

Grzegorz JASIŃSKI, Łukasz WOLNIK

POLITECHNIKA GDAŃSKA, WYDZIAŁ ELEKTRONIKI, TELEKOMUNIKACJI I INFORMATYKI, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

Wykorzystanie metody elementów skończonych do symulacji czujników elektrochemicznych na bazie elektrolitów stałych

Dr inż. Grzegorz JASIŃSKI

Adiunkt na Wydziale Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki Politechniki Gdańskiej. Główna działalność badawcza związana jest z konstrukcją i badaniem czujników gazów toksycznych oraz ceramicznych i polimerowych czujników wilgotności.



e-mail: gregor@biomed.eti.pg.gda.pl

Mgr inż. Łukasz WOLNIK

Absolwent Wydziału Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki Politechniki Gdańskiej (2009). Obecnie zatrudniony na stanowisku informatyka w Katedrze Inżynierii Biomedycznej. Jego zainteresowania naukowe obejmują zagadnienia związane z grafiką komputerową, projektowaniem aplikacji internetowych oraz zastosowaniem nowych technologii dla potrzeb medycyny.



e-mail: lukasz@wolnik.pl

Streszczenie

W pracy przedstawiono budowę i działanie oprogramowania wykorzystującego metodę elementów skończonych przeznaczonego do symulacji czujników elektrochemicznych na bazie elektrolitów stałych. Program pozwala na graficzne konstruowanie siatki, określanie warunków brzegowych oraz analizę uzyskiwanych wyników symulacji. Program został wykorzystany do określenia rozkładu potencjału zespolonego w spolaryzowanej strukturze czujnika zbudowanego na bazie cienkiej warstwy elektrolitu stałego.

Słowa kluczowe: metoda elementów skończonych, czujniki gazów, elektrolity stałe, modelowanie.

Application of the finite element method to simulation of electrochemical sensors based on solid state electrolytes

Abstract

Sensors modeling and simulation allow better understanding of the principle of sensor operation. As a result, optimisation of sensor construction and working conditions is possible without costly and time consuming technological investigations. Equations describing operation of electrochemical sensors are usually complex and have form of differential equations which, generally, cannot be solved in an analytical way. Hence, there is the need to utilize numerical methods to solve equations characterising sensors. The paper presents construction and operation of the software for simulation of electrochemical sensors based on solid electrolytes. The software was developed with use of the finite element method. The program Visual C++ was used for implementation. The developed program allows arranging the graphical grid geometry, defining the boundary conditions and analyzing the obtained simulation results. The program was used for determining the complex potential distribution in the polarised structure of the sensor built on the basis of a solid electrolyte thin layer. Exemplary simulations show that an asymmetry in the position of electrodes as in Figure 2 can lead to large inaccuracies in determining the electrode overvoltage. The results do not differ from the results of similar studies presented in [6]. It is possible to obtain impedance spectra of simulated structures.

Keywords: finite element method, gas sensors, solid state electrolytes, modelling.

1. Wprowadzenie

Opracowanie modeli matematycznych oraz symulacja działania czujników elektrochemicznych pozwala na poznanie i lepsze zrozumienie wpływu zachodzących procesów fizykochemicznych na ich właściwości. W rezultacie pozwala to na optymalizację budowy i warunków pracy czujników z uniknięciem niezwykle pracochłonnych i kosztownych badań technologicznych. Zjawiska elektrochemiczne mają zwykle złożony charakter i są opisane równaniami różniczkowymi, których w ogólnym przypadku nie da

się rozwiązać w sposób analityczny. Stąd też potrzeba wykorzystania metod numerycznych. W elektrochemii najpowszechniej wykorzystywana jest metoda różnic skończonych (MRS). Metoda ta jest prosta i łatwa w implementacji [1]. Metoda ta była wcześniej stosowana do symulacji czujników gazu na bazie elektrolitów stałych [2, 3]. Metoda MRS pomimo wielu zalet posiada też szereg ograniczeń związanych z geometrią oraz działaniem algorytmu numerycznego. Trudności występujące w metodzie różnic skończonych można przezwyciężyć stosując metodę elementów skończonych (MES), która pozwala na dowolne dopasowanie siatki do nieregularnych kształtów, a ponadto oferuje większą elastyczność i dokładność wyniku.

