

# بررسی اثر شرایط عملکردی بر مکانیزم‌های خرابی در پیل سوختی پلیمری

ترنم پرهیزگار<sup>۱\*</sup>، رامین روشندل<sup>۲</sup>، امیرعباس طهماسبی<sup>۳</sup>

تاریخ دریافت مقاله:

۱۳۹۱/۰۱/۳۰

تاریخ پذیرش مقاله:

۱۳۹۱/۰۳/۰۵

چکیده:

افت عملکرد یکی از محدودیت‌های عمده در کاربردهای عملی پیل‌های سوختی غشاء پلیمری می‌باشد. عملکرد پیل سوختی غشاء پلیمری تحت تاثیر عوامل گوناگونی از جمله طراحی پیل سوختی، مونتاژ، خرابی مواد، شرایط عملکردی و ناخالصی‌ها یا آلوده کننده‌ها می‌باشد. با اینکه افت عملکرد در پیل‌های سوختی غیر قابل اجتناب است، اما میزان این افت‌ها (از طریق درک جامعی از مکانیسم‌های ایجاد خرابی در پیل‌های سوختی) قابل کمینه شدن است. در کار حاضر، پیل سوختی تک سلولی مورد مطالعه قرار گرفته است. غشاء و لایه کاتالیستی (الکترودهای آند و کاتد) به عنوان اجزاء مهمی که تحت تاثیر خرابی هستند، در نظر گرفته شده است. مدل بکار گرفته شده در این کار، خرابی لایه‌های مذکور (خرابی پلاتین در لایه کاتالیستی، نازک شدن و خشک شدن غشاء) را به طور مداوم، در طول عمر پیل سوختی نشان می‌دهد. هدف این مقاله بررسی تاثیر شرایط عملکردی پیل سوختی بر روی افت عملکرد سیستم و نرخ خرابی می‌باشد، با اعمال مدل توسعه یافته بر روی یک مورد خاص، نتایج ارائه و تحلیل شده‌اند. نتایج نشان می‌دهند که در دما و فشار بالا و رطوبت میانی، مکانیسم‌های خرابی نرخ رشد بیشتری دارند و بر روی دوام و پایداری پیل سوختی تاثیر گذارند.

کلمات کلیدی:

Parhizkar@sharif.energy.ir

Roshandel@sharif.edu

Tahmasbi@energy.sharif.ir

<sup>۱\*</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی انرژی دانشگاه صنعتی شریف

<sup>۲</sup> استادیار دانشکده مهندسی انرژی دانشگاه صنعتی شریف

<sup>۳</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی انرژی دانشگاه صنعتی شریف

## مقدمه

پیل‌های سوختی ابزاری هستند که با استفاده موثر از هیدروژن و اکسیژن، انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند. یکی از مهمترین موانع تجاری‌سازی پیل سوختی، دوام اجزای آن در عملکرد دراز مدت می‌باشد. فرایند خرابی اجزای استک پیل سوختی و تاثیر آن بر روی کارایی سیستم در سراسر طول عمر پیل سوختی موثر می‌باشد، در حالی که تحلیل خرابی‌ها به طور کامل شناسایی نشده است. زمان طولانی مدت تست، عدم درک کافی از مکانیسم‌های خرابی، مشکلات کارکرد بدون توقف، ارزیابی ساختار غیر مخرب اجزای کلیدی، منجر به تبدیل شدن این مساله به موضوعی دشوار گردیده است. به طور کلی، غشاء-الکتروُد<sup>۱</sup> پیل سوختی نقش حیاتی در طول عمر پیل سوختی دارد [۱] و جزء اصلی مطالعه ما می‌باشد. روش ما برای بهبود عملکرد پیل سوختی غشاء پلیمری بررسی مکانیسم‌های خرابی است. کارایی غشاء-الکتروُد نشان می‌دهد که خرابی در کل زمان عملکرد، وابسته به طراحی و مونتاژ پیل سوختی، خرابی مواد، شرایط عملیاتی، ناخالصی و آلودگی می‌باشد. برای مدل کردن مکانیسم‌های تخریب، می‌بایستی درک درستی از فرایند تخریب اجزای پیل سوختی داشته باشیم.

بوراپ و همکاران<sup>۲</sup> [۲] مروری بر جنبه‌های علمی خرابی‌های اجزای پیل سوختی غشاء پلیمری انجام داده‌اند. در این کار، تعدادی از اهداف تعیین شده توسط سازمان انرژی آمریکا<sup>۳</sup> و سازمان توسعه فناوری‌های جدید انرژی و صنعتی ژاپن<sup>۴</sup>، برای پیل سوختی غشاء پلیمری ارائه شده است. این مقاله در مورد آزمایش دوام و پایداری پیل سوختی و تاثیری که پارامترهای عملیاتی بر روی دوام پیل سوختی دارند، بحث می‌کند. سپس این مقاله دوام اجزای داخلی پیل سوختی را که شامل غشاء پلیمری، الکتروکاتالیست و تقویت آن و محیط نفوذ گازی می‌باشد، پوشش می‌دهد.

در تحلیل خرابی‌های اجزاء به طور جداگانه، یوسفی استینر و همکاران<sup>۵</sup> [۳] مروری بر خرابی‌های کاتالیست پیل سوختی غشاء پلیمری انجام داده‌اند که در آن، اثر جریان ورودی سوخت‌ها و عدم وجود اکسید کننده‌ها بر کاتالیست بررسی شده است. علاوه بر این، شرحی از پتانسیل حضور واکنش دهنده‌ها در تخریب کاتالیست که منتج از مسائل ترمودینامیکی و سینتیکی مربوط به عملکرد پیل سوختی می‌باشد، ارائه شده است. در نهایت، تعدادی از روش‌های توصیفی و راهبردهای کاهش برای لایه کاتالیستی ارائه گردیده است. در همین راستا، چن و همکاران<sup>۶</sup> [۴] به مطالعه خرابی غشاء پرداخته‌اند. در این رساله، روش‌های نظری و تجربی جهت بررسی دوام شیمیایی نوع خاصی از غشاءها<sup>۷</sup> برای کاربردهای پیل سوختی به

1) Membrane Electrode Assembly

2) Borup et al

3) Department of Energy(DOE)

4) New Energy and Industrial Technology Development Organization(NEDO)

5) Yousfi-Steiner et al

6) Chen et al

7) PFSA

کار گرفته شده است. داده‌های خرابی گردآوری شده و نمونه‌های مختلف غشاء تجزیه و تحلیل شده‌اند. سپس اثرات غلظت یون آهن<sup>۱</sup> و دما بر روی خرابی غشاء بحث شده است.

