

## بررسی تجربی اثر انباشت تدریجی آب مایع در کاتد بر نمودار امیدانس پیل سوختی غشاء پلیمری در حالت عملکرد انتها بسته با استفاده از روش طیف‌نگاری امیدانس الکتروشیمیایی

مجید شاطری<sup>۱\*</sup>، فرشاد ترابی<sup>۲</sup>

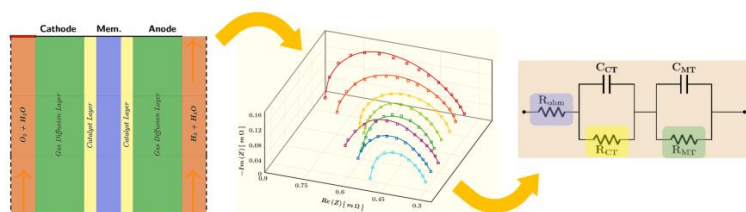
<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری، گروه مهندسی سیستم‌های انرژی، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران

<sup>۲</sup> دانشیار، گروه مهندسی سیستم‌های انرژی، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران

### برجسته‌ها

- ثبت امیدانس پیل سوختی PEMFC در حالت عملکرد با کاتد انتها بسته
- بررسی اثر تغییرات سطح اشباع و انباشت آب مایع بر نمودار امیدانس پیل سوختی
- مطالعه تجربی اثر پارامترهای کاری بر نمودار امیدانس پیل سوختی انتها بسته

### چکیده گرافیکی



### مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

نوع مقاله: علمی پژوهشی

دریافت: ۱۴۰۱/۰۹/۲۸

بازنگری: ۱۴۰۱/۱۰/۱۳

پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۰۵

ارائه برخط: ۱۴۰۱/۱۲/۰۱

\*نویسنده مسئول:

m.shateri@mail.kntu.ac.ir

کلیدواژه‌ها:

پیل سوختی غشاء پلیمری

عملکرد انتها بسته

انباشت آب مایع

طیف‌نگاری امیدانس الکتروشیمیایی

بررسی تجربی

### چکیده

پیل‌های سوختی غشاء پلیمری با عملکرد انتها بسته به‌عنوان گزینه‌ای مهم برای نیل به آینده‌های پاک و مطمئن از نظر تأمین انرژی در حوزه حمل‌ونقل و حتی کاربردهای نظامی و فضایی شناخته می‌شوند. با این حال توسعه تجاری آن‌ها منوط به فائق آمدن بر معضل مدیریت آب می‌باشد که در حین عملکرد انتها بسته در آن‌ها انباشته می‌شود. در تحقیق حاضر به بررسی تجربی اثر انباشت تدریجی آب مایع در کاتد بر نمودار امیدانس پیل سوختی انتها بسته با استفاده از روش طیف‌نگاری امیدانس الکتروشیمیایی پرداخته شد. علی‌رغم محدود بودن این روش به سیستم‌های پایا و ذات گذرای عملکرد انتها بسته، با اندازه‌گیری امیدانس هر فرکانس در یک بازه عملکرد جداگانه شرایط شبه پایا برای تست فراهم شد. علاوه بر این، اثر رطوبت نسبی، دمای کاری و فشار ورودی گازهای واکنش‌دهنده نیز بر امیدانس پیل سوختی انتها بسته بررسی شد. نتایج حاکی از وجود دائم مقدار زیادی آب در پیل سوختی در این نوع عملکرد می‌باشد که هرچند به مرطوب ماندن غشاء و کاهش مقاومت اهمی کمک می‌کند، اما انباشت تدریجی آن انتقال گازهای واکنش‌دهنده (خصوصاً اکسیژن) را به لایه کاتالیستی با مشکل مواجه ساخته و به افزایش مقاومت انتقال جرم می‌انجامد. همچنین آب‌گرفتگی لایه کاتالیستی نیز منجر به افت سینتیک واکنش و در نتیجه افزایش مقاومت انتقال بار می‌شود؛ بنابراین لازم است با در نظر گرفتن آستانه‌ای برای مقدار مجاز مقاومت کلی سل، معیاری برای زمان باز کردن شیر تخلیه جهت جلوگیری از افت بیش‌ازاندازه ولتاژ تعریف نمود که موضوع گام بعدی این پژوهش است.

## ۱- مقدمه

استوکیومتری بیشتر از یک یعنی با نرخی بیشتر از آنچه برای واکنش لازم است تأمین می‌شود، بنابراین بازده مصرف واکنش‌دهنده‌ها کمتر از ۱۰۰٪ است. جریان گاز اضافی به‌نوبه خود با نیروی همرفتی آب تولیدشده در حین واکنش را خارج می‌سازد. برای به حداکثر رساندن بازده مصرف، گازهای باقیمانده بدون واکنش باید با استفاده از یک سیستم گردش مجدد به ورودی پیل سوختی منتقل شوند که نتیجه آن افزایش افت فشار و مصرف برق در سیستم می‌باشد. در طرف مقابل سیستم انتها بسته قرار دارد که باهدف افزایش بازده مصرف، ضریب استوکیومتری گازهای ورودی نزدیک به یک در نظر گرفته می‌شود. نتیجه این روش تغذیه، حذف دمنده‌ها و سیستم گردش مجدد از مدار تأمین واکنش‌دهنده‌ها، کاهش مصرف برق سیستم‌های کمکی جانبی و البته کاهش پیچیدگی سیستم پیل سوختی می‌باشد. این قابلیت‌ها با کاهش وزن کلی سیستم و مخازن سوخت لازم، به‌خصوص مورد توجه و استفاده در کاربردهای زیردریایی و فضایی می‌باشد. علیرغم این مزایا، مسدود بودن خروجی، سبب انباشت ناخالصی‌ها و اشباع شدن کانال و لایه‌های متخلخل از آب مایع می‌شود. آب‌گرفتگی<sup>۶</sup> نیز منجر به عدم دسترسی گازهای واکنش‌دهنده به لایه کاتالیستی و ایجاد قحطی موضعی<sup>۷</sup> می‌شود. این امر نیز به‌نوبه خود افت ولتاژ، خوردگی کربن و تخریب<sup>۸</sup> لایه کاتالیستی و غشاء را به دنبال خواهد داشت. برای دستیابی به عملکرد پایدار و بادوام ضروری است با باز کردن خروجی‌ها و تخلیه<sup>۹</sup> آب مایع و ناخالصی‌های جمع‌شده پیل سوختی پاک‌سازی شود. باین‌حال، در طی فرآیند پاک‌سازی مقدار کمی از گازهای واکنش‌دهنده نیز تخلیه می‌شوند؛ بنابراین، برای ایمنی و حداکثر کردن بازده مصرف واکنش‌دهنده‌ها تعداد چرخه پاک‌سازی باید به حداقل برسد [۱۱-۱۳].

