

تست طولانی مدت سری پیل سوختی پلیمری با کاربرد در سیستم‌های پیش رانش مستقل از هوای زیر دریایی

محمد سلیمانی لشکناری^۱، مجید خورشیدیان^۲، مجید رهگشای^۲، سید حسین مسروری سعادت^۲

m.soleimani@ausmt.ac.ir

۱- آزمایشگاه تحقیقاتی الکتروشیمی پیل سوختی و مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی فناوری‌های نوین، دانشگاه تخصصی
فناوری‌های نوین آمل

۲- آزمایشگاه تحقیقاتی فناوری پیل سوختی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

چکیده

تلاش برای کسب تکنولوژی در زمینه ساخت زیر دریایی مجهز به سیستم پیش رانش مستقل از هوا در حال افزایش می‌باشد. پیل سوختی پلیمری یکی از گزینه‌های مناسب به عنوان سیستم تامین توان زیر دریایی می‌باشد. پایداری یکی از شاخص‌های اصلی رقابت فناوری پیل سوختی پلیمری با دیگر فناوری‌های تولید توان است. با توجه به اهمیت تست بررسی پایداری سری پیل سوختی پلیمری، برای اولین بار در کشور ایران، در این تحقیق عملکرد سری پیل سوختی پلیمری در طول مدت ۲۰۰ ساعت مورد ارزیابی قرار گرفت. نحوه انجام تست طولانی مدت بر اساس پروتوکول‌های معتبر جهانی و باتوجه به کاربری مورد نظر، در سه بخش ارزیابی منحنی قطبیت، طیف امپدانس الکتروشیمی پیل سوختی و تغییرات یون فلوتور (تست فنتون)، pH و هدایت الکتریکی آب خروجی سمت آند و کاتد در بازه‌های زمانی ۲۵ ساعت طراحی گردید. براساس نتایج بدست آمده مشخص گردید قحطی اکسیدان، تجمع ذرات آب در سل سوم و تشکیل قطرات آب در شیر سوزنی که ناشی از طراحی منیفولدهای گازهای واکنش دهنده و همچنین نحوه بهره‌برداری از سل می‌باشند، به عنوان عوامل برگشت پذیر افت عملکرد سری پیل سوختی عمل می‌نمایند. با بررسی طیف امپدانس الکتروشیمی مشخص گردید مقاومت اهمی در طول تست ۲۰۰ ساعته تقریباً ثابت و معادل $1500 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ باقی ماند. مقاومت انتقال بار بیشتر در سل سوم نسبت به بقیه سل‌ها را می‌توان به تجمع آب در سل آخر نسبت داد. بررسی یون فلوتور، pH و هدایت الکتریکی آب خروجی از سمت آند و کاتد سری محدود ۳ سل پیل سوختی مشخص نمود عملکرد سری در مدت زمان ۲۰۰ ساعت تاثیری بر روی ساختار غشاء نداشته و تخریب شیمیایی ساختار آن در زمان‌های طولانی تر رخ خواهد داد.

واژگان کلیدی: زیر دریایی، پیل سوختی پلیمری، پایداری، تست طولانی مدت، افت عملکرد.

تاریخ دریافت مقاله : ۹۸/۰۴/۲۶

تاریخ پذیرش مقاله : ۹۸/۰۷/۲۷

۱- مقدمه

امروزه کشورهای صاحب تکنولوژی در زمینه ساخت تجهیزات زیردریایی مجهز به پیل سوختی در حال افزایش می‌باشد. با توجه به نمونه‌های موفق عملیاتی شده زیردریایی بر پایه سیستم تامین توان پیل سوختی توسط کشور آلمان، پیل‌های سوختی در آینده نقش مهم‌تری در رانش مستقل از هوای زیردریایی ایفاء خواهند نمود. سازمان انرژی آمریکا پایداری و هزینه را دو موضوع مهم در فناوری پیل سوختی پلیمری برشمرد و موفقیت پیل‌های سوختی پلیمری را سرانجام به کارایی، پایداری و هزینه آنها نسبت داده است [۱].

پایداری، توانایی یک پیل سوختی یا سری آن در تحمل تغییرات همیشگی در عملکرد و کارایی در طول زمان است. کاهش پایداری به خرابی و شکست فاجعه‌انگیز منجر نمی‌شود، ولی به سادگی کارایی پیل سوختی را کاهش می‌دهد، بدون آنکه شناسایی گردد یا برگشت پذیر باشد [۲، ۳]. به عنوان مثال عواملی از قبیل کاهش سطح فعال الکتروشیمیایی و خوردگی کربن سبب کاهش پایداری می‌شوند [۴].

با توجه به نوع کاربری، نیاز به طول عمر پیل سوختی تغییر می‌نماید. برای یک سیستم پیش رانش مستقل از هوای پیل سوختی با در نظر گرفتن دوره‌های ۷ ساله تعمیرات اساسی نیاز به طول عمر ۵۰۰۰ ساعت می‌باشد [۱]. فاکتورهای داخلی و خارجی زیادی از قبیل طراحی و مونتاژ سری، تخریب مواد، شرایط عملیاتی، ناخالصی‌ها و آلودگی‌ها بر کارایی پیل سوختی و سری آن تأثیر می‌گذارند. تخریب و تنزل در کارایی پیل سوختی غیر قابل اجتناب است، ولی سرعت تخریب را می‌توان از طریق فهم درست و جامع مکانیسم تخریب و شکست به حداقل رساند. درک و بهبود دوام پیل‌های سوختی پلیمری از جمله موضوعات کلیدی تحقیق و توسعه در آزمایشگاه‌های صنعتی، دولتی و علمی در سراسر جهان است [۲]. توصیف طول عمر پیل سوختی از نقطه نظرات مختلف متفاوت است. به طور کلی پارامترهای ارزیابی طول عمر به صورت (زمان / پارامتر) تعریف می‌شود و پارامتر می‌تواند مقادیری از جمله ولتاژ، توان، انرژی جمعی، بازده و ... باشد [۵]. در یکی از اصلی‌ترین تعریف‌ها که توسط وزارت انرژی آمریکا صورت پذیرفته است به صورت مدت زمان عملکرد پیل سوختی با کاهش ۱۰ درصدی در

ولتاژ پیل سوختی تعریف شده است و در محدوده نقطه شروع عمر (BOF) و نقطه پایان عمر (EOL) محاسبه می‌گردد [۱]. چالش اصلی در زمینه تحقیقات در مورد پیل سوختی دستیابی به یک پیل سوختی با طول عمر مناسب برای کاربردهای حمل و نقل و کاربردهای ایستا می‌باشد [۶]. به منظور ایجاد بهبود در کارایی پیل و افزایش طول عمر آن یک تکنیک مناسب برای ارزیابی کارایی پیل سوختی مورد نیاز می‌باشد. کارایی فوق العاده طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای مطالعه اجزای اصلی و فرآیندهای پیل سوختی بطور کامل ثابت شده است [۷].

در مقایسه با تکنیک‌های الکتروشیمیایی با جریان مستقیم، طیف‌سنجی امپدانس با جریان متناوب دارای مزیت‌های بسیار زیادی می‌باشد. طیف‌سنجی امپدانس توانایی فراهم کردن اطلاعات بسیار زیادی در مورد سیستم در حال مطالعه را دارد. همچنین به علت اینکه آشفتگی در سیستم سیگنال‌های جریان متناوب وجود دارد، عکس‌العمل الکتروود در یک منطقه پتانسیل خطی قرار می‌گیرد و بنابراین هیچ صدمه مخربی به الکتروود وارد نمی‌شود [۸].