در مقاله [۵] اشمیتینجر و همکاران<sup>۲</sup> نمای کلی در جهت فهم دلایل و مکانیسم‌های خرابی اجزای پیل سوختی و تاثیر آنها بر روی کارایی بلند مدت آن ارائه داده‌اند. این تحقیق نشان می‌دهد که دلیل اصلی عمر پایین و تخریب عملکرد، مدیریت ضعیف آب است. همچنین اثر رطوبت بر کارایی پیل سوختی در دراز مدت مورد بحث قرار گرفته است.

در مطالعه حاضر، برای بررسی دلایل و مکانیسم‌های خرابی بر عملکرد دراز مدت پیل سوختی، مدلی که شامل خرابی شیمیایی غشاء و لایه کاتالیستی (نازک شدن غشاء، رشد پلاتین در لایه کاتالیستی و کاهش آن در سطح فعال الکتروود) می‌باشد، گسترش داده شده است. با استفاده از این مدل، ولتاژ و جریان به عنوان تابعی از خرابی غشاء و کاتالیست ارائه شده‌اند. همچنین خرابی به صورت تابعی از شرایط عملکردی (دما، فشار و رطوبت) نشان داده شده و در آخر، خرابی و ولتاژ در شرایط عملیاتی مختلف (در نه رژیم متفاوت) در سراسر طول عمر پیل سوختی به دست آمده است.

### مدل سازی

عملکرد سیستم پیل سوختی غشاء پلیمری به طور کلی از افت‌های اهمیت، غلظتی و فعال سازی تاثیر می‌گیرد که در این مطالعه، تاثیر خرابی‌ها بر این افت‌ها در طول زمان دیده شده است. با لحاظ این افت‌ها، پتانسیل عملیاتی سلول کمتر از پتانسیل مدار باز سیستم می‌شود. پتانسیل عملیاتی سلول به وسیله معادله (۱) بیان می‌گردد:

$$V_{fc} = V_{rev} - V_{ohm} - V_{crossover\&activation} - V_{mass\ transfer} - V_{ECSA} \quad (1)$$

در قسمت‌های بعدی، مدل‌هایی برای هریک از این افت‌ها گسترش داده شده است که اساس آنها خرابی‌های اجزا می‌باشد که همگی تابعی از خرابی غشاء و کاتالیست هستند.

### مدل سازی عملکرد

#### ولتاژ برگشت پذیر

بیشترین ولتاژ تئوری قابل استحصال از سیستم به دمای پیل سوختی و فشار جزیی واکنش‌دهنده‌ها بستگی دارد. همچنین جهت محاسبه ولتاژ برگشت‌پذیر به فهرستی از ثابت‌های تعریف شده، شامل ثابت جهانی گازها، ثابت فارادی،

1) Fe<sup>2+</sup>

2) Schmittinger et al

تغییر در انرژی آزاد گیبس در شرایط استاندارد و آنتروپی مولی واکنش دهنده‌ها، احتیاج داریم که با اعمال این مقادیر، ولتاژ برگشت پذیر مطابق رابطه (۲) می‌باشد [۷، ۶].

$$V_{\text{Reversible}} = 1.229 + (4.308 \times 10^{-5})T \times \ln \left[ P_{H_2} (P_{O_2})^{\frac{1}{2}} \right] - (8.453 \times 10^{-4})(T - 298.15) \quad (2)$$

### افت مقاومتی

افت مقاومتی در پیل سوختی به علت مقاومت یونی غشاء به وجود می‌آید. مقاومت یونی توسط معادله (۳) محاسبه می‌شود [۸]:

$$r_{\text{ion}} = t_m \frac{181.6 \left[ 1 + 0.03i + 0.062 \left( \frac{T}{303} \right)^2 i^{2.5} \right]}{(\lambda - 0.634 - 3i) \exp \left[ 4.18 \left( \frac{T - 303}{T} \right) \right]} \quad (3)$$

مقاومت در مقابل حرکت یون‌های هیدروژن از طریق مقاومت یونی که به‌طور کلی وابسته به محتوای آب در غشاء می‌باشد، بیان می‌شود. محتوای آب غشاء به وسیله پارامتر  $\lambda$  نشان داده می‌شود. این پارامتر بیان‌کننده نسبت تعداد مولکول‌های آب به مولکول‌های  $SO_3^{2-}$  داخل غشاء می‌باشد [۹].  $\lambda$  از طریق عبارت (۴) به رطوبت نسبی غشاء [۱۰] مرتبط می‌گردد.

$$\lambda = (0.043 + 17.81RH - 39.85RH^2 + 36.0RH^3) \quad (4)$$

$$RH = \frac{P_v}{P_{\text{sat}}} \quad (5)$$

### افت فعال‌سازی و عبور ناخواسته جریان

در تمامی غشاءهای پلیمری، الکترولیت غشاء پیل سوختی به مقداری از گازها اجازه می‌دهد که از آن عبور کنند. نرخ عبور گازهای مختلف برای غشاهای گوناگونی اندازه‌گیری شده است که به‌طور کلی به وسیله قانون فیک بیان می‌گردد. برای لحاظ افت ولتاژ ناشی از عبور جریان ناخواسته، با توجه به اینکه عبور به سمت کاتد موجب افت فعال‌سازی می‌شود، این افت توسط معادله (۶) نشان داده می‌شود:

$$V_{\text{crossover\&activation}} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left( \frac{i + i_{H_2}^{\text{cross}}}{i_0} \right) \quad (6)$$