علیرغم قابلیت‌های عالی این فناوری، تجاری‌سازی کامل آن مستلزم حل مسائلی مانند مدیریت آب مایع انباشته‌شده، افت عملکرد، تخریب مجموعه غشاء و الکتروود<sup>۱۰</sup>، فرآیند

امروزه بیش از سه دهه است که فناوری‌های مبتنی بر هیدروژن و پیل‌های سوختی غشاء پلیمری به‌عنوان گزینه‌ای مهم برای نیل به یک سیستم انرژی پایدار و پاک در جهان شناخته شده‌اند. پیشرفت‌های اخیر در هزینه و عملکرد نیز توجه اقتصادی آن‌ها را در صورت تولید انبوه بسیار بهبود بخشیده است [۱-۳]. مزیت‌هایی همچون دمای کاری پائین و زمان کوتاه راه‌اندازی، آلاینده‌ی پائین و سازگاری با محیط‌زیست، سادگی ساختاری و نیز چگالی انرژی بالا سبب شده است تا این نوع از پیل‌های سوختی کاربردهای متنوعی در صنایع حمل‌ونقل دریایی، ریلی و جاده‌ای، مولدهای انرژی قابل‌حمل و نیز تولید پراکنده<sup>۱</sup> داشته باشند [۴-۶]. علاوه بر این، تعداد بسیار کم قطعات متحرک که باعث لرزش کم، عملکرد آرام و کم‌صدا و نیاز کمتر به تعمیر و نگهداری می‌شود، در کنار انتشار دمایی بسیار ناچیز جهت ردیابی حرارتی و وزن کمتر که امکان افزایش برد عملیاتی را فراهم می‌سازد همگی از مزیت‌هایی هستند که باعث به‌کارگیری پیل سوختی غشاء پلیمری<sup>۲</sup> در کاربردهای نظامی و فضایی مانند زیردریایی‌ها، مأموریت‌های فضایی و پهپادها شده است [۷-۹]. پیل سوختی غشاء پلیمری مبدل الکتروشیمیایی است که به‌طور مستقیم هیدروژن و اکسیژن را به الکتریسیته تبدیل می‌کند. این واکنش الکتروشیمیایی امکان تولید انرژی الکتریکی با بازده بالا را به‌وسیله یک فرآیند غیر احتراقی و البته بدون انتشار دی‌اکسید کربن فراهم می‌کند [۱۰].

به‌طورکلی، با توجه به مسدود بودن یا نبودن خروجی میدان جریان گاز<sup>۳</sup>، دو روش کلی جهت تغذیه سوخت و اکسیدان شکل می‌گیرد که عبارت‌اند از: حالت «انتها بسته<sup>۴</sup>» و حالت «انتها باز». نسبت گاز واکنش‌دهنده فراهم‌شده به میزان موردنیاز برای تولید انرژی الکتریکی در یک پیل سوختی را ضریب استوکیومتری<sup>۵</sup> می‌نامند. در حالت انتها باز سوخت (هیدروژن) و اکسیدان (اکسیژن یا هوا) با ضریب

6 Flooding

7 Local Starvation

8 Degradation

9 Purge

10 Membrane Electrode Assembly (MEA)

1 Distributed Generation

2 Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC)

3 Gas Flow Field

4 Dead-End

5 Stoichiometric Ratio

نیز در لایه کاتالیستی کاتد آب به صورت مایع تشکیل و در یونومر جذب شده است.

در حالی که تکنیک‌های فوق همگی مبتنی بر تجهیزات آزمایشگاهی و در شرایط کنترل شده بوده و برای اهداف تشخیصی هنگام کار در محیط واقعی مناسب نیستند، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی<sup>۴</sup> یک روش در محل و غیرمداخله‌ای<sup>۵</sup> می‌باشد که به‌طور گسترده برای مطالعه جنبه‌های مختلف پیل‌های سوختی PEMFC مورد استفاده قرار گرفته است [۱۸]. با این وجود، از آنجاکه لازمه استفاده از این ابزار پایداری سیستم مورد بررسی می‌باشد، کاربرد آن برای مطالعه وضعیت حالت انتها بسته به دلیل ماهیت گذرای این پدیده و کاهش ولتاژ ناشی از آن که ممکن است پایداری PEMFC را به هم بزند، بسیار محدود بوده است. علت این محدودیت به کمترین فرکانس قابل اندازه‌گیری با توجه به پویایی سیستم برمی‌گردد. به‌عنوان مثال، برای ثبت امپدانس در فرکانس  $0.1 \text{ Hz}$  آن هم تنها برای یک چرخه اندازه‌گیری، پیل سوختی باید حداقل  $100$  ثانیه در شرایط پایدار قرار داشته باشد. در نتیجه مدت زمان مورد نیاز برای ثبت امپدانس در کل یک بازه فرکانسی که شامل نقاط زیادی است به‌قدری طولانی می‌شود که تنها سیستم‌های پایا می‌توانند پایداری لازم را تأمین کنند [۱۹]. بر این اساس تحقیقات کمی در ادبیات موضوع برای غلبه بر مشکل تست EIS در یک PEMFC انتها بسته منتشر شده است. استرال و همکارانش [۲۰] یک روش تست سریع EIS را با در نظر گرفتن بازه فرکانسی  $10 \text{ kHz}$  تا  $10 \text{ Hz}$  پیشنهاد دادند که برای بررسی چالش‌های عملکرد مرتبط با آب در یک PEMFC با آند انتها بسته تنها به  $20$  ثانیه زمان نیاز دارد. آن‌ها با اعمال چگالی جریان کوچکی در حد  $0.04$  تا  $0.09 \text{ A/cm}^2$  حداکثر افت ولتاژ در طول آزمایش را به تنها چند میلی‌ولت محدود کردند. نمودارهای امپدانس به‌دست‌آمده نشان داد که در طول مدت عملکرد پیل سوختی با آند انتها بسته مقاومت فرکانس بالا ثابت می‌ماند در حالی که مقاومت فرکانس پایین افزایش می‌یابد. این امر نشانه‌ای از رطوبت مناسب غشاء و در مقابل قحطی سوخت

تخلیه و طراحی بهینه استک می‌باشد و مطالعات در این زمینه همچنان در جریان است. از میان موارد ذکر شده، آب مایع انباشته شده را می‌توان ریشه اصلی بقیه مشکلات در پیل سوختی انتها بسته دانست، زیرا که باعث افت عملکرد در کوتاه‌مدت و تخریب MEA در بلندمدت می‌شود. همچنین هدف از فرآیند تخلیه و طرح‌های بهینه استک نیز مدیریت انباشت آب مایع در این نوع از پیل‌های سوختی می‌باشد [۱۴]. محققان از روش‌های مختلفی برای مطالعه پدیده انباشت آب مایع در پیل‌های سوختی استفاده کرده‌اند. به‌منظور تعیین میزان آب در سمت کاتد در شرایط کاری مختلف، نیروسنین و همکارانش [۱۵] به مطالعه تجربی یک پیل سوختی شفاف با استفاده از روش مشاهده مستقیم پرداختند. تصاویری از آب مایع انباشته در داخل کانال کاتد به‌وسیله یک دوربین دیجیتال ثبت و نسبت سطح پوشش آب مایع به کل مساحت کانال با ابزار پردازش تصویر تخمین زده شد. نتایج نشان داد که دمای کاری بیش‌از حد کم یا زیاد باعث آب‌گرفتگی در پیل سوختی PEMFC می‌شود. چوالیر و همکارانش [۱۶] در تحقیقی میزان اشباع آب مایع و ضریب نفوذ مؤثر آن را در لایه نفوذ گاز<sup>۱</sup> پیل سوختی PEMFC اندازه‌گیری کردند. برای این کار آن‌ها پروفیل آب مایع انباشته در GDL را با اندازه‌گیری ضخامت لایه آب به‌وسیله رادیوگرافی اشعه ایکس و تعیین توزیع تخلخل GDL از طریق توموگرافی اشعه ایکس به دست آوردند. آن‌ها دریافتند که ناهمگن بودن توزیع تخلخل می‌تواند به‌طور قابل توجهی بر توزیع آب مایع در لایه نفوذ گاز تأثیرگذار باشد. با توجه به اینکه توزیع آب مایع در لایه کاتالیستی نیز عاملی کلیدی در نحوه عملکرد پیل سوختی می‌باشد، لی و همکارانش [۱۷] با استفاده از تکنیک تصویربرداری با وضوح بالای پراکندگی نوترونی با زاویه کوچک<sup>۲</sup> میزان اشباع آب مایع و تورم نانو ساختار یونومر در لایه کاتالیستی یک پیل سوختی در حین کار را به صورت در محل<sup>۳</sup> اندازه‌گیری کردند. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده مشخص گردید حتی در چگالی جریان کم ( $0.15 \text{ A/cm}^2$ )

