiken

² Ludwig mond

³ Charles langer

⁴ Solid oxide fuel cell (SOFC)

⁵ Pries

⁶ Bauer

۱-۳- انواع پیل سوختی

اساس کار انواع پیل‌های سوختی شبیه یکدیگر است. پیل‌های سوختی را می‌توان به دودسته دمابالا و دماپایین جدا کرد. پیل‌های دمابالا شامل پیل‌های سوختی کربنات مذاب و اکسید جامد می‌باشند. از مهم‌ترین ویژگی‌های این پیل‌های سوختی می‌توان بازده بیشتر نسبت به انواع دیگر پیل سوختی، عدم نیاز به الکترودهای گران‌قیمت مانند پلاتین و امکان استفاده مستقیم سوخت‌های هیدروکربنی را نام برد. در پیل‌های دماپایین واکنش‌هایی که در پیل انجام می‌شود از دسته واکنش‌های اکسایش و احیا هستند و سرعت انجام آن‌ها آهسته است به همین دلیل در پیل سوختی که در دمای پایین کار می‌کنند، برای بالا بردن بازده پیل باید از کاتالیزور استفاده کرد. در حالت کلی پیل‌های سوختی را می‌توان بر اساس مکانیسم عملکرد نوع الکترولیت و الکترودها، نوع سوخت مصرفی و دمای کاری دسته‌بندی کرد که مهم‌ترین آن‌ها عبارت‌اند از:

۱. پیل سوختی کربنات مذاب^۱ (MCFC)

۲. پیل سوختی پلیمری^۲ (PEMFC)

۳. پیل سوختی اسید فسفریک^۳ (PAFC)

۴. پیل سوختی قلیایی^۴ (AFC)

۵. پیل سوختی متانولی^۵ (DMFC)

۶. پیل سوختی میکروبی^۶ (MFC)

۷. پیل سوختی اکسید جامد^۷ (SOFC) [۷]

¹ Molten Carbonate Fuel Cell

² Proton Exchange Membrane Fuel Cell

³ Phosphoric Acid Fuel Cell

⁴ Alkaline Fuel Cell

⁵ Direct Methanol Fuel Cell

⁶ Microbial Fuel Cell

⁷ Solid Oxide Fuel Cell

۱-۳-۱ پیل سوختی کربنات مذاب (MCFC)

پیل سوختی کربنات مذاب از جمله پیل‌های سوختی دمابالا است. الکترولیت مورد استفاده در این پیل سوختی (ترکیب ۳۲٪ کربنات پتاسیم و ۶۸٪ کربنات لیتیوم) است. این دسته از پیل‌ها در دمای کاری ۶۵۰°C بازدهی حدود ۴۵-۶۰٪ در تولید برق و قابلیت بازیابی حرارتی دارند. هنگامی که از بخار خروجی برای تولید الکتریسیته استفاده می‌شود بازدهی آن به ۸۵٪ نیز می‌رسد. سوخت مورد نیاز در این گونه پیل سوختی هیدروژن، منوکسیدکربن، متان و سایر کربن‌هاست. از مزایای این پیل می‌توان بازده بالا، عدم نیاز به کاتالیزور فلزی، بهره‌برداری از گرمای تولیدی برای استفاده در پروسه‌های شیمیایی، تولید بخار و استفاده در توربین‌های بخار برای تولید برق را نام برد؛ و در مقابل، از معایب این پیل می‌توان هزینه بالا، شروع به کار زمان‌بر، الکترولیت مایع خورنده، عدم امکان استفاده در مصارف خانگی و کاربردهای کوچک را نام برد. از جمله مصارف این دسته از پیل‌ها می‌توان به استفاده در حمل‌ونقل، صنعت، واحدهای تولید نیرو اشاره نمود [۸۹]. واکنش در الکترودهای پیل به شرح زیر است.



۱-۳-۲ پیل سوختی پلیمری (PEMFC)

پیل سوختی غشاء مبادله پروتون که پیل سوختی پلیمری گفته می‌شود. از جمله پیل‌های سوختی دمابالین محسوب می‌شود. این نوع پیل سوختی یکی از جذاب‌ترین انواع پیل سوختی از نظر طراحی و کارکرد است. به دلیل داشتن چگالی توان بالا و جایگزینی برای موتورهای احتراق داخلی مورد توجه سازندگان خودرو قرار گرفته است. الکترولیت مورد استفاده در این پیل سوختی نفیون (Nafion) است. این دسته از پیل‌ها در دمای کاری ۵۰-۱۰۰°C بازدهی حدود ۴۰-۶۰٪ در تولید برق دارند. سوخت مورد نیاز در این گونه پیل سوختی هیدروژن است. از مزایای این پیل می‌توان چگالی توان بالا، شروع به کار سریع، دمای عملکرد پایین،

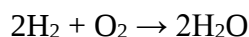
کم بودن آلودگی صوتی و محیط‌زیستی، الکترولیت جامد، وزن کمتر، هزینه پایین تعمیرات و نگهداری را نام برد. در مقابل از معایب این پیل می‌توان کاتالیزور پلاتینیم گران، حساس به ناخالصی‌ها را نام برد. از جمله مصارف این دسته از پیل‌ها می‌توان به استفاده در مصارف مسکونی، حمل‌ونقل، برق اضطراری، صنایع نظامی اشاره نمود [۸۹]. واکنش در الکترودهای پیل به شرح زیر است.



۱-۳-۳ پیل سوختی اسید فسفریک (PAFC)

پیل سوختی اسید فسفریک تنها پیلی است که جنبه تجاری دارد. با پیشرفت فناوری ظرفیت تولید الکتریسیته توسط این پیل‌ها در مجموع به ۷۵ مگاوات رسیده است. هم‌اکنون نیروگاه‌های بزرگ ۱۱ مگاواتی از این پیل‌ها نیز مشغول به کار می‌باشند. پیل سوختی اسید فسفریک از جمله پیل‌های سوختی دماپایین است. الکترولیت مورد استفاده در این پیل سوختی اسید فسفریک با غلظت ۱۰۰٪ است. این دسته از پیل‌ها در دمای کاری 100°C بازدهی حدود ۴۰-۳۵٪ در تولید برق و قابلیت بازیابی حرارتی دارند. سوخت مورد نیاز در این پیل هیدروژن است. از مزایای این پیل می‌توان ساخت آسان، پایداری حرارتی، پایین بودن دمای عملیاتی، پایداری شیمیایی و الکتروشیمیایی را نام برد. در مقابل از معایب این پیل می‌توان الکترولیت خورنده، حساس به ناخالصی خوراک، سرعت پایین نسبت به سایر پیل‌های اسیدی را نام برد. از جمله مصارف این دسته از پیل‌ها می‌توان به استفاده در حمل‌ونقل، صنعت، تولید نیروی قابل‌حمل، بازیابی حرارت صنعتی، مصارف خانگی، هتل‌ها و بیمارستان‌ها، واحدهای الکتریکی اشاره نمود [۸۹]. واکنش در الکترودهای پیل به شرح زیر است.

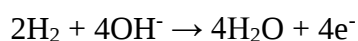




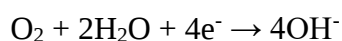
واکنش کلی پیل

۱-۳-۴ پیل سوختی قلیایی (AFC)

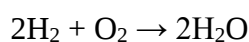
پیل سوختی قلیایی از جمله پیل‌های سوختی دماپایین است. الکترولیت مورد استفاده در این پیل سوختی محلول آبی هیدروکسید پتاسیم (KOH) در غلظت ۳۰٪ است که بهترین هدایت الکتریکی هیدروکسید پتاسیم را دارا است. این دسته از پیل‌ها در دمای کاری $50^{\circ}C - 200^{\circ}C$ بازدهی برابر ۶۰-۴۰٪ در تولید برق دارند. در این گونه از پیل سوختی هیدروژن به عنوان سوخت مورد نیاز استفاده می‌شود. طول عمر این نوع پیل سوختی بیش از ۱۰۰۰۰ ساعت است. در میان پیل‌های دماپایین، این پیل تنها نوعی است که می‌توان کاتالیزورهای فلزات معمولی مانند نیکل، نقره، اکسید فلزات در آن به کاربرد و از دسته پیل‌هایی با تولید ارزان به شمار می‌آیند. از مزایای این پیل می‌توان چگالی توان بالا، ساخت آسان، شروع به کار سریع، تولید ارزان، تنوع کاتالیزور (از جمله نیکل، نقره و اکسید فلزات) و کاتالیزور ارزان را نام برد. در مقابل از معایب این پیل می‌توان به لزوم استفاده از هیدروژن خالص، حساسیت شدید به دی‌اکسیدکربن را نام برد. از جمله مصارف این دسته از پیل‌ها می‌توان به استفاده در حمل‌ونقل، ایستگاه‌های فضایی، تولید نیروی قابل حمل، صنایع نظامی خاص اشاره نمود [۸،۹]. واکنش در الکترودهای پیل به شرح زیر است.



واکنش در آند



واکنش در کاتد



واکنش کلی پیل

۱-۳-۵ پیل سوختی متانولی (DMFC)

پیل سوختی متانولی از جمله پیل‌های سوختی دماپایین است. این گونه از پیل‌های سوختی، مشابه پیل‌های سوختی پلیمری هستند، زیرا هر دوی آن‌ها از یک غشای پلیمری جامد به عنوان الکترولیت استفاده می‌کنند. این دسته از پیل‌ها در دمای کاری $60^{\circ}C - 200^{\circ}C$ بازدهی برابر ۴۰٪ در تولید برق دارند. سوخت مورد نیاز

در این گونه پیل سوختی متانول است. از مزایای این پیل می توان سادگی ساختار پیل، ذخیره سازی آسان، حمل و نقل آسان سوخت اشاره نمود. در مقابل از معایب این پیل می توان چگالی توان پایین و بازده کم را نام برد. از جمله مصارف این دسته از پیل ها می توان به استفاده در حمل و نقل، تأمین نیروی موبایل و کامپیوتر همراه، کاربرد نظامی اشاره نمود [۸۹]. واکنش در الکترودهای پیل به شرح زیر است.



۱-۳-۶ پیل سوختی میکروبی (MFC)

پیل سوختی میکروبی یک سیستم بیوالکتروشیمیایی است. این فناوری، انرژی شیمیایی ناشی از سوخت و ساز و فعالیت میکروارگانیسم های زنده را به انرژی الکتریکی تبدیل می کند که در آن میکروارگانیسم ها ترکیباتی مثل گلوکز، استات یا آب زائد را اکسید می کنند. در این پیل ها باکتری هایی از جمله: دی سولفوروموناس ها، ژئوباکترها، شوآنلا، آدروموناس ها برای تولید برق استفاده می شوند. پیل سوختی میکروبی از محفظه آندی، محفظه کاتدی، غشای تبادل پروتون (PEM) و سوبسترا تشکیل شده است. رایج ترین الکترودهای مورد استفاده در این پیل ها الکترودهای گرافیکی هستند. به طور کلی سلول های سوختی میکروبی دو هدف تولید الکتریسیته و آب آشامیدنی از پساب های صنعتی را دارند. از مزایای این پیل ها می توان عدم آلودگی بالا، آلودگی صوتی ناچیز، بازدهی سوخت بالا، طول عمر بالا، قابل رقابت از جنبه قیمت و هزینه ها در تولید انبوه را نام برد. از جمله مصارف این پیل ها می توان به استفاده در تولید برق برای یک منبع تأمین کننده برق، موتورهای احتراقی، کارخانه های تأسیسات آب زائد برای اندازه گیری مقاومت آب زائد، تأمین انرژی سنسورهای کف اقیانوس ها، استخراج گلوکز در جریان خون و سایر زیر لایه ها در بدن برای تولید الکتریسیته و استفاده به عنوان یک منبع نیرو در یک دستگاه ضربان سنج قلب اشاره نمود [۱۰، ۱۱]. واکنش در الکترودهای پیل به شرح زیر است.

واکنش در آند $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

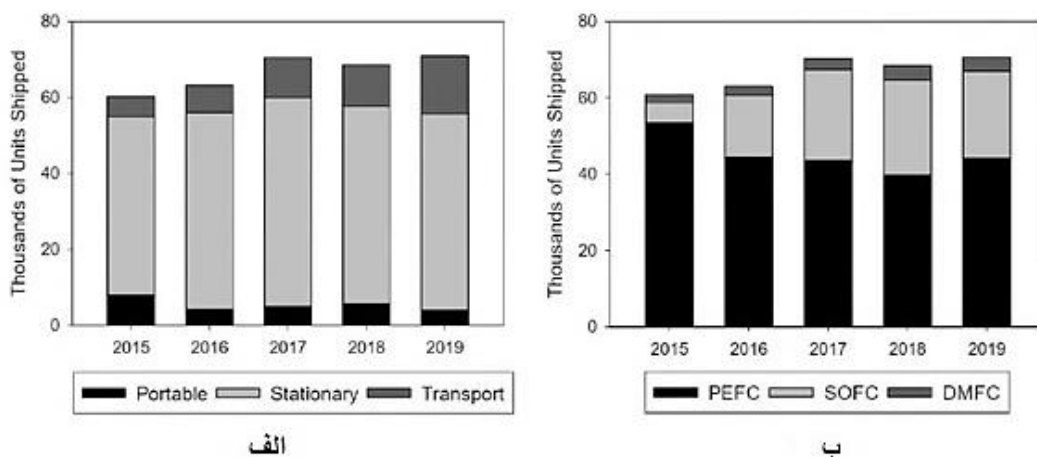
واکنش در کاتد $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$

واکنش کلی پیل $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$

۱-۳-۷ پیل سوختی اکسید جامد (SOFC)

پیل سوختی اکسید جامد از جمله پیل‌های سوختی دمابالا است. این دسته از پیل‌ها در دمای کاری $500-1000^\circ C$ بازدهی برابر ۶۰-۴۰٪ در تولید برق و قابلیت بازیابی حرارتی را دارند. سوخت مورد نیاز در این‌گونه پیل سوختی هیدروژن، منوکسیدکربن، متان و سایر هیدروکربن‌ها است. این نوع پیل به صورت مستقیم انرژی شیمیایی را به الکتریکی تبدیل می‌کند. مواد واکنش دهنده در این نوع از پیل‌ها به صورت پیوسته وارد پیل می‌شود و فراورده‌ها به صورت پیوسته خارج می‌شوند در نتیجه پیل سوختی می‌تواند به صورت پیوسته کار کند. گاز هیدروژن به عنوان سوخت وارد پیل می‌شود و طی واکنش با اکسیژن، علاوه بر برق، آب و حرارت نیز تولید می‌شود. از مزایای این پیل می‌توان الکترولیت جامد، بازدهی بالا، آلودگی کمتر، عدم انتشار آلاینده‌های زیست‌محیطی، عدم وجود قطعات متحرک، عدم ایجاد ارتعاش و صدا، چگالی توان بالا، عدم استفاده از فلزات گران‌قیمت و کمیاب، امکان استفاده از سوخت‌های مختلف، عدم نیاز به سیستم خنک‌کننده، قابلیت تولید برق و حرارت هم‌زمان، استفاده از سوخت‌های تجدید پذیر، قابلیت اتصال به میکرو توربین‌ها، نگهداری ساده، نصب و بهره‌برداری ساده و مقرون‌به‌صرفه، تولید برق مستقیم باکیفیت بالا را نام برد. در مقابل از معایب این پیل می‌توان هزینه بالا به دلیل نداشتن خط تولید، شروع به کار زمان‌بر، تشدید خوردگی، خرابی اجزاء به علت کارکرد در دمای بالا، مشکل آب‌بندی، مشکل سوخت‌گیری، وزن بالا نسبت به باتری‌ها، مواد گران‌قیمت، مشکلات در تولید، انتقال، توزیع و ذخیره به علت نبودن زیرساخت مناسب را نام برد. از جمله مصارف این دسته از پیل‌ها می‌توان به استفاده در مصارف مسکونی (بازیابی‌های حرارتی)، صنعتی (حمل و نقل)، نیروگاه‌های بزرگ تولید برق، نیروگاه‌های سیکل ترکیبی اشاره نمود [۸، ۹، ۱۲، ۱۳]. همان‌طور که در شکل (۱-۱) مشاهده می‌شود در سال ۲۰۱۹، تعداد ۶۸۵۰۰ واحد پیل سوختی تولید شده

است که ۷۶٪ آن در بخش ثابت، ۱۶٪ در حمل و نقل و ۸٪ برای کاربردهای قابل حمل بوده است. طبق نمودار در شکل (۱-۱-الف) حدود ۷۵٪ از این واحدها در آسیا بوده و ژاپن سهم زیادی در بازار پیل سوختی به ویژه در بخش ثابت را دارد. پیل سوختی اکسید جامد به طور قابل توجهی برای مصارف خانگی و تجاری در این کشور مورد استفاده قرار می گیرد و بیش از ۱۰۰۰۰۰ واحد در ژاپن نصب شده است [۱۴].



شکل ۱-۱: پیل های سوختی تولید شده در سال های ۲۰۱۵-۲۰۱۹ - الف: کاربردها، ب: انواع پیل سوختی [۱۵]

بزرگ ترین بازارهای بعدی آمریکای شمالی و پس از آن اروپا هستند. در سال ۲۰۱۹ از این ۶۸۵۰۰ واحد تولید شده با توجه به شکل (۱-۱-ب)، ۵۸٪ مربوط به پیل سوختی پلیمری، ۳۶٪ مربوط به پیل سوختی اکسید جامد، ۵/۴٪ مربوط به پیل سوختی متانولی و بقیه مربوط به پیل سوختی اسید فسفریک بودند. پیل های مسطح به دلیل چگالی توان بالا و طراحی دستگاه های حجیم و سنگین معمولاً برای کاربردهای ثابت محدود می شوند. در پنج سال اخیر فناوری پیل سوختی اکسید جامد لوله ای نسبت به پیل صفحه ای رشد کمتری داشته است، بیشترین تقاضا همان طور که در شکل (۱-۱-الف) مشاهده می شود، برای کاربردهای ثابت است. با این حال، تقاضای روز افزون برای دستگاه های قابل حمل و با تولید انرژی بالا فرصتی را برای فناوری میکرو پیل های لوله ای را فراهم می کند. تحقیق و توسعه در پیل سوختی اکسید جامد و به طور خاص فناوری میکرو پیل سوختی اکسید جامد، باید به تنگناهای کلیدی بپردازد تا رقابتی باشد. زمینه های کلیدی برای توسعه در پیل های سوختی اکسید جامد توسعه مواد [۱۶-۲۱]، اتصالات، آب بندی [۲۲، ۲۳] و طراحی انباره است [۲۴-۲۶]. جمع آوری اطلاعات در پیل های لوله ای بیشتر در زمینه ی اتصالات مورد مطالعه است. اتصالات می تواند تأثیر قابل توجهی بر عملکرد و دوام یک سلول لوله ای داشته باشد. اتصالات سست منجر به عملکرد ناپایدار پیل و در نهایت خرابی آن می شود. اتصالات باید به اندازه کافی ایمن باشند تا در برابر ضربه های وارده در طول برنامه های قابل حمل مقاومت کنند [۵].

۱-۴- نحوه کارکرد تک پیل سوختی اکسید جامد

یک تک سل^۱ پیل سوختی، از سه جزء اصلی تشکیل شده است. این اجزاء شامل دو الکترود متخلخل آند^۲ و کاتد^۳ و یک غشای الکترولیت^۴ جامد متراکم است [۲۷]. به دلیل استفاده از مواد اکسید جامد به عنوان الکترولیت SOFC نامیده می‌شوند. الکترولیت به عنوان هادی یون اکسیژن در تک سل است. نحوه‌ی عملکرد پیل سوختی به این صورت است که گاز هیدروژن به عنوان سوخت در الکترود آند وارد شده و در آنجا با از دست دادن الکترون اکسید می‌شود. در این واکنش یون هیدروژن مثبت و الکترون تولید می‌شود و از طرفی اکسیژن در سمت کاتد احیاء می‌گردد. در همین حال الکترون‌های تولید شده توسط آند، از طریق مدار خارجی به سمت کاتد برای تولید انرژی هدایت می‌شوند سپس این الکترون‌ها با یون هیدروژن مثبت تولید شده که از طریق الکترولیت به کاتد منتقل می‌شود با یون‌های اکسیژن موجود واکنش داده و آب تولید می‌کند. بنابراین می‌توان گفت، تبدیل انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی اتفاق افتاده است. واکنش‌های انجام گرفته در آند، کاتد و واکنش نهایی با استفاده از سوخت هیدروژن به شرح زیر بیان شده‌اند. در شکل (۱-۲) نمایی از پیل سوختی مشاهده می‌شود [۲۸، ۲۹].

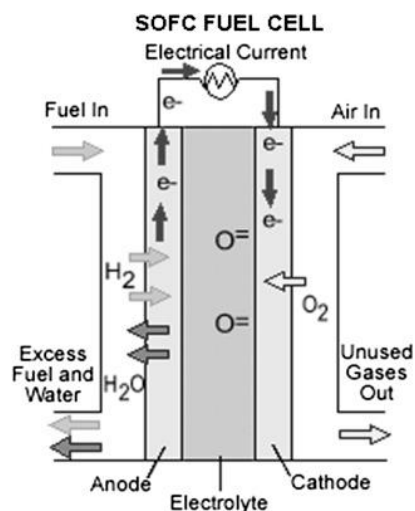


¹ Single cell

² Anode

³ Cathode

⁴ Electrolyte



شکل ۲-۰: شماتیک اجزا و نحوه کارکرد تک سل پیل سوختی

۵-۱- اجزاء و ساختمان تشکیل دهنده پیل سوختی اکسید جامد

پیل‌های سوختی اکسید جامد علاوه بر سه بخش اصلی شامل آند، کاتد و الکتrolیت، همچنین شامل بخش‌های دیگری نیز هستند که به اختصار به آن‌ها اشاره شده است و عبارت‌اند از:

- کاتد
- الکتrolیت
- آند
- اتصال دهنده‌ها
- آب‌بندها^۱

یک سلول سوختی اکسید جامد از دو الکتroد متخلخل (آند و کاتد) و یک الکتrolیت سرامیکی رسانی یونی غیر متخلخل تشکیل شده است که دو الکتroد متخلخل را از هم جدا می‌کند. در پیل‌های صفحه‌ای یک

¹ Sealing

بخش اضافی به نام اتصال‌دهنده سلول به سلول نیز وجود دارد. مواد اصلی تشکیل‌دهنده این بخش‌ها هم می‌تواند مواد سرامیکی و هم فلزات باشند [۴].

۱-۵-۱ کاتد (Cathode)

در گذشته برای نمونه‌های اولیه کاتد از پلاتین و دیگر فلزات کمیاب مانند منگنز استفاده می‌شد. ماده کاتد از نظر مکانیکی و شیمیایی باید با الکترولیت سازگار باشد تا تحت تأثیر تنش‌های حرارتی ریسک شکست مکانیکی، کاهش یابد. امروزه به طور معمول ماده مورد استفاده برای کاتد در پیل سوختی اکسید جامد^۱ LSM است که یک هادی جریان در دماهای بالا است. این ماده در دماهای پایین‌تر از 1400°C با الکترولیت واکنشی ندارد و از نظر انبساطی تطابق مناسبی با آن دارد. به همین دلیل سال‌هاست از این ماده به‌عنوان کاتد در پیل‌های سوختی استفاده می‌شود. کاتد باید از ویژگی‌های زیر برخوردار باشد:

- میزان تخلخل مناسب برای انتقال جرم خوب
- واکنش‌های متقابل بسیار پایین با الکترولیت
- یک رسانای خوب برای برقراری جریان الکترونی
- سطحی با تبادل سینتیکی مناسب برای اکسیژن
- دارای قابلیت انتقال یون اکسیژن بالا
- پایداری شیمیایی بالا

در کاتد مشکل اصلی عدم توانایی برای فراهم کردن مسیر انتقال جریان یونی است، در نتیجه مناطق فعال به سطوح تبادلی کاتد-الکترولیت محدود هستند [۳۰، ۳۱].

¹ Lanthanum Strontium Manganate

۱-۵-۲ الکترولیت (Electrolyte)

الکترولیت نوعی سرامیک با رسانای یونی است که از اکسیدهای فلزی بدون تخلخل ساخته می‌شود. ماده مد نظر برای استفاده در الکترولیت پیل‌های سوختی اکسید جامد^۱ (YSZ) است. اکسید زیرکونیوم، سمی نیست و در طبیعت به فراوانی یافت می‌شود. دارای ترکیب شیمیایی پایدار هم در محیط‌های اکسایشی اطراف الکترود آند و هم در محیط‌های کاهش‌ی اطراف الکترود کاتد است. الکترولیت باید ویژگی‌هایی زیر را داشته باشد:

- ویژگی هدایت یونی بالا
 - عدم هدایت الکتریکی
 - چگال بودن (بدون تخلخل)، برای جلوگیری از نشت جریان و پدیده اتصال کوتاه
 - تا حد ممکن نازک ساختن برای کاهش اتلافات مقاومتی
 - پایداری از لحاظ مکانیکی
 - پایداری شیمیایی مانند کاتد
 - داشتن عملکردی پایدار در هر دو محیط کاهش‌ی و اکسایشی
- یکی از مشکلات الکترولیت پیل سوختی تنش‌های حرارتی هنگام سیکل‌های کارکرد است [۳۰،۳۲].

۱-۵-۳ آند (Anode)

آند نیز باید همچون کاتد از تخلخل، هدایت الکتریکی، سازگاری شیمیایی و مکانیکی برخوردار باشد؛ و تا حدی ویژگی رسانش یونی را داشته باشد. سالیان پیشین در ساختارهای اولیه آند از طلا، نیکل، آهن و پلاتین استفاده می‌شد. امروزه از این مواد به دلیل ناپایداری فیزیکی و شیمیایی استفاده نمی‌شود و معمولاً جنس بیشتر الکترودهای آند از سرمت Ni/YSZ به دلیل عملکرد، فعالیت بالا، پایداری و صرفه اقتصادی

¹ Yttria-Stabilized-Zirconia

است. ترکیبات آند، ابعاد و اندازه ذره‌های پودر و نحوه تولید آن یک اصل مهم و اساسی برای به دست آوردن هدایت الکتریکی بالا در آند است. YSZ برای جلوگیری از رسوب اجزای فلزی استفاده می‌شود و ضریب انبساط حرارتی مشابه با الکتrolیت ایجاد می‌کند. الکتروود آند از تخلخل ۴۰-۲۰٪ برخوردار است که از انتقال جرم گازهای واکنش‌دهنده و محصول جلوگیری نمی‌شود. کنترل اندازه ذره YSZ به بهبود پایداری الکتروود آند تحت شرایط کاهشی و اکسایشی می‌تواند کمک نماید. الکتروود آند پیل سوختی اکسید جامد باید ویژگی‌های زیر را داشته باشد:

- داشتن نقش کاتالیزوری
- هادی الکترون‌ها
- مطابقت ضریب انبساط حرارتی آن با ضریب انبساط حرارتی سایر اجزاء
- پایداری از نظر مکانیکی

وجود گوگرد از جمله مشکلاتی است که آند با آن مواجه است و باعث آسیب و افت راندمان سیستم می‌شود؛ و مشکل دیگر راسب شدن کربن است، کربن از مولکول‌های سوخت در دمای پایین وارد شبکه کریستالی نیکل می‌شود و به‌صورت فیبر در آن رشد می‌کند و به ساختار آند آسیب می‌زند [۷، ۱۳، ۳۰].

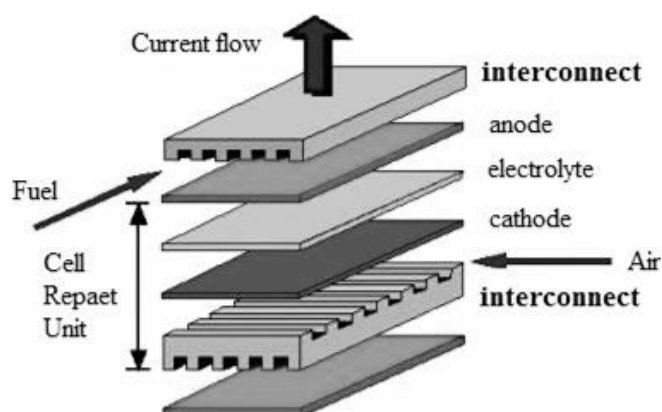
۱-۵-۴ اتصال‌دهنده‌ها (Interconnect)

همان‌طور که در شکل (۱-۳) مشخص است. اتصال‌دهنده‌ها در یک پیل سوختی اکسید جامد وظیفه اتصال آند یک سلول به کاتد سلول مجاور را دارند. هدف از به کار بردن اتصال‌دهنده، اتصال سری سلول‌ها با یکدیگر بوده به‌طوری‌که بتوان الکتریسیته تولیدی توسط سلول‌ها را به‌صورت یکجا جمع‌آوری نمود. در بین مواد سرامیکی مورد استفاده در پیل سوختی اکسید جامد، کرومیت لانتانیم (LaCrO_3) پایدار شده با عناصری مانند آهن، منیزیم، مس، نیکل، استرانسیم، کبالت، و انادیوم و کلسیم بیشترین موارد استفاده شده می‌باشند. اتصال‌دهنده‌ها باید ویژگی‌های زیر را داشته باشند:

- مقاومت در برابر احیاء و اکسیداسیون در دمای بالا

- مقاومت در برابر مسمومیت گوگرد
- مقاومت به خزش بالا
- پایداری شیمیایی در برابر گازهای احیایی و اکسیدان
- تطابق انبساط حرارتی با سایر اجزاء پیل
- هدایت الکتریکی خیلی بالا
- حرارتی خوب
- دانسیته بالا
- قیمت مواد مصرفی کم و قیمت ساخت پایین

در اتصال‌دهنده‌ها مواد مورد استفاده در دمای کاری بالا، مواد سرامیکی رسانا و در دمای کاری پایین از آلیاژهای فلزی استفاده می‌شود. از مشکلات اصلی اتصال‌دهنده‌های سرامیکی می‌توان به قیمت بالا، تاب برداشتن، صلب و ضعیف بودن آن‌ها اشاره نمود؛ بنابراین باعث شده مهندسين مواد به دنبال جایگزین مناسبی برای این اتصال‌دهنده‌ها باشند. مواد فلزی به دلیل قیمت پایین، چقرمگی بالا و ساخت آسان می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. این اتصال‌دهنده‌ها نیز به نوبه خود دارای مشکلاتی نظیر افزایش مقاومت الکتریکی و نفوذ کروم به بیرون از اتصال‌دهنده‌ها در طی زمان کارکرد پیل هستند که باعث کاهش کارایی الکتروشیمیایی پیل می‌گردند [۱۳، ۳۳].