**افت انتقال جرم**

نفوذ، انتقال و جابجایی منجر به افت انتقال جرم می‌شوند. نفوذ به علت حرکت گونه‌های مختلف در اثر اختلاف غلظت رخ می‌دهد [۱۱]. این افت مرتبط با افت غلظتی می‌باشد که برای سوخت و اکسید سوخت اتفاق می‌افتد. انتقال حرکت ذره‌های باردار به علت اختلاف پتانسیل الکتریکی می‌باشد. مکانیسم دیگر جابجایی است. جابجایی به علت سرعت حرکت سیال و شکل کانال می‌باشد. ماگیو و همکاران [۱۲] اثر جابجایی و نفوذ را همزمان بررسی کرده‌اند و نتایج نشان داده است هنگامی که پیل سوختی در ظرفیت بالا و پایین کار می‌کند، جابجایی فقط به میزان ۱ درصد کل افت‌ها در سیستم تاثیر می‌گذارد. در نتیجه، در اینجا از مکانیسم جابجایی صرف نظر می‌شود. افت انتقال جرم از قانون فیک محاسبه می‌شود. این افت از رابطه (۷) قابل محاسبه است.

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \left( 1 + \frac{1}{\alpha} \right) \frac{i_L}{i_L - i} \quad (7)$$

**افت مساحت سطح واکنش الکترو شیمیایی**

کاهش مساحت سطح واکنش الکتروشیمیایی از طریق معادله (۸) به افت ولتاژ مرتبط می‌شود. در این معادله  $a_0$  و  $a_t$  به ترتیب شیب خط معادله تافل<sup>۱</sup> در ابتدای شروع کار پیل سوختی و در زمان  $t$  از طول عمر پیل سوختی می‌باشد [۱۳].

$$\eta_{ECSA} = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_0}{a_t} \right) \quad (8)$$

**مدل خرابی**

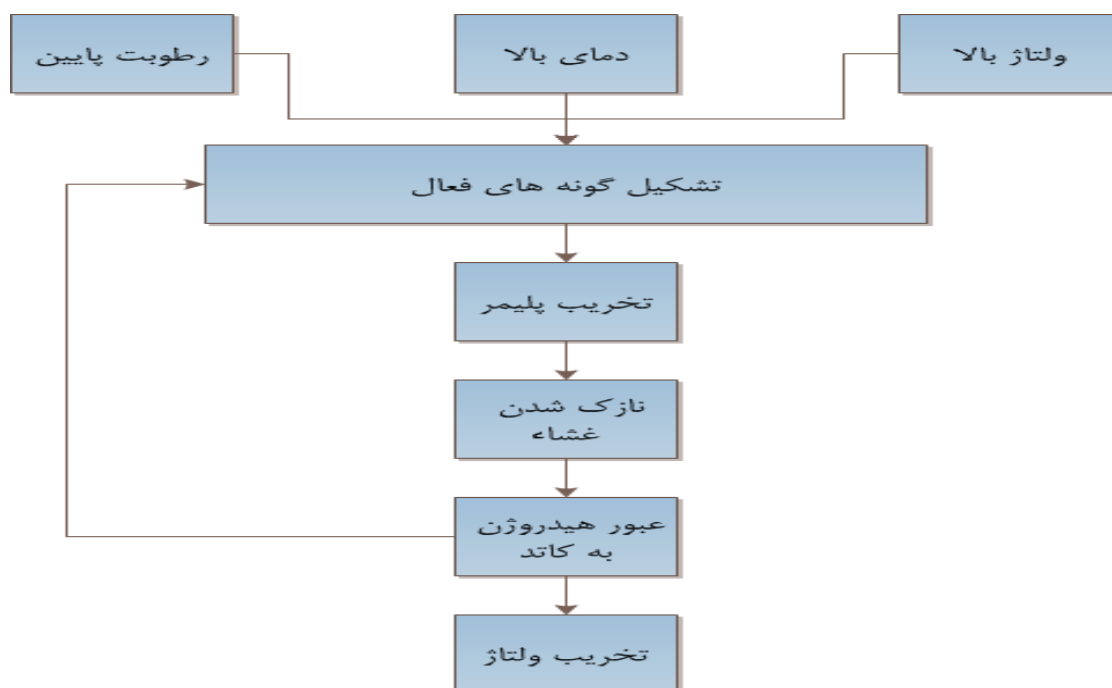
با توجه به معادلات ذکر شده در قسمت‌های پیشین، ضخامت غشاء، عبور هیدروژن و مساحت سطح فعال به صورت پیوسته موجب تغییر در اتلافات مورد بحث در طول عمر پیل سوختی می‌شوند. در نتیجه، شناخت و آگاهی از وابستگی مکانیسم‌های خرابی به شرایط عملکردی، مساله مهمی است که برای درک بهتر از عملکرد پیل سوختی می‌بایستی حاصل شود.

**خرابی شیمیایی غشاء**

نمودار فرایند افزایش خرابی غشاء و شرایط تاثیرگذار بر این خرابی و تاثیر آن بر افت ولتاژ در شکل (۱) ارائه شده است. این نمودار به ارتباط بین علل و نشانه‌های خرابی غشاء اشاره دارد. نتایج حاصل از مطالعه خرابی تحت شرایط مربوط در

1) Tafel equation

قسمت‌های بعدی فرموله شده و مورد بحث قرار گرفته است.



شکل ۱): تاثیر شرایط عملکردی بر مکانیسم خرابی غشاء

الکترولیت غشاء یکی از قسمت‌های اصلی پیل سوختی است که تاثیر قابل توجهی بر توان خروجی دارد. پدیده‌های مختلفی موجب خرابی الکترولیت غشاء پلیمری می‌شوند. رایج ترین دلیل، خرابی بر اثر واکنش‌های شیمیایی است. واکنش لحاظ شده در این بررسی که موجب خرابی می‌شود، گروه‌های انتهایی کربوکسیلیک باقیمانده از فرایند ساخت نافیبون هستند که مستعد حمله به گونه‌های فعال تولید شده در واکنش‌های پیل سوختی می‌باشند. مکانیسم ارائه شده به صورت زیر است:



هیدروژن پراکسید که عضو واسط در واکنش الکتروشیمیایی کاهش اکسیژن است، گونه‌های فعال از جمله هیدروکسیل