بنابراین از طیف‌سنجی امپدانس می‌توان برای ارزیابی ارتباط زمانی بین پارامترهای واسطه استفاده کرد. این تکنیک قدرت فوق‌العاده خود را در زمینه بررسی خصوصیات الکتریکی مواد، همانند گازها، مواد جامد، مایعات و سطح مشترک الکترودهای هادی در حوزه‌های تحقیقات مختلف نشان داده است [۹، ۱۰]. طیف‌سنجی امپدانس یک ابزار بسیار کارآمد برای تشخیص خصوصیات و کارایی پیل سوختی می‌باشد و می‌توان از این تکنیک جهت بهینه‌سازی هر یک از عوامل بخش‌های طراحی- ساخت و بهره‌برداری استفاده نمود [۱۱]. به این صورت که هر کدام از این عوامل تأثیر متفاوتی روی کارایی پیل خواهند داشت و بنابراین تأثیر آن بشکل متمایزی از دیگری روی طیف امپدانس آشکار خواهد شد. حتی روش‌های سرهم‌بندی کردن پیل سوختی و مجموعه الکتروود غشاء هم ممکن است تأثیر مهمی روی کارایی پیل و طیف امپدانس الکتروشیمیایی داشته باشد. تاکنون مطالعات مختلفی در سطح بین‌المللی بر روی بررسی عملکرد و ماندگاری طولانی مدت تک سل و سری پیل سوختی پلیمری در سطح بین‌المللی صورت پذیرفته است [۱۲].

با این حال اگرچه در کشور ایران توجه ویژه‌ای به توسعه و بکارگیری فناوری پیل سوختی پلیمری از ابتدای دهه ۸۰



شکل (۱) تصویر سری پیل سوختی، دستگاه تست ۵ کیلووات، دستگاه اندازه‌گیری امپدانس الکتروشیمیایی شرکت کیکوسویی و دستگاه اندازه‌گیری pH و هدایت الکتریکی مورد استفاده تست طولانی مدت.

گارد، فشار ۱ بار و استوکیومتری اکسیژن ۱،۵، استوکیومتری هیدروژن ۱،۲ و رطوبت زنی ۱۰۰ درصد. همچنین معیار پذیرش برای اتمام هر یک از گام‌های تست عبارت بود از: ۱- عدم ایجاد خرابی در هر یک از بخش‌های سیستم تست در حین انجام تست، ۲- عدم خرابی پیل سوختی در حین تست و ۳- عدم کاهش بیشتر از ۱۰ درصدی در ولتاژ پیل سوختی.

۲-۳-۲- رویه های تست

۲-۳-۱- اخذ نمودار قطبیت از ۳ سل مطابق سناریوی تست

قبل از شروع تست طولانی مدت، بر اساس سناریوی بهره‌برداری جریان پیل سوختی مطابق با گام‌های ۰، ۶، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۲۱۰، ۲۷۰ و ۳۰۰ آمپر افزایش یافت. در هر مرحله بعد از پایداری ولتاژ به مدت ۵ دقیقه جریان مرحله بعد اعمال گردید. نمودار قطبیت سری محدود پیل سوختی ۳ سل با رسم نمودار ولتاژ-جریان حاصل گردید.

۲-۳-۲- اخذ تست امپدانس الکتروشیمی از سری

پیل سوختی ۳ سل

بعد از اخذ منحنی قطبیت، جهت اخذ منحنی امپدانس لازم است تا الکترونیک لود دستگاه کیکوسویی جایگزین الکترونیک لود دستگاه تست گردد. بدین منظور بار اعمالی از سوی الکترونیک لود ۲،۶ کیلووات دستگاه تست با یک نرخ

شمسی شده است. اما تاکنون در کشور ایران تحقیقاتی در زمینه تست و ارزیابی طولانی مدت پیل سوختی پلیمری صورت نپذیرفته است که مهمترین عامل آن را می‌توان نیاز به زیرساخت‌های مناسب و هزینه بالای آن دانست. از این رو موضوع این تحقیق در زمینه پیاده سازی و اجرای تست طولانی مدت سری محدود پیل سوختی پلیمری و تحلیل امپدانس رفتار آن در کشور گام مهمی در توسعه فناوری سیستم پیش رانش مستقل از هوای زیردریایی می باشد.

۲- تجهیزات و روش‌ها

۲-۱- مشخصات دستگاه ها و تجهیزات

این تحقیق در آزمایشگاه هیدروژن و پیل سوختی پژوهشکده علوم و فناوری دفاعی شمال صورت پذیرفت. از جمله دستگاه ها و تجهیزات بکار رفته در این تحقیق میتوان به دستگاه تست ۵ کیلووات ساخت پژوهشکده علوم و فناوری دفاعی شمال، سری ۳ سل با رطوبت زن (۱ سل رطوبت زن هیدروژن و ۱ سل رطوبت زن اکسیژن) و جداساز یکپارچه و همچنین سطح فعال ۵۰۰ سانتی متر مربع و غشاء نفیون ۱۱۲، صفحات دوقطبی گرافیتی با میدان شارش مارپیچ کاهشی، دستگاه اندازه‌گیری امپدانس الکتروشیمیایی شرکت کیکوسویی مدل KFM2150 به همراه الکترونیک لود ۹ کیلووات (۱ دستگاه الکترونیک لود ۱ کیلووات مدل PLZ1004W به عنوان مستر و ۴ دستگاه الکترونیک لود ۲ کیلووات مدل PLZ2004WB)، دستگاه اندازه‌گیری pH و هدایت الکتریکی شرکت متلر تولدو جهت قرائت pH و هدایت الکتریکی آب تولیدی پیل سوختی و دستگاه پلاسما جفت شده القایی (ICP) شرکت PerkinElmer مدل Optima 8000 آزمایشگاه متالورژی رازی تهران جهت قرائت یون فلوراید آب تولیدی پیل سوختی استفاده گردید. تصویر سری پیل سوختی، دستگاه تست ۵ کیلووات، دستگاه اندازه‌گیری امپدانس الکتروشیمیایی شرکت کیکوسویی و دستگاه اندازه‌گیری pH و هدایت الکتریکی در شکل (۱) نشان داده شده است.

۲-۲- شرایط مبنای تست

با توجه به کاربری مورد نظر پیل سوختی و همچنین بررسی دیگر تحقیقات صورت گرفته در این زمینه، شرایط بهره‌برداری پیل سوختی عبارت است از: دما ۷۰ درجه سانتی

آورد. در این تکنیک، به یک سیگنال جریان مستقیم ثابت با فرکانس متغیر، یک آشفتگی دامنه جریان متناوب کوچک افزوده می‌شود. با اسکن کردن فرکانس، تغییر امپدانس ثبت می‌شود و میزان هر جزء بدست آورده می‌شود. برای مثال اگر یک پیل سوختی در یک ولتاژ مدار باز قرار داشته باشد، مقاومت انتقال جرم بسیار ناچیز می‌باشد و در نتیجه می‌توان از آند به علت بسیار سریع بودن واکنش‌های آندی چشم پوشی کرد. امپدانس $Z(\omega)$ این چنین مدار الکتریکی بوسیله معادله (۱) بدست آورده می‌شود.

$$Z(\omega) = R_m + R_{ct} / (1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{ct}^2) - j\omega R_{ct}^2 C_{ct} / (1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{ct}^2) \quad (1)$$

که R_m ، R_{ct} ، C_{ct} و ω بترتیب مقاومت غشاء، مقاومت انتقال بار، ظرفیت مربوط به انتقال بار و فرکانس جریان متناوب هستند. منحنی با مقاومت واقعی بعنوان محور افقی و مقاومت مجازی بعنوان محور عمودی، منحنی نایکوئیست^۱ نامیده می‌شود. مقادیر اجزای مختلف مدار معادل با برازش نتایج امپدانس مدار با داده‌های امپدانس تجربی بدست می‌آید.

