

تاثیر طراحی واشر آب‌بندی گاز در کاهش مقاومت سطحی و عملکرد یک استک پیل سوختی پلیمری

^۱محمدرضا اشرف خراسانی، ^۲ایثار دشتی، ^۳سعید اصغری

^۴هادی گورابی، ^۵سعید گلشاه، ^۶مینو غلامی جورشری *

چکیده

در تحقیق حاضر، عملکرد یک استک پیل سوختی پلیمری پس از ۹۰۰ ساعت کار مورد ارزیابی قرار گرفته است. در این تحقیق ضمن تشخیص افت و تناژ این استک، دلایل این افت بررسی گردیده است. مهمترین دلیل افت و تناژ این استک، افت تدریجی کیفیت مجموعه غشاء الکترود در طول کارکرد استک تشخیص داده شد. بررسی دقیق مجموعه غشاء الکترود مبین ایجاد ترک‌های میکروسکوپی، سوراخ و پارگی در بعضی از نقاط غشاء بود. این بررسی نشان داد که علت ایجاد ترک‌های میکروسکوپی، عدم یکنواختی فشار، تمرکز تنش و کشیدگی غشاء به خصوص در لبه شیارهای مربوط به شبکه توزیع جریان گاز در ناحیه مرزی سطح موثر بود. عامل دیگر پایین بودن عملکرد استک، مقاومت تماسی زیاد بین سطوح مختلف لایه‌های استک و از جمله غشاء بود. مهمترین عامل مقاومت تماسی بین سطوح، فاصله بیش از حد اجزا و همچنین عدم یکنواختی فاصله بین سطوح مختلف استک می‌باشد. برای رفع این اشکال واشرهای آب‌بندی گاز بازمینی و با دستگاه ضخامت سنج دقیق اندازه‌گیری گردیدند. در نتیجه مشخص گردید که میزان و تولرانس ضخامت واشرها با توجه به میزان سختی واشرها باید بهینه‌سازی گردند. لذا پس از اصلاح این واشرها و مقایسه و تایید عملکرد آنها به وسیله تست (Electrochemical Impedance Spectrometry) EIS و با استفاده از صفحات حساس به فشار، بهترین میزان ضخامت برای واشر مشخص شد. نتیجه تست EIS استک با واشر آب‌بندی بهینه‌سازی شده نشان داد که با کاهش مقاومت تماسی بین لایه‌های مختلف استک در ناحیه سطح موثر غشاء، عملکرد استک بهبود پیدا کرده است.

تاریخ دریافت:

۱۳۹۵/۹/۳۱

تاریخ پذیرش:

۱۳۹۵/۱۱/۶

کلمات کلیدی:

پیل سوختی،

استک ۴ تایی،

تست EIS،

مجموعه غشاء- الکترود،

واشر آب‌بندی

1. پژوهشکده مواد و انرژی اصفهان، پژوهشگاه فضایی ایران

2. پژوهشکده مواد و انرژی اصفهان، پژوهشگاه فضایی ایران

3. پژوهشکده مواد و انرژی اصفهان، پژوهشگاه فضایی ایران

4. پژوهشکده مواد و انرژی اصفهان، پژوهشگاه فضایی ایران

5. پژوهشکده مواد و انرژی اصفهان، پژوهشگاه فضایی ایران

6. عر دفتر هیدروژن و پیل سوختی، سازمان انرژی های نو ایران (نویسنده مسئول)