Metoda MES jest szeroko znana i wykorzystywana do obliczeń fizycznych. Ze względu na skomplikowany algorytm tej metody obliczenia mogą być tylko przeprowadzone za pomocą odpowiedniego oprogramowania. Dostępnych jest wiele pakietów oprogramowania bazującego na tej metodzie i pozwalających na wykonywanie symulacji. Najbardziej popularne to ANSYS i Simulia. Z powodu rozbudowanych możliwości wspomniane programy są skomplikowane w użyciu oraz kosztowne. Dodatkowo programy te powstały głównie z myślą o symulacji zagadnień mechaniki. Ogranicza to znacznie możliwość ich swobodnego stosowania do symulacji czujników elektrochemicznych. Powstaje zatem potrzeba opracowania narzędzia, które będzie łatwe w obsłudze i dedykowane rozwiązywaniu zagadnień elektrochemii i czujników na bazie elektrolitów stałych.

W pracy przedstawiono budowę i działanie opracowanego oprogramowania wykorzystującego metodę MES [4]. Program został zaadoptowany do prowadzenia numerycznych obliczeń rozkładu potencjałów zespolonego w elektrochemicznych czujnikach gazu przygotowanych na bazie elektrolitów stałych.

2. Implementacja metoda elementów skończonych w oprogramowaniu

Głównym zadaniem programu bazującego na metodzie elementów skończonych jest rozwiązywanie równań różniczkowych cząstkowych opisujących model badanego obiektu. Równania różniczkowe cząstkowe mają ogólną postać:

$$F(x_1, x_2, \dots, x_n, u, \partial u / \partial x_1, \partial u / \partial x_2, \dots, \partial u / \partial x_n) = 0, \quad (1)$$

gdzie u jest niewiadomą funkcją, powiązaną ze swoimi pochodnymi cząstkowymi zgodnie z funkcją parametryczną F . Rozwiązanie równania (1) polega na znalezieniu funkcji u spełniającej to równanie. Dla tak postawionego zagadnienia istnieje jednak nieskończona liczba funkcji, które spełniają to równanie. Ustalając obszar oraz warunki brzegowe, w których zachodzi dane zjawisko, zawężamy liczbę rozwiązań równania do jednego. Warunek brze-

gowej Dirichleta określa wartość szukanej funkcji u na brzegu zadanego obszaru Ω zgodnie z funkcją skalarną f :

$$u = f, \bar{x} \in \partial\Omega. \quad (2)$$

Warunek brzegowy Neumanna określa wartość pochodnych cząstkowych funkcji u na brzegu obszaru:

$$\frac{\partial u}{\partial n} = f, \bar{x} \in \partial\Omega, \quad (3)$$

gdzie n jest wektorem normalnym do brzegu obszaru $\partial\Omega$.

Warunek brzegowy Robin'a jest kombinacją liniową dwóch poprzednich warunków:

$$\frac{\partial u}{\partial n} + ku = f, \bar{x} \in \partial\Omega, k > 0, \quad (4)$$

Przyjmując, że przestrzeń jest dwuwymiarowa równanie różniczkowe cząstkowe przyjmuje postać

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\alpha_x \cdot \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\alpha_y \cdot \frac{\partial u}{\partial y} \right) + \beta u = g, \quad (5)$$

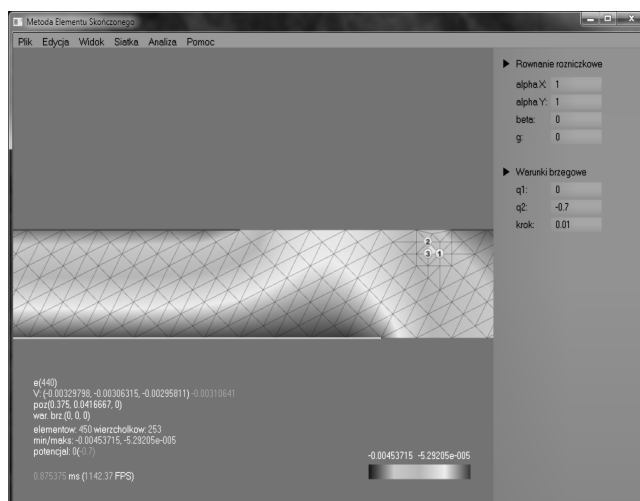
gdzie $\alpha_x, \alpha_y, \beta$ i g to pewne stałe.