1 Gas Diffusion Layer (GDL)

2 Small-Angle Neutron Scattering (SANS)

3 In-Situ

4 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

5 Non-Intrusive

تخلیه) و مقالات کمی به‌طور مستقیم اثرات اشباع آب مایع در کانال و محیط متخلخل پیل سوختی را مورد مطالعه قرار داده‌اند. دوم اینکه غالب کارهای ارائه‌شده در این زمینه تاکنون در حوزه زمان بوده‌اند و مطالعات بسیار محدودی در حوزه فرکانسی انجام شده است. علت این امر را می‌توان در سختی‌ها و پیچیدگی‌های انجام تست EIS در حالت انتها بسته جستجو نمود که در نتیجه کارهای تجربی بسیار کمی در این زمینه انجام شده است. این امر به‌نوبه خود ناشی از پویایی سیستم به علت انباشت آب مایع در حالت انتها بسته می‌باشد. سوم اینکه فقط به مطالعه سمت آند پرداخته شده است و بررسی عملکرد پیل سوختی در حالت کاتد انتها بسته بسیار ناچیز است. اما باید در نظر داشت از آنجا که تشکیل آب در سمت کاتد رخ می‌دهد، بحث مدیریت آب آن نسبت به آند مهم‌تر است. بر این اساس در این مقاله برای اولین بار به بررسی تجربی نقش انباشت آب مایع بر طیف امپدانس پیل سوختی PEMFC با کاتد انتها بسته پرداخته می‌شود. علاوه بر این، تأثیر پارامترهای رطوبت نسبی، دمای کاری و فشار ورودی گازهای واکنش‌دهنده بر امپدانس پیل سوختی در این حالت عملکردی ارزیابی می‌شود. به‌طور خلاصه نوآوری‌های این مقاله عبارت‌اند از: ۱. اندازه‌گیری تجربی امپدانس پیل سوختی PEMFC در حالت عملکرد با کاتد انتها بسته، ۲. بررسی اثر تغییرات سطح اشباع و انباشت آب مایع بر نمودار امپدانس پیل سوختی، ۳. مطالعه تجربی اثر پارامترهای کاری پیل سوختی بر نمودار امپدانس در این نوع عملکرد.

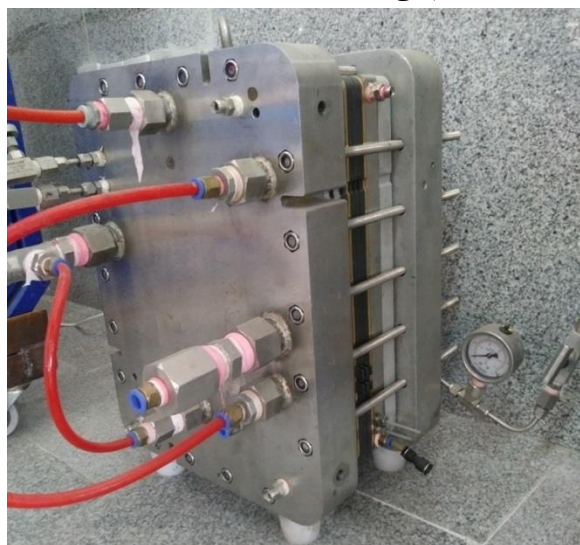
محتوای ادامه مقاله به‌صورت زیر تنظیم شده است: در بخش ۲ توضیحاتی درباره فرآیند انجام تست تجربی و ابزار آزمایشگاهی مورد استفاده ارائه شده است. همچنین نحوه تعیین سل تخلیه که از آن برای ثبت داده‌های امپدانس استفاده می‌شود، توضیح داده شده است. در بخش ۳ ابتدا فرآیند بررسی اعتبار و کیفیت داده‌های امپدانس بیان گردیده و سپس نتایج حاصل از اعتبارسنجی داده‌ها در قالب نمودارها و جدول ارائه گشته‌اند. در بخش ۴ نتایج حاصل از مطالعه تجربی امپدانس پیل سوختی با کاتد انتها بسته و اثر تغییرات سطح اشباع بر آن آورده و سپس تأثیر پارامترهای رطوبت نسبی، دمای کاری و فشار ورودی بر امپدانس

در آند ناشی از انباشت آب مایع و مسدود شدن دسترسی گاز به لایه کاتالیستی است. اخیراً روشی مبتنی بر نمونه‌برداری امپدانس توسط جی و همکارانش [۲۱] برای تشخیص خوردگی کاتد در یک PEMFC انتها بسته معرفی شده است. آن‌ها برای محاسبه مقاومت‌های سمت آند و کاتد در یک بازه دوئالی‌ای امپدانس را تنها در دونقطه فرکانسی که آند به آن حساس است نمونه‌برداری کردند. برای جلوگیری از هرگونه افزایش مقاومت ناشی از کم‌آبی یونومر، گازهای ورودی از سمت آند و کاتد به‌طور کامل با بخار آب اشباع شدند. نویسندگان دریافتند که افزایش ناگهانی مقاومت کاتدی همراه با مقاومت آندی یکنواخت نشانه‌ای از خوردگی کاتد می‌باشد. برای دستیابی به طیف کامل امپدانس پیل سوختی PEMFC با آند انتها بسته در کل یک بازه فرکانسی، می‌پر و همکارانش [۱۹] روشی جدید ارائه دادند که بر مبنای آن امپدانس در هر چرخه تنها در یک فرکانس مشخص اندازه‌گیری می‌شود. اساس این روش بر این ایده استوار است که عملکرد پیل سوختی در طی فرآیندهای متوالی انتها بسته و تخلیه تکرارپذیر بوده و این امکان را فراهم می‌آورد که تست‌های انجام‌گرفته در هر فرکانس در حالت شبه‌پایدار فرض شود. در مرحله بعد امپدانس‌های ثبت‌شده در طی چرخه‌های متوالی باهم ادغام‌شده تا طیف کامل امپدانس را برای تست EIS در حالت انتها بسته بازسازی کند. با به‌کارگیری روش بازسازی امپدانس اشاره‌شده در بالا، اصغری و همکارانش [۲۲] عملکرد یک PEMFC تک سل با آند انتها بسته را در شرایط مختلف دمای کاری، استوکیومتری هوا و فواصل زمانی تخلیه بررسی کردند. آن‌ها دریافتند که افزایش بیش‌ازحد بهینه هر یک از پارامترهای مورد بررسی می‌تواند منجر به وقوع مشکلات مربوط به انتقال جرم و خشک‌شدگی غشاء<sup>۱</sup> گشته که نهایتاً به افت عملکرد سل می‌انجامد.