مینو_gholami@yahoo.com

۱. مقدمه

فناوری پیل‌های سوختی که در آن انرژی شیمیایی سوخت بدون کمترین آلودگی به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود یکی از بهترین راهکارهای علمی است که می‌تواند جایگزین مناسبی برای انرژی‌های فسیلی باشد. لذا در سال‌های گذشته تحقیقات وسیعی در زمینه توسعه و کاربرد پیل‌های سوختی در صنایع مختلف صورت گرفته است. از جمله این تحقیقات می‌توان به بهینه‌سازی واشرهای آب‌بندی یک استک پیل سوختی اشاره نمود. روش تحقیق بر روی این استک به این صورت بوده است که پس از حدود ۹۰۰ ساعت کارکرد استک در شرایط مختلف عملکرد آن مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج این ارزیابی، افت عملکرد استک پس از این میزان کارکرد را نشان می‌داد. علت افت ولتاژ استک، تخریب کاتالیست و ایجاد سوراخ و پارگی در بعضی از نقاط مجموعه غشاء (MEA) تشخیص داده شد. به طور کلی تخریب مجموعه غشاء به دو نوع شیمیایی و فیزیکی تقسیم می‌گردد. تخریب شیمیایی که به نام مسمومیت غشاء شناخته می‌شود، بیشتر در اثر استفاده از گاز ناخالص حاوی گازهای مسموم کننده پیل نظیر گاز CO و یا استفاده از آب غیر دیونیزه برای مرطوب سازی گازهای واکنشگر رخ می‌دهد. تخریب فیزیکی مجموعه غشاء در اثر تخریب کاتالیست آن رخ می‌دهد. مهمترین عامل تخریب کاتالیست، ایجاد نقاط داغ^۱ در نقاطی از سطح موثر غشاء میباشد که به دلایل مختلف به آنها هیدروژن نمیرسد [۲، ۱]. ایجاد نقاط داغ همچنین به شرایط کاری پیل از قبیل دما، فشار، میزان خشکی و رطوبت غشاء، و میزان مقاومت سطحی بین اجزای مختلف پیل و تنش‌های محلی بستگی دارد. اگر همه شرایط کاری پیل نیز در حد مطلوب باشد ولی مقاومت تماسی بین اجزای پیل که در مسیر جریان الکتریسته قرار دارند بالا باشد، مقاومت اهمی پیل افزایش یافته و در نهایت سطح عملکرد پیل کاهش می‌یابد. تاثیر مقاومت اهمی در کاهش سطح عملکرد پیل به خصوص در ناحیه میانی منحنی قطبش پیل و در بارهای الکتریکی بالا بسیار شگرف است [۳]. مقاومت تماسی پیل در دو صورت کاهش می‌یابد، یکی با افزایش نیروی کلمپینگ (نیروی پیچها) و دیگر با بهینه نمودن ضخامت و سختی

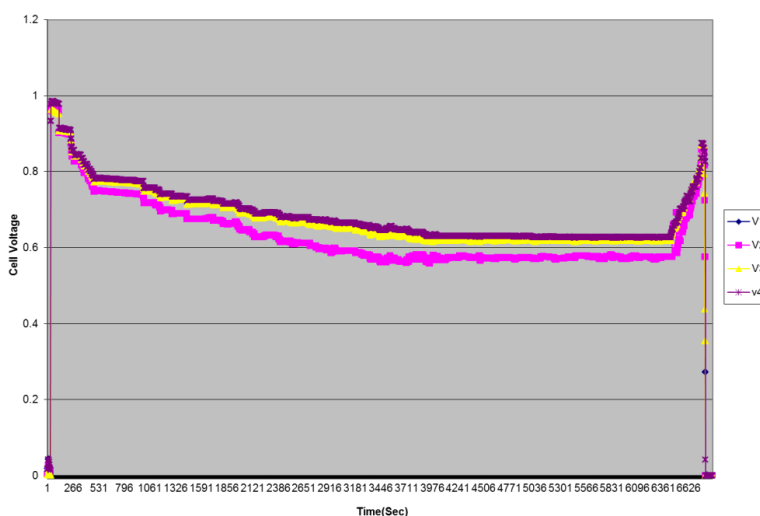
1. Hot Spot

واشرهای آب‌بندی بین اجزای پیل. Zhou و همکارانش در تحقیق خود نشان دادند که فشار تماسی بهینه تأثیر بسیار مثبتی بر روی کاهش مقاومت الکتریکی تماسی^۱ و در نتیجه کاهش مقاومت اهمی پیل دارد [۴].

در این تحقیق با فرض ثابت بودن نیروی کلمپینگ، با استفاده از روش تست EIS و استفاده از صفحات حساس به فشار، به بررسی تأثیر ضخامت واشر آب‌بندی گاز و تولرانس ضخامت آن در نقاط مختلف واشر در کاهش مقاومت تماسی پیل پرداخته شده است.