Metoda Elementów Skończonych polega na podziale badanego obszaru na podobszary, nazywane elementami skończonymi, w obrębie których szukana funkcja jest aproksymowana funkcją kształtu. Rozwiązujący problem pierwotnie opisany równaniem różniczkowym cząstkowym jest przekształcany do formy całkowo-różniczkowej przyjmując tym samym postać słabą. Na jej podstawie wyprowadzane są równania opisujące każdy z elementów. Równania te formują następnie globalny system równań liniowych, którego niewiadomymi są wartości szukanej funkcji w poszczególnych węzłach. Rozwiązanie zagadnienia opisanego za pomocą równań różniczkowych cząstkowych wraz z obszarem o określonych warunkach brzegowych Metodą Elementów Skończonych składa się z następujących kroków:

- dyskretyzacji obszaru na elementy skończone,
- zdefiniowania funkcji kształtu,
- sformułowania słabej postaci problemu, wyprowadzonej z równania różniczkowego cząstkowego za pomocą metody Galerki,
- utworzenia układów równań liniowych opisujących każdy z elementów,
- złożenia powyższych układów w jedno równanie macierzowe, którego rozwiązaniem będzie wartość niewiadomej funkcji w węzłach siatki,
- obróbki wyników.

Kroki te realizuje opracowany dla systemu Microsoft Windows program. Program do działania wymaga biblioteki systemowej DirectX. Decydując się na opracowanie programu na platformę Windows należy wybrać jego środowisko uruchomieniowe, czyli zestaw funkcji do komunikacji z systemem operacyjnym, umożliwiających przydział pamięci, dostęp do plików czy urządzeń peryferyjnych komputera. Spośród trzech najpopularniejszych środowisk uruchomieniowych: CRT (C Run-Time), .NET oraz JVM (Java Virtual Machine) wybrano pierwszy z nich. Pierwszym powodem użycia kodu natywnego jest dostępność wysokowydajnej biblioteki DirectX obsługującej renderowanie grafiki w czasie rzeczywistym. Drugim, bezproblemowa instalacja.

Użytkownik programu nie musi instalować dodatkowo platformy programistycznej .NET lub Java. I choć w przypadku platformy .NET sytuacja się poprawiła, ponieważ Microsoft dołączył ją do systemów Windows Vista oraz Windows 7, to jednak wciąż użycie biblioteki DirectX nie jest możliwe z poziomu kodu zarządzanego (wyjątkiem jest użycie języka .NET C++/CLI, jednak wiąże się to ze spadkiem wydajności spowodowanym przełączeniem kontekstu z zarządzanego na natywny). Pozostałymi bibliotekami graficznymi są niewspierana biblioteka MDX (Managed DirectX) oraz biblioteka Microsoft XNA (XNA's Not Acronymed), która przeznaczona jest jednak głównie do programowania gier, a nie aplikacji okienkowych, którą w założeniu był zaprojektowany program. Do realizacji programu użyto języka C++ oraz kompilatora Visual C++. Główne okno programu przedstawiono na rys. 1.