با توجه به آنچه بیان شد مشخص می‌گردد که عمده کارهای تجربی که در رابطه با بحث مدیریت آب در پیل سوختی PEMFC در حالت انتها بسته انجام‌گرفته اولاً تنها به بررسی غیرمستقیم انباشت آب بر عملکرد آن پرداخته (مانند خوردگی لایه کاتالیستی یا تعیین فاصله زمانی مناسب برای

<sup>1</sup> Membrane Dehydration

پتانسیواستات Autolab و الکترونیک لود Chroma جهت اندازه‌گیری و کنترل خودکار تغییرات جریان و ولتاژ انجام گرفت. برای پایش و کنترل عملکرد مجموعه اجزاء دستگاه تست نیز از نرم‌افزار LabView استفاده شد. با توجه به اثرات بیشتر انباشت آب در انتهای استک، افت ولتاژ در سل ۳، سل خروجی، ( $V = 0.09$ ) بیشتر از دو سل دیگر می‌باشد (شکل ۳). البته برای جلوگیری از افت ناگهانی ولتاژ در اثر آب‌گرفتگی، جریان واکنش‌دهنده‌ها در سل‌ها به‌صورت خلاف جهت هم می‌باشد.



شکل (۱): استک سه سل PEMFC با کاتد انتها بسته و سطح مقطع فعال  $500 \text{ cm}^2$ .

جدول (۱): شرایط کاری مختلف تست‌های EIS انجام‌شده

شماره آزمایش	فشار ورودی (bar)	دمای کاری (K)	رطوبت نسبی (%)	ضریب استوکیومتری (کاتد - آند)
EIS 1	۱	۳۱۳	۱۰۰	۱/۵ - ۱/۱
EIS 2	۲	۳۱۳	۱۰۰	۱/۵ - ۱/۱
EIS 3	۲	۳۳۳	۱۰۰	۱/۵ - ۱/۱
EIS 4	۲	۳۱۳	۰	۱/۵ - ۱/۱
EIS 5*	۲	۳۳۳	۱۰۰	۱/۵ - ۱/۱
EIS 6*	۲	۳۳۳	۱۰۰	۱/۵ - ۱/۵**

\* تست‌های EIS 5 و EIS 6 با روش استاندارد انجام‌شده‌اند.

\*\* تست EIS 6 در حالت انتها باز انجام‌شده است.

ارزیابی شده است. بخش آخر نیز به نتیجه‌گیری و معرفی کاربردهای ممکن این مطالعه و همچنین نحوه توسعه آن اختصاص دارد.

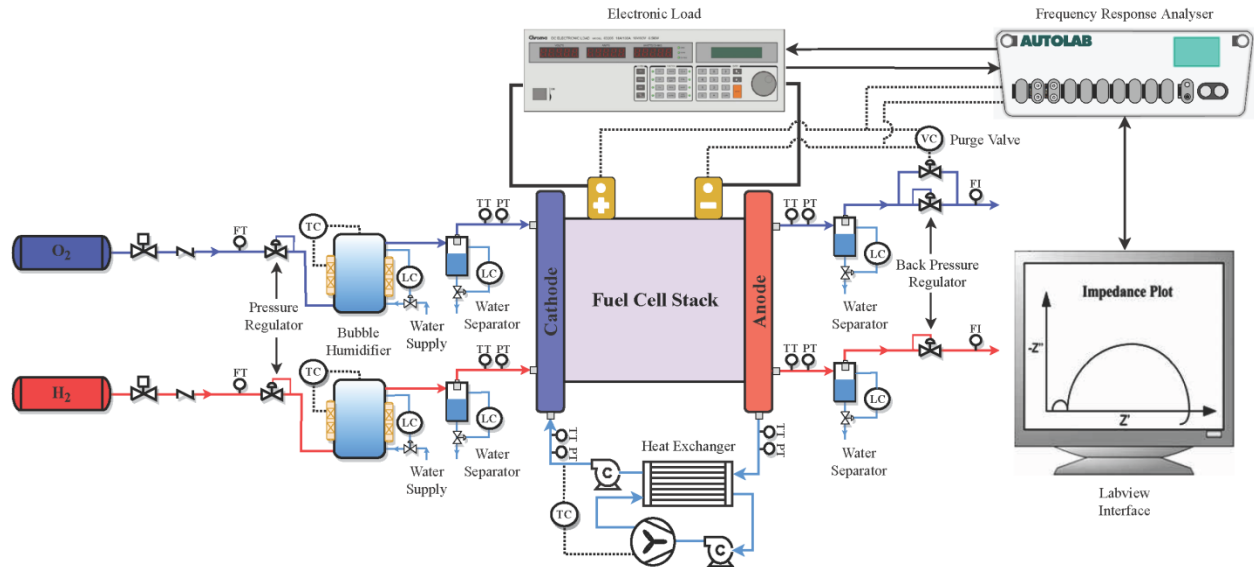
## ۲- ابزار و فرآیند تست‌های تجربی

در این تحقیق به‌منظور مطالعه تجربی رفتار پیل سوختی PEMFC در حالت عملکرد با کاتد انتها بسته از یک استک سه سل با سطح مقطع فعال  $500 \text{ cm}^2$  (شکل ۱) برای انجام تست‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در شرایط کاری مختلف (جدول ۱) بهره برده شد. برای تغذیه استک گازهای خالص (با درصد خلوص ۹۹.۹۹٪) هیدروژن در سمت آند و اکسیژن در سمت کاتد مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به اینکه تمرکز این تحقیق بر عملکرد انتها بسته سمت کاتد می‌باشد، مقدار ضرایب استوکیومتری جریان‌های ورودی به ترتیب برابر با ۱/۵ برای آند و تقریباً ۱/۱ برای کاتد در طول کل فرآیند آزمایش تعیین شد. در خروجی استک شیر سلنونیید به‌گونه‌ای برنامه‌ریزی شد که به‌طور متناوب با افت ولتاژ تا حد معینی (۱۰٪ ولتاژ حالت انتها باز) یا بافاصله زمانی معین بازشده و گازهای باقیمانده را از استک به بیرون تخلیه کند. مجموعه غشاء و الکتروود مورد استفاده در سل‌های استک تولید شرکت PaxiTech می‌باشد که همراه با پارچه‌های کربنی شرکت SGL به‌عنوان لایه نفوذ گاز در میان صفحات دوقطبی<sup>۱</sup> از جنس گرافیت و با فشاری معادل ۱ MPa فشرده‌شده‌اند. الگوی میدان جریان نیز در هر دو سمت آند و کاتد به‌صورت طرح مارپیچ موازی انتخاب‌شده است. سیستم خنک‌کننده استک نیز آب‌پایه بوده و دمای ورودی و خروجی استک توسط ترموکوپل‌ها در طول کل آزمایش ثبت شد. اختلاف بین این دو دما توسط یک کنترلر PID پایش شده و با تنظیم سرعت فن و تغییر نرخ انتقال حرارت در رادیاتور، از ۱ K تجاوز نکرده است.

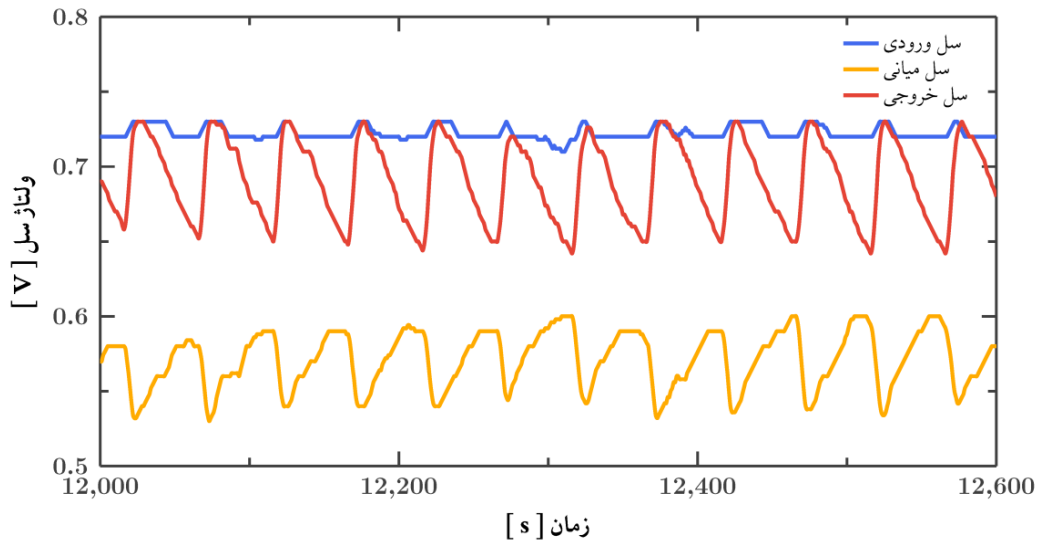
نمودار جریان فرآیند<sup>۲</sup> دستگاه تست مورد استفاده در شکل ۲ نشان داده‌شده است. این دستگاه تست مجهز به دو رطوبت‌زن حبایی است تا رطوبت کامل گازهای خشک ورودی را تضمین کند. آزمایش‌ها با بهره‌گیری از