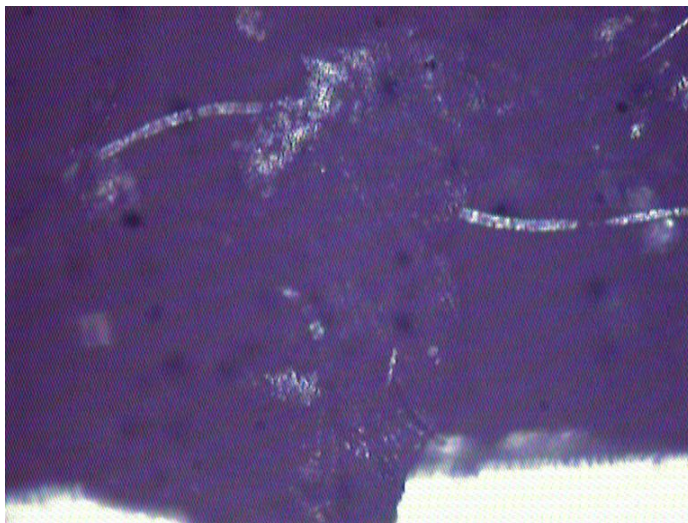
۲. چگونگی تأثیر مقاومت سطحی بین لایه‌های مختلف بر روی عملکرد استک

در تست‌های انجام شده بر روی استک ۴ تایی مشخص شد که عملکرد این استک پس از ۹۰۰ ساعت کارکرد مقداری کاهش پیدا کرده است. در شکل ۱ نمودار ولتاژ - زمان برای ۴ سل از این استک نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌گردد عملکرد یکی از سل‌ها (سل آخر) از دیگر سل‌ها پایین‌تر است.



شکل ۱. عملکرد پایین سل آخر نسبت به سه سل دیگر استک

در بررسی های دقیق این استک، وجود ترک های ریز^۱ در سطح مجموعه غشاء-الکتروود و پدیده ریزش کاتالیست در حاشیه کناری سطح فعال مجموعه غشاء الکتروود مربوط به سل آخر مشاهده گردید. این پدیده موجب نفوذ و اختلاط گازهای هیدروژن و اکسیژن در این سل و سل های دیگر استک^۴ تایی شد. در شکل ۲ وجود ترک های ریز در زیر میکروسکپ الکترونیکی با ۵۰۰ برابر بزرگنمایی نشان داده شده است.



شکل ۲. وجود ترک های میکروسکوپی با ۵۰۰ برابر بزرگنمایی

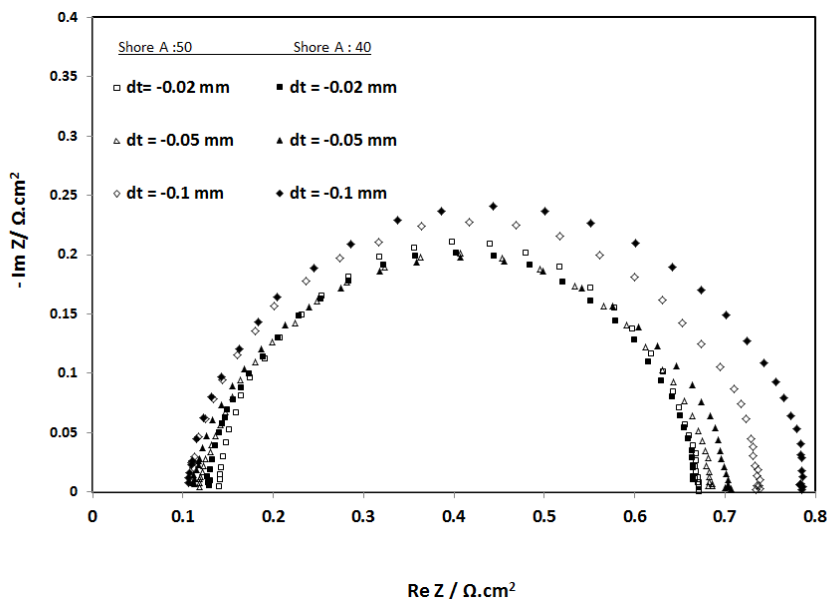
محل تشکیل این ترک های میکروسکوپی، ناحیه مرزی بین سطح فعال و سطح غیرفعال غشاء می باشد. تخریب غشا در این ناحیه می تواند در اثر وجود عوامل شیمیایی یا تشکیل نقاط داغ باشد[۵]. تنش های محلی می تواند در اثر عدم انطباق بین لایه نفوذ گاز و لایه کاتالیست یا عدم یکنواختی میزان فشار بین سطوح فعال و غیر فعال ایجاد و گسترش یابد. ترک های میکروسکوپی ناشی از این تنش های محلی، با تغییر سریع میزان رطوبت در داخل توده پیل، باعث ازهم گسیختگی در غشا می شود[۶].