را تشکیل می‌دهد. همچنین هیدروژن و اکسیژن نفوذ کننده به لایه کاتالیستی آند، واکنش می‌دهند و گونه‌های پروکسید تولید می‌کنند. تولید ذرات فعال موجب کاهش ضخامت غشاء از طریق مصرف الکترولیت، پخش یون‌های فلورید، افزایش عبور هیدروژن و در نهایت، تخریب ولتاژ می‌گردد. مدل تخریب شیمیایی به وسیله معادلات (۹-۱۶) بیان می‌شود. تخریب غشاء با استفاده از تولید یون فلورید و خرابی پلیمر (معادله (۹-۱۲))، نازک شدن غشاء (معادله (۹-۱۶)) و عبور هیدروژن (معادله (۹-۱۴)) تعریف می‌شود. معادلات مدل عبارتند از [۱۴، ۱۵]:

$$-\frac{df}{dt} \propto N_{OH} \times f(t) \quad (9)$$

$$N_{OH} \propto N_{H_2} \quad (10)$$

$$-\frac{df}{dt} = K_1 \times N_{H_2} \times f(t) \quad (11)$$

$$\frac{dn_{HF^-}}{dt} = -K_2 \times \frac{df(t)}{dt} \quad (12)$$

$$t_m(t) = \left(\frac{1}{2} t_m^0 + 1\right) f(t) \quad (13)$$

$$i_{H_2}^{cross} = 2F \left( \frac{P_{M,H_2}}{t_m} \right) P_{H_2}^a \quad (14)$$

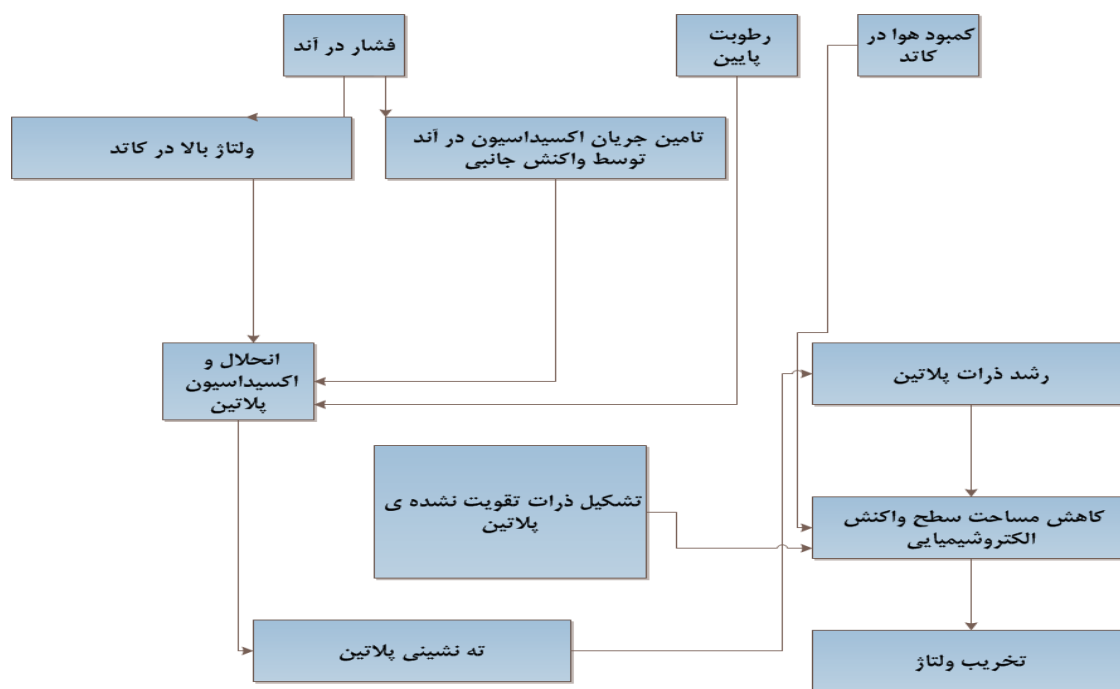
$$P_{H_2}^a = \left( \frac{P_{H_2-inlet}^a}{P_{inlet}^a} \right) \left( \frac{P_{inlet}^a + P}{2} \right) \quad (15)$$

$$P_{M,H_2} = 1.39 \times 10^{-7} e^{-2980/T} \quad (16)$$

### انحلال الکترود پلاتین<sup>۱</sup>

مشابه غشاء، نمودار روند خرابی کاتالیست که اثر شرایط عملکردی بر روی فرایند تخریب و افت ولتاژ را نشان می‌دهد، در شکل (۲) آورده شده است.

1) Electrodes-Platinum dissolution

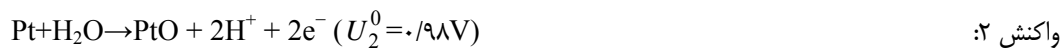


شکل ۲: تاثیر شرایط عملکردی بر مکانیسم تخریب لایه کاتالیستی

کاتالیست کربن-پلاتین<sup>۱</sup> مانعی برای نیل به تجاری سازی پیل سوختی غشاء پلیمری می‌باشد. مکانیسم خرابی کاتالیست پلاتین که به طور معمول همراه با مشاهده رشد رفتار نانو ذرات پلاتین می‌باشد، به طور کامل شناسایی نشده است. شکل (۲) به‌طور خلاصه رابطه بین شرایط عملکردی، مکانیسم‌های اصلی خرابی الکترودها و تاثیرات آن بر افت ولتاژ را نشان می‌دهد. در این شبیه‌سازی، تخریب کاتالیست ناشی از انحلال و رسوب پلاتین توسط چهار واکنش مدل شده است: انحلال الکتروشیمیایی پلاتین (واکنش ۱، معادله (۱۷،۱۸،۱۹))، اکسیداسیون پلاتین (واکنش ۲، معادله (۲۰،۲۱،۲۲))، نفوذ یون‌های اکسید پلاتین و ته‌نشینی ثانویه توسط کاهش اکسیژن (واکنش ۳) و انحلال شیمیایی اکسید پلاتین (واکنش ۴). واکنش‌های (۳) و (۴) به ترتیب با توجه به نرخ پایین سرعت واکنش و سنتیک نامشخص، تاثیر ناچیزی بر روی نتایج دارند و در نظر گرفته نمی‌شوند [۱۶].