مدار معادل رندلز-ارشلر^۲ که معمول ترین مدار الکتریکی برای برای واکنش الکتروشیمیایی ساده می‌باشد شامل مقاومت الکترولیت، مقاومت انتقال بار در سطح مشترک الکترولیت/الکترو، خازن‌های دو لایه و مقاومت انتقال جرم است. در فرکانس‌های بالا امپدانس مجازی صفر می‌باشد و مقاومت برابر با R_m (یعنی مقاومت الکترولیت) است. در فرکانس‌های کم، مقاومت مجموعی از R_m و R_{ct} می‌باشد که از این نیز می‌توان مقاومت انتقال بار را نیز بدست آورد. از مقدار فرکانسی که در آن مقدار امپدانس مجازی بیشترین مقدار است می‌توان محصول $R_{ct}C_{ct}$ را بدست آورد. بنابراین بوسیله طیف امپدانس جریان متناوب می‌توان همه پارامترها را بدست آورد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تحلیل داده‌های حاصل از تست‌های طولانی

مدت از سری ۳ سل

شکل (۲) نمودار ولتاژ سری ۳ سل، نمودار توان/جریان/ولتاژ و نمودار منحنی قطبیت سری ۳ سل را در ساعات مختلف از تست طولانی مدت ۲۰۰ ساعت نشان می‌دهد.

ثابت (۱ آمپر در ۵ ثانیه) از ۲۰۰ آمپر به صفر کاهش می‌یابد و با همان نرخ ثابت بار اعمالی از سوی الکترونیک لود دستگاه کیکوسویی از صفر به ۲۰۰ آمپر افزایش می‌یابد. پس از رسیدن به جریان ۲۰۰ آمپر توسط دستگاه کیکوسویی، بار الکترونیک لود دستگاه تست قطع می‌شود و سناریوی تنظیم شده در نرم افزار وارد مرحله سوم یعنی اخذ منحنی امپدانس می‌گردد. این تست مطابق با تنظیمات اعمالی از جمله جریان ۰.۷٪ از جریان کل، محدوده فرکانس ۰/۳ تا ۱۰۰۰۰ هرتز، دانسیته جریان 400 mA/cm^2 ، بازه زمانی تست ۲۵ ساعت و تعداد ذخیره ۲ داده امپدانس در هر نقطه انجام پذیرفت. خروجی نرم‌افزار به صورت فایل اکسل است که با رسم مقاومت موهومی بر حسب مقاومت واقعی منحنی نایکوئیست هر سل و همچنین کل استک به دست می‌آید.

۲-۳-۳- اخذ تست فنتون، PH و هدایت الکتریکی

آب تولیدی مطابق سناریوی تست

به منظور تعیین میزان pH، هدایت الکتریکی و یون‌های فلوراید موجود در آب تولیدی پیل سوختی در هر ۲۵ ساعت از این تست ۲۰۰ ساعتی، ۲۵ میلی‌لیتر از آب تولیدی سمت آند و کاتد جمع‌آوری گردید. میزان pH و هدایت الکتریکی آب جمع‌آوری شده با استفاده از دستگاه تولدو موجود در پژوهشگاه اندازه‌گیری شد. جهت تعیین مقدار یون فلوراید با استفاده از دستگاه پلاسمای جفت شده القایی، ۱۰ میلی‌لیتر از آب جمع‌آوری شده به آزمایشگاه متالورژی رازی فرستاده شد.

۲-۴- ارزیابی عملکرد پیل سوختی با استفاده از

اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی

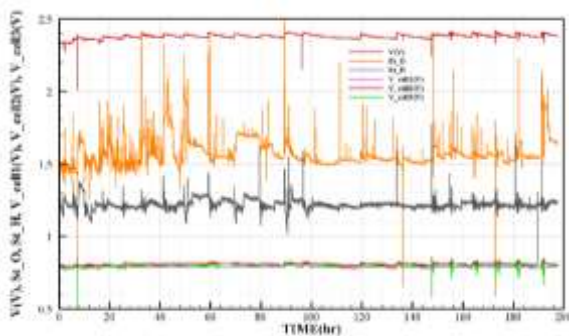
واکنش‌های الکتروشیمیایی شامل مقاومت الکترولیت، جذب گونه‌های الکتروفعال، انتقال بار در سطح الکترو و انتقال جرم از محلول بالک به سطح الکترو می‌باشند. می‌توان هر کدام از این فرآیندها را بعنوان یک جزء الکتریکی و یا یک مدار الکتریکی ساده در نظر گرفت. طیف‌سنجی امپدانس جریان متناوب یک ابزار بسیار موثر در استخراج داده‌های مربوط به هر جزء در یک مدار الکتریکی می‌باشد. همچنین با بکارگیری امپدانس جریان متناوب می‌توان اطلاعات بسیار جزئی را درباره واکنش الکتروشیمیایی در یک پیل بدست

² Randles-Ershler

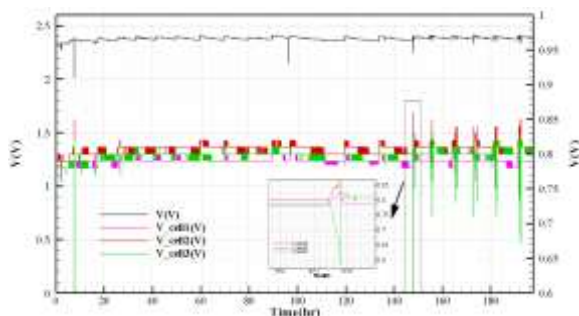
¹ Nyquist Plot

کار دیگران افت ولتاژ برگشت‌ناپذیر در زمان‌های طولانی‌تر (در حد چند هزار ساعت) قابل مشاهده است [۱۳، ۱۴]. ولتاژ مدار باز از ابتدای تست تا زمان بهره‌برداری ۲۰۰ ساعت رشد صعودی ۰.۰۵ ولتی داشت و افت ولتاژ معادل ۳ میلی ولت بر ساعت حساب می‌گردد ولی نمی‌توان این را به زمان‌های طولانی نسبت داد، چراکه این افت به صورت خطی نبوده و با سپری شدن زمان‌های طولانی‌تر بهره‌برداری با نرخ کمتری کاهش می‌یابد (این پدیده با مقایسه روز دوازدهم با بقیه روزها به دست آمده است). افت ولتاژهای بالا که به طور ناگهانی در روزهای اول، دوم، یازدهم و ... رخ داده است به خاطر کاهش سطح آب در قسمت آب رطوبت‌زنی می‌باشد، به طوری که با افزایش سطح رطوبت‌زن و پر کردن آن، افت ولتاژ برطرف گردید.