<sup>1</sup> Bipolar Plates

<sup>2</sup> Process Flow Diagram (PFD)



شکل (۲): نمودار جریان فرآیند (PFD) دستگاه تست پیل سوختی.



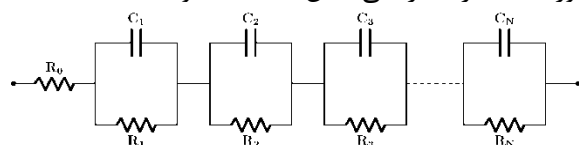
شکل (۳): افت ولتاژ سل‌های مختلف استک در حین عملکرد با کاتد انتها بسته.

تحقیق برابر با ۵٪ جریان مستقیم (DC) در نظر گرفته شد. محدوده فرکانس ثبت داده‌ها در طول تست EIS از ۱ kHz تا تقریباً ۱ Hz بود. مقادیر کمتر از ۱ Hz به‌عنوان کران پایین دامنه فرکانسی ممکن است شرایط اعتبار داده‌های EIS را تضمین نکنند زیرا همان‌طور که گفته شد ممکن است منجر به قحطی موضعی واکنش‌دهنده‌ها (در اینجا اکسیژن) و ایجاد اغتشاشات غیرخطی در سیستم شود. همچنین اثر القایی کابل‌های اندازه‌گیری متصل به استک در فرکانس‌های بالا سبب تولید داده‌های امپدانس با مقادیر موهومی مثبت

بر این اساس سل ۳ به‌عنوان سل تخلیه انتخاب و داده‌های امپدانس برای آن در حالت گالوانواستاتیک و چگالی جریان مستقیم (DC)  $0.4 \text{ A/cm}^2$  ثبت شد. لازم به ذکر است برای تعیین دامنه سیگنال تحریک تا زمانی که نسبت سیگنال به نویز در حد قابل قبولی باشد، دامنه سیگنال کوچک‌تر به جلوگیری از اغتشاش ناشی از غیرخطی شدن سیستم در فرکانس‌های پایین‌تر تست EIS و در نتیجه اعوجاج نمودارهای امپدانس مربوطه کمک می‌کند؛ بنابراین بجای مقدار معمول ۱۰٪، دامنه جریان متناوب (AC) در این

روابط انتگرالی می‌باشد که بخش‌های حقیقی و موهومی هر تابع مختلط با شروط بالا را به یکدیگر ارتباط می‌دهد. در نتیجه این توانایی را فراهم می‌کند تا داده‌های اندازه‌گیری شده هر طیف را با مقادیر محاسبه‌شده معادلشان مقایسه کنیم [۲۴].

با توجه به آنچه بیان شد، قبل از بررسی نتایج تست، ابتدا کیفیت داده‌های تجربی به دست آمده ارزیابی گشته تا مشخص شود که آیا الزامات اعتبارشان (علیت، پایداری و خطی بودن) برآورده شده است یا خیر. این ارزیابی به‌ویژه با مدنظر قرار دادن شرایط آزمایش در تحقیق حاضر بسیار ضروری است، زیرا پیل سوختی در حالت انتها بسته عمل می‌کند و در چنین شرایطی سیستم ذاتاً گذرا خواهد بود. در این بررسی بجای به‌کارگیری مستقیم فرم پیچیده انتگرالی روابط کرامرز-کرونیک از فرم خطی آن که توسط بوکامپ [۲۵] توسعه یافته استفاده شده است. توسعه فرم خطی بر این مینا استوار است که ارزیابی داده‌های تجربی برحسب روابط KK با برازش آن‌ها به وسیله مدار الکتریکی معادل<sup>۲</sup> سیستم مورد بررسی که متشکل از ترکیب خطی از اتصال‌های موازی خازن-مقاومت (RC) باشد، مدل ویت<sup>۳</sup>، امکان‌پذیر است. اگر داده‌های تست EIS با مدار الکتریکی که حاوی تعداد معقولی از این جفت‌های RC است (شکل ۵) به خوبی قابل تقریب نباشد، بنابراین داده‌ها معتبر نیستند و در نتیجه نمی‌توانند فرآیندهای فیزیکی موجود در سیستم الکتروشیمیایی مورد مطالعه را به درستی نشان دهند [۲۴ و ۲۵].

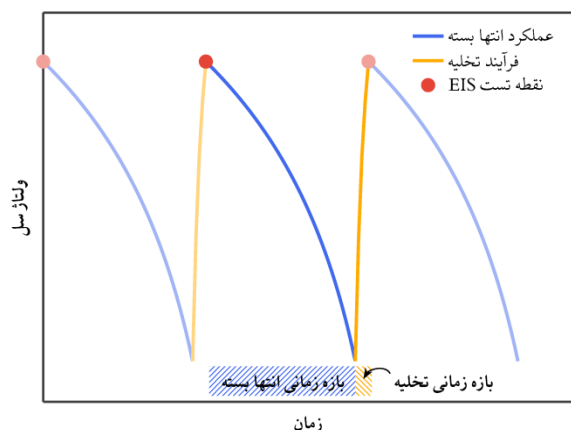


شکل (۵): مدار الکتریکی معادل برای تبدیل کرامرز-

کرونیک.

نتایج مقایسه داده‌های تجربی EIS با داده‌های محاسبه‌شده کرامرز-کرونیک در شکل ۶ نمایش داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمودارها به‌طور کیفی یکسان و منطبق بر هم می‌باشند. علاوه بر این، مجموع مربع باقیمانده‌های

می‌گردد که به ایجاد ناهمخوانی میان نتایج تست و تبدیل کرامرز-کرونیک<sup>۱</sup> در این ناحیه می‌انجامد. در نتیجه کران بالای بازه فرکانسی نیز به ۱ kHz محدود شده است. با پیروی از روش کار می‌پر و همکارانش [۱۹]، امیدانس در هر فرکانس در یک بازه عملکرد انتها بسته جداگانه مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. سپس، طیف امیدانسی با ترکیب داده‌های ثبت شده تمام نقاط محدوده فرکانسی با هم بازسازی شد. لازم به ذکر است که شروع اندازه‌گیری در تمام نقاط فرکانسی بلافاصله پس از بستن شیر تخلیه بوده است (شکل ۴).



شکل (۴): نمودار کلی تغییر ولتاژ سل با زمان طی عملکرد انتها بسته و فرآیند تخلیه بعلاوه نقطه انجام تست EIS.