شکل ۳-۰: نحوه چیدمان و اجزاء پیل سوختی اکسید جامد صفحه‌ای [۳۴]

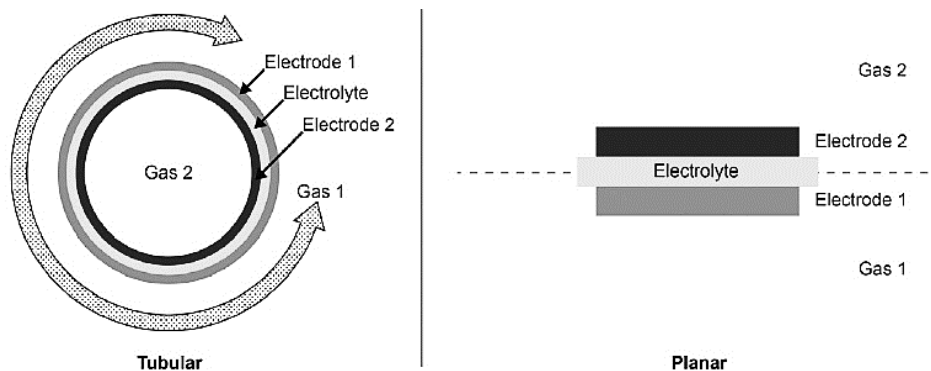
۱-۵-۵ آب‌بندها (Seals)

از حیاطی‌ترین اجزا در پیل سوختی، وجود آب‌بندها است. آب‌بندی به معنی جدا کردن سیستم از محیط اطراف است. در پیل سوختی برای تولید الکتریسیته می‌بایست اختلاط سوخت و اکسیژن در مکانی خاص انجام شود تا از اختلاط‌های ناخواسته جلوگیری شود. آب‌بندی به طراحی پیل بستگی دارد. در طراحی پیل سوختی لوله‌ای نیازی به آب‌بندی نیست در حالی که در طراحی پیل سوختی صفحه‌ای به آب‌بندی چندگانه نیاز است. نقش آب‌بندها در مواردی همانند ایمنی، چگالی و تأثیر عملکرد پیل سوختی است به‌طوری‌که بدون داشتن آب‌بند مناسب عملاً نمی‌توان پیل سوختی با کارایی مناسب، قابل‌اعتماد و تجاری تولید کرد. موارد استفاده آب‌بندها عبارت‌اند از:

- عایق الکتریکی
- جلوگیری از اختلاط سوخت و اکسیژن
- جلوگیری از اختلاط سوخت و هوای محیط
- جلوگیری از اتصال اجزاء به یکدیگر
- جلوگیری از اکسیداسیون اتصال‌دهنده‌های فلزی در دماهای نسبتاً بالا
- ایجاد ایزولاسیون الکتریکی بین صفحات اتصال‌دهنده مجاور
- دارا بودن خاصیت فنی نسبت به تنش‌های گذرای ناشی از سرد و گرم شدن ابتدایی و انتهایی شیشه و سرامیک‌های شیشه‌ای معمول‌ترین اتصالات آب‌بندی می‌باشند. از مشکلات آب‌بندی صفحه‌ای می‌توان مواردی از قبیل عدم هماهنگی شیمیایی با اجزای پیل، نداشتن ویسکوزیته مناسب در دمای بالا، ایجاد تنش به دلیل کم بودن مقاومت در برابر انبساط حرارتی، هدایت یونی یا الکترونی، ایجاد باند ناقص با اجزای پیل، عدم حفظ یکپارچگی آب‌بندی را برشمرد؛ که عملکرد سیستم را تحت تأثیر قرار داده و باعث به وجود آمدن حرارت موضعی غیر قابل تحمل در اجزاء و در نتیجه منجر به آسیب زدن و از بین رفتن سیستم می‌گردد [۱۳، ۳۵].

۱-۶- طراحی پیل سوختی

پیل سوختی اکسید جامد یک ساختار سرامیکی و فلزی چند لایه است. طراحی پیل بر عملکرد پیل تأثیر می‌گذارد؛ بنابراین در توسعه پیل سوختی اکسید جامد از اهمیت بالایی برخوردار است. این پیل‌ها از لحاظ شکل هندسی در دو مدل لوله‌ای و مسطح طبق شکل (۱-۴) تقسیم‌بندی می‌شوند. طراحی متفاوت در هندسه پیل سوختی در عملکرد و نوع آب‌بندی آن مؤثر است. پیل‌های لوله‌ای و یا صفحه‌ای را می‌توان بر اساس جزء ضخیم‌تر نیز دسته‌بندی نمود. این دسته‌بندی شامل پشتیبان‌هایی عبارت‌اند از آند پشتیبان، کاتد پشتیبان، الکتrolیت پشتیبان و پشتیبان ثانویه است، علت نام‌گذاری بر اساس جزئی است که استحکام کل مجموعه‌ی پیل سوختی را تأمین می‌نماید [۳۶، ۳۷].



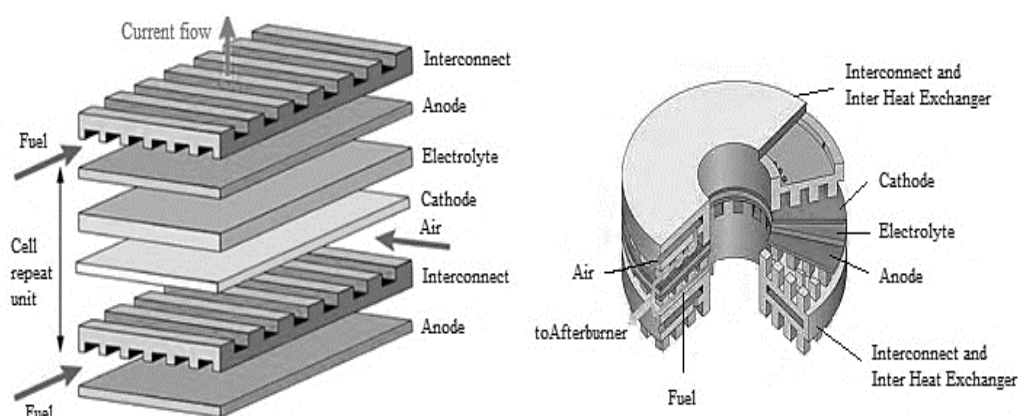
شکل ۴-۰: طراحی پیل سوختی صفحه‌ای و لوله‌ای [۳۸]

۱-۶-۱ پیل سوختی اکسید جامد صفحه‌ای

پیل سوختی اکسید جامد در دو هندسه صفحه‌ای و لوله‌ای در شرکت وستینگ‌هاوس ساخته شد و برای اولین بار در سال ۱۹۹۷ سوزا^۱ و همکارانش موفق به ساخت پیل سوختی اکسید جامد صفحه‌ای با لایه نگه‌دارنده آند شدند که منجر به یک جهش بزرگ در فناوری پیل سوختی اکسید جامد شد. پیل‌های سوختی صفحه‌ای را می‌توان در دودسته دایره‌ای و مستطیلی تقسیم‌بندی نمود. در طراحی پیل‌های صفحه-

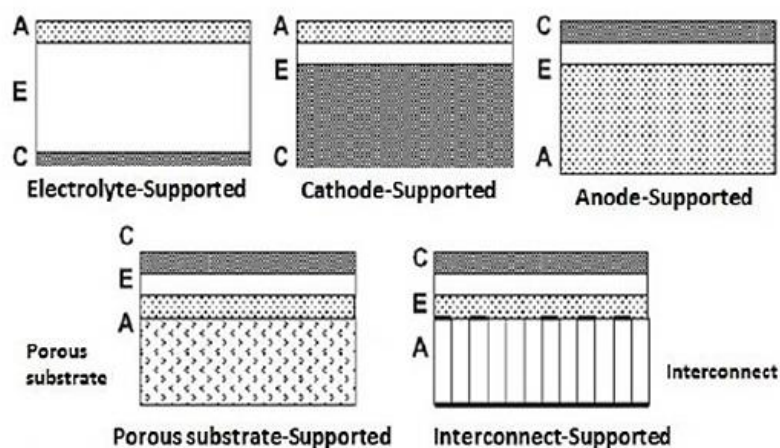
¹ Souza

ای در شکل (۵-۱) اجزای پیل (الکترودها و الکترولیت) به صورت مسطح بر روی هم قرار می‌گیرند. این نوع طراحی یکی از طراحی‌های پرکاربرد خصوصاً برای انجام تحقیقات آزمایشگاهی است. در این حالت، آند، کاتد، الکترولیت و اتصال‌دهنده همگی به صورت مسطح بر روی یکدیگر قرار می‌گیرند و یک انباره را به وجود می‌آورند. این نوع طراحی چگالی توان بالاتر و هزینه ساخت آن کمتر است. مزیت دیگر این پیل‌ها این است که می‌توان مسیر جریان سوخت و اکسیدکننده را در صفحات توزیع‌کننده انتخاب نمود. تغییر در مسیر جریان در صفحات توزیع‌کننده در جهت‌های موافق، مخالف و متقاطع تأثیر قابل توجهی بر روی توزیع دما و چگالی جریان دارد. این پیل‌ها به دلیل چگالی توان بالا و سهولت در ساخت مورد توجه هستند. پیل‌های سوختی اکسید جامد صفحه‌ای در درجه حرارت‌های پایین 550°C تا 700°C ، متوسط 700°C تا 800°C و بالا 800°C تا 1000°C قرار می‌گیرند [۱۳، ۳۹].



شکل ۵-۰: طراحی پیل سوختی صفحه‌ای [۳۴، ۴۰]

این پیل‌ها مطابق شکل (۶-۱) در دو نوع خود پشتیبان و پشتیبان خارجی تقسیم‌بندی می‌شوند. در نوع خود پشتیبان، یکی از اجزای پیل سوختی، وظیفه تکیه‌گاه ساختاری پیل را بر عهده دارد. در نتیجه پیل می‌تواند پشتیبان آندی، پشتیبان کاتدی و یا پشتیبان الکترولیتی باشد. در نوع پشتیبان خارجی، کل پیل به صورت لایه نازک بر روی اتصال‌دهنده‌ها یا یک زیر لایه متخلخل قرار می‌گیرد [۲۴].



شکل ۶-۰: طرحی از انواع پشتیبان در پیل سوختی صفحه‌ای [۲۴]

در جدول (۱-۱) طبقه‌بندی انواع پشتیبان پیل سوختی و مزایا و معایب آن به صورت مختصر شرح داده شده است.

جدول ۱-۰: طبقه‌بندی انواع پشتیبان پیل سوختی صفحه‌ای [۱۳]

تکیه‌گاه	مزایا	معایب
پشتیبان الکترولیتی	دارای استحکام مکانیکی بالا به دلیل تراکم بالای الکترولیت	مقاومت الکتریکی بالا به علت ضریب رسانندگی پایین الکترولیت - به دمای بالاتری برای کاهش مقاومت اهمی نیاز دارد
پشتیبان کاتدی	دمای پایین فرایند به همراه استفاده از لایه الکترولیت نازک	رسانایی پایین تر - محدودیت انتقال جرم به علت ضخامت کاتد
پشتیبان آندی	رسانایی بالای آند - دمای پایین فرایند به همراه استفاده از لایه الکترولیت نازک - قیمت پایین تر و طول عمر مفید بیشتر - پایداری مکانیکی خوب	محدودیت انتقال جرم به علت ضخامت آند
پشتیبان متخلخل	ضخامت نازک لایه‌ها برای استفاده در دمای پایین - امکان استفاده از مواد اضافی برای بهبود خواص	افزایش پیچیدگی ساخت به علت استفاده از مواد جدید - کم شدن پتانسیل الکتریکی به علت استفاده از تکیه‌گاه فلزی با سطوح ناهموار
پشتیبان اتصال‌دهنده‌ها	ضخامت نازک لایه‌ها برای استفاده در دماهای پایین - ساختار محکم و مقاوم	اکسیداسیون اتصال‌دهنده‌ها

۱-۶-۲ پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای

پیل‌های لوله‌ای را می‌توان همانند پیل‌های صفحه‌ای به چند جزء بر اساس ضخامت الکترودها دسته‌بندی نمود. این دسته‌بندی بر مبنای جزء ضخیم‌تر نام‌گذاری می‌شود که استحکام کل مجموعه‌ی پیل سوختی را تأمین می‌نماید؛ و شامل خود پشته‌بان عبارت‌اند از پشته‌بان آندی^۱، پشته‌بان کاتدی^۲ و پشته‌بان الکترولیتی^۳ مطابق جدول (۱-۲) و پشته‌بان خارجی است. در پیل‌های لوله‌ای از پشته‌بان‌های متخلخل^۴ مانند سرامیک و پشته‌بان‌های فلزی استفاده شده است که این امکان طراحی پیل سوختی جامد مسطح لوله‌ای را فراهم می‌کند [۴۱، ۴۲]. پیل‌ها با تکیه‌گاه خارجی به لایه‌های الکترودها و الکترولیت‌های نازک‌تر اجازه می‌دهند که تلفات اهمی و انتقال جرم کمتری را متحمل شوند. همانند اتصالات مسطح، تکیه‌گاه‌های لوله‌ای می‌توانند به کنترل جریان گاز برای بهبود مصرف سوخت کمک کنند. در طراحی لوله‌ای، الکترودها و الکترولیت به شکل یک لوله و یا یک استک قرار گرفته‌اند. نوع لوله‌ای به نسبت انواع دیگر به علت امکان آب‌بندی آسان، عدم نشت گازها و تحمل فشار بالا سبب شد تا بیشتر مورد توجه پژوهشگران قرار گیرد [۳۶]. پیل لوله‌ای با قطر معمولی ۱ اینچ و طول آن ۲۲۰۰ میلی‌متر اولین بار توسط کمپانی^۵ (SWH) طراحی شد (شکل ۷-۱). مزیت این نوع از پیل آب‌بندی راحت‌تر و مقاومت مکانیکی بالا است؛ و از سوی دیگر وجود شار جریان به صورت طولی در پیل باعث افزایش مقاومت الکتریکی و در نتیجه کاهش ولتاژ آن می‌گردد [۴۳]. اخیراً سلول‌های پیل سوختی لوله‌ای با قطرهای بزرگ‌تر در حد چند سانتی‌متر گزارش شده‌اند که توان کل بالاتری را در هر سلول نشان می‌دهند. این امر باعث کاهش تعداد سلول‌های مورد نیاز در یک انباره شده و همچنین

¹ Anode-Supported

² Cathode-Supported

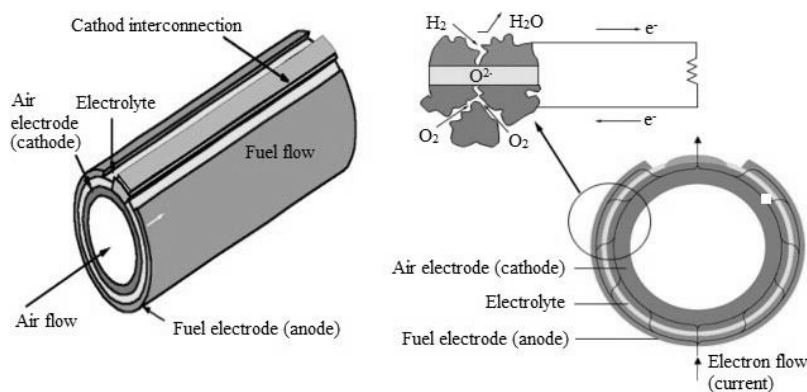
³ Electrolyte-Supported

⁴ Porous substrate-Supported

⁵ Siemens Westing House

پیچیدگی در ساخت و مونتاژ را کاهش می‌دهد. با این وجود، اندازه بزرگ‌تر پایداری مکانیکی کمتری را به همراه دارد [۲۶].

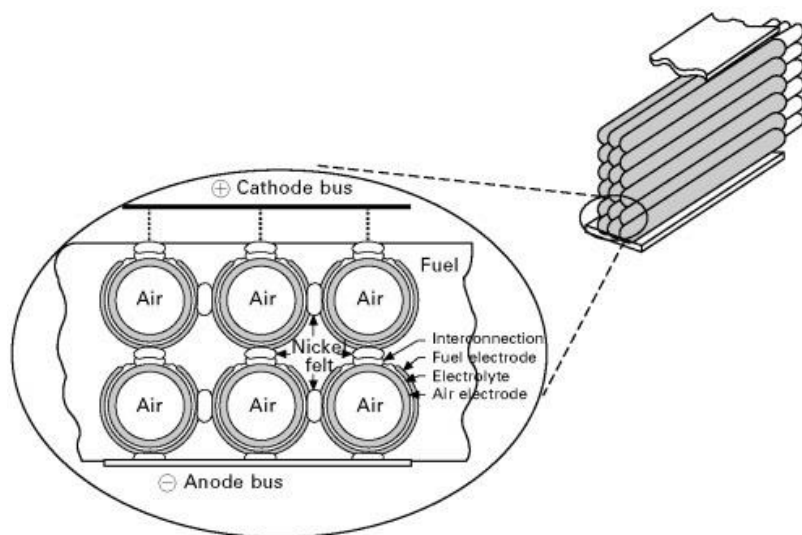
ارتباط بین تک سل‌ها در یک انباره پیل سوختی جامد لوله‌ای در شکل (۸-۱) نشان داده شده است.



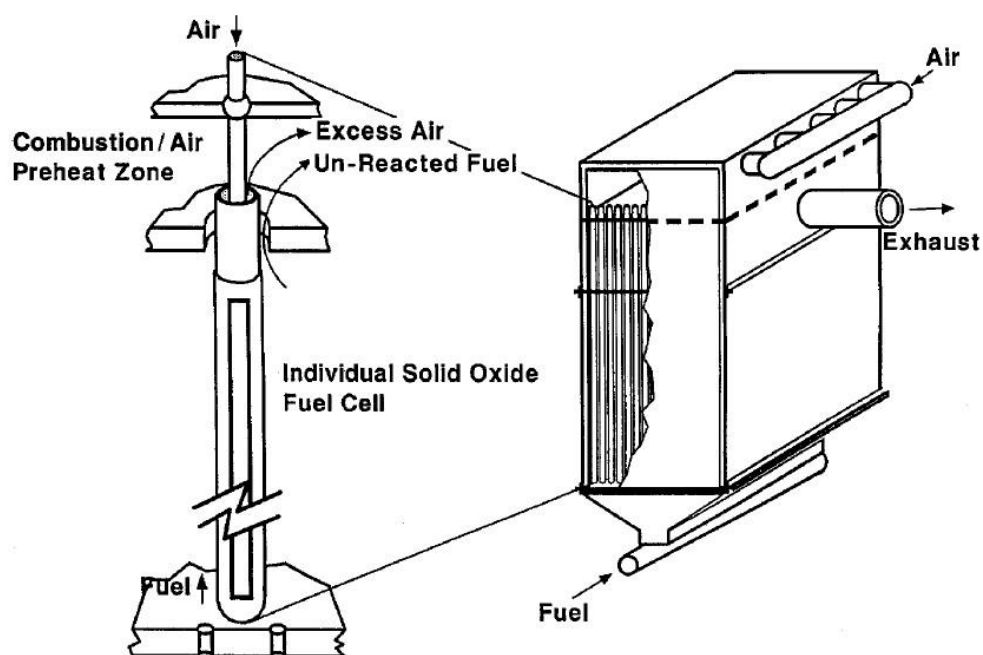
شکل ۷-۰: پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای [۴۴]

جدول ۲-۰: طبقه‌بندی انواع پشتیبان پیل سوختی لوله‌ای [۴۵]

انواع پشتیبان	پشتیبان الکترولیتی	پشتیبان الکترودی	
		پشتیبان آندی	پشتیبان کاتدی
مشخصات ظاهری			
مزایا	- استحکام مکانیکی بالا به دلیل ساختارهای متراکم [۴۷] - ثبات خوب برای کاهش و اکسیداسیون اتمسفر [۴۸]	- دمای کاری پائین ($^{\circ}\text{C} 750$) و مقاومت اهمی به دلیل لایه‌نازک الکترولیت [۴۷] - خروجی الکتریکی بالا به دلیل مقاومت اهمی پایین [۴۷] - هزینه مواد کم، نیکل (Ni) یا اکسید نیکل (NiO) به نسبت مواد کاتدی و الکترولیت ارزان‌تر است - ساخت آسان	- پایداری خوب در کاهش و اکسیداسیون اتمسفر [۴۶] - رسوب کربن کم به دلیل لایه‌نازک آند
معایب	تلفات اهمی بالا به دلیل ضخامت بالای لایه الکترولیت [۴۷]	- مقاومت مکانیکی پایین به دلیل تخلخل - پایداری کم در کاهش و اکسیداسیون اتمسفر [۴۸]	- مطالعات و تحقیقات محدود در پشتیبان کاتدی - واکنش شیمیایی کاتد و الکترولیت در دمای تفجوشی بالا [۴۹] - مقاومت پلاریزاسیون بالا [۴۹]

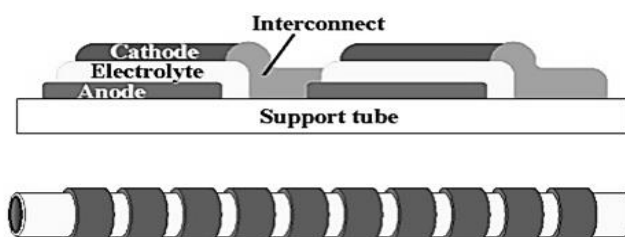


شکل ۸-۰: نحوه ارتباط تک پیل‌های سوختی در یک انباره [۴]



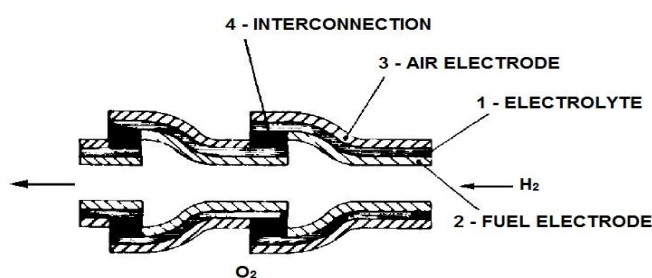
شکل ۹-۰: مکانیزم کار پیل سوختی

نوع دیگری از پیل‌های سوختی لوله‌ای که به آن می‌توان اشاره کرد قرار دادن پیل‌ها در امتداد یک لوله به صورت سری است. این مدل برای اولین بار توسط کمپانی^۱ (MHI) ارائه شد. در این مدل که در شکل (۹-۱) مشاهده می‌شود، هر لوله به عنوان یک مجموعه محسوب می‌شود؛ و مقاومت کمتری نسبت به روش‌های قبل دارد. در این مدل ساخته شده قطر لوله آند ۲۱ و طول آن ۵۰۰ میلی‌متر است. لایه‌های نازک کاتد با استفاده از فرآیند پوشش اسپری پلاسما ساخته شدند.



شکل ۱۰-۰: نحوه ارتباط تک پیل‌های سوختی در یک انباره [۵۰]

نوع دیگری از پیل‌های لوله‌ای که در شکل (۱۰-۱) مشاهده می‌شود، از الکترولیت‌هایی به شکل سیلندری کوتاه تشکیل شده است و به راحتی روی هم قرار می‌گیرند و یک انباره از پیل را تشکیل می‌دهند و در اصطلاح به آن بل و اسپیگت^۲ می‌گویند. این مدل از طراحی یکی از جدیدترین و پیشرفته‌ترین مدل ساخت مجموعه پیل‌های سوختی اکسید جامد لوله‌ای است و برترین مزیت آن کاهش محسوس مقاومت الکتریکی در پیل است.

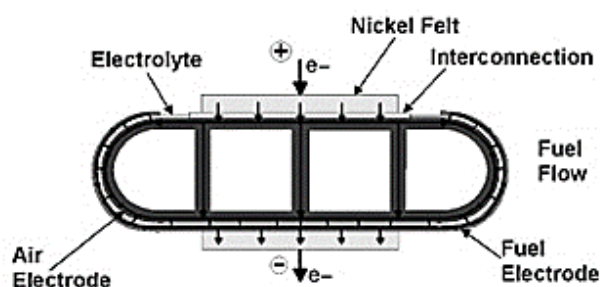


شکل ۱۱-۰: پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای مدل بیل و اسپیکت

^۱ Mitsubishi Heavy Industrie.Ltd

^۲ Bell & Spigot

کمپانی (SWH) همچنین یک طرحی جدید از پیل لوله‌ای را ارائه نموده که در شکل (۱-۱۱) نشان داده شده است. چگالی توان حجمی یک سیستم لوله‌ای را می‌توان با بهینه‌سازی نوع طراحی در چینش لوله‌ها افزایش داد. این طراحی فضای کمتری اشغال می‌کند و هزینه ساخت به مراتب کمتر خواهد بود؛ و تمام مزایای پیل لوله‌ای را داراست همچنین عملکرد این نوع از پیل، بالاتر از یک تک پیل سوختی است.



شکل ۱۲-۰: پیل سوختی اکسید جامد مسطح لوله‌ای [۴۴]

در جدول (۱-۳) به بررسی مواد مورد استفاده در پیل سوختی لوله‌ای اشاره شده است.

جدول ۳-۰: بررسی مواد مورد استفاده در پیل سوختی لوله‌ای [۵۱]

اجزا	امروزه	۱۹۷۵	۱۹۶۵
آند	سرمت Ni/YSZ ضخامت ۱۵۰ میکرومتر تخلخل ۲۰ الی ۴۰ درصد	سرمت Ni/YSZ	پلاتین متخلخل
کاتد	منگنات لاتانیم دوپ شده ضخامت ۲mm تخلخل ۳۰ الی ۴۰ درصد	YSZ پوشش داده شده با SnO دوپ شده با In ₂ O ₃	پلاتین متخلخل
الکتrolیت	YSZ ضخامت ۳۰ الی ۴۰ میکرومتر	YSZ	YSZ ضخامت ۵ میلی‌متر
اتصال‌دهنده	کرومیت لاتانیم دوپ شده ضخامت ۱۰۰ میکرومتر	Mn دوپ شده با کرومیت کبالت	پلاتین

در حالت کلی دو نوع از پیل‌های لوله‌ای با قطر بیشتر از ۱۵mm و پیل‌هایی با قطر کمتر از ۵mm ساخته می‌شود. پیل سوختی لوله‌ای با قطر کمتر از ۵mm و ضخامتی در مقیاس میکرومتر را میکرو پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای می‌نامند [۱۳].

۱-۷- میکرو پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای (μT-SOFC)

در دهه ۱۹۹۰ کندل^۱ یک میکرو پیل سوختی طراحی کرد و باعث شد تلاش‌های زیادی در زمینه پیشرفت و توسعه (μT-SOFC) انجام شود. به دلیل راه اندازی سریع، دوام مکانیکی بالاتر، تحمل سیکل‌های حرارتی بالاتر و چگالی حجمی خروجی بالاتر رایج‌تر می‌باشند و برای کاربرد حمل‌ونقل مورد توجه هستند. بدین سبب موجب شده تا علاقمندان زیادی در این زمینه به تحقیق و پژوهش در مورد (μT-SOFC) بپردازند [۱۷].

ویژگی‌های متمایز پیل‌های مسطح در مقابل میکرو لوله‌ای در جدول (۴-۱) مشاهده می‌شود. پیل‌های سوختی میکرو لوله‌ای ذاتاً دارای آب‌بندی آسان و کنترل جریان گاز هستند. طرح‌های پیل سوختی لوله‌ای چگالی توان مشابهی را با دستگاه‌های مسطح تا $1/5 \text{ W.cm}^{-2}$ نشان می‌دهند [۵۲، ۵۳].

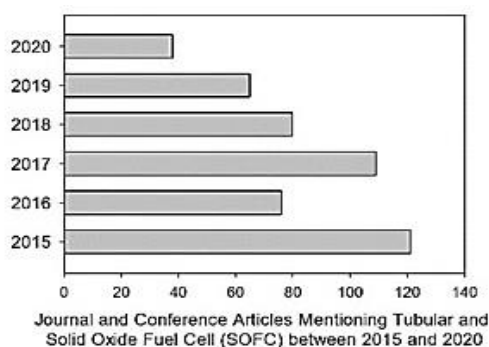
جدول ۴-۰: ویژگی پیل‌های میکرو لوله‌ای و مسطح [۲۶]

مشخصات	میکرو لوله‌ای	مسطح
چگالی توان	متوسط	زیاد
مقاومت مکانیکی	زیاد	پایین
راه‌اندازی	سریع	کند تر
اتصالات	مشکل	آسان‌تر
آب‌بندی	ساده	پیچیده
تنوع	ساده	ساده
چگالی توان انباره	متوسط	زیاد
فشرده‌گی سیستم	زیاد	زیاد
هزینه ساخت	متوسط / بالا	پایین‌تر

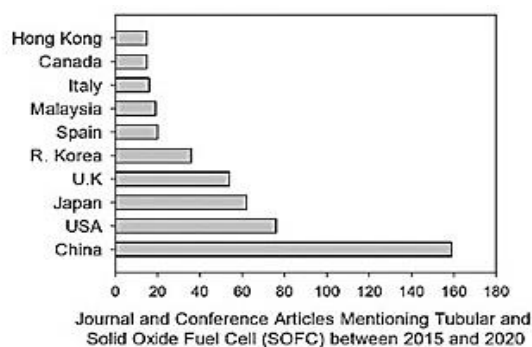
¹ kendall

پیل میکرو لوله‌ای دارای استحکام مکانیکی بالا و دوام حرارتی مکانیکی بالا می‌باشد. این قدرت با قطر سلول نسبت معکوس دارد. دوام در برابر شوک مکانیکی و چرخه حرارتی پیل‌های میکرو لوله‌ای امکان راه‌اندازی سریع در چند ثانیه را فراهم می‌کند [۵۴]. با توجه به این موارد تهیه برق مورد نیاز فوری را امکان‌پذیر می‌کند و اجازه می‌دهد تا برای کاربردهای برق ثابت و قابل حمل استفاده شوند [۵۵]. این امر بازار فناوری این پیل‌ها را که معمولاً توسط پیل‌های مسطح قابل‌دسترسی نیست، گسترش می‌دهد. چندین شرکت تجاری روی توسعه میکرو پیل لوله‌ای کار کرده‌اند، از جمله Protonex, Ezelleron, AMI, Acumentrics, Adelan, Tokyo Gas, Toto, NGK, Komico و دیگران [۵۷-۲۶,۵۳,۵۵]. محصولات پیل لوله‌ای به بازار تجاری در سطح جهانی رسیده‌اند که بیشترین استفاده را در ژاپن و کره دارد [۵۷].

همان‌طور که در شکل (الف-۱۲-۱) نشان داده شده است، تعداد مقالات، مجلات و اجلاس‌ها در دانشگاه‌ها پیرامون پیل‌های سوختی لوله‌ای در طول پنج سال گذشته روند کاهشی داشته است. در عوض، تحقیقات به مشکلات اساسی‌تر مرتبط با میکرو پیل‌ها (و در بیشتر موارد پیل‌های مسطح)، مانند آب‌بندی، تنوع و توسعه مواد مورد استفاده در پیل میکرو لوله‌ای گسترش یافته است. همان‌طور که در شکل (ب-۱۲-۱) مشاهده می‌شود بیشترین تحقیقات توسط نویسندگانی از چین بوده است که تقریباً دو برابر تعداد مطالعات مربوط به ایالات متحده آمریکا است.



الف



ب

شکل ۱۳-۰: تعداد مقالات مجلات و اجلاس‌ها بین سال‌های ۲۰۱۵ و ۲۰۲۰ پیل‌های سوختی اکسید جامد لوله‌ای

و صفحه‌ای - الف: بر اساس سال، ب: بر اساس مکان [۱۵]

۱-۷-۱ روش‌های ساخت میکرو پیل‌های لوله‌ای

در تولید میکرو پیل‌های سوختی مهم‌ترین مسئله ساخت لایه‌های نازک است. برای ساخت لایه‌های تک سل سوختی از انواع روش‌ها که در جدول (۱-۵) ذکر شده، استفاده می‌شود.