عامل مهمی که باعث تخریب کاتالیست و در نهایت ایجاد سوراخ در غشاء می‌گردد، ایجاد نقاط داغ در بعضی نواحی غشاء می‌باشد [۷]. در این نواحی به دلیل عدم انطباق صحیح لایه‌ها بر روی یکدیگر، مقاومت سطحی بالاتر از نقاط دیگر است و همین امر باعث داغ شدن این نقاط می‌گردد. ضخیم بودن غشاء، عدم یکنواختی ضخامت و میزان سختی واشر آببندی مهمترین عوامل جلوگیری از انطباق صحیح اجزای پیل بر روی یکدیگر، ایجاد تنش فشاری و افزایش مقاومت سطحی می‌باشد. افزایش مقاومت سطحی بین لایه‌های پیل باعث افزایش مقاومت اهمی و افت ولتاژ پیل می‌گردد.

یکی از ابزارهای در دسترس جهت بررسی و سنجش مقاومت اهمی بین اجزای سیستم‌های الکتروشیمیایی به ویژه پیل‌های سوختی روش EIS (Electrochemical Impedance Spectrometry) است. مبنای این روش بر اساس اندازه‌گیری تغییرات امپدانس الکتریکی سیستم پیل سوختی بر حسب تغییرات فرکانس یک جریان یا ولتاژ نوسانی در یک بازه فرکانسی بسیار بزرگ (بین 1 Hz تا 10^5 Hz) می‌باشد. در این روش داده‌ها در یک صفحه امپدانس مختلط (Z' و Z'') ارایه گشته و پس از ایجاد یک مدار معادل، مورد تحلیل و بررسی قرار می‌گیرد. نتایج این تحلیل می‌تواند نمایانگر مشخصه‌های دینامیکی سیستم باشد. قابل توجه است که گونه‌های متفاوتی از مدل‌های مدار معادل جهت تفسیر طیف سنجی EIS موجود می‌باشد [۸]. به طور کلی مقدار مولفه حقیقی امپدانس در فرکانس 1 kHz ، بیانگر مقدار مقاومت اهمی سیستم پیل سوختی است. اغلب سازندگان تجاری مجموعه غشاء الکتروکود، مقدار معیاری برای مولفه حقیقی امپدانس در فرکانس معیار و در شرایط کارکرد مطلوب ارائه می‌دهند که با مقایسه آن با مقدار به دست آمده از آزمایش EIS، می‌توان از صحت عملکرد مجموعه پیل و به ویژه میزان مقاومت تماسی بین لایه‌های مختلف پیل که نقش مهمی در تغییرات مقدار این معیار دارد، اطمینان حاصل نمود. در این تحقیق نیز از این روش برای بررسی کاهش مقاومت تماسی بین لایه‌های پیل با توجه به کاهش و بهینه‌سازی ضخامت واشرهای آببندی گاز استفاده گردید. بدین منظور پس از آماده‌سازی چند واشر سیلیکونی با ضخامت‌ها و سختی‌های مختلف، استک ۴ تایی در ۶ مرحله پس از تعویض واشرها مجدداً مونتاژ و تحت تست EIS قرار گرفت.