### ۳- تبدیل کرامرز - کرونیک

شرط اصلی برای اعتبار هر تست EIS این است که سیستم مورد بررسی علی، خطی و پایدار باشد [۲۳ و ۲۴]. این بدان معناست که اندازه‌گیری‌های انجام شده باید تضمین کنند:

(۱) پاسخ اندازه‌گیری شده صرفاً ناشی از سیگنال تحریک اعمال شده است.

(۲) هیچ پاسخی از مرتبه بالاتر از توان یک فرکانس توسط سیستم ایجاد نمی‌شود.

(۳) پاسخ سیستم با گذشت زمان تغییر نمی‌کند.

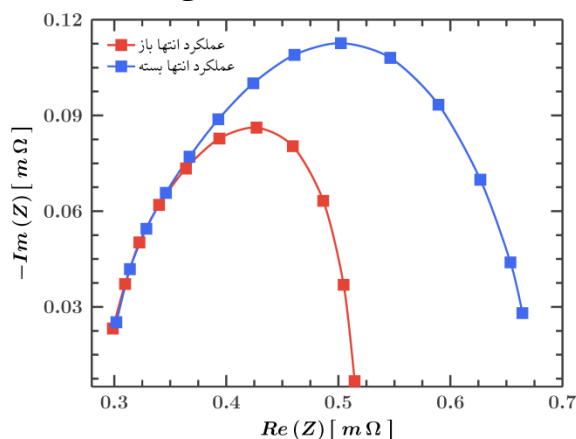
یک ابزار بسیار مفید برای ارزیابی اینکه آیا داده‌های اندازه‌گیری شده با این الزامات مطابقت دارند یا خیر انجام آزمون تبدیل کرامرز-کرونیک است. این آزمون در واقع شامل

<sup>2</sup> Equivalent Electrical Circuit

<sup>3</sup> Voigt Model

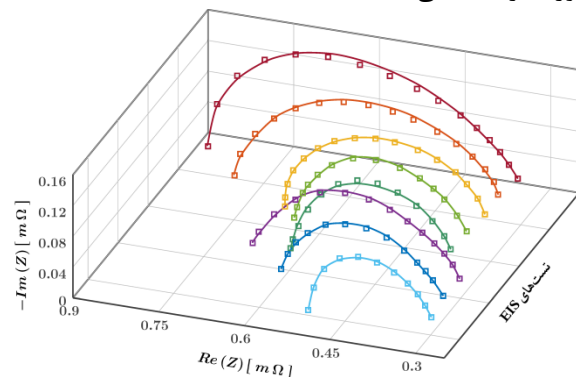
<sup>1</sup> Kramers-Kronig Transform (KK)

برابر با یک باشد. لازم به ذکر است که در عمل همیشه این مقدار کمی بیشتر از یک می‌باشد تا با باز شدن شیر تخلیه بتواند آب مایع جمع شده در سمت کاتد را از سل خارج کند. با توجه به شکل ۷ اثر این اختلاف استوکیومتری با حرکت به سمت فرکانس پایین نمودار بیشتر بروز پیدا می‌کند، به گونه‌ای که می‌توان گفت مقاومت کلی سل که از تقاطع نمودار با محور حقیقی در فرکانس پایین حاصل می‌شود [۲۷ و ۲۸]، در دو حالت فاصله مشهودی از هم دارد (افزایش حدوداً ۳۰٪ در حالت انتها بسته). این موضوع ناشی از بیشتر بودن ضریب استوکیومتری در حالت انتها باز است که سبب کمتر شدن مقاومت انتقال جرم سل در مقایسه با حالت انتها بسته می‌شود؛ زیرا بزرگ‌تر از یک بودن ضریب استوکیومتری به معنای شار جرمی بیشتر اکسیژن در کاتد بوده که غلظت آن را در لایه کاتالیستی افزایش داده و در نتیجه محدودیت‌های انتقال جرمی کمتر از حالت انتها بسته خواهد بود. علاوه بر این انسداد خروجی کانال در حالت انتها بسته منجر به انباشت بیشتر آب مایع شده که این امر نیز به نوبه خود مانعی را برای رسیدن اکسیژن به لایه کاتالیستی ایجاد می‌کند. این در حالی است که جریان اکسیژن اضافی خروجی از کانال کاتد در حالت انتها باز با تخلیه بخشی از آب مایع تولیدی سبب بهبود دسترسی اکسیژن به لایه کاتالیستی می‌شود. مجموعه این عوامل باعث می‌گردند تا مقاومت انتقال جرم سل در حالت انتها بسته در مقایسه با حالت انتها باز بیشتر می‌باشد.



شکل (۷): مقایسه نمودار امپدانس در دو حالت عملکردی انتها باز و انتها بسته.

نسبی نیز معیاری آماری<sup>۱</sup> از کیفیت داده‌ها و میزان نویز موجود در آن‌ها ارائه می‌دهد. محدوده قابل قبول برای پذیرش کیفیت داده‌ها باید مقادیری از مرتبه  $10^{-5}$  یا کمتر داشته باشد [۲۶]. نتایج کمی اعتبارسنجی این داده‌ها در جدول ۲ ارائه شده و کیفیت آن‌ها را در محدوده فرکانسی مورد نظر تأیید می‌کند.



شکل (۶): آنالیز کرامرز-کرونیک داده‌های تجربی EIS با استفاده از نتایج مدل مدار معادل ویت.

#### ۴- نتایج و بحث

در این بخش نتایج تجربی تست‌های EIS سل ۳ به عنوان سل تخلیه در حالت‌های عملکردی و شرایط کاری مختلف ارائه می‌شود.

##### ۴-۱- اثر کاتد انتها بسته بر نمودار امپدانس

ابتدا به بررسی اثرات انباشت آب مایع تولید شده در سمت کاتد در طول زمان بر نمودار امپدانس در حالت عملکرد انتها بسته و نیز مقایسه آن با نمودار حالت انتها باز می‌پردازیم.

##### ۴-۱-۱- مقایسه نمودار امپدانس پیل سوختی در حالت عملکرد انتها باز و انتها بسته

شکل ۷ نمودار نایکوئیست امپدانس پیل سوختی PEMFC را در دو حالت عملکرد انتها باز و بسته در شرایط کاری یکسان نشان می‌دهد. اختلاف اصلی میان این دو حالت عملکرد پیل سوختی به ضریب استوکیومتری گاز اکسیژن در سمت کاتد برمی‌گردد که در حالت انتها بسته باید تقریباً

<sup>1</sup> Chi-Square Goodness of Fit Test



جدول (۲): نتایج کمی اعتبارسنجی تست‌های EIS انجام‌شده.

شماره آزمایش	EIS 1 (5 s)	EIS 1 (15 s)	EIS 1 (25 s)	EIS 2	EIS 3	EIS 4	EIS 5	EIS 6
$\chi^2$	$5/4 \times 10^{-6}$	$4/7 \times 10^{-5}$	$8/2 \times 10^{-5}$	$3/1 \times 10^{-5}$	$1/4 \times 10^{-5}$	$1/8 \times 10^{-5}$	$2/4 \times 10^{-5}$	$7/8 \times 10^{-6}$

لایه کاتالیستی محسوب می‌شود؛ بنابراین با توجه به اینکه با افزایش میزان آب مایع جمع‌شده کاهش بیشتری در مقاومت اهمی مشاهده نمی‌شود ولی مقاومت انتقال جرم به‌مرور بیشتر می‌گردد می‌توان این‌گونه قضاوت کرد که در سمت کاتد پدیده آب‌گرفتنی در حال شکل‌گیری است و در صورت ادامه عملکرد انتها بسته قحطی موضعی اکسیژن رخ داده و افت ولتاژ شدیدتر خواهد شد. بر این اساس با در نظر گرفتن مقداری برای حداکثر مجاز مقاومت کلی سل می‌توان معیاری را برای جلوگیری از پدیده آب‌گرفتنی و تخریب غشاء و نیز زمان مناسب برای باز کردن شیر تخلیه جهت کاهش اتلاف گازهای واکنش‌دهنده مصرف نشده معرفی نمود. این موضوعی است که در مطالعات آتی به‌طور جامع به آن پرداخته می‌شود.