جدول ۵-۰: روش‌های ساخت پیل‌های میکرو لوله‌ای و صفحه‌ای [۲۶]

فرآیند ساخت	مزایا	معایب	هزینه ساخت
رسوب بخار شیمیایی ^۱ CVD	کاربرد زیاد میکروالکترونیک و ساخت لایه‌های یکنواخت باکیفیت بالا	دمای بالای واکنش، خوردگی مواد اولیه، نرخ پایین ساخت	بالا
رسوب‌دهی به روش الکتروفورتیک ^۲ EPD	بدون محدودیت در شکل زیر لایه، تولید انبوه، کنترل خوب، لایه چگال، لایه نشانی چندلایه بر روی زیر لایه با تخلخل یا چگال با کنترل خوب تخلخل	عدم ضخامت یکنواخت ترک سطح	پایین
پوشش دهی به صورت اسپری ^۳	ساخت چندلایه با فرآیند اسپری، لایه چگال، کنترل تخلخل	نیاز به بهینه‌سازی برای کنترل مناسب تخلخل	متوسط
پوشش دهی با استفاده از قلم‌مو ^۴	پوشش دهی آسان و اقتصادی	کنترل ضعیف ضخامت و ترکیب لایه‌ی تشکیل شده	پایین
لایه نشانی غوطه‌وری ^۵	روش آسان و ارزان برای تهیه فیلم نازک از مواد	عیب هندسه قطره ^۶ ، محدودیت در لوله‌هایی با طول زیاد	پایین
اکستروژن ^۷	ساخت قطعات با مقطع ثابت، ریزساختاری همگن، افزایش چسبندگی بین لایه‌ها، اقتصادی از نظر هزینه و زمان، ساخت چندلایه هم‌زمان	عدم یکنواختی ضخامت لایه‌ها	پایین

¹ Chemical Vapor Deposition

² Electrophoretic deposition

³ Spray coating

⁴ Brush painting

⁵ Dip coating

⁶ Drop geometry

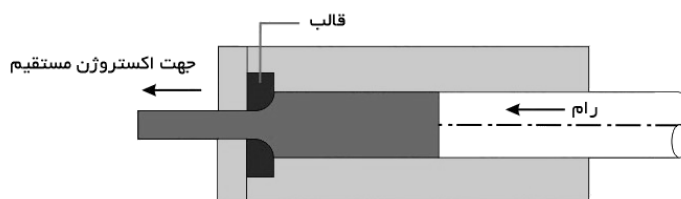
⁷ Extrusion

۸-۱- اکستروژن

در بین روش‌های شکل‌دهی تعداد کمی از آن‌ها مانند شکل‌دهی به روش اکستروژن وجود دارد که در زمینه‌های مختلف کاربرد بسیار وسیعی دارد. از کاربرد شکل‌دهی اکستروژن تولید لوله‌های سرامیکی بوده است که امروزه در صنایع مختلف مانند صنایع پلاستیک، غذایی، شیمیایی و صنایع وابسته کاربرد پیدا کرده است. این روش یکی از روش‌های شکل‌دهی پلاستیک به شمار می‌رود که به دلایلی مانند سهولت کاربرد، هزینه پایین و قابلیت بالا در زمینه‌ی تولید قطعات ظریف و پیچیده کاربرد دارد.

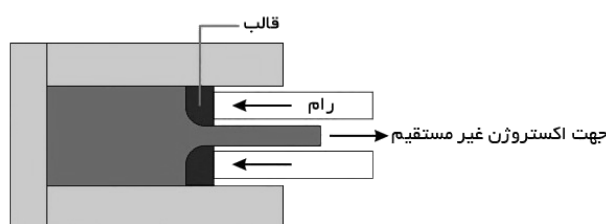
هندسه‌ی پیل سوختی اکسید جامد مورد مطالعه در این تحقیق لوله‌ای است. مهم‌ترین مزیت پیل‌های لوله‌ای مقاومت بیشتر به شوک حرارتی و تولید راحت‌تر است. از مباحث مهم پیل سوختی مقاومت است، هرچه قطر لوله و ضخامت لایه بیشتر باشد مقاومت بیشتر و برق تولیدی کمتر می‌شود. یکی از روش‌های تولید لوله سرامیکی، اکستروژن است با این روش می‌توان الکترودهای سبک، نازک و ارزان قیمت تهیه کرد که بازده مناسبی دارند. اکستروژن یک روش شکل دادن سرامیک‌ها است که برای تولید اجزای سرامیکی با سطح مقطع ثابت مورد استفاده قرار می‌گیرد. طول قطعه نیز با بریدن قطعه در زوایای مناسب مشخص می‌شود. برای انجام این روش، لازم است در ابتدا ماده یا خمیر ورودی به قالب آماده شود؛ بنابراین باید کاملاً همگن‌شده و هواگیری شود به این منظور، مخلوط‌سازی در یک یا دو مرحله انجام می‌شود. موادی که دارای پلاستیسیته مناسب باشند قابلیت شکل‌دهی با اکستروژن را دارند. رطوبت بدنه‌های اکستروژن شده بسته به مواد خام می‌تواند از ۱۴-۱۵٪ تا ۲۰-۲۲٪ افزایش یابد. فرآیند اکستروژن سرامیک‌ها شامل عبور مواد سرامیکی از یک روزنه با شکل مشخص است. پس از این مرحله بدنه‌ای با سطح مقطع ثابت ایجاد می‌شود که برای ایجاد قطعه با طول مورد نظر برش می‌خورد. بسته به نوع آلیاژ فرآیند اکستروژن می‌تواند به صورت سرد یا گرم انجام شوند. در اکستروژن سرد برخلاف اکستروژن گرم نیاز به گرم کردن مواد اولیه در ابتدای شروع به کار وجود ندارد و این عمل در دمای اتاق یا دمایی نزدیک به آن انجام می‌شود از مزایای اکستروژن سرد می‌توان به کاهش اکسیداسیون و سطح کیفیت بهتر اشاره نمود. اکستروژن به دو صورت مستقیم و غیرمستقیم انجام می‌شود [۵۷].

اکستروژن مستقیم^۱، رایج‌ترین نوع اکستروژن است که در آن جهت حرکت پیستون و محصول اکستروژن یکسان است. در حقیقت در این روش، قالب ثابت است و پیستون، بیلت را به درون قالب حرکت می‌دهد. در این روش، بیلت داخل یک محفظه‌ی محافظت شده قرار می‌گیرد. سپس بیلت به وسیله فشار پیستون، به داخل قالب رانده می‌شود. در این مرحله، یک قطعه حائل بین پیستون و بیلت قرار می‌گیرد تا آن‌ها را جدا از هم نگه دارد. در نتیجه این فرایند، محصول اکستروژن از سمت دیگر دستگاه، در جهت یکسان با جهت حرکت پیستون، خارج می‌شود [۵۸].



شکل ۱۴-۰: شماتیک اکستروژن مستقیم

در اکستروژن غیر مستقیم^۲، جهت حرکت پیستون و محصول اکستروژن، مخالف یکدیگر هستند. در این روش، بیلت و محفظه‌ای که بیلت داخل آن قرار دارد، بایکدیگر به سمت قالب که ثابت است حرکت می‌کنند. به دلیل اینکه در این روش بیلت و محفظه با یکدیگر حرکت می‌کنند، نیروهای اصطکاکی بین آن‌ها کاهش می‌یابد [۵۸].



شکل ۱۵-۰: شماتیک اکستروژن غیر مستقیم

¹ Direct Extrusion

² Indirect Extrusion

در فرآیند اکستروژن همزمان لایه‌های الکتروود و الکترولیت می‌توانند به طور همزمان ساخته شوند که هزینه‌های ساخت را کاهش می‌دهند. یک طرح قالب جدید برای اکستروژن همزمان لوله‌های سرامیکی ارائه می‌شود که در آن چندلایه مختلف را می‌توان در مرحله تولید کرد و از آن برای ساخت پیل سوختی اکسید جامد میکرو لوله‌ای استفاده نمود [۵۹]. در اکستروژن همزمان، خمیرهای متعدد نیازمند تنظیم دقیق و یکسان‌سازی رئولوژی‌های خمیر به منظور جلوگیری از تشکیل عیوب جریان در فرآیند اکستروژن مداوم یا نیمه‌پیوسته است. لیانگ و بلکبرن^۱ [۶۰،۶۱]، ژانگ و همکاران^۲ [۶۲]، چن و همکاران^۳ [۶۳]، پاول و بلکبرن^۴ و دیگران به اکستروژن مشترک لوله‌های چند لایه پرداخته‌اند. لوله‌ها نسبتاً بزرگ بودند و ضخامت لایه‌ها در حد ۱mm بود که می‌توان با تغییر در طراحی فرآیند اکستروژن و تجهیزات آن را اصلاح کرد. برخی از این نویسندگان همچنین تشکیل عیوب لایه‌لایه شدن را گزارش کردند که می‌توان با طراحی بهینه قالب اکستروود آن را بهبود بخشید [۶۴،۶۵].

۱-۹- رئولوژی^۵

اصطلاح رئولوژی برگرفته‌شده از دو واژه یونانی (rheo) به معنی سیلان و (logia) به معنای مطالعه است. پس همان‌طور که از معنی کلمه پیدا است، رئولوژی به‌عنوان مطالعه سیلان و تغییر شکل ماده تعریف می‌شود که رابطه بین نیرو، تغییر شکل و زمان را در مواد مایع و نیمه جامد توصیف می‌کند. آزمایش‌های رئولوژیکی نه‌تنها اطلاعاتی در مورد رفتار سیلان مایعات، بلکه رفتار تغییر شکل جامدات را نیز نشان می‌دهد. پس با این حال می‌توان گفت که رئولوژی شاخه‌ای از فیزیک و شیمی فیزیکی است [۶۶]. بسیاری از محصولات سرامیکی به‌وسیله اکستروود تولید می‌شوند که در حالت اولیه و خام، اکستروود پذیری ندارند و باید

¹ Liang and Blackburn

² Zhang

³ Chen

⁴ Powell and Blackburn

⁵ Rheology

با استفاده از روش‌های مناسب و افزودنی‌های مختلف به‌گونه‌ای ساخته شوند تا رئولوژی یا خواص جریان آن‌ها تنظیم باشد، این خواص برای اکسترود کردن اهمیت دارند [۶۷].

مثال‌های بیشتری از رئولوژی کاربردی، در زمینه‌های مختلف در علوم و مهندسی طبیعی به چند مورد در ذیل اشاره شده است:

- رنگ‌ها و جلاها (جلا دادن به سطوح و نگه‌داری)
- محلول‌های پلیمری و مذاب‌ها (اکسترودن پلیمری)
- مشخصه یابی پلیمرها (بیان وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی)
- تولید مواد با کارایی بالا (سرامیک)
- رفتار جریان مواد غذایی (سس‌ها و خمیرها)
- محصولات آرایشی و بهداشتی (خمیردندان، کرم، شامپو)
- زمین‌شناسی (شبیه‌سازی جریان آتش‌فشانی)
- پزشکی (رئولوژی خون، مطالعه خواص جریان خون و عناصر آن مانند پلاسما و سلول‌ها)
- محصولات دارویی
- الکترونیک

۱۰-۱- چگالی توان

چگالی توان، اندازه گیری توان خروجی (نرخ زمانی انتقال انرژی) در واحد حجم است. در ترانسفورماتورهای انرژی از جمله باتری‌ها، سلول‌های سوختی، موتورها، واحدهای منبع تغذیه و غیره، چگالی توان به حجمی اطلاق می‌شود که اغلب به آن چگالی توان حجمی می‌گویند که به صورت $W.m^{-3}$ بیان می‌شود. چگالی توان در واحد حجم است.

در ابتدای فصل، تاریخچه مختصری از اختراع پیل سوختی بیان شد، اکنون به تحقیقات انجام شده پیرامون ساخت میکرو لوله‌ی اکسید جامد به روش اکستروژن، بین سال‌های ۲۰۱۹ تا ۲۰۱۱ پرداخته می‌شود.

سوزوکی و همکارانش در سال ۲۰۱۱ با استفاده از روش اکستروژن و توام با روش غوطه‌وری میکرو لوله‌های مسطح به عرض ۱/۳cm و ضخامت ۰/۲cm را ساختند که عملکرد پیل در محدوده دمایی 500°C - ۷۰۰ بررسی شد. سلول با استفاده از مواد معمولی SOFC ساخته شد. در ابتدا یک میکرو لوله مسطح آندی با کانال‌های 1×8 از NiO و YSZ برای پشتیبانی از لوله مسطح ساخته شد. سپس برای یک لایه عملکردی آند از دوغاب NiO-YSZ بر روی لوله‌های آندی به روش غوطه‌وری اعمال شد. پس از خشک شدن در دمای 1350°C به مدت یک ساعت تفجوشی شدند. در مرحله بعد دوغاب ScSZ^1 برای یک لایه الکترولیت بر روی لایه‌های قبل به روش غوطه‌وری اعمال شد و پس از خشک شدن در دمای 1350°C به مدت یک ساعت تفجوشی شدند. سپس دوغاب لایه میانی از پودر GDC^2 برای لایه بین الکترولیت و کاتد به روش غوطه‌وری اعمال شد و پس از خشک شدن در دمای 1200°C تفجوشی شدند. دوغاب کاتدی متشکل از پودر LSCF^3/GDC بر روی لایه‌های قبل به وسیله قلم‌مو پوشش داده شد. سپس در دمای 1050°C به مدت یک ساعت تفجوشی شدند. ابعاد نهایی سلول با ضخامت ۰/۲cm، عرض ۱/۳cm و طول ۲/۵cm بدست آمد. عملکرد سلول در دماهای مختلف در نرخ جریان 94 ml.min^{-1} ، ۷۱، ۴۷ و ۲۴ بررسی شد و نتایج نشان داد عملکرد سلول به شدت تحت تاثیر نرخ جریان گاز است. نتایج عملکرد الکتروشیمیایی با نرخ جریان ml.min^{-1}

¹ Scandium Stabilized Zirconia

² Gadolinum Doped Ceria

³ Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite

¹ ۹۴ در دمای °C ۷۰۰-۵۰۰ چگالی توان به ترتیب 0.546 W.cm^{-2} و 0.126 W.cm^{-2} به دست آمد. نتایج به دست آمده برای طراحی سیستمی با استفاده از ساختار سلولی جدید مفید خواهد بود [۶۸].

سین و همکارانش در سال ۲۰۱۱ با استفاده از روش‌های اکستروژن و غوطه‌وری SOFC های میکرو لوله-ای به قطر ۱/۶mm و طول ۱/۲cm را ساختند. در مرحله اول مواد آند متشکل از NiO و GDC همراه متیل سلولز و آب در همزن مکانیکی مخلوط شدند. سپس مخلوط را به مدت یک شب استراحت دادند تا رطوبت آن به تعادل برسد. در مرحله بعد مواد به وسیله قالب اکستروژن، اکستروود و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق خشک شدند. لوله‌های آند خشک شده به طول ۱/۲cm بریده شده و یک لایه دوغاب GDC به عنوان الکترولیت بر روی لایه آند به روش غوطه‌وری اعمال شد. سپس در دمای اتاق خشک و متعاقباً در دمای °C ۱۴۵۰ به مدت ۶ ساعت تفجوشی شدند. یک لایه کاتد LSCF/GDC بر روی لایه الکترولیت به روش غوطه‌وری پوشش داده شد و لوله‌ها در دمای اتاق خشک شده سپس در دمای °C ۱۰۰۰ به مدت ۱ ساعت تفجوشی شدند. در آزمایش الکتروشیمیایی SOFC های میکرو لوله‌ای حداکثر چگالی توان 0.263 W.cm^{-2} و $1/310 \text{ W.cm}^{-2}$ برای دماهای °C ۴۵۰ و °C ۵۰۰ به دست آمد. نتایج بهبود عملکرد سلول را در مقایسه با مطالعات قبلی را نشان داده و این ممکن است به دلیل بهبود جمع‌آوری جریان از سلول باشد. زمان راه -اندازی سلول‌های میکرو لوله‌ای کمتر از ۱ دقیقه نشان داده شد. این زمان راه‌اندازی سریع به دلیل وجود لوله با قطر کمتر است. برای آزمایش مکانیکی از دو روش آزمایش مقاومت ترکیدگی^۱ و آزمایش حلقه^۲ استفاده شد. با استفاده از توزیع ویبول نتایج این دو آزمایش مقایسه شد و نتایج یکسان نبودند. عدم توافق بین آزمون مقاومت ترکیدگی و آزمون حلقه C به احتمال زیاد به دلیل تفاوت در مکانیسم‌های شکستگی است [۵۲].

یماگوچی و همکاران در سال ۲۰۱۱ یک پیل سوختی اکسید جامد میکرو لوله‌ای آند پشتیبان با پایداری طولانی مدت ارائه دادند. SOFC ساخته شده شامل مخلوطی از پودر NiO و GDC به عنوان آند، GDC

¹ Burst strength testing

² C-ring test-ASTM C 1323

به عنوان الکترولیت و LSCF-GDC به عنوان کاتد می‌باشد. میکرو لوله‌ای با قطر تقریبی $1/8\text{mm}$ و طول تقریباً 20mm ساخته شد. ابتدا لوله‌های آند با استفاده از روش اکستروژن ساخته شدند. لوله‌های اکستروژن شده در دواغاب الکترولیت با سرعت کشش $1/5\text{mm.s}^{-1}$ فرو رفتند و در دمای 1400°C به مدت ۱ ساعت تفجوشی شدند. لایه کاتد نیز به روش غوطه‌وری بر روی لایه‌ها اعمال شد. سپس در دمای 1000°C به مدت ۲ ساعت تفجوشی شدند. عملکرد سلول در دماهای 500°C و 550°C اندازه‌گیری شدند. چگالی توان به ترتیب 0.15W.cm^{-2} و 0.34W.cm^{-2} به دست آمد. این مقادیر در مقایسه با سایر پژوهش‌های گزارش شده در مورد SOFCهای میکرو لوله‌ای آند پشتیبان بسیار امیدوارکننده بود [۶۹].

هسیه و همکاران پیل‌های سوختی اکسید جامد میکرو لوله‌ای الکترولیت پشتیبان را ارائه دادند. میکرو لوله‌ها به دو روش اکستروژن و پوشش غوطه‌وری مورد بررسی قرار گرفتند. برای خمیر الکترولیت پودر ScSZ، متیل سلولز به عنوان چسب، آب و روغن خوراکی به عنوان حلال و روان‌ساز را به مدت ۶ ساعت در آسیاب مخلوط کردند. در مرحله بعد به روش اکستروژن میکرو لوله‌هایی به ضخامت 300mm ساختند. برای دستیابی به تطابق انقباض تفجوشی بهتر، میکرو لوله‌های الکترولیت در دمای 1100°C تفجوشی شدند. سپس سطح داخلی میکرو لوله‌ها با NiO/ScSZ به روش غوطه‌وری پوشش داده شدند. پس از آن لایه کاتد LSM/GDC روی سطح خارجی میکرو لوله‌ها با پوشش غوطه‌وری انجام شد. نمونه‌ها پس از خشک شدن در دمای 1400°C تفجوشی شدند. میکرو لوله الکترولیت پشتیبان با ضخامت $210\mu\text{m}$ ، قطر $3/8\text{mm}$ و طول 40mm به چگالی نسبی $96/84\%$ و مقاومت خمشی 202Mpa به دست آمد. پس از آزمایش مشخص شد که خواص مکانیکی لوله اکستروژن شده بستگی زیادی به درصد وزنی اجزای تشکیل‌دهنده خمیر دارد. بهترین فرمولاسیون خمیر الکترولیت ScSZ با نسبت چسب به روغن ۱:۱ می‌باشد. بر اساس نتایج SEM مشخص شد چسبندگی خوبی بین لایه‌ها ایجاد شده است. همچنین حداکثر چگالی توان در دمای 900°C و 920°C به ترتیب 0.23W.cm^{-2} و 0.26W.cm^{-2} و ولتاژ مدار باز 1.08V را گزارش کردند [۷۰].

پانتي و همكاران يك طرح جديد SOFC ميكرو لوله‌اي مبني بر پشتيباني YSZ (الكتروليت پشتيبان) با استفاده از روش پوشش غوطه‌وري چند مرحله‌اي و روش‌هاي پخت هم‌زمان را ارائه دادند. دوغاب پشتيبان YSZ چندين بار روي يك ميله كربني (قطر 3mm، طول 40mm) اكستروود شده، پوشانده شد تا ضخامت مورد نظر لايه پشتيباني YSZ به دست آمد. پس از هر عمليات غوطه‌وري نمونه‌ها در دماي 80 درجه سانتی‌گراد به مدت 5 تا 10 دقيقه خشك شدند. دوغاب NiO به‌عنوان يك جمع كننده جريان آند برروي پشتيبان YSZ پوشش داده شد. دولايه YSZ/NiO در دماي 1000°C به مدت 1 ساعت پيش پخت شدند. در مرحله بعد دوغاب آندي روي دولايه YSZ/NiO پوشانده شد و در دماي 800°C به مدت 1 ساعت خشك شد. سپس نمونه در دماهاي 1250°C و 1400°C به مدت 3 ساعت به صورت هم‌زمان تفجوشي شدند. دوغاب‌هاي LSM-YSZ و LSM به ترتيب به عنوان جمع كننده جريان كاتد و كاتد روي سلولي كه در دماي 1300°C تفجوشي شده بود، پوشش داده شدند. طراحي اين ميكرو لوله عملكرد الكتروشيميائي خوبي را با حداكثر چگالي توان 0.525 W.cm^{-2} ، 0.442 W.cm^{-2} و 0.354 W.cm^{-2} در دماهاي 850°C، 800°C و 750°C نشان داد [71].

پارك و همكارانش در سال 2014 طرحي از يك پيل ميكرو لوله‌اي ارائه دادند كه تمرکز اين مطالعه بر روي طراحي SOFC‌هاي لوله‌اي آند پشتيبان Ni-YSZ با استفاده از يك لايه نازك الكتروليت YSZ از طريق يك لايه مياني GDC بود. پودر هاي كامپوزيت NiO-YSZ (تركيب پودر YSZ و پودر NiO) و كربن فعال (تخلخل ساز) با آسياب گلوله‌اي به مدت 14 روز در اتانول مخلوط و سپس خشك شدند. يك چسب آلي و آب مقطر به پودر هاي خشك شده اضافه شد تا يك خمير همگن ساخته شود. خمير به صورت لوله اكستروود شد و در دماي 1200°C به مدت 12 ساعت خشك شد. سپس لوله خشك شده در دماي 1100°C تفجوشي شد و يك لوله‌ي آند پشتيبان NiO-YSZ ساخته شد. در مرحله بعد پشتيبان لوله‌اي NiO-YSZ به مدت 10 ثانيه در دوغاب YSZ غوطه‌ور و به آرامي بيرون كشيده شد. پس از خشك شدن در دماي اتاق، سلول حاصل در دماي 1400°C به مدت 5 ساعت تفجوشي شد. سپس لايه مياني GDC به روش غوطه‌وري بر

روی لایه الکترولیت YSZ اعمال شد. لایه میانی GDC به منظور جلوگیری از واکنش بین الکترولیت YSZ و LSCF کاتدی اعمال می‌شود. پس از خشک شدن در دمای اتاق به مدت ۲ ساعت در دمای $^{\circ}\text{C} 400$ تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. فرآیند پوشش GDC سه بار تکرار شد تا ضخامت مناسب لایه GDC به دست آید. سلول حاصل در دمای $^{\circ}\text{C} 1100$ و $^{\circ}\text{C} 1200$ به مدت ۳ ساعت تفجوشی شدند. کاتد LSCF با روش غوطه‌وری بر روی لایه میانی GDC پوشش داده شد. در نهایت سلول‌ها پس از خشک شدن در دمای $^{\circ}\text{C} 1000$ و $^{\circ}\text{C} 1100$ به مدت ۳ ساعت تفجوشی شدند تا یک سلول با پیکربندی NiO-YSZ/YSZ/GDC/LSCF-GDC/LSCF تشکیل شود. برای مقایسه، یک SOFC لوله‌ای با استفاده از کاتد LSM نیز ساخته شد. لایه کاتد LSM معمولاً در دمای $^{\circ}\text{C} 1150$ عملیات حرارتی می‌شود؛ بنابراین، پس از پوشش لایه کاتدی، سلول در دمای $^{\circ}\text{C} 1150$ به مدت ۳ ساعت تفجوشی شد تا یک سلول با ساختار واحد NiO-YSZ/YSZ/LSM-YSZ/LSM به عنوان یک سلول لوله‌ای مرجع تشکیل شود. در سلول با پیکربندی NiO-YSZ/YSZ/GDC/LSCF-GDC/LSCF چگالی توان در دمای $^{\circ}\text{C} 600$ ، $^{\circ}\text{C} 650$ ، و $^{\circ}\text{C} 700$ به ترتیب 0.281 W.cm^{-2} ، 0.479 W.cm^{-2} ، و 0.704 W.cm^{-2} و 0.906 W.cm^{-2} به دست آمد. در سلول با پیکربندی NiO-YSZ/YSZ/LSM-YSZ/LSM چگالی توان در دمای $^{\circ}\text{C} 600$ ، $^{\circ}\text{C} 650$ ، و $^{\circ}\text{C} 700$ به ترتیب 0.72 W.cm^{-2} ، 0.13 W.cm^{-2} ، و 0.222 W.cm^{-2} و 0.455 W.cm^{-2} به دست آمد. بیشترین چگالی مربوط به سلولی است که از لایه میانی GDC در آن استفاده شده بود [۷۲].

مانی و همکارانش در سال ۲۰۱۷ یک طرح قالب جدید را برای ساخت SOFC لوله‌ای معرفی کردند. با استفاده از قالب جدید معرفی‌شده، لوله‌هایی با ۵ لایه، ۴ لایه آند و ۱ لایه الکترولیت به طور همزمان با ضخامت هر لایه زیر $200 \mu\text{m}$ ساخته شد. قالب اکستروژن طراحی‌شده در این تحقیق قادر است میله‌هایی را با پنج لایه بیرونی اکستروود کند. مرکز میله کربن است که هسته قربانی شونده است. کربن می‌سوزد و لوله چندلایه ایجاد می‌شود. برای ساخت لوله‌های چندلایه، خمیرهای هر لایه از ۴ منبع تغذیه جدا شده به

مخروط تغذیه و سپس به ساختار حلقوی متحدالمرکز وارد می‌شود. برای ساخت لوله‌های سالم باید از ایجاد تنش بین لایه‌ها جلوگیری کرد. برای انجام این کار، تمام خمیرها باید با سرعت یکسان از قالب خارج شوند که از ایجاد ناپایداری جریان جلوگیری می‌کند. برای اطمینان از سرعت خروج یکسان، نسبت بین سطح مقطع منبع تغذیه و سطح خمیر در ورودی نازل برای هر شش خمیر ثابت نگه داشته شد. سطح مقطع خمیرها در ورودی نازل بر اساس ضخامت مورد نیاز و قطر داخلی لایه‌ها تعیین می‌شود. بنابراین برای ثابت نگه داشتن نسبت فوق‌الذکر راهی وجود ندارد مگر اینکه قطر منبع تغذیه‌ها را طوری طراحی کرد که نسبت بین مقاطع ثابت باشد [۵۹].

پارک و همکاران در سال ۲۰۱۷ یک طرح جدیدی از پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای مسطح یکپارچه، بدون استفاده از اتصالات فلزی ارائه دادند. این ساختار نه تنها هزینه تولید انباره SOFC را تا حد زیادی کاهش می‌دهد، بلکه از مسمومیت با کروم ناشی از اتصالات فلزی جلوگیری می‌کند و در نتیجه پایداری انباره را بهبود می‌بخشد. در ساخت سلول مسطح لوله‌ای آند پشتیبان برای ساخت خمیر آند از پودر NiO-YSZ استفاده شد. پودر آند و گرافیت به عنوان تخلخل ساز به مدت یک روز با آسیاب گلوله‌ای در اتانول مخلوط شدند. پس از خشک شدن یک چسب عالی و آب مقطر به پودر آند خشک اضافه شد تا خمیر آند ساخته شود. سپس خمیر آند توسط قالب اکستروژن که برای تکیه‌گاه آندی به صورت صفحاتی با ۵ کانال داخلی برای جریان سوخت طراحی شده بود، اکستروژد شد. تکیه‌گاه آندی اکستروژد شده در دمای 80°C به مدت ۴۸ ساعت خشک شد. سپس در دمای 1100°C تفجوشی شد. در مرحله بعد با استفاده از چرخ سنگ‌زنی یک طرف آند کانال‌های هوا به ضخامت ۱ mm و به فاصله ۲ mm بر روی سطح تکیه‌گاه آند ایجاد شد. لایه الکترولیت YSZ با استفاده از روش غوطه‌وری روی کانال‌های ایجاد شده در تکیه‌گاه آندی پوشانده شد و در دمای 80°C به مدت ۲ ساعت خشک شد تا حلال دوغاب تبخیر شود. سپس با استفاده از روش اسپری GDC بر روی الکترولیت پوشش داده شد. در سمت دیگر آند دولایه اتصالات سرامیکی LSM و LSTM به طور متوالی با روش اسپری پوشش داده شدند. پس از آن در دمای 1400°C به مدت ۳ ساعت تفجوشی شدند.

در نهایت لایه‌های کاتدی کامپوزیت LSM/GDC و LSCF بر روی سطح GDC با روش اسپری پوشانده شدند. سپس به ترتیب در دمای 1200°C و 1100°C به مدت ۳ ساعت تفجوشی شدند. حداکثر چگالی توان و مقاومت کل سلول با مساحت فعال 30cm^2 در دمای 800°C به ترتیب 0.498W.cm^{-2} و $0.67\Omega\text{cm}^2$ بود. حداکثر توان خروجی آن در دمای 750°C ، برای بیش از ۱۰۰۰ ساعت 46W بود که ثابت می‌کند چنین انباره سرامیکی یک انتخاب مناسب و خوب به عنوان طراحی جدید انباره SOFC است [۷۳].