با توجه به تغییر ضخامت و سختی واشر، مقاومت تماسی بین لایه‌های مختلف استک در هر مرحله متفاوت بود و لذا همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌گردد مقدار مولفه حقیقی امپدانس در فرکانس 1 kHz (نقاط شکست نمودارها که در محل برخورد دو نیم‌دایره طیف فرکانس قرار گرفته‌اند)

با کاهش مقاومت تماسی بین لایه‌ها کاهش می‌یابد. از آنجا که سایر شرایط تاثیرگذار در مقدار مقاومت اهمی (دما، رطوبت، فشار گازهای واکنش دهنده، دمای پیل،...) در کلیه آزمایشات ثابت بود، بنابراین تغییرات اهمی مشاهده شده تنها ناشی از تغییرات مقاومت سطحی بین لایه‌های مختلف پیل است.



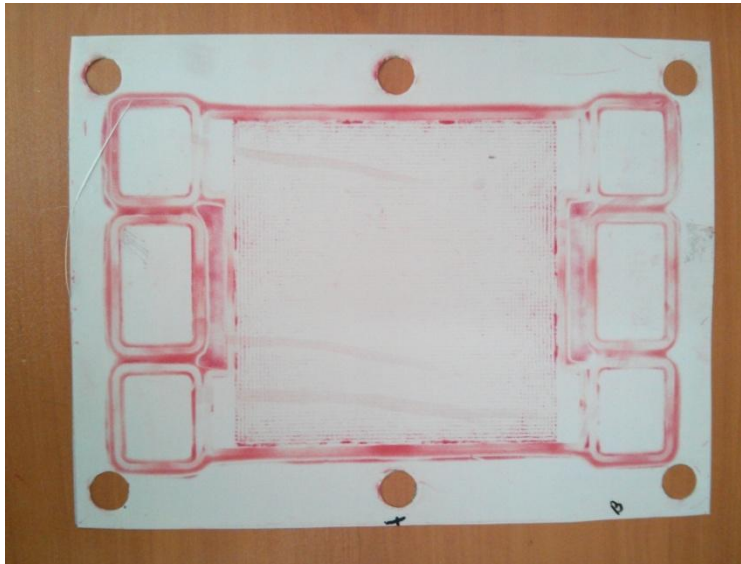
شکل ۳. نمودارهای مختلف EIS ناشی از تاثیر تغییر ضخامت و سختی واشرهای گاز

با بررسی این نمودارها مشاهده گردید که در استکی که در آن از واشرهای با ضخامت ۰/۱ میلیمتر کمتر و سختی Shore A ۴۰ استفاده شده، مقدار مقاومت اهمی با مقدار توصیه شده توسط سازنده مجموعه غشاء الکتروود مطابقت داشته که همین امر نشانگر مطلوب بودن واشر سیلیکونی با این مشخصات می‌باشد.

۳. تجربه (ارزیابی، تحلیل و بهبود عملکرد استک)

نتایج برگرفته شده از نمودار EIS که در بخش قبل بدان اشاره گردید، بر لزوم اصلاح واشرهای آب‌بندی گاز جهت بهینه‌سازی فاصله بین اجزای پیل، کاهش مقاومت سطحی و بهبود و یکنواختی الگوی فشار بر روی سطح موثر مجموعه غشاء الکتروود دلالت داشت. در این بخش با استفاده از فیلم