1) Pt/C



$$r_1 = k_1 \theta_{ox} \left[ \exp\left(\frac{\alpha_{a,1} n_1 F}{RT} (\phi_1 - \phi_2 - U_1)\right) - \left(\frac{c_{H^+}}{c_{H^+,ref}}\right) \exp\left(-\frac{\alpha_{c,1} n_1 F}{RT} (\phi_1 - \phi_2 - U_1)\right) \right] \quad (17)$$

$$U_1 = U_1^0 - \frac{\Delta \mu_{Pt}}{2F} \quad (18)$$

$$\Delta \mu_{Pt} = \frac{\sigma_{Pt} M_{Pt}}{r(t) \rho_{Pt}} \quad (19)$$

$$r_2 = k_2 \left[ \exp\left(-\frac{\omega \theta_{PtO}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha_{a,2} n_2 F}{RT} (\phi_1 - \phi_2 - U_2)\right) - \theta_{PtO} \left(\frac{c_{H^+}^2}{c_{H^+,ref}^2}\right) \exp\left(-\frac{\alpha_{c,2} n_2 F}{RT} (\phi_1 - \phi_2 - U_2)\right) \right] \quad (20)$$

$$U_2 = U_2^0 + \frac{\Delta \mu_{PtO}}{2F} - \frac{\Delta \mu_{Pt}}{2F} \quad (21)$$

$$\Delta \mu_{Pt} = \Delta \mu_{Pt}^0 + \frac{\sigma_{PtO} M_{PtO}}{r(t) \rho_{PtO}} \quad (22)$$

$$\frac{d\theta_{PtO}(t)}{dt} = \left(\frac{r_2}{\Gamma_{max}}\right) - \left(\frac{2\theta_{PtO}}{r(t)}\right) \frac{dr(t)}{dt} \quad (23)$$

$$\frac{dr(t)}{dt} = -\frac{M}{\rho} (r_1 + r_2) \quad (24)$$

با فرض ثابت بودن جرم پلاتین در سطوح الکترودها، ارتباط بین قطر پلاتین و مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی با رابطه (۲۵) بیان می‌شود. در اینجا،  $I_0$  شعاع پلاتین در لحظه اول و  $I_1$  شعاع در زمان  $t$  از عملکرد سیستم می‌باشند [۱۷].

$$\% A_{ECSA} = \frac{r_0}{r_1} \quad (25)$$

### معادله عملکرد

در این قسمت، با در نظر گرفتن معادلات بالا، ولتاژ به صورت تابعی از خرابی کاتالیست، غشاء و شرایط عملکردی ارائه می‌شود.

$$V_{(i,f,\rho_{\text{sat}})} = 1.229 + (4.308 \times 10^{-5})T \times \ln \left[ \frac{P}{P_{H_2} P_{O_2}} \right] - (8.453 \times 10^{-4})(T - 298.15) - \frac{(181.6i) \left( \frac{1}{2} m^0 + 1 \right) f(t) \left[ 1 + 0.03i + 0.062 \left( \frac{T}{303} \right)^{2.25} \right]}{\left( (0.043 + 17.81RH - 39.85RH^2 + 36.0RH^3) - 0.634 - 3i \right) \exp \left[ 4.18 \left( \frac{T - 303}{T} \right) \right]}$$

$$\frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{i + \left( \frac{1.39 \times 10^{-7} e^{-2980/T}}{\left( \frac{1}{2} m^0 + 1 \right) f(t)} \right) \left( \frac{P_{H_2}^{i_{inlet}}}{P_{inlet}^{i_0}} \right) \left( \frac{P_{inlet}^{i_0} + P}{2} \right)}{i_0} \right) - \frac{RT}{nF} \left( 1 + \frac{1}{\alpha} \right) \frac{i_L}{i_L - i} \quad (26)$$

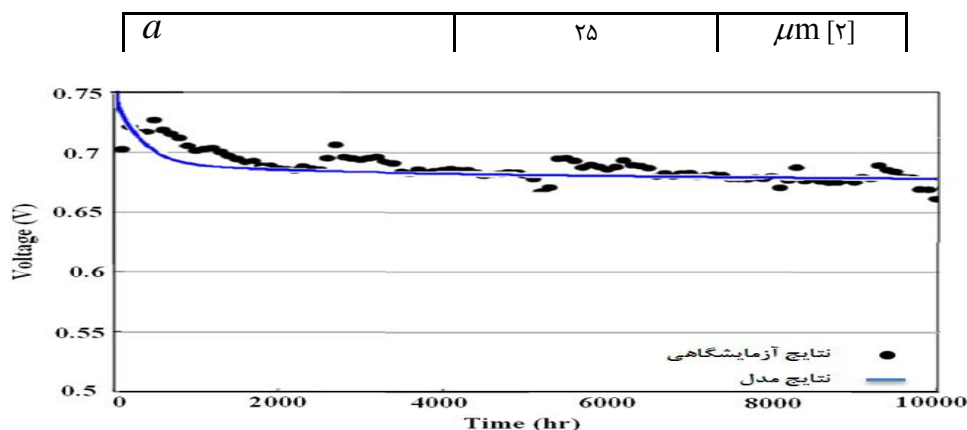
### اعتبار سنجی نتایج

برای اعتبارسنجی می بایستی یادآور شد که در حال حاضر، منحنی افت ولتاژ، تنها نمودار موجود در بین نتایج آزمایشگاهی مقالات مورد مطالعه می باشد که به صورت غیر مستقیم مکانیسم های خرابی را در نظر گرفته است. در نتیجه، منحنی افت ولتاژ جهت اعتباربخشی به نتایج حاصل از مدل و مقایسه آنها با نتایج آزمایشگاهی به کار می رود. معادلات ۱ تا ۲۶ تشکیل دستگاه معادلات دیفرانسیلی جزئی مرتبه اول را می دهند. این معادلات با روش رانگ-کوتا مرتبه چهارم به صورت همزمان برای یک حالت خاص شرایط عملکردی (جدول ۱)، حل گردیده و نتایج حاصل با نتایج آزمایشگاهی ارائه شده توسط هیگاشیگوجی و همکاران<sup>۱</sup> مقایسه و تایید شده است [۱۸]. همان طور که مشاهده می شود، منحنی افت پتانسیل سلول بر حسب زمان کارکرد سیستم که از مدل توسعه داده شده به دست آمده، همخوانی خوبی با منحنی تجربی دارد (منحنی ۳). با تحلیل شکل (۳) می توان دریافت که منحنی افت ولتاژ مربوط به مدل، نسبت به مقادیر آزمایشگاهی صافتر است که این پیش بینی به علت پیوستگی پارامترها و معادلات موجود در مدل می باشد.