#### ۴-۱-۳- مقایسه اثر روش‌های تست EIS بر نمودار امپدانس پیل سوختی در حالت عملکرد انتها بسته

در شکل ۹ نمودارهای امپدانس به‌دست‌آمده از روش استاندارد تست EIS و روش بازسازی طیف امپدانس<sup>۲</sup> با یکدیگر مقایسه شده‌اند. در روش استاندارد، اندازه‌گیری در نقاط فرکانسی به‌طور پیوسته از ۱ kHz تا ۱ Hz در یک بازه عملکرد انتها بسته انجام گرفت. درحالی‌که در روش بازسازی طیف امپدانس با بهره‌گیری از ایده تکرارپذیر بودن شرایط کاری سل در حین بازه‌های عملکرد انتها بسته متوالی [۱۹]، در هر بازه امپدانس تنها در یکی از فرکانس‌ها اندازه‌گیری شد. همان‌طور که در شکل مشخص است اختلاف میان دو نمودار پس از اولین فرکانس اندازه‌گیری (۱ kHz) شروع شده و با حرکت به فرکانس‌های پایین‌تر به‌مرور بیشتر هم می‌گردد. این مسئله به علت انباشت تدریجی آب تولیدی در ضمن فرآیند تست به روش استاندارد می‌باشد که در یک

در طرف مقابل، همچنان که از شکل ۷ مشخص است ناحیه فرکانس بالای دو نمودار تأثیر قابل‌مشاهده‌ای از تغییر استوکیومتری نمی‌پذیرد و تقریباً بر هم منطبق می‌باشند. این امر نیز منطقی به نظر می‌رسد زیرا این بخش از نمودار تحت کنترل مکانیسم انتقال بار ناشی از سینتیک واکنش‌های الکتروشیمیایی در بسته‌های کاتالیستی می‌باشد که در یک چگالی جریان معین تغییر زیادی نمی‌کند [۲۶ و ۲۷]. علاوه بر این باید اشاره نمود به دلیل رطوبت‌زنی گازهای ورودی به استک و نیز آب تولیدی در کاتد، غشاء پلیمری در هر دو حالت در وضعیت کاملاً مرطوب<sup>۱</sup> قرار داشته و در نتیجه مقاومت اهمی سل که از تقاطع نمودار نایکوئیست با محور حقیقی امپدانس در فرکانس بالا به دست می‌آید و بیشتر ناشی از مقاومت پروتونی غشاء و مقاومت تماسی MEA با دیگر اجزاء سل می‌باشد در این دو حالت یکسان می‌باشد.

#### ۲-۱-۴- اثر زمان بر نمودار امپدانس پیل سوختی در حالت عملکرد انتها بسته

شکل ۸ نمودار امپدانس سل ۳ را در فاصله‌های زمانی مختلف از لحظه بسته شدن شیر تخلیه نشان می‌دهد. همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، یکسان بودن مقاومت فرکانس بالا ناشی از وضعیت کاملاً مرطوب غشاء می‌باشد که مقاومت اهمی آن را در برابر عبور پروتون به حداقل می‌رساند. اما شکل ۸ همچنین نشان می‌دهد که با افزایش فاصله زمانی از لحظه بسته شدن شیر تخلیه ابعاد نمودارهای امپدانس نیز به تدریج بزرگ‌تر می‌شوند (حدوداً ۲۷٪ رشد مقاومت کلی سل در بازه زمانی ۲۵ ثانیه). این امر در واقع علامتی از انباشت تدریجی آب تولیدشده در کاتد می‌باشد که هرچند از یک سو کاملاً مرطوب ماندن غشاء را تضمین می‌کند، اما از سوی دیگر مانعی برای رسیدن اکسیژن به

<sup>2</sup> Impedance Spectrum Reconstruction

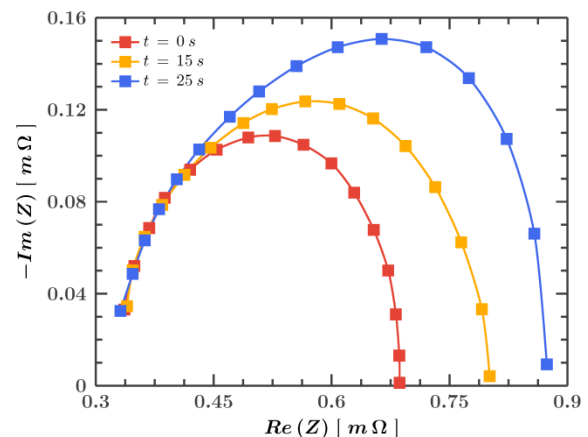
<sup>1</sup> Fully Hydrated

ذکر است از آنجاکه سرعت اندازه‌گیری‌ها در فرکانس‌های بالا در مقایسه با سرعت انباشت آب در سیستم بسیار بیشتر است، اختلاف میان دو نمودار در ابتدا جزئی است، اما با کاهش فرکانس و افزایش زمان اندازه‌گیری در هر فرکانس آب بیشتری در کاتد جمع شده و اختلاف میان دو نمودار نیز بیشتر می‌شود (حدود ۱۳٪ برآورد اضافه مقاومت کلی). این اختلاف در واقع اشاره دارد به اهمیت پیدا کردن پویایی سیستم در هنگام اندازه‌گیری امپدانس به روش استاندارد که می‌بایست پیش از تفسیر نمودار حاصل اعتبار داده‌های آن را مورد بررسی قرارداد. توجه به این نکته حائز اهمیت می‌باشد که هرچند داده‌های هر دو نمودار با استفاده از تبدیل کرامرز-کرونیک اعتبارسنجی شده‌اند، اما باید دانست که این تبدیل شرط لازم برای صحت اعتبار داده‌ها و برقراری خاصیت‌های علیت، خطی و پایدار بودن را ارائه می‌دهد و نه شرط کافی را [۲۴]. در کل برای برقراری پایداری سیستم و عدم تأثیر پویایی آن بر اندازه‌گیری امپدانس لازم است تا نسبت کل زمان تست به بازه عملکرد انتها بسته به قدری کوچک باشد تا تغییرات سیستم (در این تحقیق شرایط کاری و ولتاژ سل تخلیه) در هنگام تست قابل چشم‌پوشی باشد و بتوان آن را در حالت شبه پایا فرض کرد [۱۹]. در تحقیق حاضر حداکثر میزان این نسبت زمانی برای روش بازسازی طیف امپدانس حدود ۴٪ و افت ولتاژ  $3 \text{ mV}$  و برای روش استاندارد تقریباً ۱۲٪ و افت ولتاژ  $10 \text{ mV}$  بوده است. با توجه به این نتایج اختلاف میان دو نمودار ناشی از ۳ برابر بودن زمان تست روش استاندارد در مقایسه با روش بازسازی طیف امپدانس می‌باشد که منجر به انباشت بیشتر آب مایع در کاتد و افت ولتاژ بیشتر در روش استاندارد می‌شود.