چالش اصلی فناوری پیل سوختی اکسید جامد دستیابی به استحکام کافی و در عین حال کاهش هزینه‌های قابل توجه سیستم است. رن و همکارانش در سال ۲۰۱۷ طرحی از میکرو لوله‌ای به روش اکستروژن و وارونگی فاز^۱ برای ساخت زیر لایه آلومینا برای SOFC میکرو لوله‌ای ارائه دادند. در این مطالعه میکرو لوله‌ای حاوی زیر لایه آلومینا^۲ با عملکرد بالا در دمای متوسط مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا برای دوغاب آلومینا PESf^۳ به عنوان چسب، PVP^۴ به عنوان سورفکتانت و NMP^۵ به عنوان حلال در آسیاب گلوله‌ای به مدت ۲ ساعت مخلوط شدند. سپس پودر $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ و NiO به مخلوط عالی اضافه و به مدت ۴ ساعت در آسیاب مخلوط شدند تا یک دوغاب همگن تشکیل شود. دوغاب آماده شده به مدت ۲۰ دقیقه گاز زدایی شد. پس از آن به وسیله اسپرینت^۷ در حمام آب وارد شده که منجر به وارونگی فاز می‌شود و به دوغاب اجازه می‌دهد تا جامد شود. لوله‌های اکستروژن شده ۲۴ ساعت در حمام آب رها شدند تا فرایند انجماد کامل شود. پس از خشک شدن در دمای اتاق به عنوان زیر لایه در اندازه‌های مختلف بریده شدند. لوله‌های بریده شده در دمای 800°C به مدت ۲ ساعت تفجوشی شدند تا استحکام مکانیکی کافی برای پوشش لایه‌های بعدی را داشته

¹ Phase-inversion method

² Alumina Substrate

³ Polyethersulfone

⁴ Polyvinylpyrrolidone

⁵ N-methyl-2-pyrrolidone

⁶ Alpha Alumina

⁷ Spinneret

باشند. سپس یک لایه SDC/Graphite به روش غوطه‌وری بر روی زیرلایه آلومینا اعمال شد تا از انتشار NiO از لایه آند به زیر لایه آلومینا در طول فرآیند تفجوشی در دمای بالا جلوگیری شود. این غوطه‌وری در ۱۰ مرحله انجام شد. در مرحله بعد پس از خشک شدن یک لایه از آند NiO-SDC به روش غوطه‌وری اعمال شد. سپس به مدت ۲ ساعت در دمای 1000°C تفجوشی شد. دوغاب الکترولیت SDC در ۱۰ مرحله با زمان ۵ دقیقه بر روی لایه‌های قبلی اعمال و در دمای اتاق خشک شد. سپس در دمای 1400°C به مدت ۵ ساعت تفجوشی شدند. در مرحله آخر لایه کاتدی به روش پوشش دهی با قلم‌مو بر روی لایه الکترولیت اعمال شد و در دمای 1000°C به مدت ۳ ساعت تفجوشی شدند و یک سلول واحد ساخته شد. میکرو لوله به طول $2/6\text{mm}$ و قطر خارجی 2mm برای آزمایش استفاده شدند. افزودن NiO به عنوان کمک تفجوشی در زیر لایه به طور قابل توجهی مقاومت خمشی را بهبود بخشید و همچنین معلوم شد افزودن $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ و NiO به زیر لایه باعث پایداری آن در شرایط عملیات حرارتی متوسط شد. لایه الکترولیت متراکم و لایه عملکردی آند به ترتیب با ضخامت $10\mu\text{m}$ و $20\mu\text{m}$ به دست آمد. میکرو لوله با پیکربندی زیر لایه آلومینا چگالی توان حدود $1/42\text{W.cm}^{-2}$ را در دمای 600°C از خود نشان داد که این یکی از بهترین عملکرد در مقایسه با موارد مشابه بین SOFC‌های میکرو لوله‌ای است. با استفاده از آلومینا ارزان به جای استفاده از زیر لایه آندی می‌توان هزینه را به میزان قابل توجهی کاهش داد و همچنین استحکام SOFC‌ها را بهبود بخشید [۷۴].

لیو و همکارانش در سال ۲۰۱۸ تحقیقی ارائه دادند که هدف از این تحقیق، بررسی عملکرد الکتروشیمیایی T-SOFC‌ها با الکترولیت LSGM^1 اکستروود شده به عنوان پشتیبان مکانیکی و سرامیک LCNO^2 یا LCNCO^3 به عنوان کاتد بود. به منظور بهبود عملکرد شیمیایی دو رویکرد انجام شد از جمله: یکی استفاده از مس و دوم استفاده از LCNO و LCNCO با LSGM برای تشکیل کاتدهای مرکب بود. در

¹ Lanthanum Strontium Gallium Magnesium

² Lanthanum Cerium Nickel Oxide

³ Lanthanum Cerium Nickel Copper Oxide

ابتدا پودر LSGM با افزودنی‌های آلی از جمله متیل سلولز به عنوان چسب، روغن به عنوان روان کننده و آب دیونیزه به مدت ۶ ساعت مخلوط شدند سپس با استفاده از قالب اکستروژن طراحی شده با سرعت 1 mm.s^{-1} ۱/۵ اکستروژن شدند. میکرو لوله‌های LSGM پس از خشک شدن در دمای 1500°C به مدت ۳ ساعت تفجوشی شدند. سه پیکره‌بندی مختلف از تک سلول‌های SOFC به عنوان سلول A، سلول B و سلول C تعیین شدند. برای سلول A یک میان لایه LDC^1 روی سطح داخلی و خارجی میکرو لوله‌ها به روش غوطه‌وری اعمال شد تا یک الکترولیت ۳ لایه LDC-LCGM-LDC حاصل شود. سپس در دمای 1300°C به مدت ۱ ساعت تفجوشی شدند. برای سلول B و C یک لایه LDC روی سطح خارجی اعمال شد تا یک الکترولیت ۲ لایه LDC-LCGM حاصل شود. سپس سطوح داخلی لوله‌های الکترولیت با دوغاب آند NiO-LDC پوشانده شد. پس از آن یک لایه جمع کننده جریان از NiO بر روی لایه عملکردی آند پوشانده شد. پس از خشک شدن به مدت ۰/۵ ساعت در دمای 1300°C تفجوشی شدند. کاتد LCNCO روی سطح خارجی سلول A با الکترولیت ۳ لایه LDC-LCGM-LDC پوشش داده شد. بر روی سلول B و C الکترولیت ۲ لایه LDC-LCGM به ترتیب کاتدهای کامپوزیت LCNO-LSGM و LCNCO-LSGM پوشش داده شد. نتایج آزمون حاکی از آن بود جایگزینی مس تراکم و رشد دانه‌ها را افزایش داده است. هدایت الکتریکی به طور قابل توجهی از 1275 S/cm برای سرامیک LCNO به 1537 S/cm برای سرامیک LCNCO افزایش یافت. در بین سلول‌ها سلول C که از کاتد مرکب LCNO-LSGM استفاده شده بود الکترولیت LSGM با ضخامت $263\text{ }\mu\text{m}$ دارای کمترین مقاومت اهمی $0.89\text{ }\Omega\text{cm}^2$ ، مقاومت پلاریزاسیون $0.69\text{ }\Omega\text{cm}^2$ و بالاترین چگالی توان 0.178 W.cm^{-2} در دمای 750°C به دست آمد [۷۵].

یان و همکارانش در سال ۲۰۱۸ تحقیقی ارائه دادند که در آن به پایداری اتصال دولایه LSM/LSTM^2 با تغییر غلظت گازها (O_2 و H_2) در میکرو لوله‌های مسطح آند پشتیبان پرداخته بودند. در ابتدا سلول‌های

¹ Lanthanum-Doped Ceria

² Lanthanum Strontium Magnesium/ Lanthanum Strontium Titanium Magnesium

مسطح لوله‌ای با استفاده از NiO و YSZ به طول ۱۵۰mm، عرض ۳۵mm و ضخامت ۴mm با ۵ کانال از طریق فرآیند اکستروژن ساختند و در دمای ۱۱۰۰°C به مدت ۳ ساعت تفجوشی شدند. لایه عملکردی آند (AFL^۱) متشکل از NiO:YSZ با نسبت وزنی ۶۰:۴۰ با روش غوطه‌وری بر روی تکیه‌گاه آندی اعمال شد و در دمای ۱۲۰۰°C به مدت ۳ ساعت تفجوشی شد. لایه الکترولیت YSZ با روش غوطه‌وری بر روی لایه AFL اعمال شد. پس از خشک شدن، در دمای ۱۲۰۰°C به مدت ۳ ساعت تفجوشی شد. در یک سمت سلول لایه LSTM بر روی لایه YSZ به روش اسپری اعمال شد. پس از خشک شدن، لایه LSM بر روی لایه LSTM اعمال شد. سلول در دمای ۱۴۰۰°C به مدت ۳ ساعت تفجوشی شد. در سمت دیگر سلول، لایه LSM-YSZ و LSM با روش اسپری پوشش داده شد و به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۲۰۰°C تفجوشی شدند. سلول نهایی دارای ضخامت‌های تقریباً ۲۰، ۱۲، ۱۲ و ۲۰mm برای لایه‌های AFL، YSZ، کاتد و دولایه به هم پیوسته بود. برای مقایسه یک LSM/LST با ضخامت یکسان تهیه شده است. بر اساس نتایج SEM لایه-های LSTM و LSM متراکم بودند و به خوبی به پشتیبان NiO/YSZ متصل بودند. ضخامت LSTM و دو لایه LSM/LSTM به ترتیب ۱۰ و ۲۰ میلی‌متر بود. یکی از عملکردهای مهم در اتصال داخلی جلوگیری از نفوذ گاز از طریق لایه اتصال است. نتایج تایید می‌کند در اتصالات دو لایه هیچ مسیر ریزساختاری برای انتقال گاز وجود ندارد. سلول‌های لوله‌ای مسطح با اتصال دولایه LSM/LSTM، حداکثر چگالی توان W. cm⁻² ۰/۴۶۳ با استفاده از هیدروژن مرطوب شده به عنوان سوخت و هوا در دمای ۸۰۰°C به دست آمد. با کاهش غلظت H₂ در سوخت، مقاومت پلاریزاسیون به‌جای مقاومت اهمی افزایش یافت، به این معنی که اتصال LSM/LSTM خاصیت هدایت پایداری را فراهم می‌کند. در مقایسه با سلول متداول LSM/LST معمولی، با کاهش غلظت H₂ در سوخت، پایداری و عملکرد بهتری را نشان می‌دهد [۷۶]. ژائو و همکارانش در سال ۲۰۱۸ طرحی از سلول‌های چند لایه ارائه دادند. هدف بهینه‌سازی لایه کاتد پیل سختی اکسید جامد لوله‌ای با پشتیبان متخلخل بود. تکیه‌گاه متخلخل YSZ توسط فرآیند اکستروژن با

¹ Anode functional layer

استفاده ۲۵٪ وزنی پلی متیل متاکریلات^۱ مخلوط با ۷۵٪ وزنی پودر YSZ ساخته شد. قطر داخلی و خارجی لوله‌ها به ترتیب ۳/۴mm و ۶mm بود. لایه جمع‌آوری جریان آند نیکل با استفاده از ۱۶٪ وزنی NiO و ۱/۸٪ وزنی پلی متیل متاکریلات به روش غوطه‌وری بر روی سطح بیرونی تکیه‌گاه YSZ اعمال شد. پس از ۲۴ ساعت خشک شدن در دمای ۵۰۰°C تفجوشی شد. سپس لایه آند NiO-SDC با ۶۰٪ وزنی NiO و ۴۰٪ وزنی SDC^۲ بر روی NiO به روش غوطه‌وری اعمال شد. پس از آن لایه الکتrolیت YSZ به روش غوطه‌وری اعمال شد. سپس لایه SDC با همین فرآیند بر روی لایه YSZ پوشانده شد و لوله در دمای ۱۴۰۰°C به مدت ۴ ساعت تفجوشی شد. قطر داخلی و خارجی لوله به ترتیب ۲/۵ و ۴/۵ میلی‌متر کاهش داشت. سپس دوغاب کاتد با ۱۰٪ وزنی LSCF به روش غوطه‌وری بر روی سلول تا ۶ مرحله اعمال شد. پس از آن در دمای ۹۰۰°C به مدت ۲ ساعت تفجوشی شد. نتایج آزمون SEM نشان داد چسبندگی خوبی بین لایه‌های عملکردی سلول بدست آمده است. اندازه دانه (۸۹۹-۹۲۰nm)، قطر منافذ (۵۶۳-۶۵۳nm) و تخلخل (۳۸-۳۵٪) درحالی‌که ضخامت از ۲/۵ به ۱۵ میکرومتر افزایش یافت، ثابت ماند. عملکرد الکتروشیمیایی سلول با توجه به ضخامت کاتد مورد بررسی قرار گرفت. افزایش ضخامت کاتد باعث کاهش مقاومت لایه و مقاومت اهمی سلول شد. افزایش ضخامت کاتد ۲/۵ به ۱۵ میکرومتر برای بهبود فرآیند تبادل اکسیژن سطحی و فرآیندهای انتشار و جذب اکسیژن مفید بود. ضخامت بهینه لایه کاتد ۱۵μm تعیین شد. کاتد بهینه، بالاترین حداکثر چگالی توان ۰/۵۵۹W.cm⁻² را در دمای ۸۰۰°C نشان داد. علاوه بر این تک سلولی لوله‌ای ثبات چرخه حرارتی خوبی بین ۲۵°C تا ۸۰۰°C برای پنج چرخه از خود نشان داد. این نتایج مزایای این سیستم را برای کاربردهای آتی تک سلول‌های لوله‌ای با پشتیبان متخلخل در شرایط راه‌اندازی و خاموشی مکرر نشان می‌دهد [۷۷].

¹ Poly Methyl Methacrylate

² Samaria Doped Ceria

سویدان و همکاران در سال ۲۰۱۹ تحقیقی مبنی بر SOFC های لوله‌ای آند پشتیبان ارائه دادند. هدف بررسی و مطالعه کاهش تعداد تفجوشی بر هزینه‌ها و عملکرد سلول در دو روش پیش‌تفجوشی و هم‌تفجوشی بود. در این مطالعه، نیم سلول‌های متشکل از آند پشتیبان و لایه الکترولیت با استفاده از دو روش مختلف ساخته شدند. در روش اول، لوله‌های آند پشتیبان پس از فرآیند اکستروژن به طول ۶۵mm بریده شدند. سپس به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۱۰۰°C تفجوشی شدند. پس از آن لایه الکترولیت به روش غوطه‌وری با سرعت کشش 60 mm.s^{-1} بر روی تکیه‌گاه آندی اعمال شد. سپس به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۸۰°C خشک شدند. برای دستیابی به ضخامت الکترولیت مورد نظر، این روش دو بار تکرار شد. پس از پوشش الکترولیت، سلول‌ها به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۴۰۰°C تفجوشی شدند و نیم سلول‌ها به دست آمد. در روش دوم، لوله‌های پشتیبان آند حاصل از فرآیند اکستروژن ساخته شدند و مانند روش اول الکترولیت بر روی لوله‌های آندی قرار گرفت. سپس نیم سلول‌های متشکل از تکیه‌گاه آند و لایه الکترولیت با هم هم تفجوشی شدند. در این مرحله ابتدا لایه عملکردی کاتد متشکل از LSM و YSZ با استفاده از روش غوطه‌وری بر روی سلول اعمال شد. سپس در دمای ۸۰°C به مدت ۱۰ دقیقه خشک شدند. در نهایت، لایه جمع‌آوری جریان کاتدی متشکل از LSM به روش غوطه‌وری بر روی لایه‌های قبل اعمال شد و فرآیند پوشش کامل شد. پس از انجام آزمایشات الکتروشیمیایی، مقادیر تخلخل و درصد انقباض سلول‌های تولید شده به روش‌های پیش-تفجوشی و هم‌تفجوشی محاسبه شد. تخلخل آند سلول هم‌تفجوشی ۲۷٪ تعیین شد در صورتی که برای سلول پیش‌تفجوشی ۳۱٪ اندازه‌گیری شد. درصد انقباض رخ داده در قطر خارجی سلول ۱۹٪ برای سلول هم‌تفجوشی و ۱۶٪ برای سلول پیش‌تفجوشی به دست آمد. این نتیجه از شرایط تفجوشی در طول فرآیند تولید لوله و تفاوت ریز ساختار ناشی می‌شود. برای لوله پیش‌تفجوشی حداکثر چگالی توان 0.251 W.cm^{-2} در دمای ۸۰۰°C از چگالی جریان 0.59 A.cm^{-2} و حداقل چگالی توان 0.190 W.cm^{-2} در دمای ۷۰۰°C از چگالی جریان 0.41 A.cm^{-2} به دست آمد. در لوله هم‌تفجوشی حداکثر چگالی توان 0.187 W.cm^{-2} در دمای ۸۰۰°C از چگالی جریان 0.38 A.cm^{-2} و حداقل چگالی توان 0.126 W.cm^{-2} در دمای ۷۰۰°C از چگالی

جریان 0.261 A.cm^{-2} به دست آمد. هزینه‌های سلول برای پنج حجم مختلف تولید با استفاده از روش‌های پیش‌تفجوشی و هم تفجوشی مقایسه و بررسی شد. بر اساس نتایج مشاهده شد افزایش حجم تولید، هزینه سلول را به طور چشمگیری کاهش داد. تفاوت بین هزینه‌های تولید ۱۰ سلول پیش‌تفجوشی و هم‌تفجوشی $20/13$ درصد بود. درحالی‌که اگر تولید به ۱۰۰۰ سلول افزایش یابد این تفاوت به $12/2$ درصد کاهش می‌یابد. کاهش تعداد عملیات تفجوشی تاثیر مثبتی بر به حداقل رساندن هزینه دارد. کاهش تعداد تفجوشی باعث کاهش ۹ درصدی هزینه واحد سلول در حجم‌های تولید بالا شد، اما عملکرد سلول تا $24/30$ درصد کاهش یافت. در تعیین هزینه‌ها فقط هزینه‌های انرژی و مواد در نظر گرفته شد. هیچ هزینه مستقیم یا غیرمستقیمی به جز این هزینه‌ها در نظر گرفته نشد. تنها با در نظر گرفتن این داده‌ها می‌توان دریافت که روش هم تفجوشی مناسب به نظر نمی‌رسد. نکاتی که باید در مورد هزینه درروش هم تفجوشی مطرح شود در اینجا بررسی نشد، تأثیر بر هزینه کل تولید است که ممکن است به دلیل کاهش هزینه‌های نیروی کار و مدیریت به دلیل افزایش تعداد سلول‌ها بسیار قابل توجه‌تر باشد. برای جلوگیری از کاهش عملکرد سلول در مطالعات بعدی لازم است بهینه‌سازی فرآیند دقیق انجام شود و تمامی عوامل مؤثر بر هزینه‌های تولید در نظر گرفته شود و سپس دو روش مجدداً باهم مقایسه شوند [۷۸].

فصل ۲: روش آزمایشگاهی

در این فصل ابتدا به معرفی طراحی قالب، تجهیزات و مواد اولیه مورد استفاده برای اکستروژن کردن خمیرها و همچنین روش ساخت خمیر، خشک کردن نمونه‌های اکستروژن شده و تفجوشی آن‌ها و سپس به نحوه انجام آزمون‌ها پرداخته می‌شود.

۱-۲-۱- طراحی قالب

فرایند اکستروژن (Extrusion Process) یا روزن رانی یکی از روش‌های شکل‌دهی حجمی هست، این فرایند برای تغییر شکل مواد به منظور کاهش سطح مقطع و یا ضخامت است. سطح مقطع قطعه و مواد در اثر وارد کردن نیرو به آن از دهانه‌ای با مقطع کوچک‌تر عبور می‌کند و شکل سطح مقطع آن را به خود می‌گیرد. مزیتی که این فرایند، نسبت به دیگر روش‌های دیگر شکل‌دهی دارد، از جمله می‌توان به قابلیت بالا در تولید قطعاتی با سطح مقطع پیچیده و همچنین قطعاتی با کیفیت بالا و صاف اشاره نمود. در حالت کلی از اکستروژن برای تولید میله‌های توپر و یا لوله‌های توخالی استفاده می‌شود. با این فرایند می‌توان پروفیل‌ها با مقاطع مختلف در برخی فلزات و یا آلیاژها استفاده نمود.

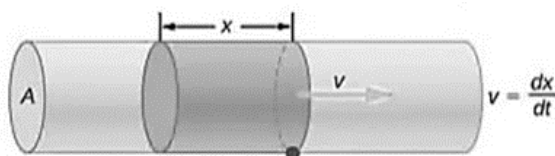
قالب اکستروژن در این پژوهش با توجه به مطالعه و بررسی کارهای انجام شده پیشین در مقالات مربوط به پیل سوختی، طراحی شد. مهم‌ترین بخش در قالب سازی مربوط به طراحی قالب است. این طراحی باید به گونه‌ای باشد که بتواند نیرویی که از جانب پرس اعمال می‌شود را تحمل کند. در نرم افزار Solid works سطح مقطع قطعات طراحی شد؛ که شامل چهار راهگاه ورودی مواد است. یک راهگاه برای هسته مرکزی لوله انتخاب شده است. این هسته از کربن است و به عنوان یک هسته قربانی شونده در مرحله تفجوشی حذف خواهد شد. مزیت این ماده به عنوان هسته به دلیل عدم نیاز به استفاده از سنبه مرکزی در طراحی قالب است، به صورت هم‌زمان با لایه‌ها اکستروژن شده و به عنوان یک پشتیبان برای لایه‌ها هم محسوب می‌شود، به علت نازک و ظریف بودن لایه‌ها از اعوجاج آن‌ها نیز جلوگیری می‌کند. سه راهگاه دیگر برای سه لایه آند، الکترولیت و کاتد است. برای ساخت لوله‌های چند لایه، خمیرهای هر سه لایه و هسته مرکزی از ۴ راهگاه جدا به ساختار حلقوی متحدالمرکز وارد می‌شود و لایه‌ها به ترتیب بر روی هم قرار گرفته و اکستروژن

انجام می‌شود. برای ساخت لوله‌های سالم باید از ایجاد تنش بین لایه‌ها جلوگیری کرد. برای انجام این کار، خمیرها باید با سرعت یکسان از قالب خارج شوند تا از ایجاد ناپایداری جریان جلوگیری شود. برای اطمینان از سرعت خروج یکسان، حجم ورودی با حجم خروجی باید مقداری برابر باشد. با دبی جریان و رابطه آن با سرعت می‌توان محاسبات مربوط به قالب را بیان نمود.

به حجم جریان عبوری از یک مجرا، در بازه‌ای مشخص، نرخ جریان یا دبی جریان گفته می‌شود که آن را با Q نشان می‌دهند. با توجه به این تعریف، مقدار لحظه‌ای دبی جریان برابر است با رابطه (۱-۲):

$$Q = \frac{dV}{dt} \quad (1-1)$$

در رابطه فوق V نشان‌دهنده حجم بوده و t مدت زمان را نشان می‌دهد. با توجه به شکل زیر، حجم بخشی از استوانه به طول x ، برابر با Ax است. در نتیجه مقدار دبی جریان نیز برابر می‌شود با رابطه (۲-۲):



شکل ۱-۲: حجم بخشی از استوانه

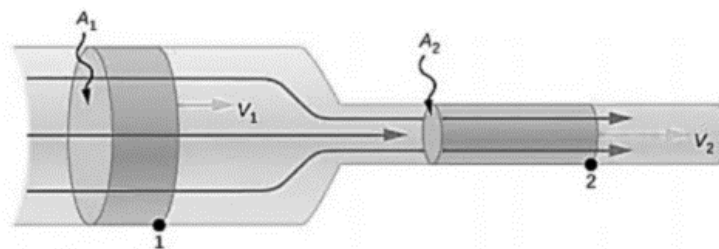
$$Q = \frac{dV}{dt} = \frac{d}{dt}(Ax) = A \frac{dx}{dt} = Av \quad (2-2)$$

نکته مهم در روابط این است که v نشان‌دهنده سرعت و V نشان‌دهنده حجم است.

$$Q = Av \quad (3-2)$$

در رابطه (۳-۲) فرض بر این است که مساحت A و سرعت v ثابت بوده و باگذشت زمان تغییر نمی‌کنند. در مواردی که با سیالی تراکم ناپذیر روبرو هستیم، مقدار مجموع ورودی‌های یک مجرا برابر با مجموع دبی در خروجی‌های آن است. با توجه به تراکم ناپذیر بودن سیال، می‌توان گفت که مقدار دبی ورودی و خروجی باهم برابر است. از این رو برای این مجرا می‌توان رابطه (۴-۲) را بیان کرد:

$$\begin{aligned} Q_1 &= Q_2 \\ A_1 v_1 &= A_2 v_2 \end{aligned} \quad (4-2)$$



شکل ۲-۰: حجم عبوری استوانه در دو مقطع متفاوت

حال ابتدا می‌خواهیم سرعت در خروجی لایه مرکزی را در لوله به دست آوریم. با استفاده از مفهوم ثابت بودن دبی و با توجه به تراکم ناپذیر بودن جریان، می‌توان رابطه (۲-۴) را بین سرعت‌ها و مساحت‌ها بیان کرد:

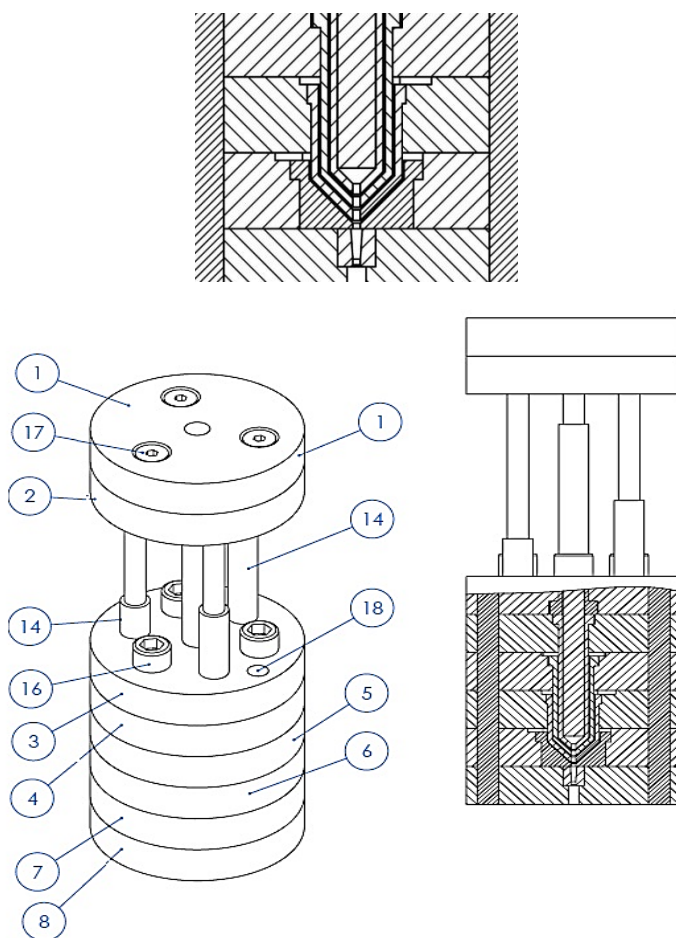
$$A_1 v_1 = A_2 v_2 \quad (۲-۴)$$

اندیس‌های ۱ نشان‌دهنده مجرای ورودی و اندیس ۲ نشان‌دهنده مجرای خروجی است. معلومات مسئله از جمله مساحت ورودی، مساحت خروجی و سرعت در ورودی می‌باشند و می‌توان سرعت در خروجی را که مجهول مسئله است، به دست آورد. در لایه‌های اول تا سوم سرعت ورودی و خروجی با سرعت ورودی و خروجی در هسته مرکزی برابر است. با داشتن مساحت ورودی که در هر سه لایه‌ها ثابت است می‌توان مساحت در خروجی لایه‌ها را محاسبه نمود. در محاسبه لایه‌ها باید توجه شود مساحت یک حلقه حساب شود بنابراین در لایه اول قطر خروجی هسته مرکزی به عنوان قطر داخلی و قطر خارجی لایه بعدی مجهول مسئله است، با به دست آوردن قطر خارجی ضخامت لایه اول مشخص می‌شود. بدین ترتیب ضخامت لایه‌های دوم و سوم را می‌توان به دست آورد. سطح مقطع خمیرها در ورودی نازل بر اساس ضخامت مورد نیاز و قطر داخلی لایه‌ها تعیین می‌شود؛ و قطر هسته مرکزی به اندازه ۱ mm انتخاب شد و سایر لایه‌ها با توجه به قطر هسته مرکزی محاسبه شد. سطح مقطع راهگاه در سه لایه برای هر سه خمیر ثابت نگه داشته شد. ضخامت تمامی لایه‌ها به اندازه ۰.۲ mm ثابت شد. در طراحی قالب سعی بر آن شد که از قطعات استاندارد موجود استفاده شود که به راحتی قابل دسترس باشند و هزینه ساخت قالب نیز قابل قبول باشد. بعد از مرحله طراحی سه بعدی مرحله ساخت قالب آغاز می‌شود. برای ساخت قالب از فولاد CK45 استفاده شده است.

مرحله ساخت قالب خود شامل مراحل ماشین‌کاری و مونتاژ هستند. از جمله می‌توان به مراحل زیر اشاره نمود.

- برش قالب فولادی بر اساس طرح اولیه
- تراشکاری اولیه
- تراش CNC
- سخت‌کاری فولاد تا ۴۰ HRC
- سنگ‌زنی

پس‌ازاین مراحل قالب وارد مرحله مونتاژ می‌شود و برای تولید ریز لوله آماده استفاده می‌گردد. تصویر طرح قالب را می‌توان در شکل (۲-۳) مشاهده نمود.



شکل ۳-۲: شماتیک قالب طراحی شده در این پژوهش

۱-۱۳- تجهیزات و مواد اولیه

برای تهیه خمیر برای لایه‌ها از پودرهای سرامیک و برای تهیه خمیر هسته مرکزی از پودر گرافیت استفاده شده است. از پودر NiYSZ-TC برای تهیه خمیر آند، از پودر 8YSZ برای تهیه خمیر الکترولیت، از پودر LSM برای تهیه خمیر کاتد و از پودر گرافیت برای تهیه هسته مرکزی استفاده شده است. پودر متیل سلولز به عنوان چسب، گلیسیرین به عنوان روان کننده و آب مقطر دیونیزه نیز به عنوان حلال استفاده شده است. مشخصات مربوط به هریک از مواد تشکیل دهنده لایه‌ها در جدول (۱-۲) تا جدول (۶-۲) معرفی شده است.

جدول ۱-۲: خواص پودر NiYSZ-TC

پودر آند	مشخصات
شکل ظاهری	سبزرنگ
درصد وزنی YSZ	۴۰
مساحت ویژه سطح ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	۲/۱

جدول ۲-۲: خواص پودر 8YSZ

پودر الکترولیت	مشخصات
شکل ظاهری	سفیدرنگ
چگالی ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	۵/۹
عدد سختی (HV10)	۱۲۵۰
مساحت ویژه سطح ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	7 ± 2

جدول ۳-۰: خواص پودر LSM

پودر کاتد	مشخصات
شکل ظاهری	سیاه رنگ
اندازه ذرات	۰/۷_۱/۱
دمای ذوب (°C)	۱۶۵۰
مساحت ویژه سطح ($m^2 \cdot g^{-1}$)	۴/۴

جدول ۴-۰: خواص پودر گرافیت

پودر گرافیت	مشخصات
شکل ظاهری	سیاه رنگ
چگالی ($g \cdot cm^{-3}$)	۲/۲
اندازه ذرات (μm)	< ۵۰
حذف شدن در دما (°C)	۹۰۰

جدول ۵-۰: خواص پودر متیل سلولز

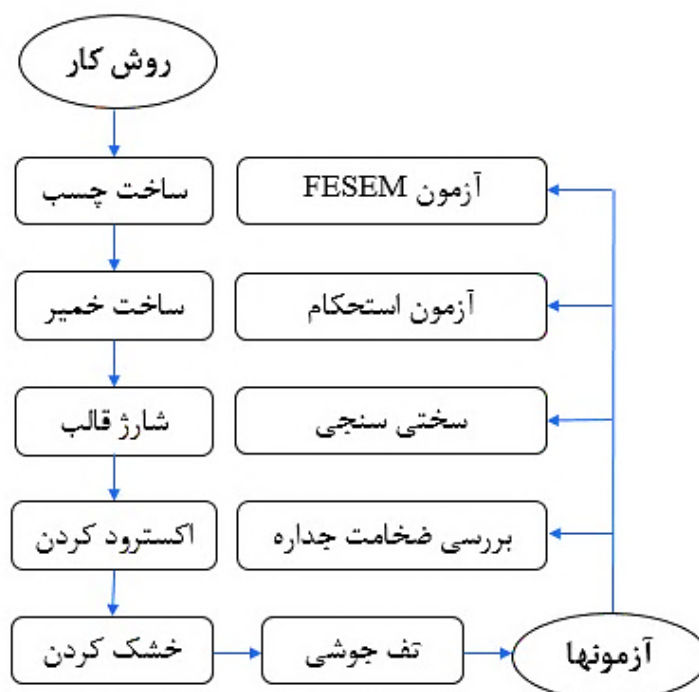
پودر متیل سلولز	مشخصات
شکل ظاهری	سفید مایل به کرم رنگ
چگالی ($g \cdot cm^{-3}$)	۱/۳۱
فرمول شیمیایی	$C_{29}H_{54}O_{16}$
حلالیت در آب	قابل تعلیق در آب (۴۰- ۵۰°C)

جدول ۶-۰: خواص گلیسرین

مشخصات	گلیسرین ۸۷٪
مایع بی‌رنگ	شکل ظاهری
۱/۲۶	چگالی ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	فرمول شیمیایی
۲۹۰	دمای جوش ($^{\circ}\text{C}$)

۱-۴- روش کار

در شکل (۲-۴) روند کلی کار و انجام آزمون‌های مربوطه در قالب فلوچارت بیان شده است. در ادامه توضیحات هر مرحله ارائه خواهد شد.