جدول ۱: مقادیر پارامترهای به کار رفته در مدل مرجع

پارامترها	مقادیر	واحد
$T$	۳۴۸	$^{\circ}K$
$P_{anode}$	۱	bar
$P_{cathode}$	۱	bar
$RH_{anode}$	%۷۰	-
$RH_{cathode}$	%۷۰	-

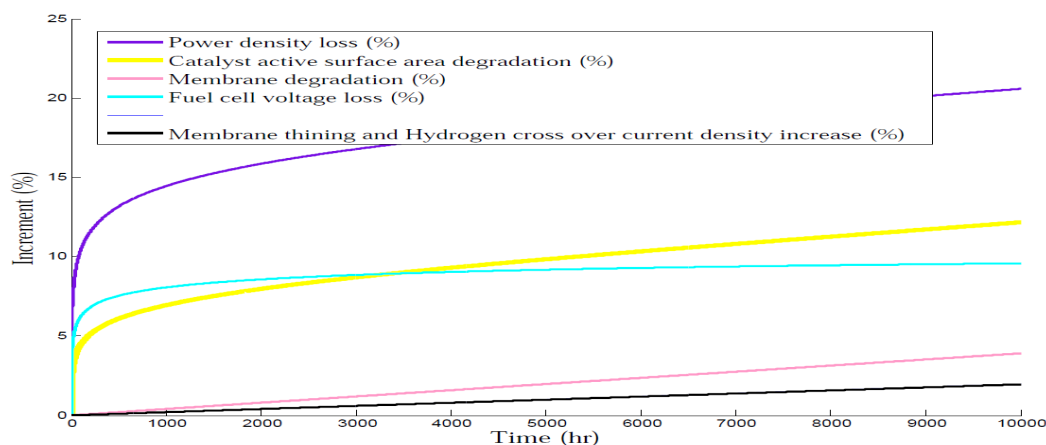
1) S. Higashiguchi et al



منحنی ۳): مقایسه بین نتایج حاصل از مدل و نتایج تجربی برای پیل سوختی غشاء پلیمری

### بحث و بررسی نتایج

جهت بررسی تاثیر مکانیسم‌های خرابی بر عملکرد سیستم، مدل توسعه داده شده بر روی یک مطالعه موردی، اعمال شده که شرایط عملکردی این مطالعه در جدول (۱) آورده شده است. نتایج خروجی مدل در شکل (۱) نشان داده شده است. همان طور که در شکل مشاهده می‌شود، مکانیسم‌های خرابی و افت‌های ولتاژ در طول عمر راه‌اندازی سیستم روند افزایشی دارند. همچنین در ساعات ابتدایی عملکرد، از بین رفتن سطح لایه کاتالیستی، نرخ رشد بالایی داشته و سپس به مقدار ثابتی می‌رسد که این امر بر روی افت ولتاژ و چگالی توان تاثیر داشته و روند افت را تحت تاثیر قرار می‌دهد و افت‌ها را در ساعات اولیه افزایش می‌دهد. همچنین نرخ از بین رفتن و نازک شدن غشاء در طی طول عمر سیستم خطی می‌باشد و با توجه به کاربری ساکن در این مطالعه موردی، مقدار این خرابی بسیار پایین بوده، به طوری که بعد از ۱۰۰۰۰ ساعت عملکرد سیستم، ۴ درصد از غشاء از بین رفته است.