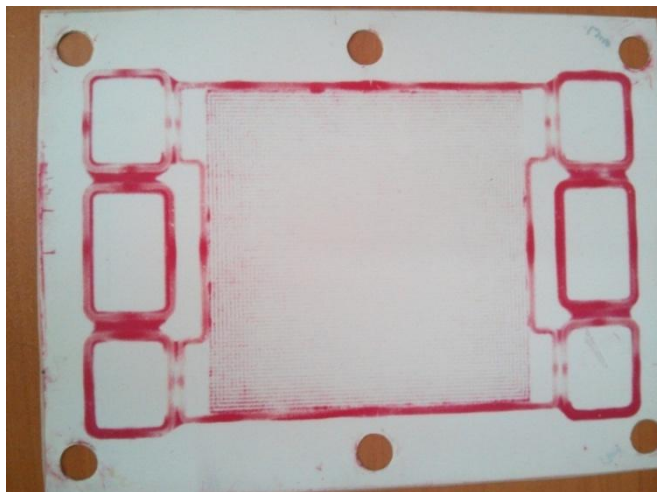
حساس به فشار، واشرهای قدیمی و واشرهای بهینه‌سازی شده از نظر تنظیم و ایجاد یکنواختی فشار بر روی سطح موثر غشاء و همچنین کاهش مقاومت سطحی با یکدیگر مقایسه شده‌اند. فیلم حساس به فشار به صورت جفت در درون تک پیل یا توده پیل قرار می‌گیرد و پس از اعمال فشار بر حسب توزیع فشار از کم به زیاد، نقشی به صورت رنگ قرمز بر روی آن از کمرنگ تا پررنگ ایجاد می‌شود. در شکل ۴ اثرات مربوط به یکی از واشرهای بهینه‌سازی نشده که با فیلم حساس به فشار مورد آزمایش قرار گرفته است نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌گردد، در نقاط وسط واشر شدت رنگ قرمز بیش از نقاط دیگر است. این مطلب مبین آن است که تنش فشاری در این ناحیه بیش از نقاط دیگر است.



شکل ۴. تاثیر عدم یکنواختی فشار بر روی صفحه حساس

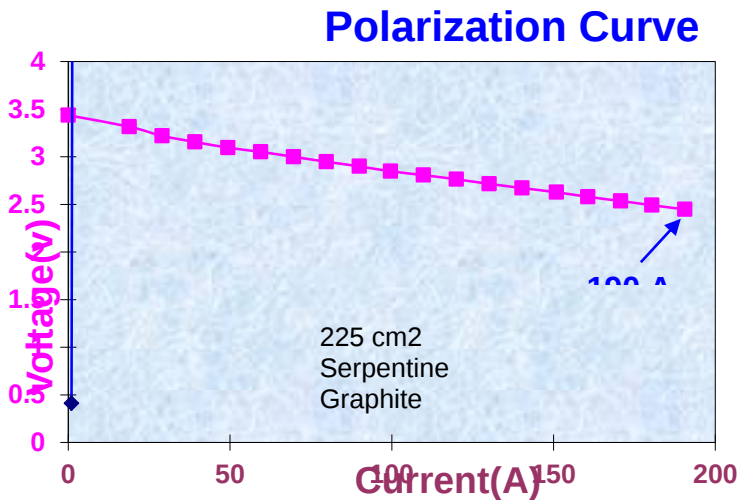
موضوع دیگری که در شکل ۴ مشخص است، کمرنگ بودن نقاط در تماس با سطح موثر غشاء است. به عبارت دیگر فشار در ناحیه سطح موثر به اندازه کافی نبوده و منجر به افزایش مقاومت سطحی در ناحیه سطح موثر خواهد گردید. لذا باید با اصلاح ضخامت واشر، فشار وارد بر این نقاط تقویت می‌گردید. جهت رفع این مشکل، قالب تولید واشر به میزان $0/1$ میلیمتر سنگ زده شد تا واشرهای تولید شده تقریباً به همین مقدار نازک گردند. پس از اصلاح قالب فلزی، نمونه واشرهای جدید

تولید شده و مجددا عملکرد آنها توسط صفحات حساس به فشار امتحان گردید. همانطور که در شکل مشاهده می‌گردد، یکنواختی رنگ در همه جای صفحه، گویای یکنواختی توزیع فشار می‌باشد.



شکل ۵. یکنواختی توزیع فشار بر روی غشا پس از بهینه سازی واشر

از طرف دیگر زیاد بودن تولرانس ضخامت واشرهای گاز عامل دیگری بود که باعث عدم یکنواختی فشار در ناحیه سطح موثر شده بود، لذا برای ایجاد یکنواختی بیشتر فشار بر روی واشرهای گاز، در جریان تولید سری جدید واشرها از یک پرس قویتر ۲۵۰ تنی استفاده گردید. با اینکار دقت ضخامت واشرها افزایش یافته و تولرانس ضخامت این واشرها به کمتر از $0/1$ میلیمتر کاهش یافت. پس از انجام اصلاحات لازم بر روی واشرهای آب بندی گاز، این استک مجدداً با واشرهای بهینه‌سازی شده تست گردید و مشاهده شد که عملکرد همه سل‌ها بهبود پیدا نموده و سطح ولتاژ همه سل‌ها به یکدیگر نزدیک گردیده اند. نمودار قطبش نشان داده شده در شکل (۵) بیانگر ارتقاء عملکرد استک ۴تایی می‌باشد.