شکل ۴-۰: فلوچارت مراحل انجام کار

۱-۱۴-۱ مراحل ساخت چسب

در ساخت خمیر به چسب نیاز است به همین دلیل برای ساخت چسب، از پودر متیل سلولز و آب مقطر استفاده شد. ابتدا مقدار معینی آب مقطر در بشر ریخته و دمای همزن مغناطیسی را تنظیم کرده سپس دما به محدوده 50°C رسید، پودر متیل سلولز که ۱۵٪ از وزن کل چسب است را کم کم به آب مقطر اضافه می-کنیم. برای به دست آوردن محلولی همگن و یکنواخت از مگنت به عنوان همزن استفاده شد. برای بخار نشدن آب درون بشر یک لایه ورق آلومینیومی به عنوان درپوش بشر قرار داده شد. زمان آماده سازی برای ۵۰ گرم چسب حداکثر ۳ ساعت به طول انجامید (شکل ۵-۲).



شکل ۵-۲: آماده سازی چسب متیل سلولز ۱۵٪

۱-۱۴-۲ ساخت خمیر آند

خمیر آند از پودر NiYSZ، پودر گرافیت، چسب، گلیسیرین و آب مقطر که در جدول (۲-۷) مقادیر ذکر شده اند، تشکیل شده است. ابتدا بر روی ترازوی دیجیتالی (دقت ۰/۰۱) ظرف ساخت خمیر قرار داده سپس به مقدار لازم پودر در ظرف ریخته و پس از آن پودر گرافیت برای تخلخل سازی، چسب، گلیسیرین و آب مقطر را اضافه می-کنیم و مواد را به خوبی هم زده تا خمیر یکدست و همگنی به دست آید. این مرحله از کار تقریباً ۳۰ دقیقه زمان می برد (شکل ۲-۶).

جدول ۷-۰: درصد وزنی اجزای خمیر آند

پودر NiYSZ	پودر گرافیت	گلیسیرین	متیل سلولز	آب مقطر
۵۵/۷	۲۳/۸	۳	۲	۱۵/۵

۱-۴-۳ ساخت خمیر الکترولیت

خمیر الکترولیت از پودر 8YSZ، چسب، گلیسیرین و آب مقطر که در جدول (۲-۸) مقادیر ذکر شده‌اند، تشکیل شده است. ابتدا بر روی ترازوی دیجیتالی ظرف ساخت خمیر قرار داده سپس به مقدار لازم پودر، چسب، گلیسیرین و آب مقطر را ریخته و مواد را به خوبی هم زده تا خمیر یکدست و همگنی به دست آید. این مرحله از کار تقریباً ۶۰ دقیقه زمان می برد (شکل ۶-۲).

جدول ۸-۰: درصد وزنی اجزای خمیر الکترولیت

پودر 8YSZ	گلیسیرین	متیل سلولز	آب مقطر
۷۷/۵	۳	۲/۵	۱۷

۱-۴-۴ ساخت خمیر کاتد

خمیر کاتد از پودر LSM، چسب، پودر گرافیت (تخلخل ساز)، گلیسیرین و آب مقطر که در جدول (۲-۹) مقادیر ذکر شده‌اند، تشکیل شده است. ابتدا بر روی ترازوی دیجیتالی ظرف ساخت خمیر قرار داده سپس به مقدار لازم پودر LSM، پودر گرافیت، چسب، گلیسیرین و آب مقطر را ظرف ریخته و مواد را به خوبی هم زده تا خمیر یکدست و همگنی به دست آید. این مرحله از کار تقریباً ۶۰ دقیقه زمان می برد (شکل ۶-۲).

جدول ۹-۰: درصد وزنی اجزای خمیر کاتد

پودر LSM	پودر گرافیت	گلیسیرین	متیل سلولز	آب مقطر
۵۷/۰۵	۲۴/۴۵	۳	۱/۵	۱۴

۱-۴-۵ ساخت خمیر گرافیت (هسته قربانی شونده)

خمیر از پودر گرافیت، چسب، گلیسیرین و آب مقطر که در جدول (۲-۱۰) مقادیر ذکر شده‌اند، تشکیل شده است. ابتدا بر روی ترازوی دیجیتالی ظرف ساخت خمیر قرار داده سپس به مقدار لازم پودر گرافیت، چسب، گلیسیرین و آب مقطر را ریخته و مواد را به خوبی هم زده تا خمیر یکدست و همگنی به دست آید. این مرحله از کار تقریباً ۳۰ دقیقه زمان می‌برد (شکل ۶-۲).

جدول ۱۰-۰: درصد وزنی اجزای خمیر گرافیت

پودر گرافیت	گلیسیرین	متیل سلولز	آب مقطر
۵۹	۲	۳/۵	۳۵/۵



شکل ۶-۰: خمیرها از سمت راست به ترتیب آند، کاتد، الکترولیت و گرافیت

۱-۴-۶ اکستروود و خشک کردن لوله

پس از مونتاژ قالب طراحی شده (تصویر قطعات قالب در شکل ۷-۲ نشان داده شده است)، خمیرها آماده شده در داخل قالب شارژ شد. هم‌زمان خمیرها داخل راهگاه هر لایه با استفاده از یک سنبه با نیروی دست فشرده شد تا تمام حجم مجراهای مربوط به خمیرها پر شود. در طول شارژ و پر کردن قالب، هر چهار راهگاه به یک اندازه (ارتفاع یکسان) از خمیر پر شد تا هر لایه هم‌زمان اکستروود شوند. قالب شارژ شده بین فک‌های پرس تک محوره قرار داده شد و با سرعت حرکت پرس 0.1 mm.s^{-1} اکستروود انجام گرفت (شکل ۸-۲).

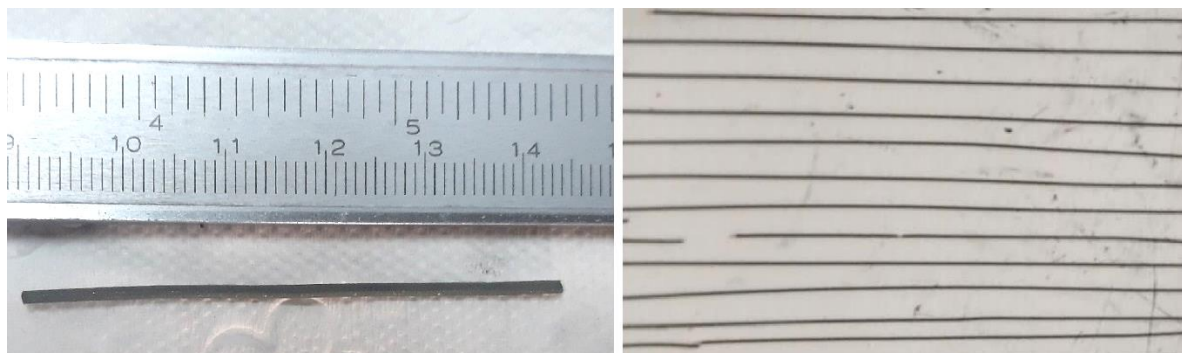


شکل ۷-۰: قطعات قالب در حالت مونتاژ و دیمونتاژ



شکل ۸-۰: اکستروژن خمیرها

نمونه‌های اصلی با خمیرهای مدنظر اکسترود شدند و بر روی صفحه‌ای فلزی قرار داده شدند تا بدون اعوجاج خشک شوند (شکل ۹-۲).



شکل ۹-۲: اکسترود نمونه‌ها

۱-۴-۷ تفجوشی

در مرحله تفجوشی به دلیل تنش‌هایی که وجود دارد و برای جلوگیری از کج شدن ریزلوله‌ها صفحات شیاردار در شکل (۲-۱۰) ساخته شد. این صفحات به مقدار قابل توجهی از کج شدن ریز لوله‌ها در زمان تفجوشی جلوگیری می‌کنند.



شکل ۱۰-۲: صفحات برای تف جوشی نمونه‌ها

نمونه‌های خشک شده به طول ۳cm برش داده شدند و بر روی صفحه شیاردار قرار گرفتند. سپس به منظور حذف چسب در ابتدا دمای کوره به 600°C رسانده شد و به مدت ۲ ساعت در این دما نگهداری شدند. مجدداً دمای کوره به 900°C رسید و در این دما نیز به مدت دو ساعت نگهداری شدند تا گرافیت موجود در هسته طی واکنش با اکسیژن به صورت گاز CO و CO_2 از مرکز لوله‌ها حذف شوند. نمونه‌ها با خاموش شدن

کوره بدون باز کردن به آرامی با دمای محیط یکی شده و سپس آن‌ها را از کوره خارج می‌کنیم. در مرحله بعد ریز لوله‌های تولید شده را در کوره باکسی با دمای 1350°C و 1550°C به مدت ۳ ساعت برای تفجوشی قرار داده شدند (شکل ۱۱-۲).



شکل ۱۱-۲: کوره‌های استفاده‌شده برای تفجوشی

تفجوشی یکی از روش‌های تولید است. عوامل مؤثر در کیفیت نهایی محصول محیطی است که تفجوشی در آن انجام می‌شود. تفجوشی در خلأ یکی از روش‌های جلوگیری از برهم کنش‌های دما بالای ماده در تفجوشی با محیط اطراف مورد استفاده است. تفجوشی در خلأ روشی برای کاهش اکسیداسیون و همچنین تولید قطعات با استحکام بالا و حصول یک سطح تمیز به شمار می‌رود. آرگون یک گاز خنثی است که به عنوان یک اتمسفر تفجوشی برای جلوگیری از واکنش‌های رخ داده بین مواد و گازها استفاده می‌شود.

در این آزمون از گاز آرگون استفاده شد برای تفجوشی نمونه‌ها استفاده شد. در ابتدا دمای کوره خلأ در مدت ۲ ساعت به 450°C رسید و سپس گاز آرگون اعمال شد و در همین حالت در مدت ۲ ساعت دمای کوره به 1100°C درجه رسید. در این مرحله گاز آرگون قطع شد و در این دما به مدت ۳/۵ ساعت قرار

گرفت تا عملیات تفجوشی انجام شود. نمونه‌ها در کوره به تدریج سرد شدند و از کوره خارج شدند (شکل ۱۲-۲).



شکل ۱۲-۲: کوره لوله‌ای اتمسفر کنترل

۱-۵- بررسی ضخامت جداره

برای بررسی تقارن و یکسان بودن ضخامت لایه‌ها در قسمت‌های مختلف جداره از دستگاه Koopa مدل میکروسکوپ نوری استفاده شده است. بدین منظور نمونه به صورت مانت شده آماده شد. در ابتدا نمونه درون قالب پلاستیکی قرار گرفت سپس مانت سرد آماده و به آرامی داخل قالب ریخته شد. پس از گذشت حداقل ۲ ساعت و خودگیری، مانت آماده شده از قالب پلاستیکی خارج شد (شکل ۲-۱۳).

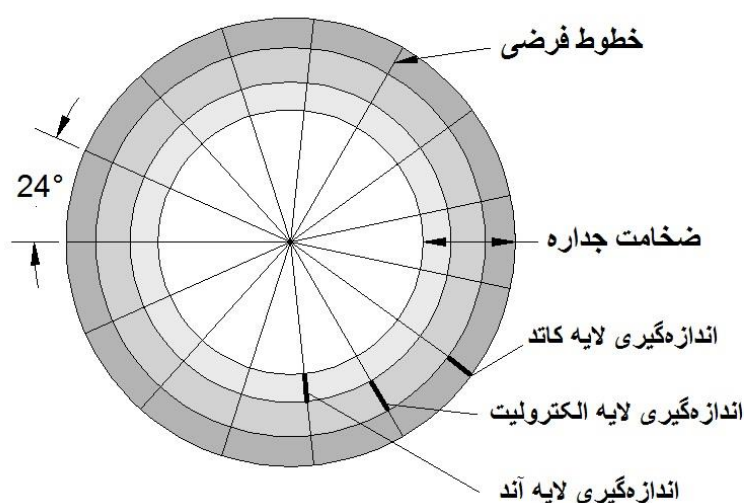


شکل ۱۳-۲: نمونه مانت شده

برای وضوح هر چه بیشتر تصویر از لوله مانت شده در زیر میکروسکوپ، ابتدا نمونه توسط دستگاه پولیش با سنباده ۲۰۰ تا ۲۰۰۰ سنباده زنی شد. در مرحله دوم برای حذف خطوط ناشی از سنباده‌ها با استفاده از نمد، سطح نمونه کاملاً صاف شد. سپس نمونه توسط الکل شسته و خشک شد (شکل ۱۴-۲). در مرحله آخر نمونه آماده شده را زیر میکروسکوپ قرار داده و ضخامت ریز لوله در ۱۵ نقطه به صورت شعاعی از جداره مطابق شکل ۲-۱۵ اندازه‌گیری شد.



شکل ۱۴-۲: دستگاه پولیش (METCO)



شکل ۱۵-۲: الگوی اندازه‌گیری ضخامت لایه‌ها

۱-۱۶- آزمون میکرو سختی سنجی

این آزمون طبق استاندارد^۱ ASTM C1327-15 تعریف شده است. آزمون میکرو ویکرز مشابه آزمون ویکرز است که در اینجا نیروی اعمالی تا ۱ kg به سطح اعمال می‌شود. در این روش فرو رونده الماس شکل مربع القاعده هرمی با زاویه رأس 136°C استفاده شد. فرو رونده با یک نیروی مشخص به سطح نمونه نفوذ می‌کند و اثری مربعی شکل با قطرهای متفاوت به وجود می‌آورد. مقدار عدد سختی میکرو ویکرز (HV) از تقسیم نیرو بر سطح اثر (F/A) محاسبه می‌شود. نمونه مانده (توضیح داده شده در بخش ۲-۴ مانند شکل (۱۶-۲) در زیر میکروسکوپ نوری قرار گرفت و آزمون با استفاده از دستگاه Koopa مدل میکروسکوپ نوری انجام شد.



شکل ۱۶-۰: نمونه مانده شده

۱-۱۷- آزمون استحکام

در این آزمون خواص مکانیکی مواد که مقاومت قطعه در برابر خم‌شدگی یا در اصطلاح استحکام خمشی، مورد سنجش قرار می‌گیرد. متداول‌ترین روش برای تعیین استحکام کششی برای مواد ترد مانند سرامیک‌ها، آزمون خمش^۲ است. این آزمون طبق استاندارد^۳ ASTM C1684-13 تعریف شده است. آزمون با استفاده از

^۱ Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics

^۲ Flexural Strength

^۳ Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature—Cylindrical Rod Strength

دستگاه Koopa مدل میکروسکوپ نوری، یک پایه نگه‌دارنده و سنبه انجام شد. در این آزمون از خمش سه‌نقطه برای نمونه‌ها استفاده می‌شود. ابتدا نمونه‌های تفجوشی شده بر روی پایه‌ای که دارای دو تکیه‌گاه است قرار می‌گیرد و سنبه با سرعت مشخص طبق استاندارد، نیرو را به وسط قطعه اعمال می‌کند. با شکست نمونه توسط بار اعمال‌شده آزمون انجام می‌شود (شکل ۱۷-۰).



شکل ۱۷-۰: تصویر نگه‌دارنده نمونه طراحی‌شده برای انجام آزمون خمش سه‌نقطه

با توجه به استاندارد ASTM C1161-13 مقدار استحکام خمشی نمونه‌ها، از معادله (۱-۲) به دست آمد. در معادله استحکام خمشی σ_F برحسب Mpa، F نیروی شکست برحسب N، L فاصله بین دو نگه‌دارنده میکرو لوله، D_0 قطر بیرونی میکرو لوله و D_i قطر داخلی میکرو لوله برحسب میلی‌متر می‌باشند.

$$\sigma_F = \frac{8 F L D_0}{\pi(D_0^4 - D_i^4)} \quad (۱-۲)$$

پس از انجام آزمون استحکام، متوسط استحکام و انحراف معیار نمونه‌های تفجوشی شده با استفاده از فرمول توزیع ویبول^۱، توزیع استحکام و مدول ویبول تعیین شد. این آزمون به برای بررسی پراکندگی آماری

¹ Wiebull Distribution

استحکام که از پراکندگی در اندازه عیوب ناشی می‌شود، انجام گرفت. نمونه‌ها به ترتیب افزایش استحکام مرتب شد و احتمال بقا طبق معادله (۲-۲) برای هر نمونه محاسبه شد. در این معادله S_j احتمال بقا نمونه j ام، j شماره نمونه و N تعداد کل نمونه‌ها است.

$$S_j = 1 - \frac{j - 0.3}{N + 0.4} \quad (2-2)$$

پس از محاسبه $\ln(\sigma_j)$ و $-\ln \ln(1/S_j)$ برای هر استحکام، نمودار $-\ln \ln(1/S_j)$ برحسب $\ln(\sigma_j)$ رسم شد. در نمودار رسم شده شیب بهترین برازش بر خط حاصل، مدول ویبول (m) است. برای به دست آوردن σ_0 که همان استحکام ویبول است، با استفاده از معادله شیب خط در نقطه‌ای که $y=0$ است عدد x به دست آمد. e (عدد نپر) به توان عدد به دست آمده برابر با σ_0 است.

سپس برای محاسبه تنشی که احتمال بقا برابر 0.999 است از معادله ۲-۳ استفاده شد. این معادله را می‌توان به صورت معادله ۲-۴ نیز نوشت. در این معادله، σ تنشی که در آن احتمال شکست برابر با 0.999 و m شیب خط بهترین برازش است.

$$S = \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (3-2)$$

$$\sigma = \sigma_0 \sqrt[m]{-\ln S} \quad (4-2)$$

۱-۸-۱- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)

این آزمون، برای بررسی مورفولوژی سطح و ریز ساختار نمونه است. برای شناسایی و بررسی ریز ساختار مواد روش‌های مختلفی وجود دارد. یکی از این روش‌ها، روش میکروسکوپی است. در این روش می‌توان تصاویری با بزرگ‌نمایی بالا به دست آورد. SEM نیز از میکروسکوپ‌های الکترونی است، مزیت این دستگاه در مقایسه

¹ Field Emission Scanning Electron Microscope

با میکروسکوپ‌های نوری می‌توان به تهیه تصاویر با وضوح بالا و همچنین قدر تفکیک و تمرکز بهتر اشاره نمود. در ابتدا نمونه برای این آزمون مانع شد و برای داشتن سطحی صاف و صیقلی سنباده‌زنی و پولیش انجام شد. این آزمون در مرکز پژوهش متالورژی رازی کرج با استفاده از دستگاه FESEM مدل MIRA3TE SCAN-XMU انجام گرفت.

فصل ۳: نتایج و بحث

در این فصل نتایج آزمون‌های انجام شده در فصل قبل بر روی ریز لوله‌های تولید شده بیان می‌شود. در ابتدا به مشکلات و اصلاحات قالب، سپس تفجوشی نمونه‌ها پرداخته می‌شود. پس از آن آزمون و نتایج آزمون‌ها به ترتیب بررسی جداره ریزلوله، آزمون سختی سنجی، آزمون خمش سه‌نقطه و آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی ارائه می‌شود.

با بررسی و مطالعه تحقیقات پیشین در زمینه‌ی اکستروژن هم‌زمان میکرو پیل‌ها، بهترین دما در اکستروژن الکترولیت تک لایه، حداقل و حداکثر دمای تفجوشی 1400°C و 1500°C به‌دست‌آمده است. همچنین در اکستروژن آند تک لایه، حداقل و حداکثر دمای تفجوشی 1250°C و 1400°C به‌دست‌آمده است. در روش لایه نشانی سه لایه‌ای صفحه‌ای بهترین دما 1320°C انتخاب شده است و همچنین در طول تفجوشی نمونه‌های اکستروژن شده در این پژوهش در دمای 900°C گرافیت موجود در لایه‌ها به عنوان تخلخل ساز و هسته مرکزی خارج شد و نمونه از استحکام کافی برخوردار نبود. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده در پژوهش‌های مشابه و کارهای صورت گرفته بهترین دما 1350°C به عنوان دمای تفجوشی انتخاب شده است و نتایج تمامی آزمون‌ها در این دما ارائه شده است.

۱-۹- نتایج مربوط به اصلاحات قالب

بعد از چندین مرحله پر کردن قالب، مشخص شد ترتیب پر کردن قالب نیز در روند تولید میکرو لوله مؤثر بود. بهترین روش برای پر کردن قالب شروع از لایه داخلی، میانی، خارجی و هسته مرکزی به ترتیب است. همان‌طور که در شکل (۱-۳) مشاهده می‌شود. در اولین مرحله، اکستروژن به صورت کامل اجرا نشد و تنها یک لایه از خمیر اکستروژن شده و خمیر بقیه لایه‌ها از بین صفحات بیرون زده شد.

برای مقرون به‌صرفه بودن و تکرار مراحل شارژ کردن قالب و همچنین برای عیب‌یابی و اصلاح قالب در مراحل بعدی از خمیر بازی استفاده شد. بعد از چندین بار تکرار مراحل اکستروژن و اصلاحات مختلف از جمله کشیدن سنباده بسیار نرم ما بین صفحات قالب، قرار دادن لایه‌های مسی ما بین صفحات قالب و محفظه خمیر انجام شد؛ اما هم چنان مشکل بیرون‌زدگی خمیر برطرف نشد و مشخص شد نیروی پیچ‌ها برای بستن

و کلمپ صفحات قالب بر روی یکدیگر کافی نیست؛ بنابراین صفحات قالب مجدد اصلاح شدند و از پیچ قوی-تر برای این منظور استفاده شدند. در نتیجه مشکل بیرون زدگی خمیر برطرف شد (شکل ۲-۳). پس از اصلاحات، اکسترودر ریز لوله‌ها به صورت ناقص انجام می‌شد و لایه‌های خمیر به‌طور کامل بر روی یکدیگر قرار نمی‌گرفتند و برای حل این مشکل اکسترودهای مختلفی از جمله انجام لایه به لایه به ترتیب انجام شد و نتیجه مطلوبی حاصل نشد. در مراحل بعدی کار طبق نتایج در شکل (۳-۳) مشخص شد لایه‌های خمیر در محفظه به‌خوبی جریان ندارند و برای حرکت روان‌تر خمیرها از قطر خارجی محفظه‌های تودرتو به‌اندازه mm ۱ کاسته شد تا خمیرها به‌خوبی در محفظه‌ها جریان داشته باشند.



شکل ۱-۰: مراحل اکسترودر ریز لوله سرامیکی با بیرون زدگی خمیر لایه‌ها



شکل ۲-۰: اکستروژد بعد از اصلاحات قالب بدون بیرون زدگی خمیر



شکل ۳-۰: عیوب جریان خمیر در محفظه‌ها

۲۰-۱- نتایج مربوط به تفجوشی نمونه‌ها تحت خلاء

پس از انجام تفجوشی تحت خلاء لوله‌ها از کیفیت مطلوبی برخوردار نبودند و هسته مرکزی نیز در جریان پخت از ریز لوله حذف نشده بود. همچنین بعد از گذشت چند روز در هوای آزاد آزمایشگاه نمونه‌ها بافت منسجم خود را از دست داده بودند (شکل ۴-۳).



شکل ۴-۰: نمونه تفجوشی شده در خلأ

۱-۲۱- نتایج مربوط به تفجوشی نمونه‌ها در دمای 1550°C

نمونه‌ها در دمای 1550°C نیز تفجوشی شدند. در این دما ریز لوله‌ها ذوب شده و به صفحه زیرین چسبیده بودند که نتیجه مطلوبی حاصل نشد (شکل ۵-۳).



شکل ۵-۰: نمونه تفجوشی شده در دمای 1550°C

۱-۲۲- نتایج بررسی ضخامت جداره

ضخامت لایه‌های مختلف و همچنین ضخامت کلی در پانزده نقطه به صورت شعاعی از ریز لوله اندازه‌گیری شده و نتایج در جدول (۱-۳) و (۲-۳) به صورت میانگین و انحراف معیار بیان شده است. با توجه به نتایج به‌دست آمده از ضخامت‌های مختلف در لایه‌ها مشخص می‌شود به ترتیب انحراف از معیار در لایه آند، کاتد و

الکترولیت نزولی است و بیشترین انحراف از معیار مربوط به لایه آند است. همچنین با بررسی قطر لوله پس از اکستروود و تفجوشی قطر ریز لوله کاهش ۱۳/۳۷ درصدی داشته است. با توجه به اندازه‌گیری ضخامت در لایه‌ها در قسمت‌های مختلف از نمونه نشان می‌دهد که توزیع قابل قبولی در لایه‌ها وجود دارد و اکستروود به‌خوبی انجام‌شده است.

جدول ۱-۰: نتایج بررسی ضخامت جداره ریزلوله

ضخامت سه لایه (μm)	الکترولیت	کاتد	آند	شماره
۳۵۷/۱	۱۲۷/۶	۷۵/۲	۱۵۴/۳	۱
۳۶۹/۴	۱۳۱/۱	۷۰/۹	۱۶۷/۴	۲
۳۸۰/۲	۱۳۶/۷	۶۷/۵	۱۷۶	۳
۳۸۹/۲	۱۳۸/۲	۶۹/۳	۱۸۱/۷	۴
۳۹۶/۷	۱۳۷/۷	۷۲/۷	۱۸۶/۳	۵
۴۰۴/۹	۱۳۵/۹	۸۷/۵	۱۹۰/۵	۶
۴۲۴/۱	۱۳۲/۸	۹۵/۲	۱۹۶/۱	۷
۴۱۳/۶	۱۲۹/۹	۸۹/۵	۱۹۴/۲	۸
۴۱۳/۳	۱۲۷/۶	۹۳/۴	۱۹۲/۳	۹
۴۱۰/۹	۱۲۶/۷	۹۴/۸	۱۸۹/۴	۱۰
۳۹۹/۱	۱۲۴/۶	۹۳/۸	۱۸۰/۷	۱۱
۳۹۲/۹	۱۲۱/۸	۹۱/۵	۱۷۹/۶	۱۲
۳۷۵/۱	۱۲۰/۴	۸۵/۸	۱۶۸/۹	۱۳
۳۵۸/۳	۱۱۹/۵	۸۳/۴	۱۵۵/۴	۱۴
۳۴۹/۹	۱۱۸/۸	۸۰/۹	۱۵۰/۲	۱۵
۳۸۸/۷	۱۲۸/۶	۸۲/۸	۱۷۷/۵	میانگین
۲۳/۱۱	۶/۷	۱۰	۱۵/۱۵	انحراف معیار

جدول ۲-۰: نتایج بررسی ضخامت

کاهش قطر (%)	نسبت ضخامت جداره به قطر لوله (%)	قطر لوله پس از تفجوشی (μm)	قطر لوله پس از اکستروژن (μm)	انحراف معیار	میانگین
۱۳/۳۷	۱۳/۰۵	۱۳۶۰	۱۵۷۰	۲۳/۱۱	۳۸۸/۷



شکل ۶-۰: تصاویر از جداره ریزلوله

۲۳-۱- نتایج میکرو سختی سنجی

نتایج آزمون میکرو سختی سنجی نمونه‌های تفجوشی شده، در جدول (۳-۳) آورده شده است. با توجه به میانگین سختی نمونه‌ها نتیجه می‌شود که با افزایش درصد تخلخل ساز، سختی ریز لوله‌های تفجوشی شده نیز کاهش می‌یابد سختی در لایه آند $۷۴۶/۶۷\text{Mpa}$ ، در لایه الکترولیت $۲۰۶۱/۷۵\text{Mpa}$ و در لایه کاتد $۶۰۴/۴۸\text{Mpa}$ به دست آمده است. میانگین سختی به دست آمده در این تحقیق $۱/۲\text{Gpa}$ می‌باشد و در مقایسه با پژوهش ارائه شده توسط مانی که سختی به دست آمده $۸/۰۷\text{Gpa}$ است، پایین تر است. در پژوهش‌های ارائه شده توسط سایر پژوهشگران، با درصد تخلخل ساز کمتر و همچنین کمک تفجوشی سختی افزایش داشته است. در این پژوهش با بیشترین درصد تخلخل ساز سختی نمونه‌ها به دست آمده است و نشان می‌دهد که با افزایش تخلخل ساز سختی نمونه‌ها روند کاهشی دارد و در لایه الکترولیت از تخلخل ساز استفاده نشده است سختی این لایه بیشتر از لایه‌های دیگر است. می‌توان علت کاهش سختی را به استفاده از تخلخل ساز و یا وجود عیوب مانند حفره‌های بزرگ نسبت داد.