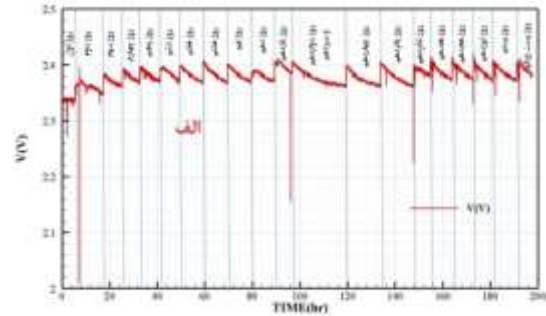
برای آنکه بتوان افت ولتاژهای ناگهانی در ولتاژ سری را بیشتر مورد بررسی قرار داد لازم است تغییر ولتاژ سری و سل‌ها در کنار تغییر استوکیومتری گازها بررسی شود. شکل (۳) تغییرات ولتاژ سری و سل‌ها با استوکیومتری گازها را در کل زمان تست نشان می‌دهد.



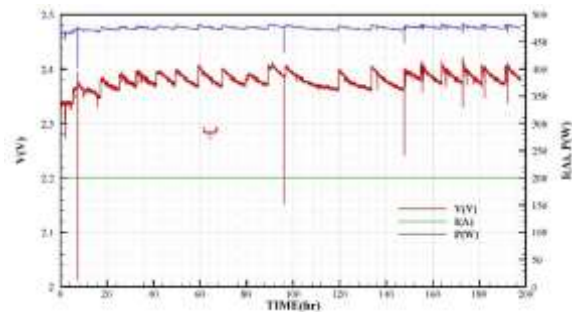
شکل (۳) تغییرات ولتاژ سری و سل‌ها با استوکیومتری گازها در کل زمان تست.



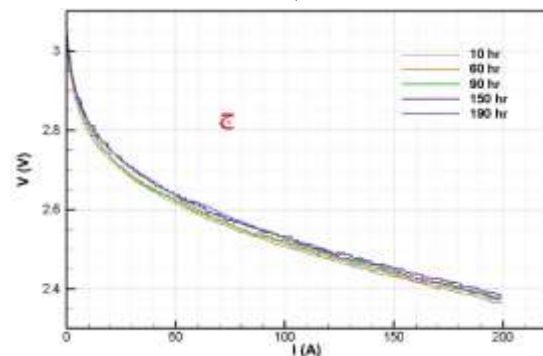
شکل (۴) افت ولتاژ سری و تغییر ولتاژ هر یک از سل‌ها در کل زمان تست.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل (۲) الف) نمودار ولتاژ سری ۳ سل، ب) نمودار توان/جریان/ولتاژ و ج) نمودار منحنی قطبیت سری ۳ سل در طول تست طولانی مدت ۲۰۰ ساعت.

همان طور که مشاهده می‌شود، نمودار منحنی قطبیت با افزایش زمان بهره‌برداری به سمت بالاتر شیفت می‌کند. یعنی با افزایش زمان بهره‌برداری در دانسیته جریان برابر ولتاژ بیشتری از سری و سل‌ها دریافت گردید. با توجه به شکل (۲) مشخص است افت ولتاژ در هر روز (بهره‌برداری ۱۰ ساعت) تقریباً ثابت (معادل ۰.۰۳ ولت) است و با این وجود، ولتاژ مدار باز در کل تست ثابت ماند. این موضوع نشان می‌دهد که این افت روزانه بعد از هر راه‌اندازی و خاموش کردن برگشت پذیر است. این پدیده در کل زمان تست ۲۰۰ ساعت مشاهده شد و حتی افزایش ولتاژ نیز بعد از ۲۰۰ ساعت نیز مشاهده شد. با توجه به بررسی‌های انجام شده از

عامل دیگر افت ولتاژ در سل سوم که در متن فوق به آن اشاره شد، طراحی منیفولدهای گازهای واکنش دهنده است. به طور کلی طبق معادله نرنست ولتاژ رابطه مستقیم با فشار گازهای اکسیژن و هیدروژن دارد. به این صورت که وقتی افت ولتاژی در یک سل بوجود می آید یعنی در آن سل افت فشاری نیز بوجود آمده است. طبق بررسی های به عمل آمده تمامی پدیده های مخرب پیل سوختی مانند توزیع ناهمگون گازهای واکنش دهنده، تجمع محلی آب درون سل ها، قحطی سوخت و اکسیدان و ... بخاطر افت های فشار نابرابر درون یک استک اتفاق می افتد. افت های فشار نامنظم می تواند منجر به توزیع ناهمگونی واکنش دهنده ها و انباشت آب درون سری پیل سوختی شود. این اثر وضع را برای استک پیل سوختی به کار رفته خودرو که در دانسیته جریان بالا کار می کنند بدتر می کند. به این ترتیب که ناهمگونی واکنش دهنده ناشی از افت های نامنظم فشار به پیکربندی استک وابسته است. توزیع ناهمگن واکنشگرها درون استک پیل سوختی ممکن است منجر به تلفات انتقال جرم نابرابر و تخریب مجموعه غشاء- الکتروود از طریق نازک شدن غشاء شود و همچنین تجمع موضعی آب در مجموعه الکتروود غشاء پیل سوختی را در پی دارد که منجر به تشکیل قطرات در کانال های جریان صفحات دو قطبی می شود. تجمع و افزایش آب در نهایت منجر به پدیده سیل در داخل سل می شود و نقاط داغی شکل می گیرد که می تواند موجب ایجاد سوراخ های ریز شود.

۳-۲- تحلیل داده های حاصل از طیف امپدانس الکتروشیمی

همانطور که پیشتر بیان شد، با استفاده از آنالیز طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بر روی سل می توان اطلاعاتی درباره مکانیسم های تخریب بر روی سل را بدست آورد. مدل مدار معادل استفاده شده در آنالیز طیف امپدانس در شکل ۵ نشان داده شده است. این مدار شامل یک القاگر (سیم پیچ یا سلف) سری با مقاومت اهمی و دو مدار دیگر است. هر یک از این دو مدار یک مقاومت و یک عنصر فاز ثابت دارند که با همدیگر موازی هستند. وجود القاگر در مدار در فرکانس های بالا خود را نشان می دهد و منعکس کننده افت های مربوط به سیم ها و دیگر ابزارهای سخت افزاری به کار گرفته شده در تست آست.

همان طور که مشاهده می شود، همیشه در ساعت اولیه از شروع تست افت ولتاژهای ناگهانی در ولتاژ سری اتفاق می افتد. در ابتدای تست ۲۰۰ ساعته تنها دلیل این اتفاق به کاهش میزان رطوبت در سل های رطوبت زنی نسبت داده می شد که با هواگیری رطوبت زن ها و افزایش سطح آب در رطوبت زن ها این افت ولتاژ برطرف می گردید.

ولی علاوه بر این عامل تاثیرگذار عوامل دیگری مانند افزایش دبی، افزایش استوکیومتری و بوجود آمدن نوسانات فشار گاز اکسیژن را در برطرف شدن افت ولتاژ تاثیرگذار دانست. به طوری که در انتهای تست ۲۰۰ ساعته در صورت مواجه شدن با افت ولتاژ ناگهانی سری، استوکیومتری اکسیژن افزایش داده می شد تا این افت ولتاژ برطرف گردد. نکته جالب توجه در افت ولتاژ سری این است که در تمامی این افت ها، ولتاژ سل سوم کاهش می یابد و ولتاژ سل اول و دوم افزایش می یابد. افت ولتاژ سل سوم و افزایش ولتاژ سل اول و دوم به طور واضح در شکل (۴) نمایان است.