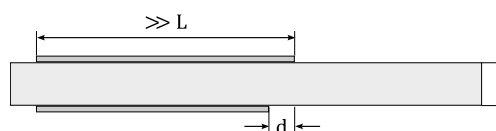


Rys. 1. Główne okno programu

Fig. 1. Program main window

3. Symulacje struktur czujnikowych

Aby wykazać przydatność zrealizowanego programu przeprowadzono symulacje wpływu położenia elektrod na rozkład potencjału zespolonego w cienkim elektrolicie (rys. 2). Asymetria w położeniu elektrod jak na rys. 2 może prowadzić do dużych niedokładności w określeniu nadnapięcia elektrod [5, 6]. Przyjęto identyczne warunki symulacji jak w [6] tak, aby porównując otrzymane rezultaty móc zweryfikować poprawność otrzymywanych obliczeń. Wysokość elektrolitu L ustalono $150\mu\text{m}$, a różnica w wielkości elektrod d ustalono na $16\mu\text{m}$.



Rys. 2. Założona geometria czujnika uwzględniona w obliczeniach

Fig. 2. A typical sensor geometry considered in calculation

Zakładając stałe przewodnictwo oraz izotropowość elektrolitu oraz pracę poniżej jego dielektrycznej odpowiedzi częstotliwościowej potencjał spełniać będzie równanie Laplace'a:

$$\nabla^2 \Phi(x, t) = 0, \quad (6)$$

gdzie x jest położeniem, t jest czasem, a Φ jest kwasi-elektrostatycznym potencjałem określonym przez większościowe nośniki ładunku.

W przypadku warunków stabilnej oscylacji napięcia generowanego pomiędzy elektrodami oraz pominięciu wyższych składowych harmonicznych można funkcję potencjału Φ rozdzielić na dwa komponenty: składnik czasowo niezależny oraz składnik przestrzennie niezależny:

$$\Phi(x, t) = \Phi(x) \cdot e^{-j\omega t}, \quad (7)$$

gdzie ω jest częstotliwością kątową oscylacji. Z równania (7) wynika, że potencjał Φ jest funkcją zespoloną niosącą informację i amplitudzie i fazie. Gęstość prądu w elektrolicie ma tę samą fazę jak potencjał elektrolitu i powiązany jest z potencjałem wartością przewodności κ :

$$i(x, t) = -\kappa \nabla \Phi(x) \cdot e^{-j\omega t} = i(x) \cdot e^{-j\omega t}, \quad (8)$$

Z kolei potencjał na elektrodzie charakteryzuje się przesunięciem fazy w stosunku do fazy potencjału elektrolitu. Zakładając liniową polaryzację elektrody oraz czysto pojemnościową odpowiedź częstotliwościową odpowiedź elektrody ma postać:

$$\begin{aligned} i(\bar{x}, t)_{\text{elektroda}} &= -\kappa n \nabla \Phi(\bar{x}, t)_{\text{elektroda}} = \\ &= \left(\frac{1}{R} + C \frac{\partial}{\partial t} \right) (\Psi(t) - \Phi(\bar{x}, t)_{\text{elektroda}}) \end{aligned} \quad (9)$$

gdzie Ψ jest potencjałem aktywnej elektrody w odniesieniu do elektrody referencyjnej znajdującej się poza podwójną warstwą, R i C są stałymi zależnymi od konkretnej elektrody. Jeśli założyć, podobnie jak w równaniu (7), że potencjał aktywnej elektrody Ψ jest podzielny na część niezależną od czasu i część niezależną od zmiennych przestrzennych, to równanie (9) przyjmie uproszczoną postać:

$$i(\bar{x}, t)_{\text{elektroda}} = \frac{1}{R} (1 - j\omega RC) (\Psi - \Phi(\bar{x})_{\text{elektroda}}), \quad (10)$$

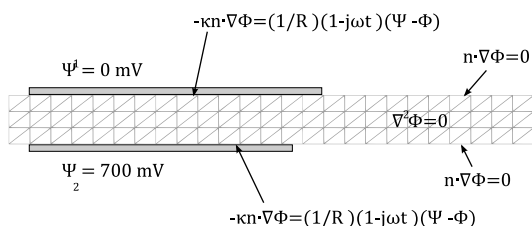
Dla warstwy izolacyjnej wartość gęstości prądu wynosi:

$$i(\bar{x})_{\text{izolator}} = -\kappa n \nabla \Phi(\bar{x})_{\text{izolator}} = 0, \quad (11)$$

Równanie Laplace'a wraz z nałożonymi warunkami brzegowymi (10) i (11) tworzy zagadnienie znalezienia niewiadomej funkcji potencjału zespolonego Φ .