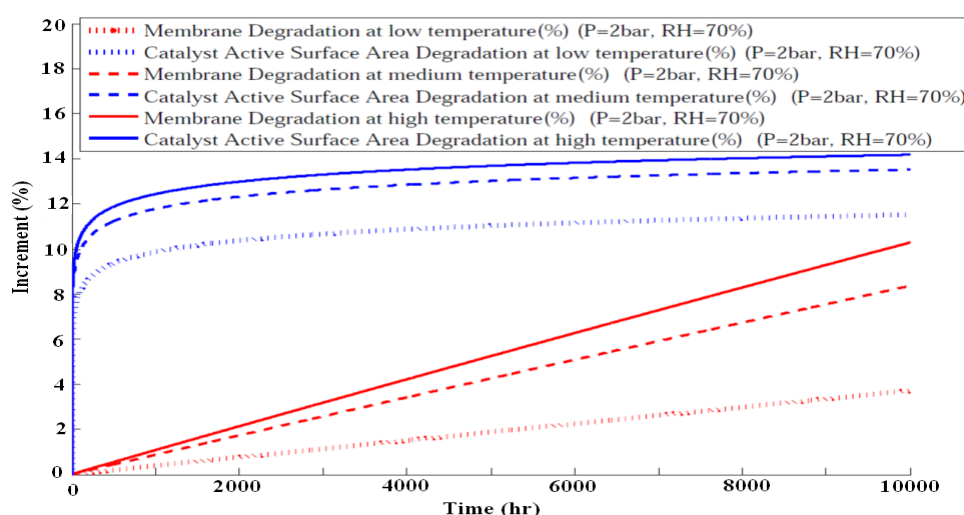


شکل ۴): افزایش تخریب و افت ولتاژ و توان در طول عمر پیل سوختی غشاء پلیمری

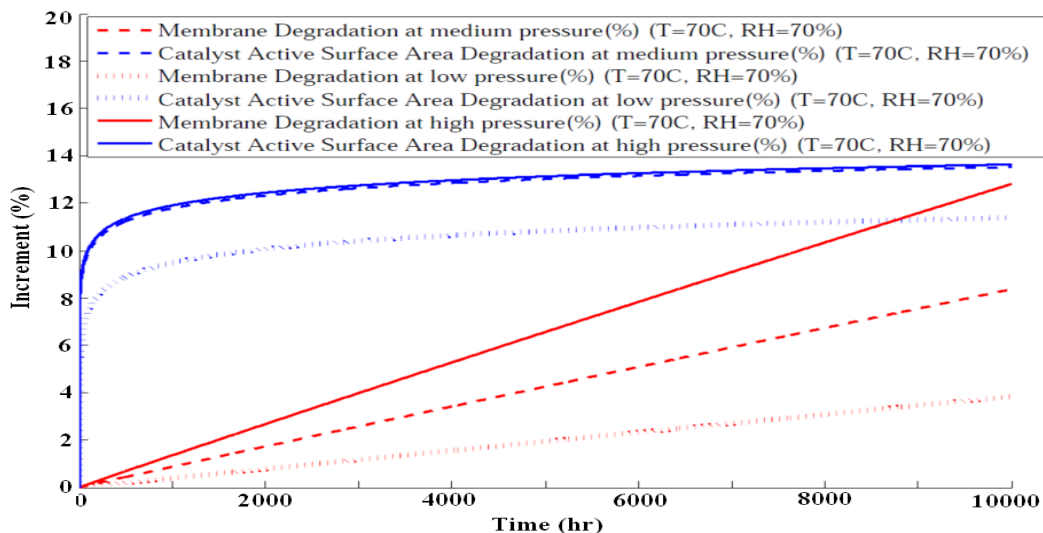
جهت تحلیل تاثیر شرایط عملکردی (دما، فشار و رطوبت پیل سوختی) بر نرخ رشد خرابی سیستم (خرابی کاتالیست و غشاء)، نه شرایط عملکردی مختلف (سه ناحیه دمایی، سه ناحیه فشار و سه ناحیه رطوبت) به مدل اعمال و خروجی مدل مطابق منحنی‌های (۵)، (۶) و (۷) ارائه شده است. با تحلیل نمودار (۵) می‌توان نتیجه گرفت که درصد خرابی مساحت سطح فعال کاتالیست و غشاء، در دماهای بالا افزایش بیشتری دارد، اما میزان افزایش نرخ خرابی، با افزایش دما کاهش خواهد یافت. همچنین با گذشت زمان، تاثیر دما بر نرخ خرابی غشاء تاثیر بیشتری دارد، در حالی که تفاوت میزان خرابی در سه رژیم مختلف دمایی در لایه کاتالیستی مقدار ثابتی داشته و با گذشت زمان افزایش نمی‌یابد.

در فشار عملکردی متوسط و بالا مطابق شکل (۶)، تخریب بیشتری در کاتالیست مشاهده می‌شود. البته باید متذکر شد که تغییر رژیم از فشار متوسط به بالا بر روی خرابی لایه کاتالیستی تاثیری نداشته و می‌توان گفت که از یک فشار مشخص به بالا، افزایش فشار بر خرابی لایه کاتالیستی بی‌تاثیر است. در حالی که با دقت در نمودار مشخص است که درصد خرابی غشاء در فشارهای بالاتر افزایش بیشتری دارد. همچنین نرخ افزایش درصد خرابی در فشار بالا نسبت به فشار متوسط و پایین بیشتر است و کار کردن در فشارهای بالا بعد از گذشت زمان طولانی از عملکرد سیستم، منجر به افزایش بیشتری در درصد خرابی پیل سوختی می‌گردد.

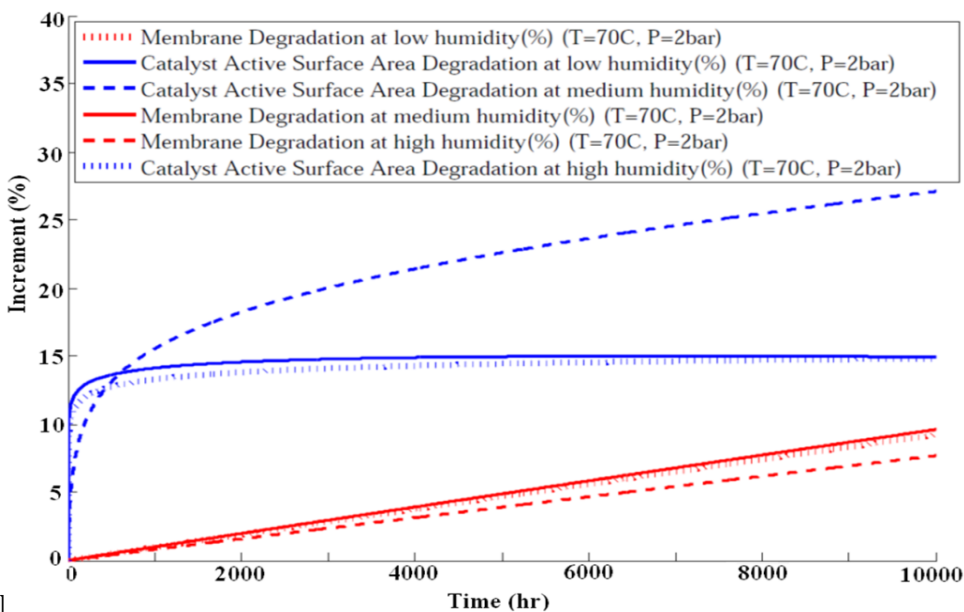
شکل (۷) نشان‌دهنده وابستگی مکانیسم‌های تخریب به رطوبت آند و کاتد می‌باشد. کاملاً مشخص است که در رطوبت‌های متوسط، تخریب لایه کاتالیستی و شیب تغییرات افزایش درصد خرابی با گذشت زمان به شدت افزایش یافته و در مقادیر پایین و بالای رطوبت، مکانیسم خرابی یکسان است و تخریب کمتری نسبت به رطوبت میانی صورت می‌گیرد. البته در شکل واضح است که در رطوبت بالا نرخ خرابی کمتر از رطوبت پایین می‌باشد.