عواملی که ممکن است سبب افت ولتاژ در این سل گردد عبارتند از: ۱- قحطی اکسیدان که با افزایش استوکیومتری قحطی جبران می شود. ۲- تجمع ذرات آب در سل سوم که با نوسانات فشار گاز اکسیژن قطرات آب به دام افتاده در لایه نفوذ گازی (GDL)^۱ آزاد می شوند و مسیر برای رسیدن اکسیژن به کاتالیست مهیا می گردد. ۳- تشکیل قطرات آب در شیر سوزنی در زمان شروع بهره برداری که با باز کردن آن در هنگام افزایش استوکیومتری این قطرات از شیر سوزنی خارج می گردند. لازم به ذکر است در ساعات اولیه از شروع تست شیر سوزنی سرد است و هنگام عبور جریان گاز گرم حاوی رطوبت از آن قطراتی در روزه آن تشکیل می شود. این قطرات ممکن است سبب افزایش فشار محلی در داخل سل ها می گردند. البته با گذشت تقریباً یک ساعت از شروع تست و همدم شدن شیر سوزنی با جریان گاز این مشکل برطرف می گردید. بنابراین با این توضیحات، افت ولتاژ در سل سوم را نباید به خاطر کاهش عملکرد مجموعه غشاء- الکتروود (MEA)^۲ و یا تخریب اجزای پیل سوختی در طول تست پایداری دانست بلکه این افت را باید به طراحی منیفولدهای گازهای واکنش دهنده و همچنین نحوه بهره برداری از سل نسبت داد. حال سوال اینجاست که چرا ولتاژ سل سوم کاهش و ولتاژ دو سل دیگر افزایش یافته است؟

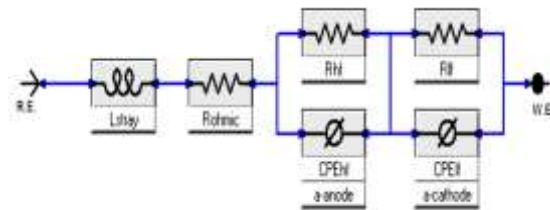
² Membrane Electrode Assembly

¹ Gas Diffusion Layers

سلها بیشتر از سل دوم خواهد بود. این پدیده را می توان به کمتر بودن مقاومت انتقال بار سل دو از سل اول و سوم نسبت داد.

با توجه به شکل (۶-ب)، پس از گذشت ۵۰ ساعت، مقاومت اهمی در این شکل نیز قابل محاسبه نیست و مقاومت انتقال بار سل دوم از سل سوم و اول کمتر می باشد. از طرفی در این شکل هیچ پیکی اضافه ای نسبت به قبل از بهره برداری ۲۰۰ ساعت مشاهده نمی شود و فقط مقادیر هر یک از المانها مانند مقاومت اهمی، ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی و مقاومت انتقال بار تغییر کرده است. با توجه به شکل ۶-ج، پس از گذشت ۱۰۰ ساعت، در این شکل منحنی امپدانس سل دوم محور افقی (امپدانس واقعی) را قطع می کند و مقاومت اهمی آن ۰,۱۴ اهم می باشد و مقاومت انتقال بار سل دوم در این شکل نیز از سل سوم و اول کمتر است. به طور کلی مقاومت اهمی استک باید معادل مجموع مقاومت اهمی هر یک از سلها باشد، یعنی مجموع مقاومت اهمی سل اول، دوم و سوم باید معادل ۰,۶ اهم باشد. پس از گذشت ۱۵۰ ساعت (شکل ۶-د)، مقاومت اهمی سل دوم معادل ۰,۱۳ اهم می باشد و مقاومت انتقال بار سل دوم در این شکل نیز از سل سوم و اول کمتر است. پس از گذشت ۲۰۰ ساعت (شکل ۶-ر)، مقاومت اهمی سل دوم معادل ۰,۱۴ اهم می باشد و مقاومت انتقال بار آن از مقاومت انتقال بار سل سوم و اول کمتر است.

شکل (۷) منحنی نایکوئیست سری پیل سوختی را قبل از شروع تست و در هر بازه زمانی ۲۵ ساعته از کل تست ۲۰۰ ساعت نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، قبل از شروع تست مقاومت اهمی پیل سوختی تقریباً ۰,۹۵ اهم و مقاومت انتقال بار آن تقریباً ۰,۸ اهم می باشد. به دلیل مقاومت های موجود در سیمها و دیگر ابزارهای سخت افزاری در فرکانس های بالا نویزهایی در منحنی امپدانس ایجاد شد که نمی توان به درستی مقاومت اهمی سل را تعیین نمود. در این شرایط با استفاده از نرم افزار EC-LAB و برازش کردن مدار معادل می توان مقدار دقیق افت اهمی را تعیین نمود. دیگر مقادیر اجزای مختلف مدار معادل نیز با برازش کردن نتایج امپدانس مدار با داده های امپدانس تجربی با استفاده از نرم افزار بدست آمد.



شکل (۵) مدار معادل طیف امپدانس یک سل پیل سوختی پلیمری.