جدول ۳-۰: میانگین سختی لایه آند تف جوشی شده در دمای ۱۳۵۰° C

شماره	قطر کوچک (μm)	قطر بزرگ (μm)	قطر متوسط (μm)	عمق اثر (μm)	نیرو (kg)	میانگین سختی (HV)
۱	۶۸/۴	۷۵/۵	۷۲	۱۴/۵	۰/۲	۷۱/۶
۲	۶۹/۸	۷۱/۵	۷۰/۷	۱۴/۳	۰/۲	۷۴/۳
۳	۶۹/۵	۷۰/۲	۶۹/۸	۱۴	۰/۲	۷۶/۱
۴	۶۹/۷	۷۱/۹	۷۰/۸	۱۴/۳	۰/۲	۷۴/۵
۵	۶۴/۳	۶۶/۶	۶۵/۴	۱۳/۲	۰/۲	۸۶/۷
۶	۶۷/۱	۷۴/۵	۷۰/۸	۱۴/۳	۰/۲	۷۴/۰
۷	۶۶/۶	۷۳/۳	۷۰	۱۴/۱	۰/۲	۷۵/۸
میانگین سختی سنجی لایه آند						۷۶/۱۴
انحراف معیار سختی سنجی لایه آند						۴/۷۷

جدول ۴-۰: میانگین سختی لایه الکترولیت تف جوشی شده در دمای ۱۳۵۰° C

شماره	قطر کوچک (μm)	قطر بزرگ (μm)	قطر متوسط (μm)	عمق اثر (μm)	نیرو (kg)	میانگین سختی (HV)
۱	۴۱/۶	۴۲/۹	۴۲/۳	۸/۵	۰/۲	۲۰۷/۸
۲	۴۱/۳	۴۱/۷	۴۱/۵	۸/۴	۰/۲	۲۱۵/۳
۳	۴۱/۷	۴۳/۲	۴۲/۴	۸/۶	۰/۲	۲۰۶/۳
۴	۴۰/۵	۴۳/۵	۴۲	۸/۵	۰/۲	۲۱۰
۵	۴۱/۳	۴۲/۴	۴۱/۹	۸/۵	۰/۲	۲۱۱/۸
۶	۴۱/۹	۴۲/۵	۴۲/۲	۸/۵	۰/۲	۲۰۸/۳
۷	۴۰/۳	۴۳/۳	۴۱/۸	۸/۴	۰/۲	۲۱۲/۲
میانگین سختی سنجی لایه الکترولیت						۲۱۰/۲۴
انحراف معیار سختی سنجی لایه الکترولیت						۳/۰۸

جدول ۵-۰: میانگین سختی لایه کاتد تف جوشی شده در دمای ۱۳۵۰°C

شماره	قطر کوچک (μm)	قطر بزرگ (μm)	قطر متوسط (μm)	عمق اثر (μm)	نیرو (kg)	میانگین سختی (HV)
۱	۷۵/۱	۸۱/۴	۷۸/۳	۱۵/۸	۰/۲	۶۰/۶
۲	۷۵/۸	۷۷/۶	۷۶/۷	۱۵/۵	۰/۲	۶۳
۳	۷۳/۵	۸۷/۲	۸۰/۴	۱۶/۲	۰/۲	۵۷/۴
۴	۶۵/۷	۸۴/۸	۷۵/۳	۱۵/۲	۰/۲	۶۵/۵
۵	۷۵/۶	۸۸/۳	۸۱/۹	۱۶/۳	۰/۲	۵۵/۲۹
۶	۷۸/۱	۷۹/۶	۷۸/۹	۱۵/۹	۰/۲	۵۹/۷
۷	۷۰/۹	۷۴/۸	۷۲/۸	۱۵	۰/۲	۷۰
میانگین سختی سنجی لایه کاتد						۶۱/۶۴
انحراف معیار سختی سنجی لایه کاتد						۵

۱-۲۴- نتایج آزمون استحکام خمشی و توزیع ویبول

پس از نتایج به دست آمده از آزمون استحکام خمشی نمونه‌های تفجوشی شده در دمای ۱۳۵۰°C، پراکندگی آماری داده‌ها و احتمال بقای نمونه‌ی تفجوشی شده به وسیله توزیع ویبول بررسی می‌شود.

۱-۲۴-۱ نتایج آزمون استحکام خمشی

مقادیر استحکام خمشی به دست آمده برای نمونه‌های تفجوشی شده در دمای ۱۳۵۰°C در جدول (۳-۴) آورده شده است. با توجه به میانگین استحکام خمشی نمونه‌ها مشاهده شد که پراکندگی داده‌ها بیشتر است؛ و این پراکندگی داده‌های استحکام خمشی، نشان‌دهنده وجود عیوب (تخلخل، ترک و...) بیشتر است.

در تحقیقی که توسط لیو و همکارانش ارائه شده بود با استفاده از الکترولیت LSGM با ضخامت $263\mu\text{m}$ و سلول با پیکره‌بندی (LCNCOLSGM/LSGM/LDC/Ni p LDC/Ni) به قطر خارجی $3/3\text{mm}$ و قطر داخلی 3mm در دمای 1400°C استحکام خمشی معادل 144Mpa به دست آمد [۷۵].

رن و همکارانش میکرو لوله‌ای با زیر لایه آلومینا با ضخامت $300\mu\text{m}$ و سلول نهایی با پیکره‌بندی زیر لایه آلومینا ((alumina substrate/NiO-SDC/SDC/(PBC^۱)) به قطر 2mm در دمای 1450°C استحکام خمشی معادل 125Mpa به دست آمد. در این تحقیق نشان داده شد با افزایش دمای تفجوشی از 1400°C به 1450°C استحکام خمشی افزایش قابل توجهی داشته است. افزودن NiO به عنوان تفجوشی مقاومت خمشی را $1/5$ برابر بیشتر از شرایطی که از کمک تفجوشی استفاده نشود افزایش داد [۷۴].

مانی و همکاران تحقیقی مشابه ارائه دادند که در آن میکرو لوله ای ۵ لایه به روش اکستروژن هم‌زمان ساخته شد. در این تحقیق میکرو لوله‌ای متشکل از ۴ لایه آند و یک لایه الکترولیت به ضخامت نهایی $732\mu\text{m}$ در دمای 1450°C با استحکام خمشی $247/2\text{Mpa}$ به دست آمد [۷۹].

در این پژوهش میکرو لوله ۳ لایه با ضخامت $388/7\text{mm}$ و قطر نهایی $1/36\text{mm}$ به دست آمد که در مقایسه با پژوهش‌های ارائه شده فوق‌الذکر ضخامت، قطر ضخامت و تعداد لایه‌ها کمتر است. با چنین شرایط استحکام خمشی $25/03\text{Mpa}$ به دست آمده است. استحکام پایین را می‌توان به ضخامت و تعداد لایه‌های کمتر، دمای تفجوشی، کمک تفجوشی، جنس لایه، وجود عیوب و تخلخل نسبت داد.

¹ PrBaCo₂O₅₊₆

جدول ۶-۰: نتایج به دست آمده از آزمون خمش سه نقطه نمونه تفجوشی شده در دمای ۱۳۵۰°C

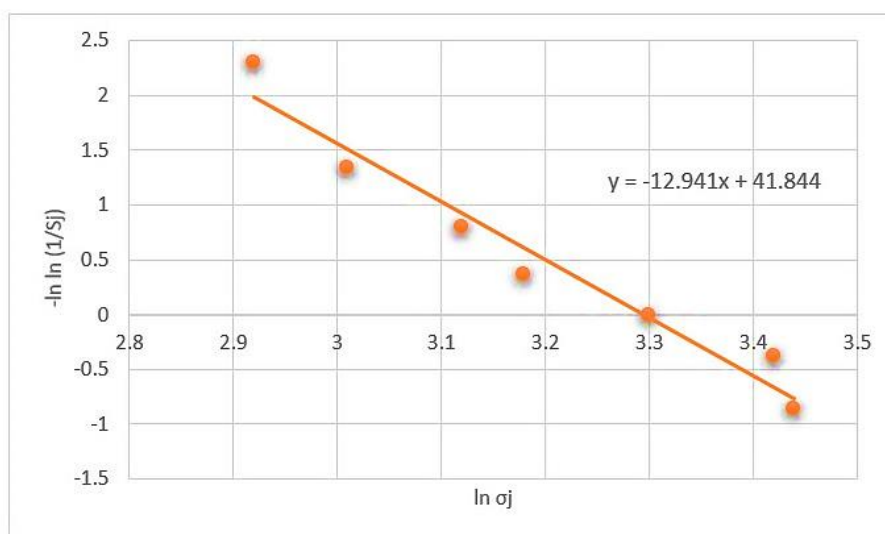
نمونه	نیروی شکست		فاصله بین دو نگه دارنده (mm)	قطر بیرونی (mm)	قطر داخلی (mm)	استحکام خمشی (Mpa)
	(gr)	(N)				
۱	۱۱۶	۱/۱۳۷	۲۰	۱/۳۶	۰/۶۲	۲۴/۰۵
۲	۹۸	۰/۹۶۱	۲۰	۱/۳۶	۰/۶۲	۲۰/۳۳
۳	۱۴۸	۱/۴۵۱	۲۰	۱/۳۶	۰/۶۲	۳۰/۷۰
۴	۱۳۲	۱/۲۹۴	۲۰	۱/۳۶	۰/۶۲	۲۷/۳۸
۵	۱۱۰	۱/۰۷۸	۲۰	۱/۳۶	۰/۶۲	۲۲/۸۱
۶	۹۰	۰/۸۸۲	۲۰	۱/۳۶	۰/۶۲	۱۸/۶۶
۷	۱۵۱	۱/۴۸۰	۲۰	۱/۳۶	۰/۶۲	۳۱/۳۱
میانگین استحکام خمشی						۲۵/۰۳
انحراف معیار استحکام خمشی						۴/۹۲

۱-۲-۲ نتایج توزیع ویبول

داده‌های به دست آمده مدول ویبول نمونه‌های تفجوشی شده در جدول (۷-۳) بیان شده و طبق آن‌ها، نمودار $-\ln \ln (1/S_j)$ بر حسب $\ln (\sigma_j)$ رسم شده است. تصویر این نمودار را در شکل (۳-۳) می‌توان مشاهده کرد. شیب خط که همان مدول ویبول است، پراکندگی داده‌ها را نشان می‌دهد. کاهش شیب خط پراکندگی بیشتر داده‌ها را نشان می‌دهد. همچنین مدول ویبول نسبت عکس با میزان تخلخل و عیوب دارد. کاهش مدول ویبول افزایش عیوب را نشان می‌دهد. استحکام ویبول، مدول ویبول و احتمال بقا برای نمونه‌های تفجوشی شده در جدول (۶-۳) آورده شده است.

جدول ۷-۰: داده‌های به‌دست‌آمده مدول ویبول نمونه تفجوشی شده در دما ۱۳۵۰°C

j	S_j	σ_j	$\ln \sigma_j$	$-\ln \ln (1/S_j)$
۱	۰/۹۰۵	۱۸/۶۶	۲/۹۲	۲/۳۰
۲	۰/۷۷۰	۲۰/۳۳	۳/۰۱	۱/۳۴
۳	۰/۶۳۵	۲۲/۸۱	۳/۱۲	۰/۷۹
۴	۰/۵	۲۴/۰۵	۳/۱۸	۰/۳۶
۵	۰/۳۶۴	۲۷/۳۸	۳/۳۰	-۰/۰۱
۶	۰/۲۲۹	۳۰/۷۰	۳/۴۲	-۰/۳۸
۷	۰/۰۹۴	۳۱/۳۱	۳/۴۴	-۰/۸۶



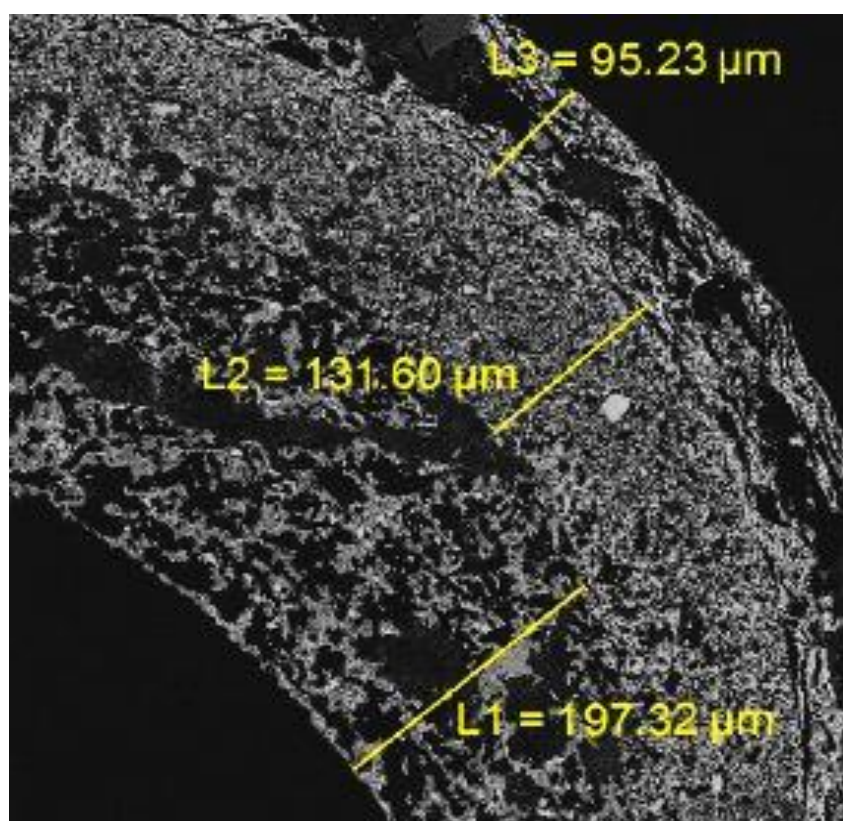
شکل ۷-۰: نمودار ویبول نمونه تفجوشی شده در دمای ۱۳۵۰°C

جدول ۸-۰: خواص ویبول نمونه‌های تفجوشی شده در دمای ۱۳۵۰°C

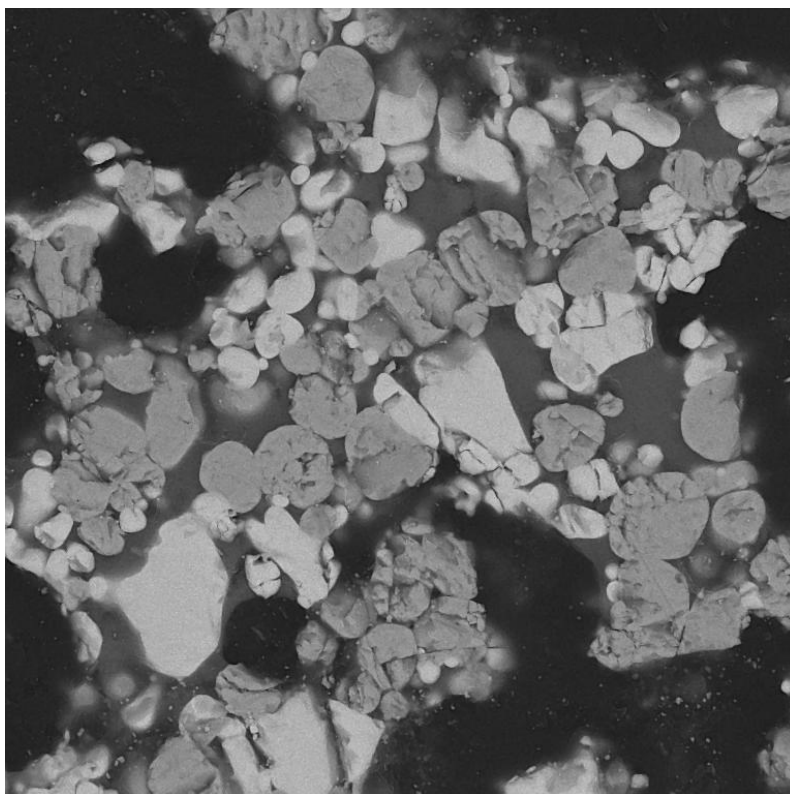
احتمال بقا (Mpa)	مدول ویبول	استحکام ویبول	دمای تفجوشی (Mpa)
۱۴/۸۶	۱۲/۹۴	۲۵/۳۵	۱۳۵۰°C

۱-۲۵- نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی

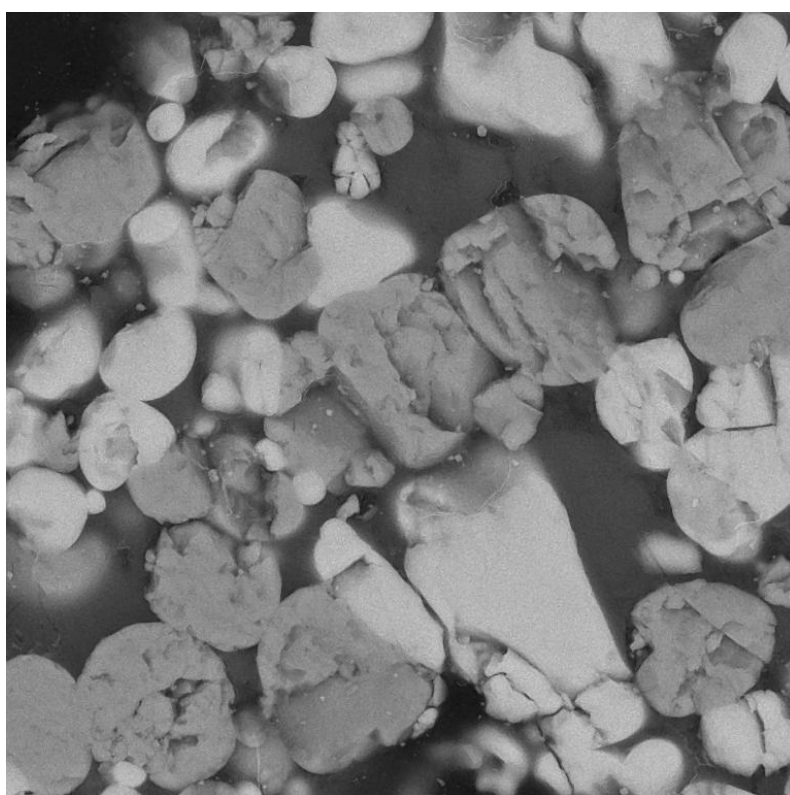
در این بخش تصاویر FESEM مربوط به ریز لوله تفجوشی شده در دمای 1350°C آورده شده است. سه لایه از ریز لوله اکستروود شده در تصاویر مشاهده می‌شود. این تصاویر نشان می‌دهد به وسیله اکستروژن همزمان می‌توان لوله‌ای سه لایه با چسبندگی خوبی بدست آورد. به صورت کلی لایه های آند و کاتد باید متخلخل و دارای حفره های ریز باشند و خاصیت لایه الکتrolیت به گونه‌ای است که تا حد ممکن چگال و فاقد هرگونه حفره‌ای باشد. لایه‌های آند و کاتد با ۳۰ درصد تخلخل ساز تفجوشی شدند. با تصاویر بدست آمده از SEM مشاهده می‌شود لایه الکتrolیت متراکم است و لایه کاتد و آند دارای تخلخل بالا هستند. همچنین در دو لایه کاتد و آند عیوب ترک نیز قابل رویت است.



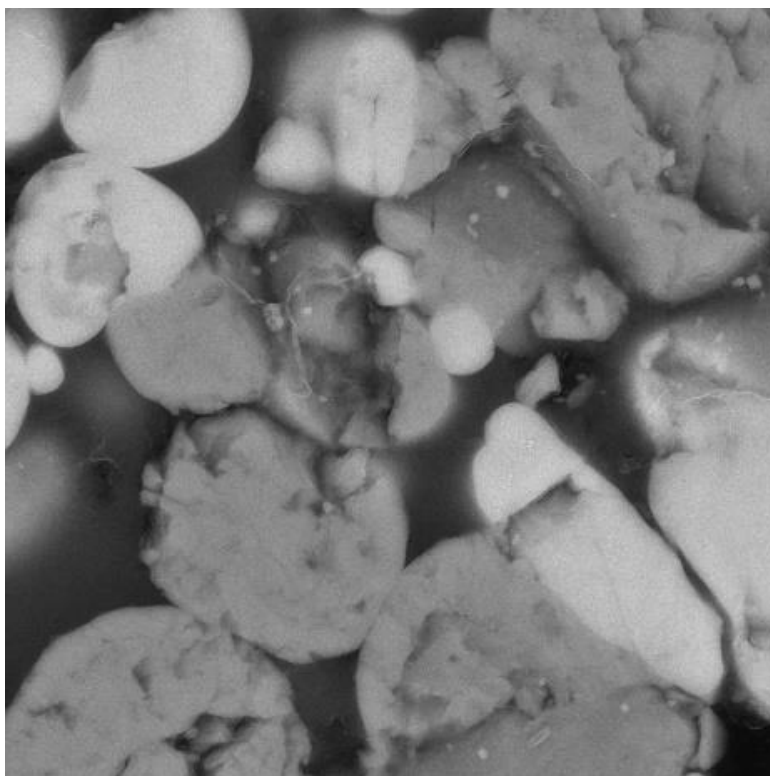
شکل ۸-۰: تصویر FESEM از سه لایه با بزرگنمایی ۳۵۰ برابر



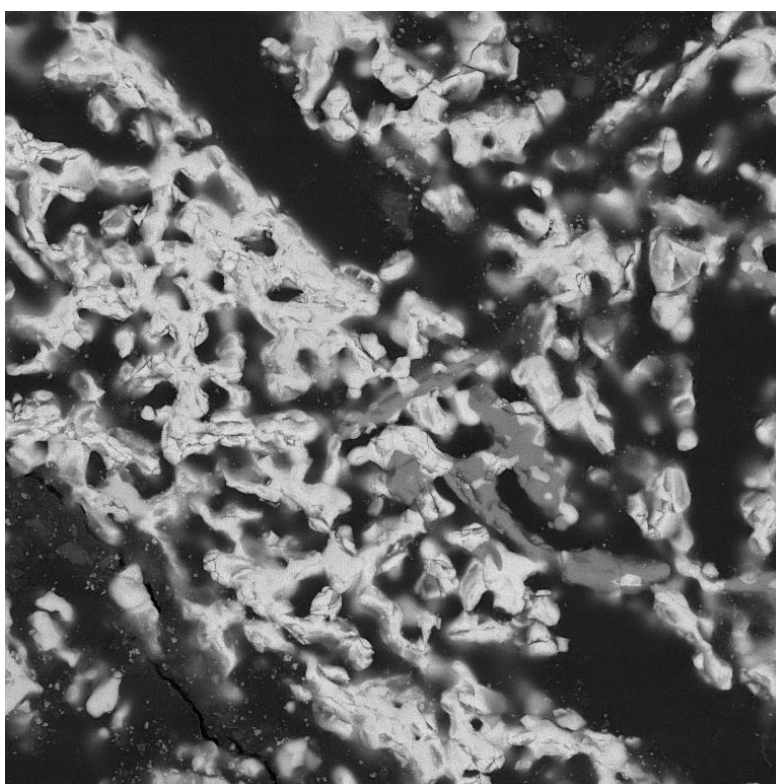
شکل ۹-۰: تصویر FESEM از لایه آند با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر



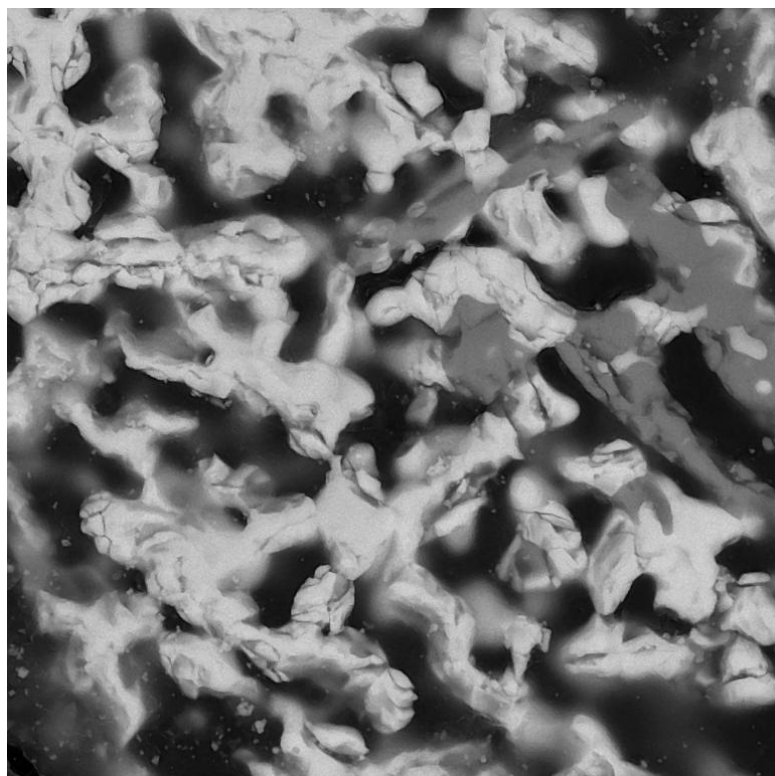
شکل ۱۰-۰: تصویر FESEM از لایه آند با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر



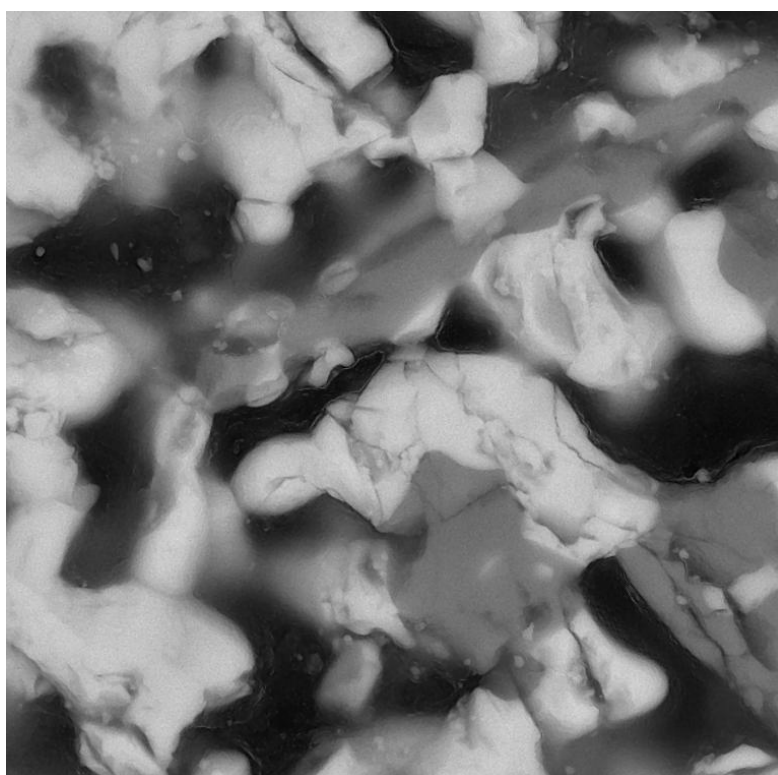
شکل ۱۱-۰: تصویر FESEM از لایه آند با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ برابر



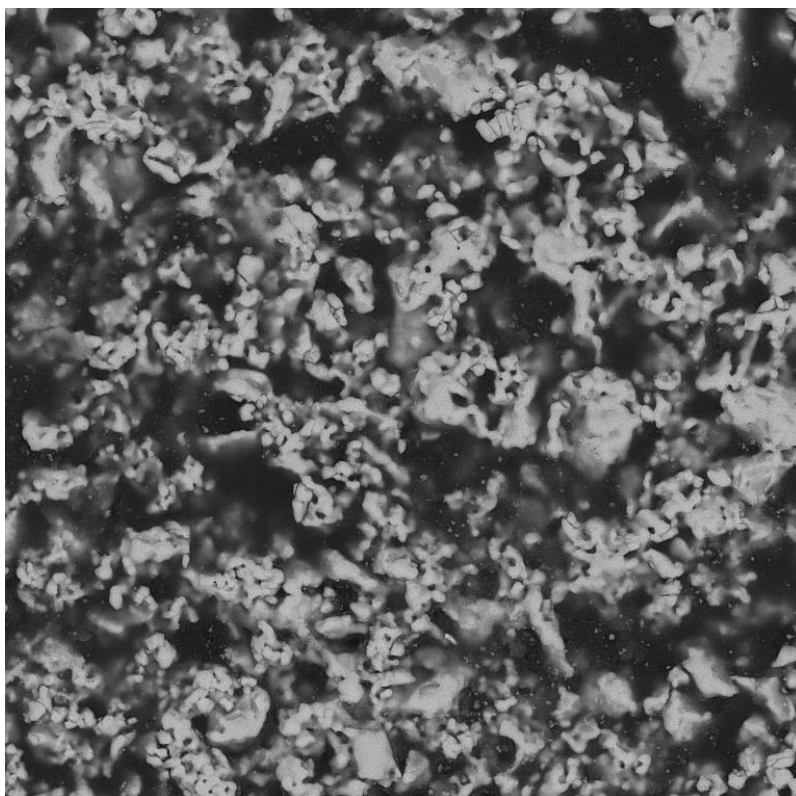
شکل ۱۲-۰: تصویر FESEM از لایه کاتد با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر



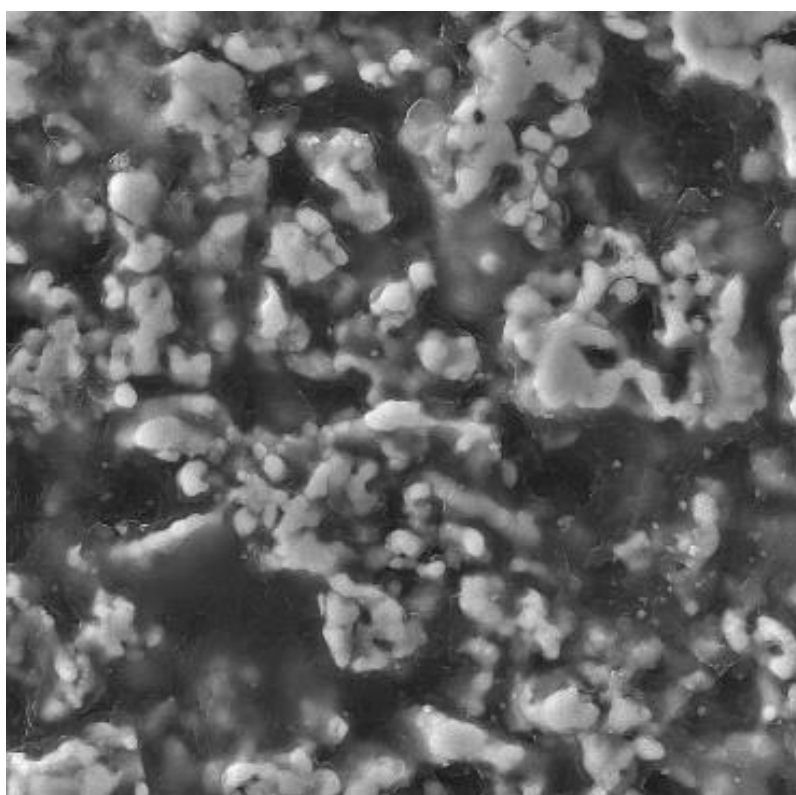
شکل ۱۳-: تصویر FESEM از لایه کاتد با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر



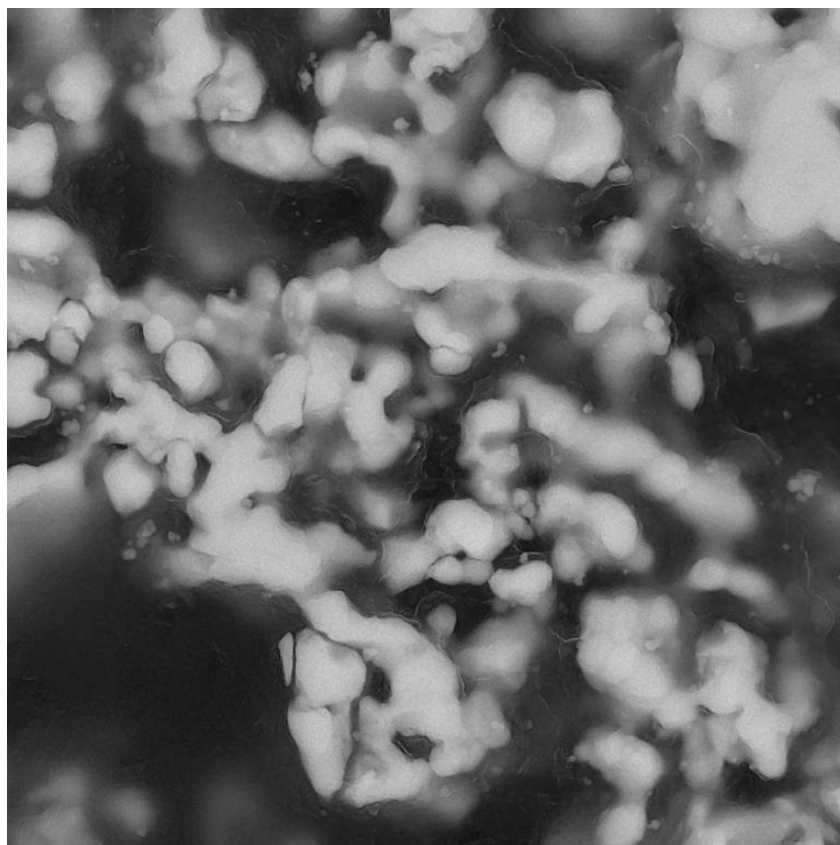
شکل ۱۴-: تصویر FESEM از لایه کاتد با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ برابر



شکل ۱۵-۰: تصویر FESEM از لایه الکترولیت با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر



شکل ۱۶-۰: تصویر FESEM از لایه الکترولیت با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر



شکل ۱۷-۰: تصویر FESEM از لایه الکتروولیت با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ برابر

فصل ۴: نتیجه گیری

در این پژوهش هدف تولید ریزلوله‌های سرامیکی به روش اکستروژن بود که نتایج حاصل از این پژوهش به شرح زیر است:

- قالب طراحی شده توانایی تولید لوله‌هایی با مقطع دایره‌ای و ثابت به قطر $1/6 \text{ mm}$ را دارا است.
- در این پژوهش برای لایه خارجی، لایه کاتد از پودر LSM، برای لایه وسط، لایه الکترولیت از پودر 8YSZ، برای لایه داخلی، لایه آند از پودر NiYSZ، برای خمیر هسته قربانی شونده از پودر گرافیت و گلیسیرین، متیل سلولز و آب مقطر دیونیزه، به ترتیب به‌عنوان روان‌ساز، چسب و حلال استفاده شده است.
- ترکیب بهینه خمیر آند به درصد وزنی دارای $55/7\%$ پودر NiYSZ، $23/8\%$ پودر گرافیت برای تخلخل سازی، $15/5\%$ آب مقطر دیونیزه، 3% گلیسیرین و 2% متیل سلولز بود. ترکیب بهینه خمیر الکترولیت به درصد وزنی دارای $77/5\%$ پودر 8YSZ، 17% آب مقطر دیونیزه، 3% گلیسیرین و $2/5\%$ متیل سلولز بود. ترکیب بهینه خمیر کاتد به درصد وزنی دارای $57/05\%$ پودر LSM، $24/45\%$ پودر گرافیت برای تخلخل سازی، 14% آب مقطر دیونیزه، 3% گلیسیرین و $1/5\%$ متیل سلولز بود. ترکیب بهینه خمیر هسته نیز به درصد وزنی دارای 59% پودر گرافیت، $35/5\%$ آب مقطر دیونیزه، 2% گلیسیرین و $3/5\%$ متیل سلولز بود.
- با استفاده از قالب اکستروژن هم‌زمان طراحی شده، خمیر سه لایه و هسته مرکزی به صورت هم‌زمان اکستروژن شدند و نمونه‌های تر با قطر آخرین لایه، لایه کاتد که $1/6 \text{ mm}$ در طراحی اعمال شده بود، ساخته شدند.
- نمونه‌های تولید شده پس از خشک شدن در هوای آزاد آزمایشگاه، در دمای 1350°C به مدت ۲ ساعت تف جوشی شدند.
- با تفجوشی نمونه‌ها در دمای 1350°C ریز لوله‌هایی با قطر $1360 \mu\text{m}$ و ضخامت جداره $23 \pm 388 \mu\text{m}$ تولید شد.