:(



شکل ۶: تخریب غشاء و کاتالیست در سه فشار مختلف



:(

البته ذکر این نکته لازم و ضروری است که عملکرد پیل سوختی در هریک از محدوده‌های بالا، میانی و پایین شرایط عملیاتی، مزایا و معایبی دارد که در این مقاله، افت‌های ناشی از خرابی و از بین رفتن اجزای سیستم مورد مطالعه قرار گرفته‌است. در حالت کلی، با توجه به کاربری سیستم و مقدار توان خروجی مورد نیاز، شرایط عملکردی بهینه باید تعیین گردد.

### نتیجه گیری

در این مقاله، مدل جدیدی از خرابی جهت پیش‌بینی اثر پارامترهای عملیاتی بر روی خرابی عملکرد پیل سوختی غشاء پلیمری در کاربردهای ساکن ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهند که بعد از ۱۰۰۰۰ ساعت عملکرد سیستم، ولتاژ تقریباً ۱۱ درصد کاهش می‌یابد. به علاوه، در طول عمر پیل سوختی، مکانیسم اصلی خرابی، در مساحت سطح فعال کاتالیست رخ می‌دهد که تاثیر مستقیمی بر افت ولتاژ و چگالی توان دارد. در این مطالعه، نه شرط عملیاتی مختلف به مدل توسعه داده شده اعمال شد و نتایج نشان می‌دهند که در دما و فشار پایین، مکانیسم‌های خرابی کاهش می‌یابند. با افزایش این شرایط کارکردی (دما و فشار)، نرخ رشد خرابی افزایش می‌یابد. البته لازم به ذکر است که رطوبت روند متفاوتی دارد و در مقادیر بالا و پایین مکانیسم خرابی کمترین تاثیر را بر عملکرد پیل سوختی دارد. بنابراین، می‌توان گفت که در دما و فشار کمینه و شرایط اشباع، نرخ مکانیسم‌های خرابی کمینه خواهد بود. البته باید توجه داشت که با کاهش دما و فشار، تولید ولتاژ کاهش می‌یابد. بنابراین، تعیین مقدار بهینه پارامترهای عملیاتی، با توجه به کاربردهای سیستم، امری قابل توجه است که در کارهای بعدی مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

### منابع

- [1] Ahmed Shata A.S. and Hanitsch R. 2008. "Electricity Generation and Wind Potential Assessment at Hurghada, Egypt", Renewable Energy, Vol. 33, PP. 141–8.
- [2] Yun Wang, Ken S.Chen, Jeffrey Mishler, Sung Chan Cho, Xavier Cordobes Adroher. 2011. "A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research". Applied Energy, Vol. 88, PP. 981–1007.
- [3] R. Meyers, Pivovar B, Kim YS, Mukundan R, Garland N. 2007. "Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation", Vol. 3904, PP. 51.
- [4] Yousfi-Steiner, Moc,ote'guy Ph, Candusso D, Hissel D. 2009. "review on PEM fuel cell catalyst degradation and starvation issues: causes, consequences and diagnostic for

- mitigation.”, Power Sources, Vol. 194130, PP. 45.
- [5] Cheng Chen. 2009. “Membrane degradation studies in PEMFCs”.
- [6] Schmittinger W, Vahidi A. 2008. “A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells”, Power Sources, Vol. 180, PP. 1-14.
- [7] Berger C. 1968. “Handbook of Fuel Cell Technology”, Prentice Hall, New York.
- [8] Jay T. Pukrushpan, Huei Peng, Anna G. Stefanopoulou. “Control-Oriented Modeling and Analysis for Automotive Fuel Cell Systems”, Automotive Research Center, Department of Mechanical Engineering, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan, Vol. 48109, PP. 21-25.
- [9] . A. Costa<sup>1</sup>, J. R. Camacho<sup>2</sup>, S. C. Guimarães Jr.<sup>2</sup>, and C. H. Salerno. “The polymer electrolyte membrane fuel cell as electric energy source, steady state and dynamic behavior”, 2.1FEB Fundação Educacional de Barretos, School of Electrical Engineering
- [10]. M.G.Santarelli, M.F.Torchio, P.Cochis. 2006. “Parameters estimation of a PEM fuel cell polarization curve and analysis of their behaviour with temperature”, Power Sources, Vol. 159, PP. 824-835.
- [11] H.Görgün, M.Arcak, F.Barbir. 2006. “An algorithm for estimation of membrane water content in PEM fuel cells”, Power Sources, Vol. 157, PP. 389-394
- [12] Bard A.J. and Faulkner L.R. 2001. “Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications”, John Wiley & Sons.
- [13] Maggio G., Recupero V. and Pino L. 2001. “Modeling polymer electrolyte membrane fuel cells: an innovative approach”, Power Sources, Vol 101, PP. 275-286.
- [14] F. A. de Bruijn, V. A. T. Dam, G. J. M. Janssen. 2007. “Review: Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components”.
- [15] Sumit Kundu. 2008. “Development and Application of a Chemical Degradation Model for Reinforced Electrolyte Membranes in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells”.
- [16] Xuan Cheng<sup>1</sup>, Jianlu Zhang, Yanghua Tang, Chaojie Song, Jun Shen, Datong Song, JiuJun Zhang. 2007. “Hydrogen crossover in high-temperature PEM fuel cells”, Power Sources, Vol. 167, PP. 25–31.
- [17] Robert M. Darling, z and Jeremy P. Meyers. 2003. “Kinetic Model of Platinum Dissolution in PEMFCs”, Electrochemical Society, Vol. 150 (11), PP. 1523-1527.
- [18] Shuo Chen, Hubert A. Gasteiger, Katsuichiro Hayakawa, Tomoyuki Tad, Yang Shao-Horn. 2010. “Platinum-Alloy Cathode Catalyst Degradation in Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Nanometer-Scale Compositional and Morphological Changes”, Electrochemical Society, Vol. 157, PP. A82-A97.
- [19] S. Higashiguchi, K. Hirai, N. Shinke, S. Ibe, O. Yamazaki, K. Yasuhara, M. Hamabashiri, Y. Koyama and T. Tabata. “Development of Residential PEFC Cogeneration Systems at Osaka Gas”.