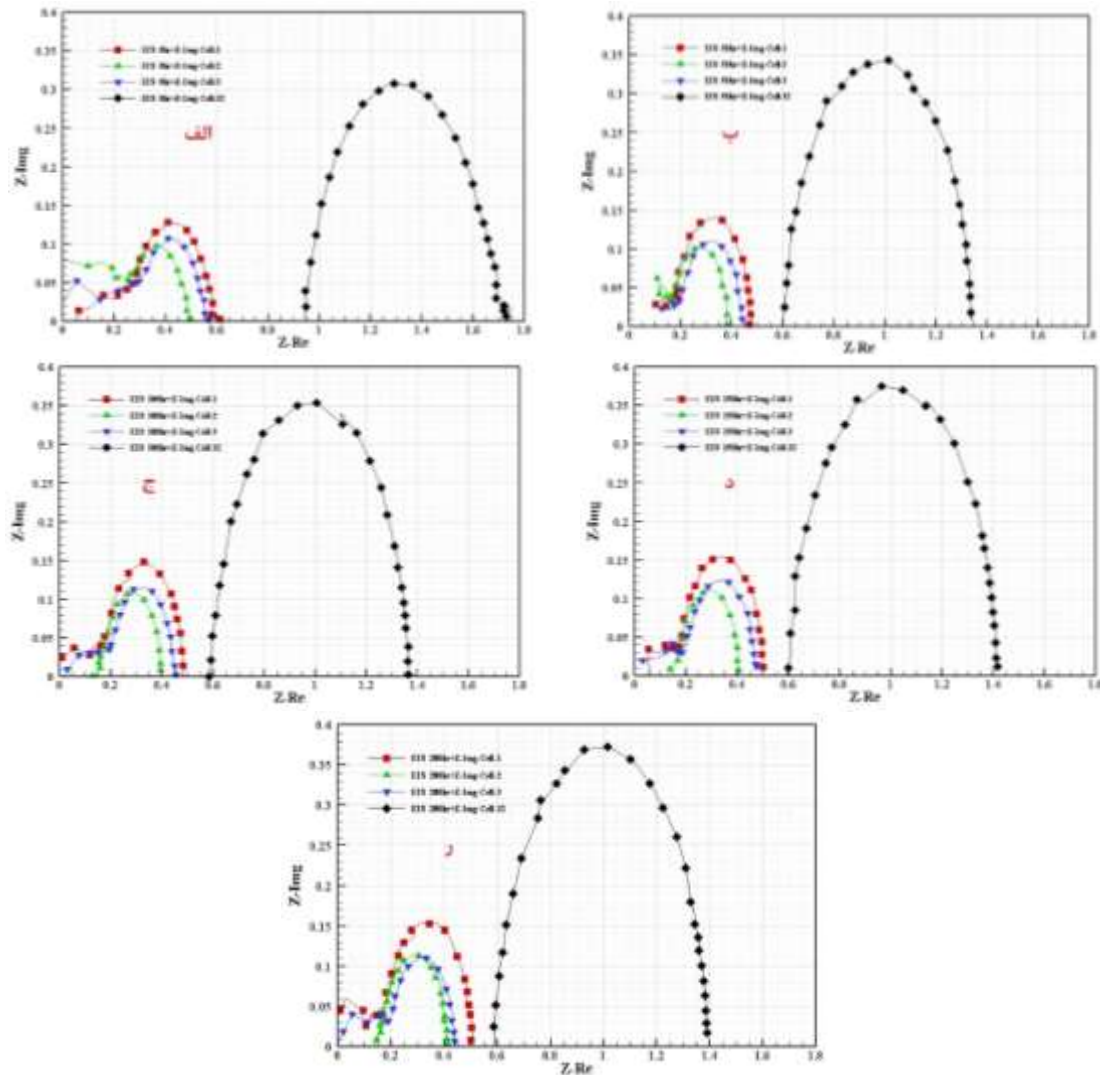
مقاومت انتقال بار در فرکانس های بالا و پایین به طور موازی با عنصر فاز ثابت (CPE¹) متصل می شود. این اتصال به طور موازی با مقاومت انتقال بار منعکس کننده افت فعال سازی در آند و کاتد است. دلیل استفاده از عنصر فاز ثابت به جای خازن لایه دو گانه الکتریکی در دو مدار مربوط به آند و کاتد این است که مدار معادل برازش بهتری با داده های تجربی خواهد داشت. امپدانس عنصر فاز ثابت عبارتست از:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T_{CPE}(j\omega)^\varphi} \quad (1)$$

که T_{CPE} ثابت زمانی و φ زاویه فاز را نشان می دهد. این عنصر در واقع ترکیبی از خازن، مقاومت و القاگر است که به مقدار $T_{CPE} = 1/R$ و $\varphi = 0$ اگر بستگی دارد. اگر $T_{CPE} = 1/R$ و $\varphi = 1$ عنوان یک مقاومت رفتار می کند. اگر $T_{CPE} = 1/L$ و $\varphi = -1$ باشد به عنوان القاگر رفتار می کند. به همین دلیل تمامی منحنی های امپدانس اخذ شده در این تست با مدار معادل فوق برازش شدند.

شکل (۶) منحنی نایکوئیست سری و هر یک از سل های پیل سوختی را قبل از شروع تست طولانی مدت ۲۰۰ ساعت و پس از بازه های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ ساعت نشان می دهد. همان طور که از شکل ۶-الف مشاهده می شود، مقاومت اهمی در این شکل قابل سنجش نیست و مقاومت انتقال بار سل دوم از سل سوم و اول کمتر می باشد. قبل از تست سری ۳ سل به مدت یک سال در آزمایشگاه قرار داشت و از آخرین زمان بهره برداری آن تقریباً یک سال می گذشت. در این یک سال کاتالیست دو سمت آند و کاتد آن در مجاورت هوا قرار داشت و سل اول و سوم آن نیز به عنوان سل ابتدایی و انتهایی سری بیشتر در معرض هوا قرار داشتند که در این صورت احتمال اکسایش ذرات کاتالیست در این

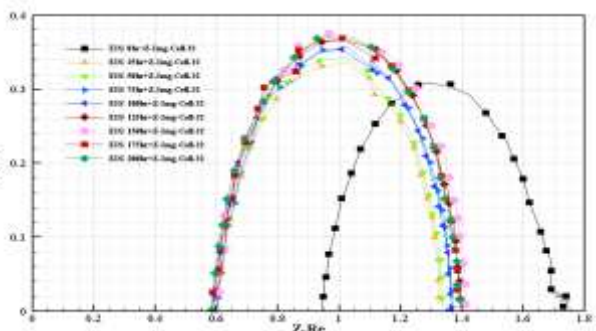
¹ Constant Phase Element



شکل (۶) منحنی نایکوئیست هر سه سل و همچنین کل سری پیل سوختی الف) قبل از شروع تست طولانی مدت ۲۰۰ ساعت و پس از بازه های ب) ۵۰، ج) ۱۰۰، د) ۱۵۰، ر) ۲۰۰ ساعت.

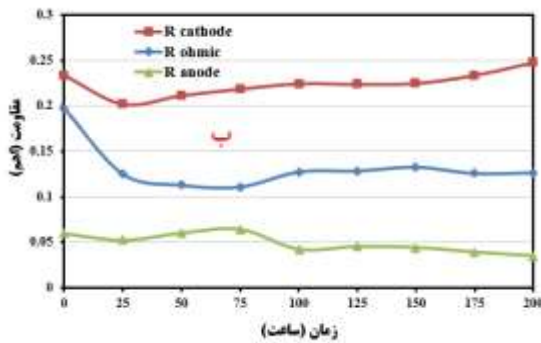
تقریباً پایینی برای این پیل سوختی به حساب می آید. به همین دلیل در منحنی های امپدانس گرفته شده، قسمت مقاومت انتقال جرم وجود ندارد. به منظور مقایسه بهتر و تحلیل دقیق تر، بعد از برآش کردن تمامی منحنی ها با مدار معادل، مقاومت اهمی، مقاومت آندی و مقاومت کاتدی هر سل در بازه زمانی ۲۵ ساعته از تست ۲۰۰ ساعته در شکل ۸ الف-د) رسم گردید.

با توجه به این شکل ها می توان این طور جمع بندی نمود که مقدار مقاومت فرکانس بالا با افزایش زمان بهره برداری کاهش می یابد. البته لازم به ذکر است در زمان های طولانی مثل چند هزار ساعت کاهش مقدار مقاومت فرکانس بالا قابل مشاهده است. مصداق این عبارت را می توان در کار کلگهورن و همکارانش [۱۳] مشاهده نمود.

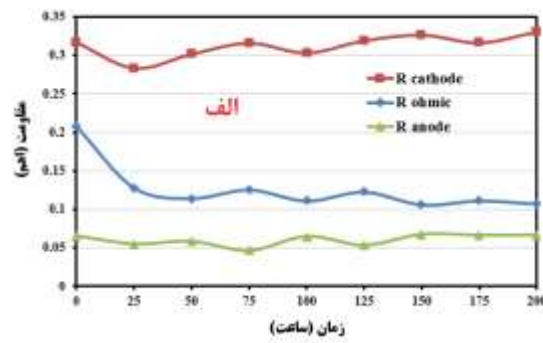


شکل (۷) منحنی نایکوئیست سری ۳ سل قبل از تست طولانی مدت و در بازه زمانی ۲۵ ساعت از کل تست.