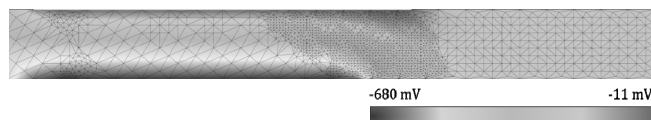
Można zauważyć, że równanie Laplace'a jest tożsame równaniu (5) po podstawieniu $\alpha_x = 1$, $\alpha_y = 1$, $\beta = 0$ i $g = 0$.

Przyjmując $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$, $R = 0,1 \Omega \text{ cm}^2$, $t = 1 \text{ s}$ oraz warunki brzegowe jak na rys. 3 przeprowadzono symulacje rozkładu potencjału w rozważanej strukturze cienkiej warstwy elektrolitu stałego.

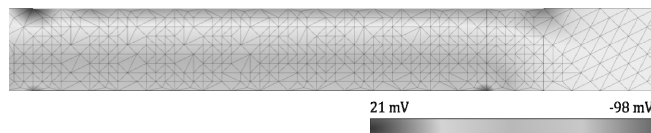


Rys. 3. Założone warunki brzegowe założone w obliczeniach
Fig. 3. Boundary condition assumed for calculations

Wyniki przedstawiono na rys. 4 i rys. 5 odpowiednio dla części rzeczywistej i urojonej obliczonego potencjału.



Rys. 4. Wyniki analizy części rzeczywistej potencjału
Fig. 4. Analysis result for the real part of potential



Rys. 5. Wyniki analizy części urojonej potencjału
Fig. 5. Analysis result for the imaginary part of potential

Otrzymane wyniki nie odbiegają od zaprezentowanych w [6].

Wartość impedancji zespolonej może być wyliczona jako stosunek obliczonego potencjału do całkowitego prądu. Powtarzając analizę dla kolejnych wartości ω możliwe jest otrzymanie kolejnych rozkładów zespolonych. Możliwe jest więc uzyskanie widm impedancyjnych symulowanych struktur.

4. Podsumowanie

W pracy przedstawiono możliwości opracowanego oprogramowania przeznaczonego do symulacji rozkładu potencjałów w elektrolitach stałych. Oprogramowanie wykorzystuje metodę elementów skończonych. Uzyskano obiecujące wyniki. Program w obecnej wersji nie pozwala na łatwe obliczenie widm impedancyjnych symulowanych struktur. Stąd też trwają prace nad jego rozbudową oraz nad weryfikacją pomiarową otrzymanych wyników obliczeń.

Praca finansowana w ramach projektu badawczego MNiSW nr N N515 243437.

5. Literatura

- [1] Feldberg S. W.: Electroanalytical Chemistry, A. J. Bard (Ed.), Dekker, New York, Vol. 3, 1969, 199-269.
- [2] Jasiński P., Jasiński G., Chachulski B., Nowakowski A.: Computer simulation of current voltage response of electrocatalytic sensor. Proceedings SPIE. Vol. 5124, 2003, 338-345.
- [3] Jasiński G., Jasiński P., Chachulski B., Nowakowski A.: Zastosowanie metody różnic skończonych do symulacji czujników elektrokatalitycznych. Elektronika : konstrukcje, technologie, zastosowania. Nr 6, 2008, 247-249.
- [4] Wolnik L.: Modelowanie zjawisk fizycznych z wykorzystaniem Metody Elementów Skończonych. Praca dyplomowa. Politechnika Gdańska. 2009.
- [5] Winkler J., Hendriksen P. V., Bonanos N., Mogensen M.: Geometric Requirements of Solid Electrolyte Cells with a Reference Electrode. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 145, 1998, 1184-1192.
- [6] Adler S. B.: Reference Electrode Placement in Thin Solid Electrolytes. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 149, 2002, 166-172.

otrzymano / received: 29.03.2010

przyjęto do druku / accepted: 04.05.2010

artykuł recenzowany