• نمونه‌های تفجوشی شده در دمای 135.0°C دارای سختی $4 \pm 746 \text{ Mpa}$ در لایه آند،

$3 \pm 2061 \text{ Mpa}$ در لایه الکترولیت، $5 \pm 604 \text{ Mpa}$ در لایه کاتد و استحکام خمشی 4 ± 25

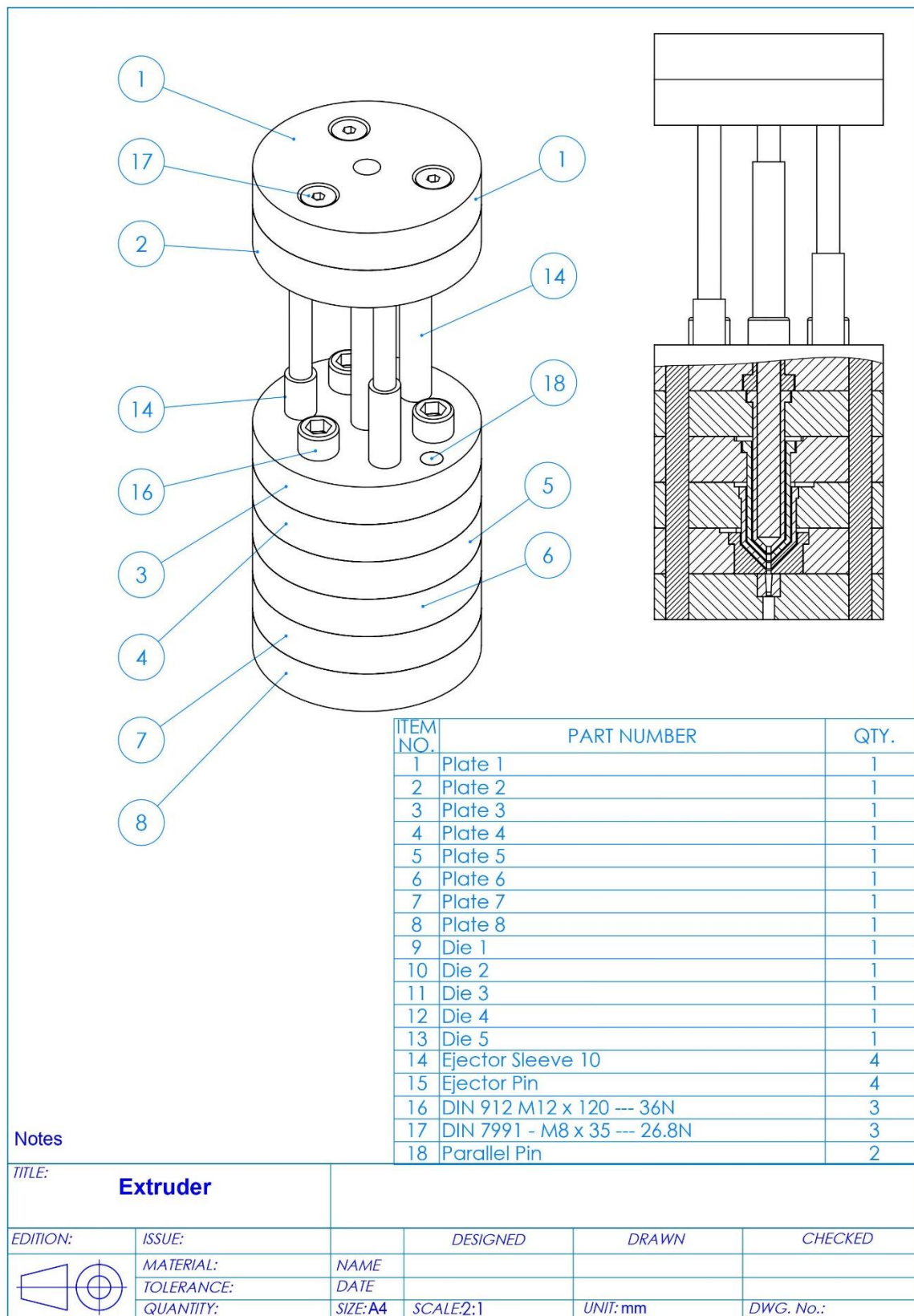
با 0.999 درصد احتمال بقا در تنش $14/86 \text{ Mpa}$ بودند.

۱-۲۶- پیشنهاد برای کارهای آینده

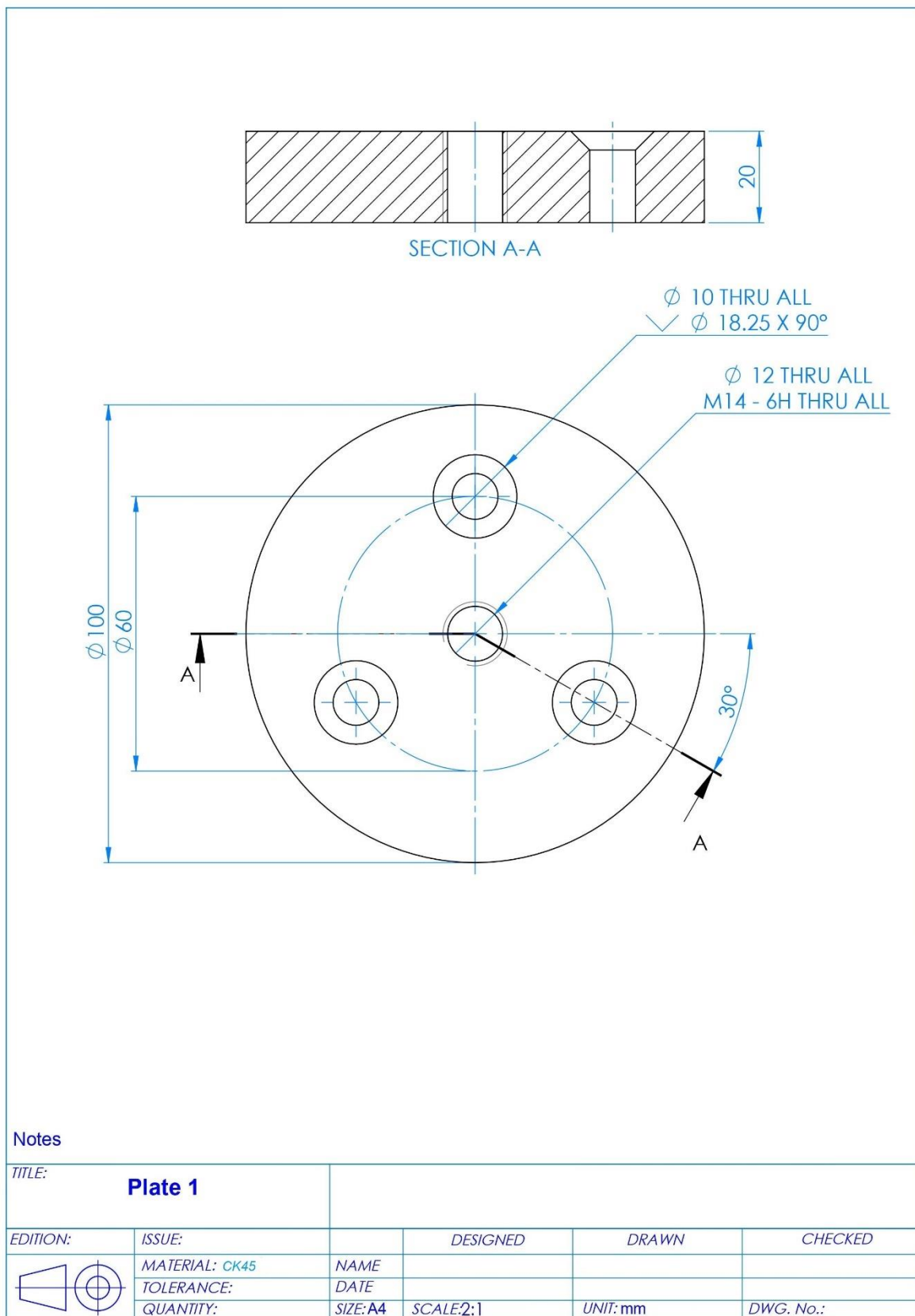
ساخت میکرو لوله‌های مسطح به روش اکستروژن ۳ لایه به صورت همزمان، آنالیز و شبیه‌سازی قالب ساخته شده در نرم افزارهای مربوطه برای اطمینان از عملکرد صحیح قالب و فرآیند اکستروژن و همچنین بررسی اثر دماهای مختلف بر فرآیند اکستروژن برای کارهای آینده پیشنهاد می‌شود.

سوستا

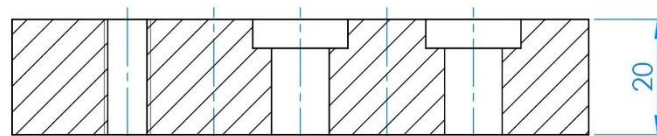
در این بخش قطعات مربوط به قالب اکستروژن همزمان ساخته شده در این پژوهش آورده شده است.



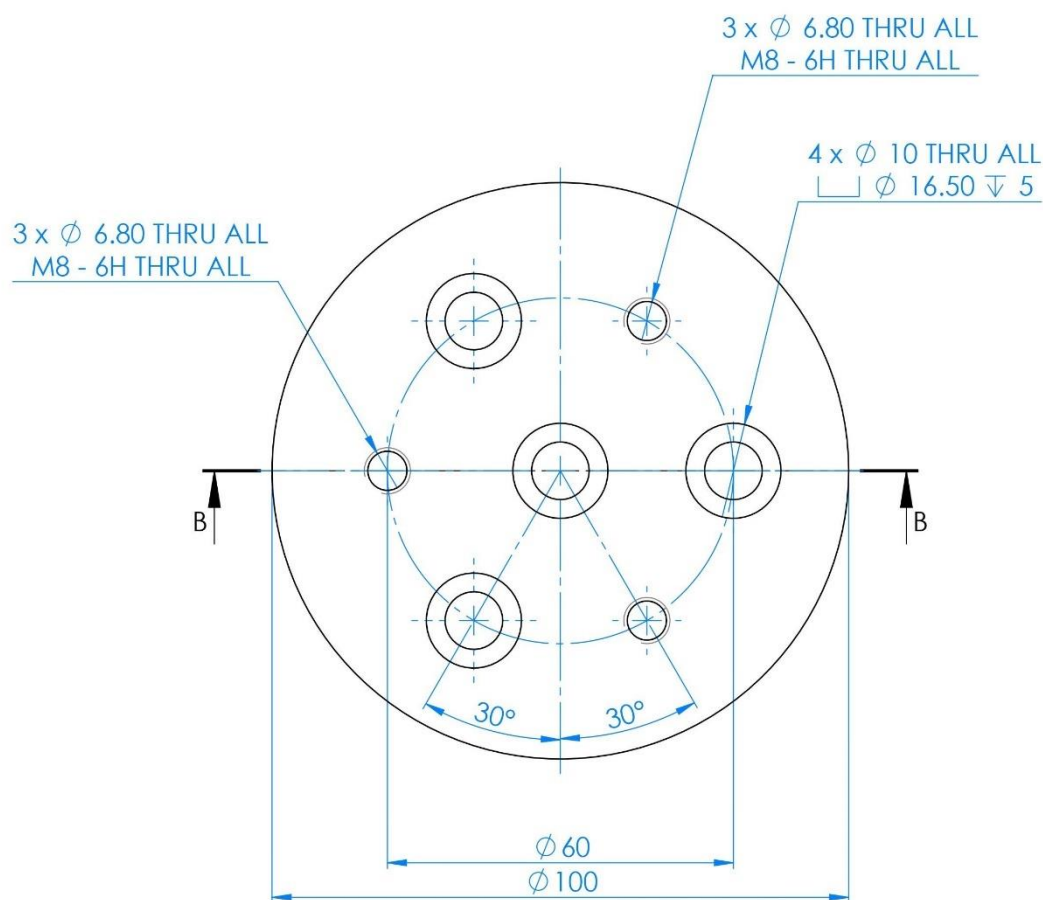
پیوست الف: قالب مونتاژ شده



پیوست ب: نقشه صفحه ۱ قالب



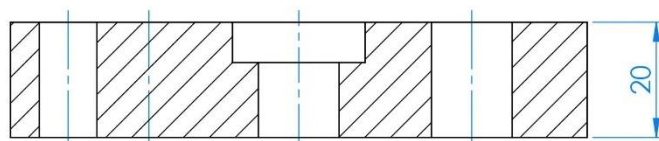
SECTION B-B



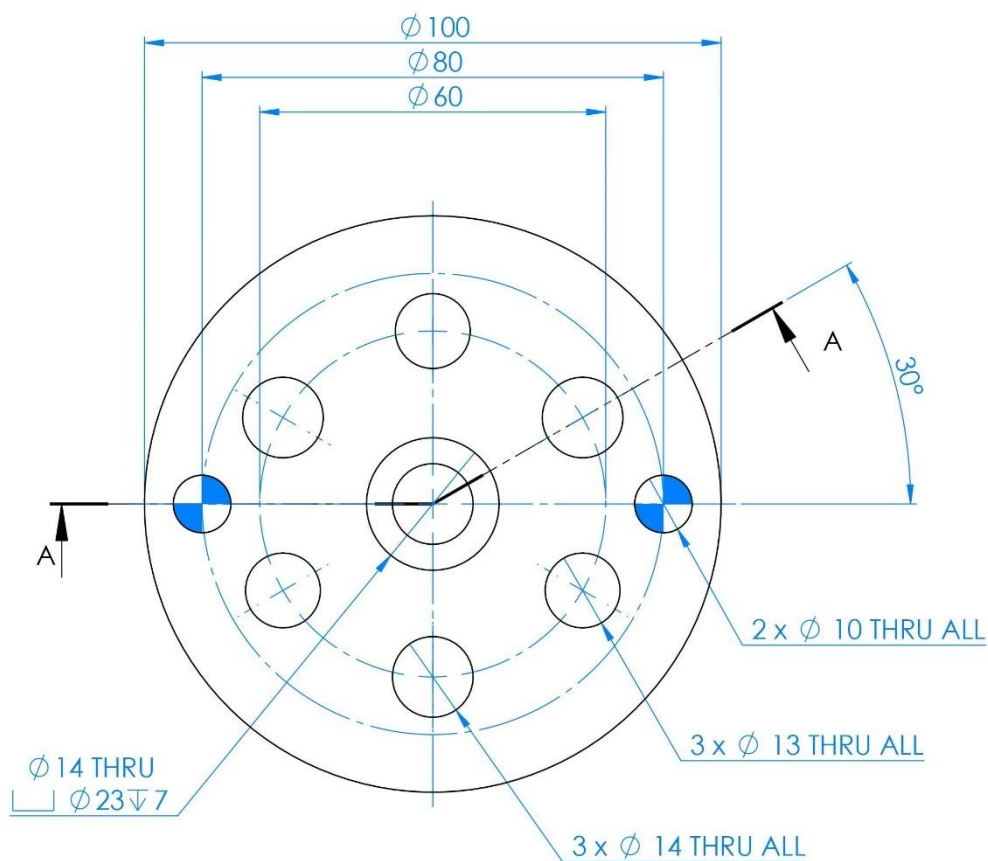
Notes

TITLE:		Plate 2			
EDITION:	ISSUE:	DESIGNED	DRAWN	CHECKED	
	MATERIAL: CK45	NAME			
	TOLERANCE:	DATE			
	QUANTITY:	SIZE: A4	SCALE: 2:1	UNIT: mm	DWG. No.:

پیوست ج: نقشه صفحه ۲ قالب



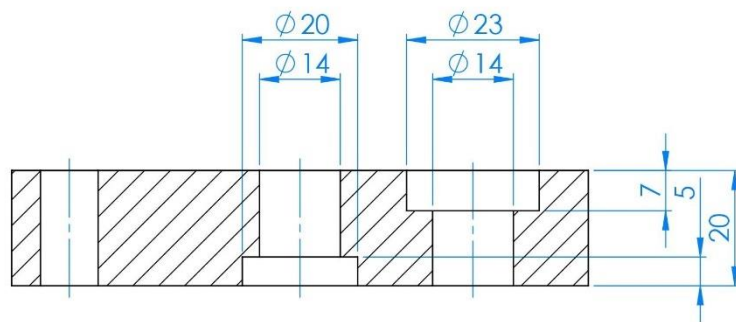
SECTION A-A



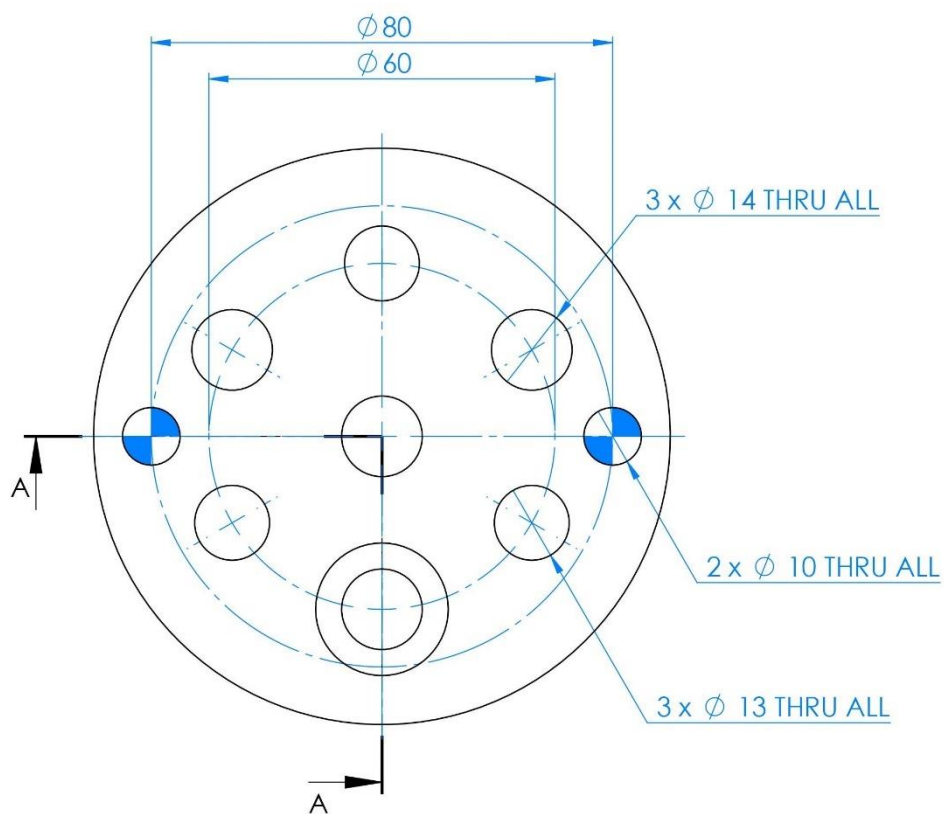
Notes

TITLE: Plate 3					
EDITION:	ISSUE:	DESIGNED	DRAWN	CHECKED	
	MATERIAL: CK45	NAME			
	TOLERANCE:	DATE			
	QUANTITY:	SIZE: A4	SCALE: 2:1	UNIT: mm	DWG. No.:

پیوست د: نقشه صفحه ۳ قالب



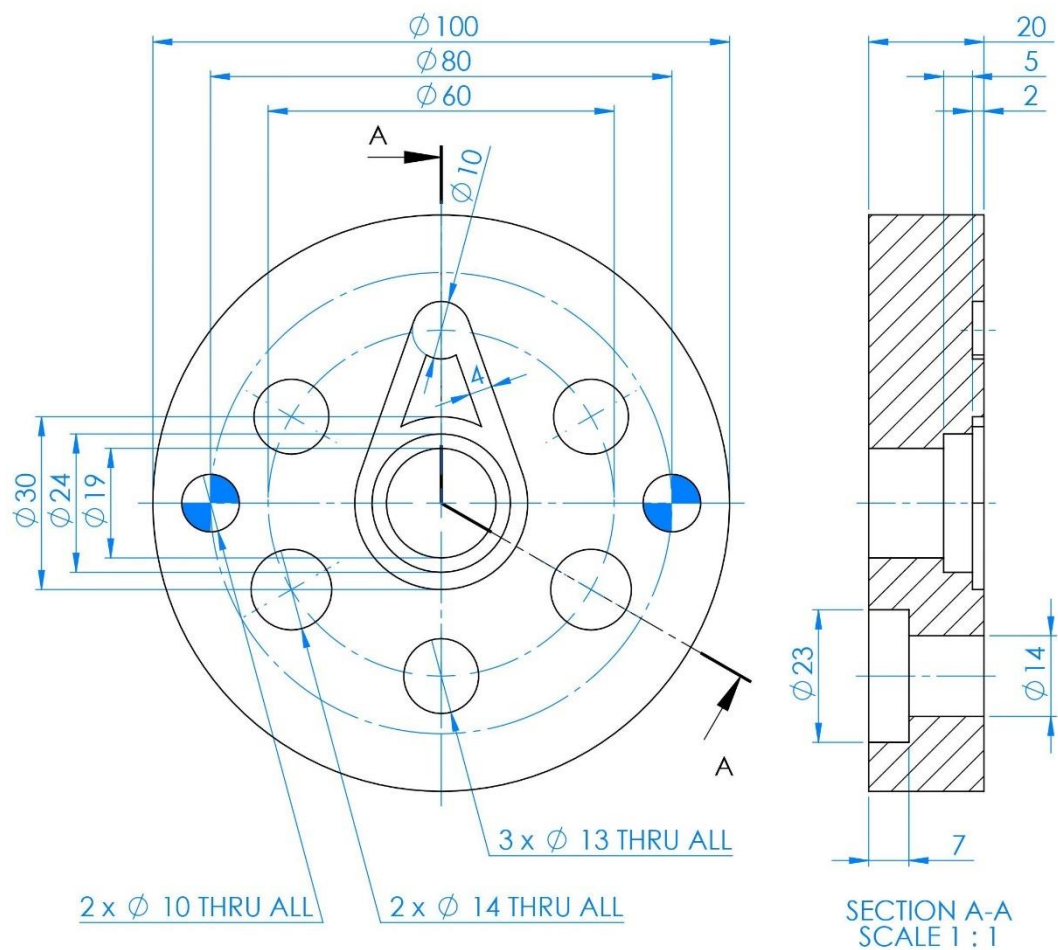
SECTION A-A
SCALE 1 : 1



Notes

TITLE: Plate 4					
EDITION:	ISSUE:	DESIGNED	DRAWN	CHECKED	
	MATERIAL: CK45	NAME			
	TOLERANCE:	DATE			
	QUANTITY:	SIZE: A4	SCALE: 2:1	UNIT: mm	DWG. No.:

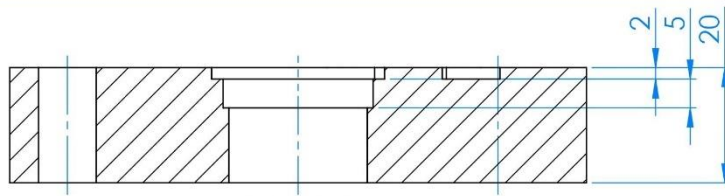
پیوست ه: نقشه صفحه ۴ قالب



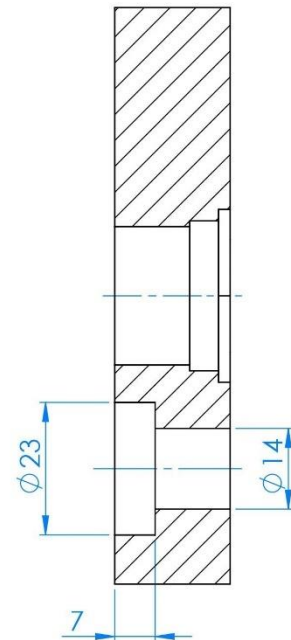
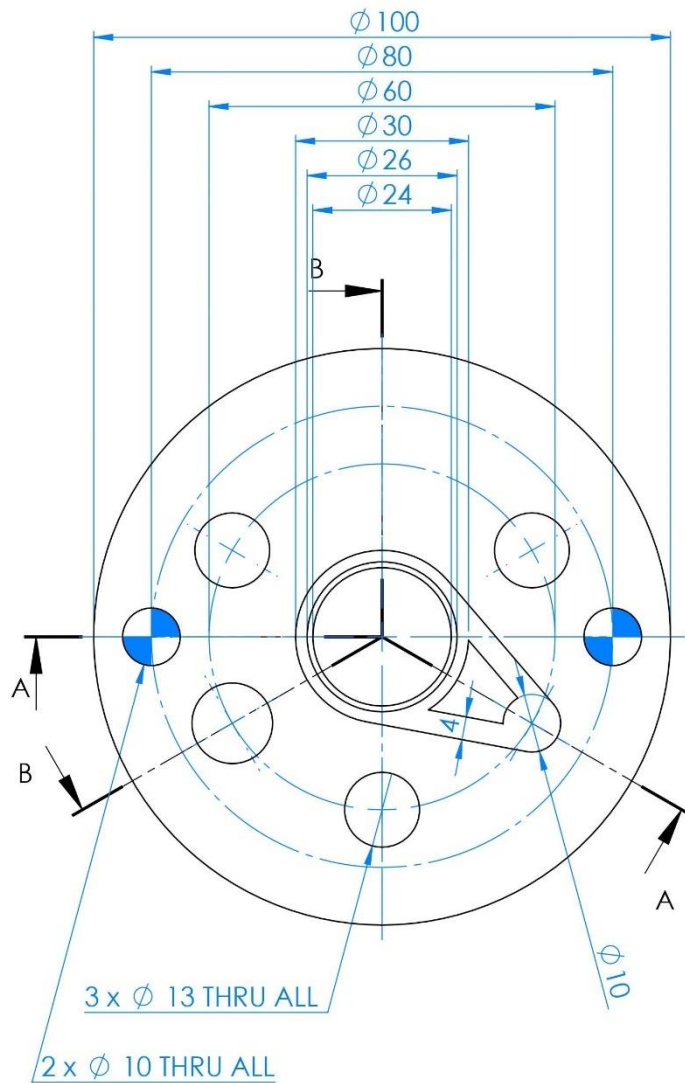
Notes

TITLE: Plate 5					
EDITION:	ISSUE:	DESIGNED	DRAWN	CHECKED	
	MATERIAL: CK45	NAME			
	TOLERANCE:	DATE			
	QUANTITY:	SIZE: A4	SCALE: 2:1	UNIT: mm	DWG. No.:

پیوست و: نقشه صفحه ۵ قالب



SECTION A-A

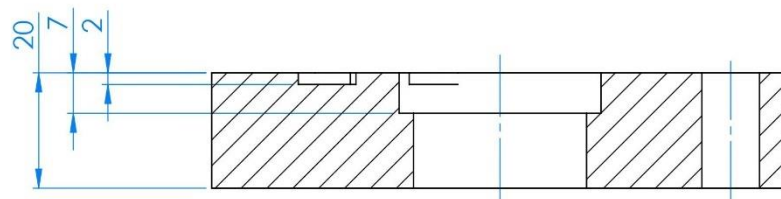


SECTION B-B

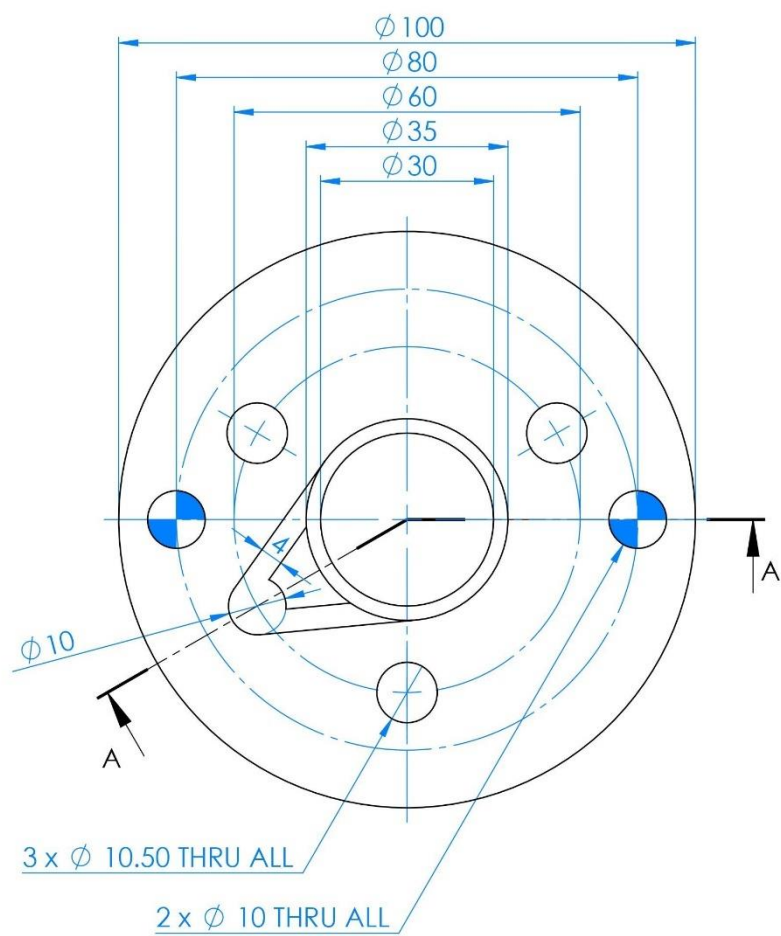
Notes

TITLE:		Plate 6			
EDITION:	ISSUE:	DESIGNED	DRAWN	CHECKED	
	MATERIAL: CK45	NAME			
	TOLERANCE:	DATE			
	QUANTITY:	SIZE: A4	SCALE: 2:1	UNIT: mm	DWG. No.:

پیوست ز: نقشه صفحه ۶ قالب



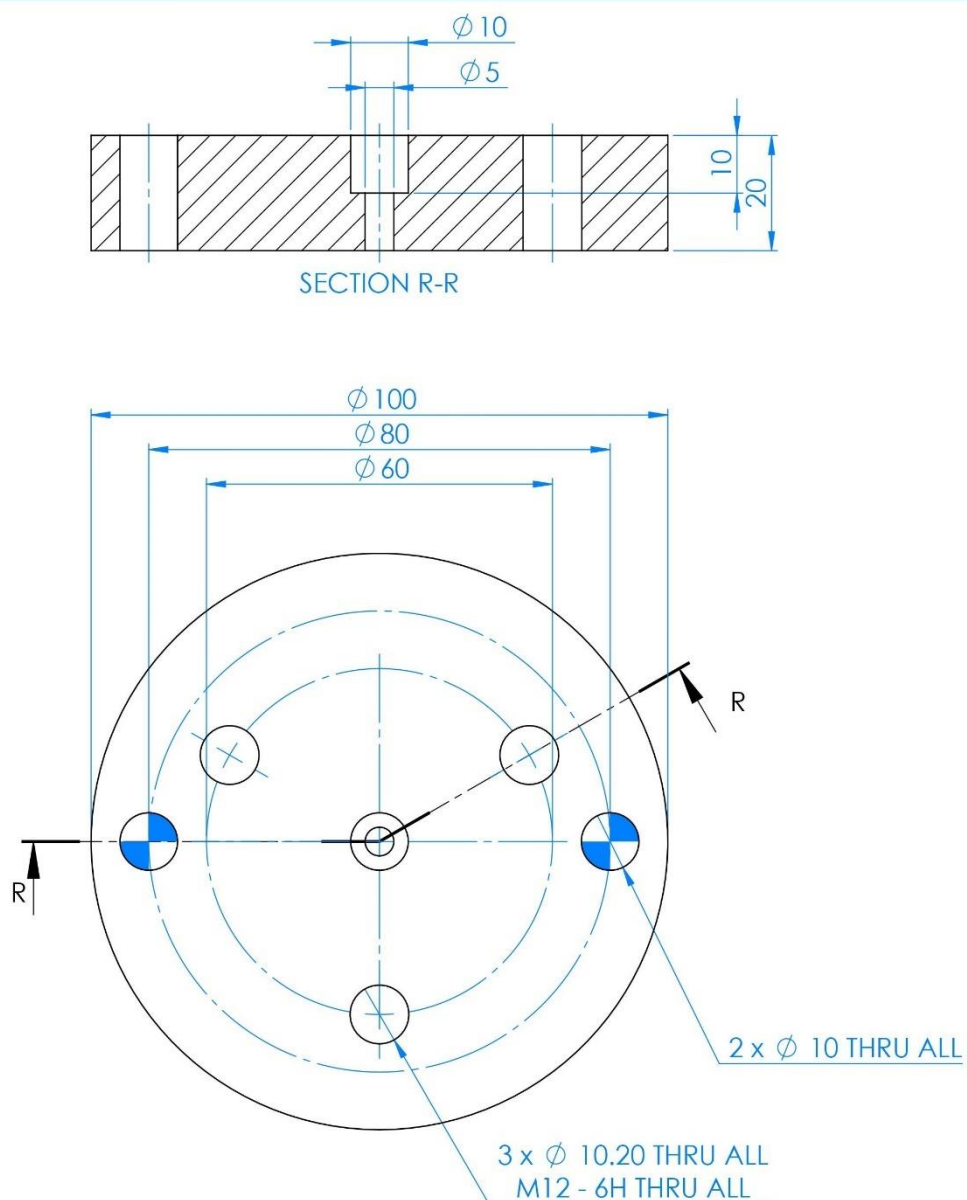
SECTION A-A



Notes

TITLE: Plate 7					
EDITION:	ISSUE:	DESIGNED	DRAWN	CHECKED	
	MATERIAL: CK45	NAME			
	TOLERANCE:	DATE			
	QUANTITY:	SIZE: A4	SCALE: 2:1	UNIT: mm	DWG. No.:

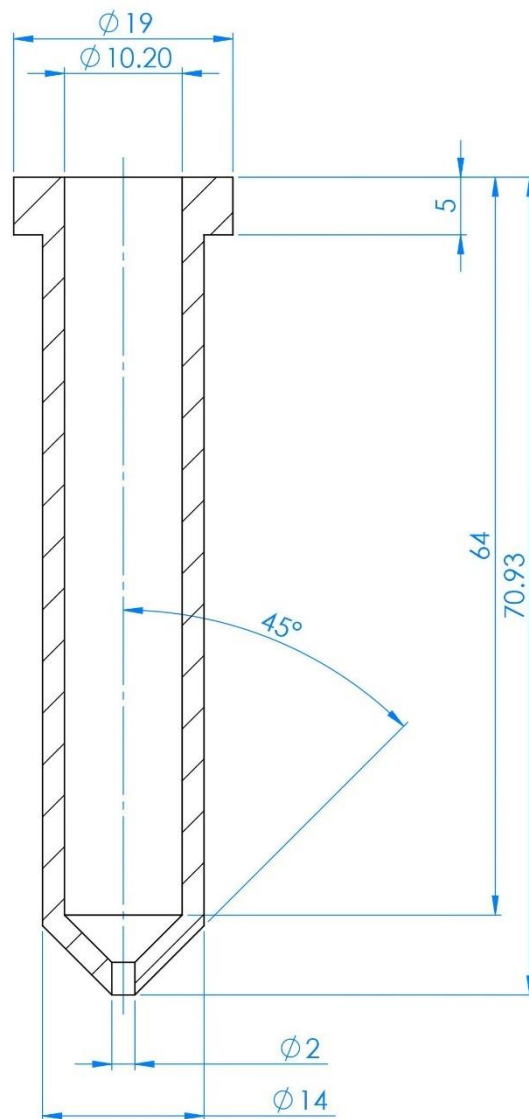
پیوست ح: نقشه صفحه ۷ قالب



Notes

TITLE: Plate 8					
EDITION:	ISSUE:	DESIGNED	DRAWN	CHECKED	
	MATERIAL: CK45	NAME			
	TOLERANCE:	DATE			
	QUANTITY:	SIZE: A4	SCALE: 2:1	UNIT: mm	DWG. No.:

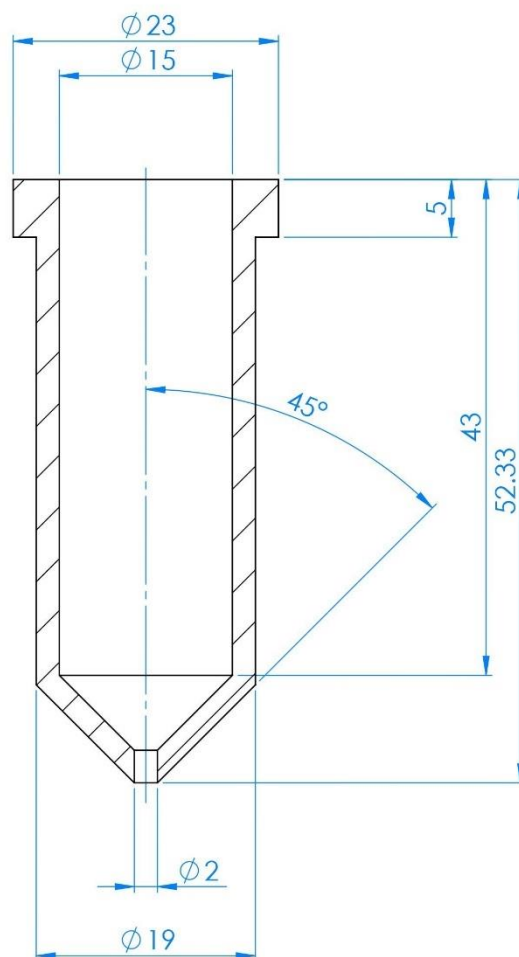
پیوست ط: نقشه صفحه ۸ قالب



Notes

TITLE: Die 1					
EDITION:	ISSUE:		DESIGNED	DRAWN	CHECKED
	MATERIAL: CK45	NAME			
	TOLERANCE:	DATE			
	QUANTITY:	SIZE: A4	SCALE: 2:1	UNIT: mm	DWG. No.:

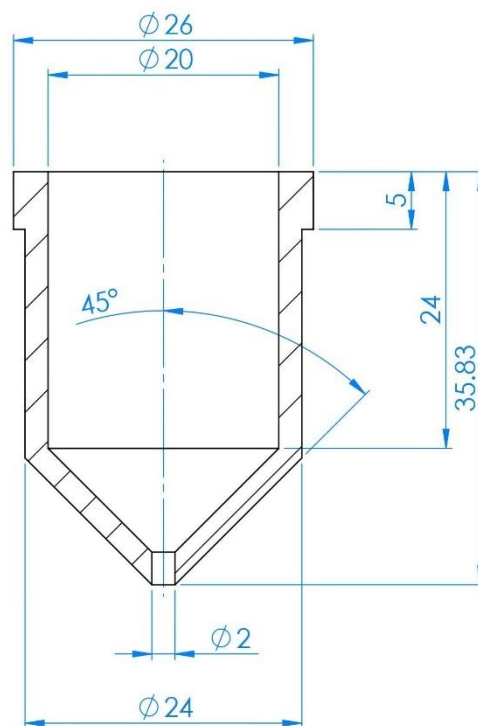
پیوست ی: نقشه نازل ۱ قالب



Notes

TITLE: Die 2					
EDITION:	ISSUE:	DESIGNED	DRAWN	CHECKED	
	MATERIAL: CK45	NAME			
	TOLERANCE:	DATE			
	QUANTITY:	SIZE: A4	SCALE: 2:1	UNIT: mm	DWG. No.:

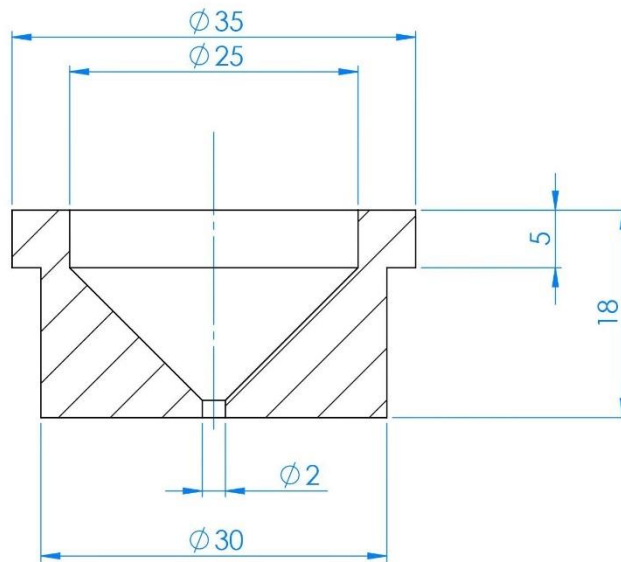
پیوست ک: نقشه نازل ۲ قالب



Notes

TITLE: Die 3					
EDITION:	ISSUE:		DESIGNED	DRAWN	CHECKED
	MATERIAL: CK45	NAME			
	TOLERANCE:	DATE			
	QUANTITY:	SIZE: A4	SCALE: 2:1	UNIT: mm	DWG. No.:

پیوست ل: نقشه نازل ۳ قالب



Notes

TITLE: Die 4					
EDITION:	ISSUE:		DESIGNED	DRAWN	CHECKED
	MATERIAL: CK45	NAME			
	TOLERANCE:	DATE			
	QUANTITY:	SIZE: A4	SCALE: 2:1	UNIT: mm	DWG. No.:

پیوست م: نقشه نازل ۴ قالب

منبع

1. K. Kendall and M. Kendall, *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century: Fundamentals, Design and Applications* (Elsevier, 2015).
2. D. Yoon, J.-J. Lee, H.-G. Park, and S.-H. Hyun, "NiO/YSZ–YSZ nanocomposite functional layer for high performance solid oxide fuel cell anodes," *J. Electrochem. Soc.* **157**, B455 (2010).
3. V. Cigolotti, S. McPhail, P. Lunghi, C. Barchiesi, and M. Chianella, "ITALIAN NATIONAL AGENCY FOR NEW TECHNOLOGIES, ENERGY AND SUSTAINABLE ECONOMIC DEVELOPMENT," (n.d.).
4. K. Huang and J. B. Goodenough, "Solid oxide fuel cell technology: principles, performance and operations," (2009).
5. A. H. Barber, S. R. Cohen, and H. D. Wagner, "Measurement of carbon nanotube–polymer interfacial strength," *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4140–4142 (2003).
6. A. Appleby and F. Foulkes, "A Fuel Cell Handbook, 2nd," (1993).
7. S. Kakac, A. Pramuanjaroenkij, and X. Y. Zhou, "A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy* **32**, 761–786 (2007).
8. S. Yang, I. Ozeki, X. Chen, T. Katsuno, and S. Motojima, "Preparation of single-helix carbon microcoils by catalytic CVD process," *Thin Solid Films* **516**, 718–721 (2008).
9. J. Larminie, A. Dicks, and M. S. McDonald, *Fuel Cell Systems Explained* (J. Wiley Chichester, UK, 2003), Vol. 2.
10. N. E. A. BASRI, "Microbial fuel cells using mixed cultures of wastewater for electricity generation," in *Prosiding Seminar Kimia Bersama UKM-ITB VIII* (2009), Vol. 9, p. 11.
11. I.-S. Kim, K.-J. Chae, M.-J. Choi, and W. Verstraete, "Microbial fuel cells: recent advances, bacterial communities and application beyond electricity generation," *Environ. Eng. Res.* **13**, 51–65 (2008).
12. O. Z. Sharaf and M. F. Orhan, "An overview of fuel cell technology: Fundamentals and

- applications," *Renew. Sustain. energy Rev.* **32**, 810–853 (2014).
13. S. C. Singhal and K. Kendall, *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications* (Elsevier, 2003).
 14. C. Watanabe, "Ene-farms use hydrogen to power homes but don't come cheap," *Bloom. Bus. Week* (2015).
 15. D. Hart, S. Jones, and J. Lewis, "The Fuel Cell Industry Review 2020," (2020).
 16. N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, and K. Balani, "Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review," *Prog. Mater. Sci.* **72**, 141–337 (2015).
 17. S. M. Jamil, M. H. D. Othman, M. A. Rahman, J. Jaafar, A. F. Ismail, and K. Li, "Recent fabrication techniques for micro-tubular solid oxide fuel cell support: a review," *J. Eur. Ceram. Soc.* **35**, 1–22 (2015).
 18. M. Bianco, M. Linder, Y. Larring, and F. Greco, "Lifetime issues for solid oxide fuel cell interconnects," in *Solid Oxide Fuel Cell Lifetime and Reliability* (Elsevier, 2017), pp. 121–144.
 19. M. C. Tucker, "Progress in metal-supported solid oxide fuel cells: A review," *J. Power Sources* **195**, 4570–4582 (2010).
 20. H. Shi, C. Su, G. Yang, R. Ran, Y. Hao, M. O. Tade, and Z. Shao, "Fabrication and operation of flow-through tubular SOFCs for electric power and synthesis gas cogeneration from methane," *AIChE J.* **60**, 1036–1044 (2014).
 21. J. H. Zhu and H. Ghezeli-Ayagh, "Cathode-side electrical contact and contact materials for solid oxide fuel cell stacking: A review," *Int. J. Hydrogen Energy* **42**, 24278–24300 (2017).
 22. P. A. Lessing, "A review of sealing technologies applicable to solid oxide electrolysis cells," *J. Mater. Sci.* **42**, 3465–3476 (2007).
 23. R. N. Singh, "Sealing technology for solid oxide fuel cells (SOFC)," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **4**, 134–144 (2007).
 24. B. Timurkutluk, C. Timurkutluk, M. D. Mat, and Y. Kaplan, "A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells," *Renew. Sustain. Energy Rev.* **56**, 1101–1121 (2016).
 25. V. Lawlor, S. Griesser, G. Buchinger, A. G. Olabi, S. Cordiner, and D. Meissner, "Review of the micro-tubular solid oxide fuel cell: Part I. Stack design issues and research activities," *J. Power Sources* **193**, 387–399 (2009).

26. K. S. Howe, G. J. Thompson, and K. Kendall, "Micro-tubular solid oxide fuel cells and stacks," *J. Power Sources* **196**, 1677–1686 (2011).
27. D. P. Wilkinson, J. Zhang, R. Hui, J. Fergus, and X. Li, *Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Materials Properties and Performance* (CRC press, 2009).
28. A. B. Stambouli and E. Traversa, "Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy," *Renew. Sustain. energy Rev.* **6**, 433–455 (2002).
29. B. S. Prakash, S. S. Kumar, and S. T. Aruna, "Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: a review," *Renew. Sustain. Energy Rev.* **36**, 149–179 (2014).
30. K. Kendall, "Progress in solid oxide fuel cell materials," *Int. Mater. Rev.* **50**, 257–264 (2005).
31. V. M. Janardhanan and O. Deutschmann, "Modeling of solid-oxide fuel cells," *Zeitschrift für Phys. Chemie* **221**, 443–478 (2007).
32. O. Yamamoto, "Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects," *Electrochim. Acta* **45**, 2423–2435 (2000).
33. J. Yoo, S.-K. Woo, J. H. Yu, S. Lee, and G. W. Park, "La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ and (Mn_{1.5}Co_{1.5})O₄ double layer coated by electrophoretic deposition on Crofer22 APU for SOEC interconnect applications," *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 1542–1547 (2009).
34. K. Lai, B. J. Koeppel, K. S. Choi, K. P. Recknagle, X. Sun, L. A. Chick, V. Korolev, and M. Khaleel, "A quasi-two-dimensional electrochemistry modeling tool for planar solid oxide fuel cell stacks," *J. Power Sources* **196**, 3204–3222 (2011).
35. R. J. Braun, *Optimal Design and Operation of Solid Oxide Fuel Cell Systems for Small-Scale Stationary Applications* (The University of Wisconsin-Madison, 2002).
36. F. C. Handbook, "US Department of Energy Morgantown," West Virginia **560**, (2002).
37. N. Q. Minh and T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells* (Elsevier, 1995).
38. C. Lenser, D. Udomsilp, N. H. Menzler, P. Holtappels, T. Fujisaki, L. Kwati, H. Matsumoto, A. G. Sabato, F. Smeacetto, A. Chrysanthou, and S. Molin, "Solid oxide fuel and electrolysis cells," *Adv. Ceram. Energy Convers. Storage* 387–547 (2020).
39. H. Hassanzadeh, M. A. Farzad, A. Safavenejad, and M. R. Agaebrahimi, "Performance assessment of a SOFC cogeneration system for residential buildings located in eastern Iran," *Iran. J. Hydrog. Fuel Cell* **3**, 81–97 (2016).

40. P. Held, T. Hocker, J. Frei, and J. Hoffmann, "Numerical Analysis of Critical Performance Parameters of the Sulzer Hexis SOFC Stack," in *Lucerne Fuel Cell Forum* (2004).
41. L. M. Rodriguez-Martinez, M. Rivas, L. Otaegi, N. Gomez, M. A. Alvarez, E. Sarasketa-Zabala, J. Manzanedo, N. Burgos, F. Castro, and A. Laresgoiti, "Tubular Metal Support Solid Oxide Fuel Cell Manufacturing and Characterization," *ECS Trans.* **35**, 445 (2011).
42. B. A. Haberman and A. J. Marquis, "A Numerical Investigation Into the Interaction Between Current Flow and Fuel Consumption in a Segmented-in-Series Tubular SOFC," *J. fuel cell Sci. Technol.* **6**, (2009).
43. S. D. Vora, "SECA program at Siemens Westinghouse," in *Sixth Annual SECA Workshop, Pacific Grove, CA* (2005), Vol. 43.
44. Y. Alyousef and K. Kendall, "Characterization of the electrochemical performance of micro-tubular solid oxide fuel cell (SOFC)," *J. Taibah Univ. Sci.* **2**, 14–21 (2009).
45. S. Jamil, S. H. Ahmad, M. Ab Rahman, M. H. D. Othman, M. A Rahman, J. Jaafar, and A. F. Ismail, "Structure Formation in Anode and Its Effect on the Performance of Micro-Tubular SOFC: A Brief Review," *J. Membr. Sci. Res.* **5**, 197–204 (2019).
46. S. Zhang, L. Bi, L. Zhang, C. Yang, H. Wang, and W. Liu, "Fabrication of cathode supported solid oxide fuel cell by multi-layer tape casting and co-firing method," *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 7789–7794 (2009).
47. H. P. Buchkremer, U. Diekmann, L. G. J. De Haart, H. Kabs, U. Stimming, and D. Stöver, "Advances in the anode supported planar SOFC technology," *ECS Proc. Vol.* **1997**, 160 (1997).
48. Y. Mizutani, "Planar solid oxide fuel cells: from materials to systems," in *Mini-Micro Fuel Cells* (Springer, 2008), pp. 349–358.
49. M. Liu, D. Dong, F. Zhao, J. Gao, D. Ding, X. Liu, and G. Meng, "High-performance cathode-supported SOFCs prepared by a single-step co-firing process," *J. Power Sources* **182**, 585–588 (2008).
50. J. Iritani, "Pressurized 10kW Class Module of SOFC," *ECS Proc. Vol.* **2001–16**, 63–71 (2001).
51. F. C. Handbook, *Inc., Albuquerque, NM* (DOE/NETL-2004/1206. EG&G technical services, 2004).
52. Y.-W. Sin, K. Galloway, B. Roy, N. M. Sammes, J.-H. Song, T. Suzuki, and M.

- Awano, "The properties and performance of micro-tubular (less than 2.0 mm OD) anode supported solid oxide fuel cell (SOFC)," *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 1882–1889 (2011).
53. C. Ren, Y. Gan, C. Yang, M. Lee, and X. Xue, "Fabrication and Characterization of Direct Methane Fueled Thin Film SOFCs Supported by Microchannel-Structured Microtubular Substrates," *ACS Appl. Energy Mater.* **3**, 1831–1841 (2020).
 54. W. Bujalski, C. M. Dikwal, and K. Kendall, "Cycling of three solid oxide fuel cell types," *J. Power Sources* **171**, 96–100 (2007).
 55. K. Kendall and A. Meadowcroft, "Improved ceramics leading to microtubular solid oxide fuel cells (mSOFCs)," *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 1725–1730 (2013).
 56. M. Kendall, A. D. Meadowcroft, and K. Kendall, "Microtubular solid oxide fuel cells (mSOFCs)," *ECS Trans.* **57**, 123 (2013).
 57. S. Mukerjee, R. Leah, M. Selby, G. Stevenson, and N. P. Brandon, "Life and Reliability of Solid Oxide Fuel Cell-Based Products: A Review," *Solid Oxide Fuel Cell Lifetime Reliab.* 173–191 (2017).
 58. P. P. Fathimathul Suhara and N. K. Sunil, "Studies on short polyester fiber-polyurethane elastomer composite with different interfacial bonding agents," (1998).
 59. B. Mani, H. A. Tavakolinia, and R. Babaie Moghadam, "A new design for co-extrusion dies: Fabrication of multi-layer tubes to be used as solid oxide fuel cell," *J. Sci. Adv. Mater. Devices* **2**, 425–431 (2017).
 60. Z. Liang and S. Blackburn, "Design and characterisation of a co-extruder to produce trilayer ceramic tubes semi-continuously," *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 883–892 (2001).
 61. Z. Liang and S. Blackburn, "Analysis of crack development during processing of laminated ceramic tubes," *J. Mater. Sci.* **37**, 4227–4233 (2002).
 62. W. Zhang, J. Xie, and C. Wang, "Fabrication of multilayer 316L/PSZ gradient composite pipes by means of multi-billet extrusion," *Mater. Sci. Eng. A* **382**, 371–377 (2004).
 63. Z. Chen, K. Ikeda, T. Murakami, T. Takeda, and J.-X. Xie, "Fabrication of composite pipes by multi-billet extrusion technique," *J. Mater. Process. Technol.* **137**, 10–16 (2003).
 64. J. Powell and S. Blackburn, "Co-extrusion of multilayered ceramic micro-tubes for use as solid oxide fuel cells," *J. Eur. Ceram. Soc.* **30**, 2859–2870 (2010).
 65. J. Powell and S. Blackburn, "The unification of paste rheologies for the co-extrusion of

- solid oxide fuel cells," *J. Eur. Ceram. Soc.* **29**, 893–897 (2009).
66. T. G. Mezger, "The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers, 19-28," Vincentz Network, Hann. Ger. (2011).
 67. T. G. Mezger, "The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers; Vincentz Network GmbH & Co," KG Hann. Ger. (2006).
 68. T. Suzuki, B. Liang, T. Yamaguchi, K. Hamamoto, and Y. Fujishiro, "Development of novel micro flat-tube solid-oxide fuel cells," *Electrochem. commun.* **13**, 719–722 (2011).
 69. T. Yamaguchi, K. V Galloway, J. Yoon, and N. M. Sammes, "Electrochemical characterizations of microtubular solid oxide fuel cells under a long-term testing at intermediate temperature operation," *J. Power Sources* **196**, 2627–2630 (2011).
 70. W.-S. Hsieh, P. Lin, and S.-F. Wang, "Fabrication of electrolyte supported micro-tubular SOFCs using extrusion and dip-coating," *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 2859–2867 (2013).
 71. D. Panthi and A. Tsutsumi, "Micro-tubular solid oxide fuel cell based on a porous yttria-stabilized zirconia support," *Sci. Rep.* **4**, 1–6 (2014).
 72. S.-Y. Park, J. H. Ahn, C.-W. Jeong, C. W. Na, R.-H. Song, and J.-H. Lee, "Ni-YSZ-supported tubular solid oxide fuel cells with GDC interlayer between YSZ electrolyte and LSCF cathode," *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 12894–12903 (2014).
 73. S. Park, N. M. Sammes, K.-H. Song, T. Kim, and J.-S. Chung, "Monolithic flat tubular types of solid oxide fuel cells with integrated electrode and gas channels," *Int. J. Hydrogen Energy* **42**, 1154–1160 (2017).
 74. C. Ren, Y. Gan, C. Yang, M. Lee, G. Dong, and X. Xue, "Fabrication and characterization of high performance intermediate temperature alumina substrate supported micro-tubular SOFCs," *J. Electrochem. Soc.* **164**, F722 (2017).
 75. Y.-X. Liu, S.-F. Wang, Y.-F. Hsu, and P. Jasinski, "Characteristics of La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ}-supported micro-tubular solid oxide fuel cells with LaCo_{0.4}Ni_{0.6-x}Cu_xO_{3-δ} cathodes," *Int. J. Hydrogen Energy* **43**, 5703–5713 (2018).
 76. H. Yoon, T. Kim, S. Park, N. M. Sammes, and J.-S. Chung, "Stable LSM/LSTM bi-layer interconnect for flat-tubular solid oxide fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy* **43**, 363–372 (2018).
 77. K. Zhao, B.-H. Kim, M. G. Norton, and S. Y. Ha, "Cathode optimization for an inert-substrate-supported tubular solid oxide fuel cell," *Front. Energy Res.* **6**, 87 (2018).

78. A. M. Soydan, Ö. Yıldız, A. Durğun, O. Y. Akduman, and A. Ata, "Production, performance and cost analysis of anode-supported NiO-YSZ micro-tubular SOFCs," *Int. J. Hydrogen Energy* **44**, 30339–30347 (2019).
79. B. Mani and M. H. Paydar, "Mechanical behaviour of multi-layer half-cells of microtubular solid oxide fuel cells fabricated by the co-extrusion process," *Ceram. Int.* **42**, 4194–4203 (2016).

Abstract

In this study, due to the reduction of fossil fuel sources and pollution caused by it, the use of new energy sources has been considered. Solid oxide fuel cells can replace fossil fuels as an environmentally friendly means of generating electricity. The type of solid oxide fuel cell tubular compared to other types due to high operating temperature, easy sealing, non-leakage of used gases and high pressure tolerance has caused more attention to researchers. In this research, a new mold design for Co-extrusion of ceramic tubular is introduced in which three different layers can be made with one processing step and used to micro-tubular solid oxide fuel cell. This method reduces construction costs. The optimal composition of anode paste by weight was 55.7% NiYSZ powder, 23.8% graphite powder, 15.5% deionized distilled water, 3% glycerin and 2% methylcellulose. The optimal composition of electrolyte paste by weight was 77.5% 8YSZ powder, 17% deionized distilled water, 3% glycerin and 2.5% methylcellulose. The optimal composition of cathode paste by weight was 57.05% LSM powder, 24.45% graphite powder, 14% deionized distilled water, 3% glycerin and 1.5% methylcellulose. The optimal composition of core paste was 59% by weight of graphite powder, 35.5% of deionized distilled water, 2% of glycerin and 3.5% of methylcellulose. To investigate the effect of sintering temperature on the average wall thickness, hardness and flexural strength, the samples were sintering at 1350°C. In order to study the surface morphology and microstructure and to study the porosity, FESEM test was performed. The test results showed that by using the Co-extrusion process at 1350°C, it is possible to produce three-layer microtubular with an average wall thickness of $388 \pm 23 \mu\text{m}$, which has a flexural strength of $25 \pm 4 \text{ Mpa}$ and a hardness of $746 \pm 4 \text{ Mpa}$ in the anode layer, $2031 \pm 3 \text{ Mpa}$ in the electrolyte layer and $604 \pm 5 \text{ Mpa}$ in the cathode layer.

Keywords: Solid oxide fuel cell, Three-layer μ -T SOFC, Co-extrusion, Mechanical properties



Shahrood University of Technology
Faculty of Mechanical and Mechatronics Engineering
M.Sc. Thesis in Manufacturing and Production Engineering

**Fabrication of three-layer micro-tubes through
Co-extrusion for fuel cell application**

By: Hajar Zarrin

Supervisors

Dr. Seyed Hadi Ghaderi

Dr. Mojtaba ghatee

February 2022