شکل ۶. نمودار قطبش استک پس از بهینه‌سازی

۴. نتیجه‌گیری

تحقیق و بررسی بر روی یک استک ۴ تایی که دچار افت عملکرد شده بود، نشان داد که میزان مقاومت تماسی بین اجزای یک استک پیل سوختی پلیمری تأثیر زیادی در چگونگی عملکرد پیل دارد. افزایش مقاومت تماسی بین لایه‌های مختلف پیل باعث افزایش مقاومت اهمی و در نتیجه افت ولتاژ در پیل خواهد شد. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که طراحی صحیح و انتخاب ضخامت بهینه واشرهای آب‌بندی گاز باعث کاهش فاصله بین سطح موثر غشاء (MEA) و لایه نفوذ گاز (GDL) و صفحه دوقطبی خواهد شد. اگر این کاهش فاصله به صورت بهینه انجام گیرد، مقاومت تماسی بین لایه‌ها کاهش یافته و عملکرد پیل تقویت می‌گردد. در این تحقیق برای انتخاب بهینه ضخامت واشر از روش (EIS) Electrochemical Impedance Spectrometry و فیلم حساس به فشار استفاده گردید. در صورتی که ضخامت واشر بهینه باشد، میزان مولفه حقیقی امپدانس در فرکانس معیار با میزان ارائه شده توسط کارخانه سازنده یکسان می‌باشد و نتیجه مطلوب حاصل خواهد شد. همچنین استفاده از فیلم حساس به فشار به صورت عملی و تجربی بهبود الگوی فشار بر روی سطح موثر غشاء و در نتیجه کاهش مقاومت سطحی بین لایه‌ها را نشان داد.

سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله تشکر و قدردانی خود را از حمایت‌های مالی سازمان انرژی‌های نو ایران (سانا) برای تهیه این مقاله اعلام می‌دارند.

منابع

- [1] Alizadeh, E., Barzegari, M.M., Momenifar, M., Ghadimi, M., Saadat, S.H.M. (2016), Investigation of contact pressure distribution over the active area of PEM fuel cell stack,). Int. Journal of Hydrogen Energy, No. 41, pp.3062-3071.
- [2] Asghari, S., Shahsamandi, M.H., Ashraf Khorasani, M.R. (2010), Design and manufacturing of end plates of a 5 kW PEM fuel cell. Int. Journal of Hydrogen Energy; 35:9291e7.
- [3] Mathias, M.F., et al. (2005), Two fuel cell cars in every garage? Interface-Electrochemical Society, 14(3): p. 24-36.
- [4] Part I: Electrochemical techniques (2008). Int. Journal of Hydrogen Energy, 33(6), 1735-1746
- [5] Stanic, V. (2004), Mechanism of pinhole formation in membrane electrode assemblies for PEM fuel cells, Electrochemical Society Proceedings, Volume 21, 391-401.
- [6] Wang, H. and G. Capuano (1998), Behavior of Raipore Radiation-Grafted Polymer Membranes in H₂/O₂ Fuel Cells. Journal of the electrochemical society, 145(3): p. 780-784.
- [7] Wu, J., Yuan, X.Z., Wang, H., Blanco, M., Martin, J.J., Zhang, J., Diagnostic tools in PEM fuel cell research:
- [8] Yu, J., et al. (2003), Degradation mechanism of polystyrene sulfonic acid membrane and application of its composite membranes in fuel cells. Physical chemistry chemical physics, 5(3): p. 611-615.
- [9] Zhou, P., Lin, P., Wu, C.W., Li, Z. (2011), Effect of nonuniformity of the contact pressure distribution on the electrical contact resistance in proton exchange membrane fuel cells, Int. Journal of Hydrogen Energy, 36, 6039-6044.