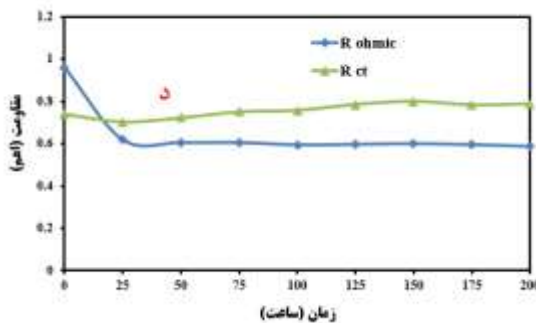
با توجه به اینکه تمامی تست های امپدانس در دانسیته جریان ۴۰۰ میلی آمپر بر سانتی متر گرفته شد که دانسیته جریان



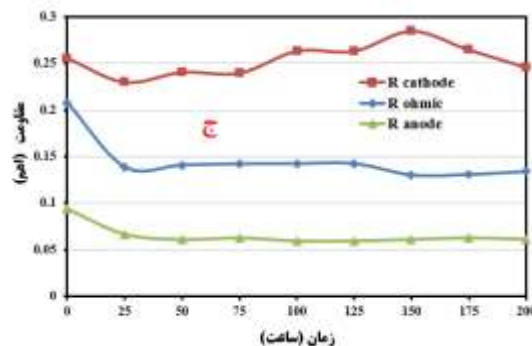
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل (۸) مقاومت اهمی، مقاومت آندی و مقاومت کاتدی (الف) سل اول، (ب) دوم، (ج) سوم و (د) کل سری در بازه زمانی ۲۵ ساعت از کل تست.

در حالیکه فرآیند خوردگی کربن و انحلال کاتالیست، از دست رفتن احتمالی ذرات کاتالیست را در پی خواهد داشت. تخریب شیمیایی غشای نفیون نیز سبب از دست رفتن گروه‌های عاملی سولفونه در غشا خواهد شد و کاهش هدایت پروتون را در پی خواهد داشت. در صورت اتفاق این پدیده، منطقه سه فازی در الکتروود کاهش می‌یابد و ذرات کاتالیست کمتری در دسترس خواهد بود. این اثر منجر به کاهش سطح فعال کاتالیست می‌شود و در طیف امپدانس با افزایش منحنی فرکانس بالا قابل مشاهده است. این پدیده افزایش مقاومت انتقال پروتون را نیز در پی خواهد داشت. این اثر در منحنی امپدانس با افزایش شاخه خطی ۴۵ درجه در فرکانس‌های بالا (امپدانس واربروگ) واضح است. در این کار افزایش قابل توجهی در شاخه خطی ۴۵ درجه منحنی فرکانس بالا مشاهده نشده است، بنابراین سهم مربوط به مقاومت انتقال پروتون کم است و دلیل افزایش مقاومت انتقال بار به طور اساسی به تجمع کاتالیست، خوردگی کربن یا انحلال کاتالیست نسبت داده می‌شود.

مقدار مقاومت فرکانس بالا در کار آنها در ابتدا $75 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ بود و بعد از 26000 ساعت بهره‌برداری مقدار آن کاهش یافت و به $68 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ رسید. بنابراین نباید انتظار داشت کاهش مقدار مقاومت فرکانس بالا را بعد از 200 ساعت تست بهره‌برداری مشاهده کرد. علاوه بر آن، مقاومت اهمی در طول تست 200 ساعته تقریباً ثابت و معادل $1500 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ باقی ماند. این مقاومت به طور اساسی به حالت ماتریکس غشای نفیون و مقدار گروه‌های عاملی سولفونه آن بستگی دارد. یکی از دلایل افت سل آخر و نشان دادن مقاومت انتقال بار بیشتر نسبت به بقیه سل‌ها را می‌توان به تجمع آب در سل آخر نسبت داد که نفوذ هیدروژن و اکسیژن را به سطح کاتالیست سخت‌تر می‌کند. همچنین مقاومت انتقال بار در زمان تست بهره‌برداری طولانی مدت افزایش می‌یابد و می‌توان این پدیده را به مکانیسم تخریب مانند خوردگی کربن، انحلال کاتالیست، تجمع کاتالیست و تخریب شیمیایی غشای نفیون در لایه کاتالیست نسبت داد. این عوامل سبب کاهش سطح فعال کاتالیست درون الکتروود می‌شوند. تجمع کاتالیست سبب افزایش قطر میانگین ذرات کاتالیست می‌شود.

در حد ۰,۱ mg/lit است و از طرفی زمان تست نیز ۲۰۰ ساعت می‌باشد.

با این وجود تمامی نمونه‌ها جهت تشخیص میزان یون فلوراید به آزمایشگاه متالورژی رازی ارسال شد و بنابر گزارش آزمایشگاه متالورژی رازی صحت این نظریه اثبات گردید و میزان فلوراید نمونه‌ها کمتر از حد تشخیص دستگاه گزارش گردید. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت عملکرد سری ۳ سل در مدت زمان ۲۰۰ ساعت تاثیری بر روی ساختار غشاء نداشته و تخریب شیمیایی ساختار آن در زمان‌های طولانی تر رخ خواهد داد.

۴- جمع‌بندی

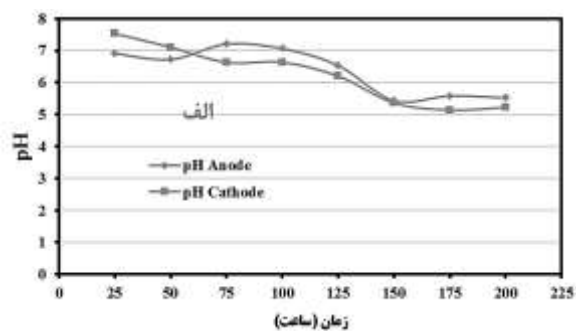
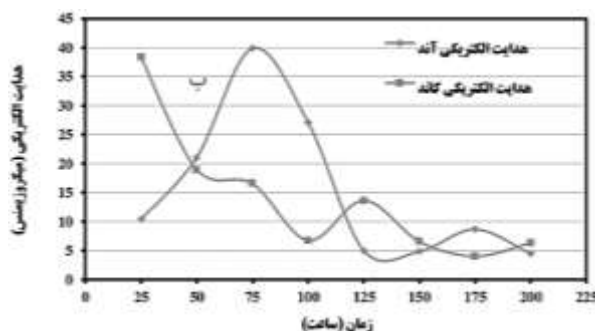
درک و بهبود دوام پیل‌های سوختی پلیمری از جمله موضوعات کلیدی تحقیق و توسعه در آزمایشگاه‌های صنعتی، دولتی و علمی در سراسر جهان است. در این پژوهش با هدف بررسی رفتار عملکردی (منحنی قطبیت) و امپدانس طولانی مدت سری پیل سوختی محدود ۳ سل، در طول ۲۰۰ ساعت و در دانسیته جریان 400 mA/cm^2 ، مورد ارزیابی قرار گرفت. به منظور بررسی دقیق تغییرات، شرایط پیل سوختی در ابتدای تست با استفاده از تست‌های منحنی قطبیت و امپدانس الکتروشیمی تعیین و پس از آن در بازه‌های زمانی ۲۵ ساعت تا رسیدن به زمان پایانی ۲۰۰ ساعت از سری محدود ۳ سل آزمون‌های منحنی قطبیت، امپدانس الکتروشیمی و pH و هدایت آب خروجی سمت آند و کاتد اخذ گردید. طبق نتایج بدست آمده از بررسی pH و هدایت الکتریکی آب خروجی از سمت آند و کاتد مشخص گردید عملکرد سری ۳ سل در مدت زمان ۲۰۰ ساعت تاثیری بر روی ساختار غشاء نداشته و تخریب شیمیایی ساختار آن در زمان‌های طولانی تر رخ خواهد داد.

۳-۳- تحلیل داده‌های حاصل از تست فنتون، PH و هدایت الکتریکی آب تولیدی

از جمله پارامترهایی که در طول انجام آزمون طولانی مدت مورد ارزیابی قرار می‌گیرد، می‌توان به میزان یون فلئوئور موجود در آب سمت آند و کاتد (تست فنتون)، pH و هدایت الکتریکی آب اشاره نمود. هدایت الکتریکی و pH آب تولیدی سمت آند و کاتد در طول تست ۲۰۰ ساعت در بازه‌های زمانی ۲۵ ساعت اندازه‌گیری شد که در شکل (۹) نشان داده شده است. با توجه به نتایج هدایت الکتریکی آب تولیدی سمت آند و کاتد با افزایش زمان بهره‌برداری (بدون در نظر گرفتن هدایت الکتریکی آب تولیدی سمت آند در ساعات ابتدایی) کاهش یافته است و مقدار آن در انتهای تست (۱۰۰ ساعت دوم) به زیر ۱۰ میکرو زیمنس رسید. مقدار زیاد هدایت الکتریکی آب تولیدی سمت آند و کاتد در ساعات ابتدایی تست را می‌توان به خاطر آلودگی‌های موجود در خطوط گاز، دستگاه تست، استنک و مجموعه غشاء-الکتروود نسبت داد.

ولی بعد از مدتی از شروع تست و درگیر شدن خطوط گاز و دستگاه تست و ... رفته رفته از مقدار هدایت الکتریکی آب کاسته شد و به زیر ۱۰ میکرو زیمنس رسید. همان طور که مشاهده می‌شود pH آب تولیدی سمت کاتد و آند در ابتدای تست در حدود ۷ می‌باشد که با افزایش زمان بهره‌برداری pH آب تولیدی هر دو سمت کاهش یافته است. طبق بررسی‌های انجام شده [۷] مقدار فلوراید نمونه‌های آب بعد از تست طولانی مدت ۱۲۰۰۰ ساعت همیشه کمتر از حد تشخیص ($0,05 \text{ mg/lit}$) بود.

این در حالی است که دقت دستگاه‌های اندازه‌گیری کروماتوگرافی در داخل کشور به عنوان مثال آزمایشگاه متالورژی رازی (کمترین مقدار قابل اندازه‌گیری در کشور)



شکل (۹) الف) هدایت الکتریکی و ب) pH آب تولیدی سمت آند و کاتد در بازه زمانی ۲۵ ساعت از کل تست.

- Temperature PEM Fuel Cell Stack", International Journal of Power and Energy Research, Vol.1, pp.20-40, 2017.
- [8] Orazem ME, Tribollet B. Electrochemical Impedance Spectroscopy: John Wiley & Sons; 2017.
- [9] Sacco A. "Electrochemical Impedance Spectroscopy: Fundamentals and Application in Dye-Sensitized Solar Cells", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol.79, pp.814-29, 2017.
- [10] Dale, N., Mann, M., Salehfar, H., Dhirde, A., Han, T., "Ac Impedance Study of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack Under Various Loading Conditions", Journal of Fuel Cell Science and Technology, Vol.7, pp.031010, 2010.
- [11] Antonacci, P., Chevalier, S., Lee, J., Yip, R., Ge, N., Bazylak, A., "Feasibility of Combining Electrochemical Impedance Spectroscopy and Synchrotron X-Ray Radiography for Determining the Influence of Liquid Water on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Performance", International Journal of Hydrogen Energy, Vol.40, pp.16494-502, 2015.
- [12] Chen, H., Song, Z., Zhao, X., Zhang, T., Pei, P., Liang, C. "A Review of Durability Test Protocols of the Proton Exchange Membrane Fuel Cells for Vehicle", Applied Energy, Vol.224, pp.289-99, 2018.
- [13] Cleghorn, S., Mayfield, D., Moore, D., Moore, J., Rusch, G., Sherman, T., "A Polymer Electrolyte Fuel Cell Life Test: 3 Years of Continuous Operation", Journal of Power Sources, Vol.158, pp.446-54, 2006.
- [14] Galbiati S, Baricci A, Casalegno A, Marchesi R. "Degradation in Phosphoric Acid Doped Polymer Fuel Cells: a 6000h Parametric Investigation", International Journal of Hydrogen Energy, Vol.38, pp.6469-80, 2013.
- نتایج تست امیدانس مشخص نمود که مقاومت اهمی در طول تست ۲۰۰ ساعته تقریباً ثابت و معادل $1500 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ باقی ماند. این مقاومت به طور اساسی به حالت ماتریکس غشای نفیون و مقدار گروه‌های عاملی سولفونه آن بستگی دارد. همچنین مقاومت انتقال بار در زمان تست بهره‌برداری طولانی مدت افزایش می‌یابد و می‌توان این پدیده را به مکانیسم تخریب مانند خوردگی کربن، انحلال کاتالیست، تجمع کاتالیست و تخریب شیمیایی غشای نفیون در لایه کاتالیست نسبت داد.
- ۵- تشکر و قدردانی**
- با سپاس از حمایت مالی دانشگاه صنعتی مالک اشتر تحت قرارداد پژوهشی مشترک مابین دانشگاه تخصصی فناوری‌های نوین آمل و پژوهشکده علوم و فناوری دفاعی شمال
- ۶- مراجع**
- [1] Doe, U. "Multiyear Research Development and Demonstration Plan: Planned Program Activities for 2003 - 2010", US Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program (HFCIT), Vol.21, pp.1-34, 2010.
- [2] de Frank Bruijn A., Janssen G.J. "PEM Fuel Cell Materials: Costs, Performance, and Durability", Fuel Cells and Hydrogen Production: A Volume in the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology, Second Edition, Vol.32, pp. 195-234, 2019.
- [3] Wu, J., Yuan, X.Z., Martin, J.J., Wang, H., Zhang, J., Shen, J., "A Review of PEM Fuel Cell Durability: Degradation Mechanisms and Mitigation Strategies", Journal of Power Sources, Vol.184, pp.104-19, 2008.
- [4] De Bruijn F., Dam, V., Janssen, G., "Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components", Fuel Cells, Vol.8, pp.3-22, 2008.
- [5] Jouin M, Bressel M, Morando S, Gouriveau R, Hissel D, Péra M-C, "Estimating the End-of-Life of PEM Fuel Cells: Guidelines and Metrics", Applied Energy, Vol.177, pp.87-97, 2016.
- [6] Alaswad, A., Baroutaji, A., Achour, H., Carton, J., Al Makky A., Olabi AG. "Developments in Fuel Cell Technologies in the Transport Sector", International Journal of Hydrogen Energy, Vol.41, pp.16499-508, 2016.
- [7] Sahlin S.L., Araya S.S., Andreasen S.J., Kær S.K. "Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Characterization of Reformate-operated High