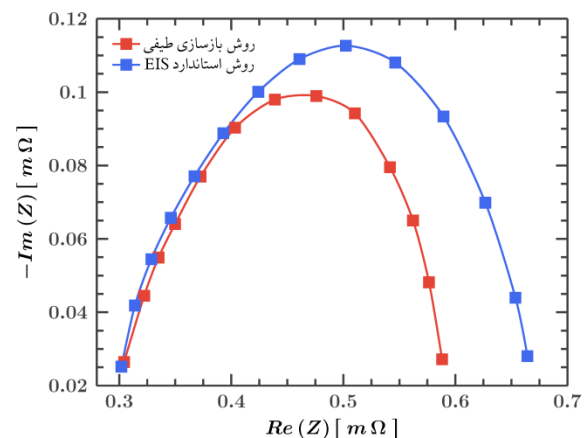
## ۲-۴- اثر شرایط کاری پیل سوختی بر نمودار امپدانس در حالت عملکرد انتها بسته

در این بخش به بررسی تأثیر پارامترهای رطوبت نسبی، دمای کاری و فشار ورودی بر نمودار امپدانس در حالت عملکرد انتها بسته می‌پردازیم.

بازه از عملکرد انتها بسته انجام می‌شود. در واقع بر اساس اینکه تست در فرکانس‌های مختلف به‌طور پیوسته و پشت سر هم انجام می‌شود و نیز اینکه اندازه‌گیری و ثبت داده‌ها با توجه به فرکانس هر تست مقداری زمان می‌برد، حرکت به سمت فرکانس‌های پایین‌تر در عمل موجب فاصله گرفتن شرایط اندازه‌گیری از نقطه شروع تست به دلیل انباشت تدریجی آب تولیدی و افت ولتاژ ناشی از آن شده و در نتیجه با توجه به محدودیت انتقال جرم ایجاد شده امپدانس بزرگ‌تری ثبت می‌گردد.



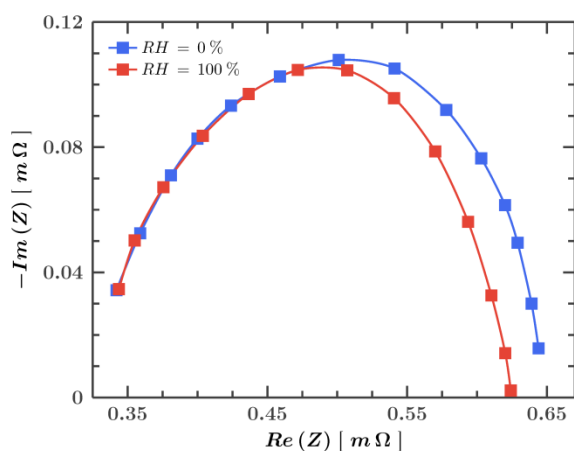
شکل (۸): اثر انباشت تدریجی آب مایع در طول زمان بر نمودار امپدانس در حالت عملکرد انتها بسته.



شکل (۹): مقایسه نمودارهای امپدانس حاصل از روش‌های مختلف تست EIS.

در طرف مقابل اما، در روش بازسازی طیف امپدانس اندازه‌گیری در فرکانس‌های مختلف در یک نقطه یکسان از هر بازه عملکرد انتها بسته صورت می‌پذیرد و بنابراین شرایط شروع تست در فرکانس‌های مختلف تغییر نمی‌کند. لازم به

فاصله نه‌چندان زیاد ( $<0.02 \text{ m}\Omega$ ) بیانگر این است که شرایط انتقال جرم در دو وضعیت تفاوت شدیدی باهم ندارند. ضمناً کوچک‌تر بودن مقاومت انتقال جرم در وضعیتی که گازهای ورودی رطوبت‌زنی شده‌اند می‌رساند که این اختلاف به خاطر پدیده آب‌گرفتنی نیست، بلکه محتوای آب<sup>۳</sup> مناسب‌تر لایه کاتالیستی در این حالت باعث بهبود انحلال‌پذیری اکسیژن و انتقال راحت‌تر آن به مرز فازی سه‌گانه<sup>۴</sup> تشکیل‌شده در اطراف بسته‌های کاتالیستی شده است.



شکل (۱۰): اثر رطوبت نسبی گازهای واکنش‌دهنده ورودی بر نمودار امپدانس در حالت عملکرد انتها بسته.

## ۴-۲-۲- اثر دمای کاری بر نمودار امپدانس پیل سوختی در حالت عملکرد انتها بسته

اثر دمای کاری پیل سوختی بر امپدانس سل تخلیه در شکل ۱۱ نشان داده شده است. به‌طورکلی افزایش دمای کاری سبب بهبود عملکرد پیل سوختی از جهات مختلفی می‌شود. از یک طرف این تغییر به افزایش چگالی جریان تبدیلی<sup>۵</sup> منجر شده و سینتیک واکنش کند احیای اکسیژن را سرعت می‌بخشد که حاصل آن بهبود انتقال بار در مرز دولایه الکتریکی<sup>۶</sup> و کاهش مقاومت مربوطه است [۳۲]. از طرف دیگر افزایش سرعت واکنش در سمت کاتد به معنای تولید

## ۴-۲-۱- اثر رطوبت نسبی بر نمودار امپدانس پیل سوختی در حالت عملکرد انتها بسته

در شکل ۱۰ نمودار امپدانس سل تخلیه در شرایطی که گازهای ورودی خشک بوده باحالتی که در آن این گازها کاملاً اشباع از رطوبت باشند مقایسه شده است. در شرایط کاری نرمال و تا چگالی جریان متوسط (حدود  $0.5 \text{ A/cm}^2$ ) عملکرد پیل سوختی PEMFC در حالت انتها باز عموماً به‌گونه‌ای است که آب تولیدی در حین واکنش برای ایجاد تعادل آبی در سمت آند و کاتد و مرطوب نگه‌داشتن غشاء کافی نیست و با غلبه مکانیسم درگ الکترواسمزی<sup>۱</sup> بر مکانیسم نفوذ برگشتی<sup>۲</sup>، غشاء در معرض خشکی قرار می‌گیرد؛ بنابراین رطوبت‌زنی گازهای ورودی کاهش محسوسی را در مقاومت اهمی نسبت به حالتی که گازهای ورودی خشک باشند ایجاد می‌کند [۲۹ و ۳۰]. اما در عملکرد انتها بسته، با توجه شکل ۱۰، خلاف این انتظار رخ داده و مقاومت اهمی سل تغییر خاصی نسبت به وضعیت رطوبت‌زنی گازهای ورودی از خود نشان نداده است. این یعنی در هر دو وضعیت گازهای ورودی، غشاء کاملاً مرطوب مانده است. این نیز خود بدان معناست که در حالت انتها بسته همواره حجم زیادی آب مایع به‌طور دائم در سل باقی می‌ماند [۳۱] که حتی در صورت ورود گازهای خشک نیز می‌تواند رطوبت غشاء را تأمین کند (اشباع حدود ۴۰٪ در سمت کاتد در مطالعه حاضر). این شرایط مشابه عملکرد انتها باز پیل سوختی با چگالی جریان بالا (بیش از  $\text{A/cm}^2$  ۰/۷) می‌باشد [۲۹]. علت را باید در این امر جستجو کرد که با توجه به بزرگ بودن پیل سوختی و طول بلند کانال‌های آن و نیز مسدود بودن خروجی آن حین عملکرد انتها بسته، آب تولیدشده طی واکنش فرصت کافی برای انباشته شدن در سمت کاتد را داشته که این نیز به‌نوبه خود سبب تقویت مکانیسم نفوذ برگشتی و جذب آب مایع در غشاء می‌شود. با کاهش فرکانس، فاصله‌ای میان دو نمودار ایجاد می‌شود که ناشی از مقاومت انتقال جرم گازهای واکنش‌دهنده به لایه کاتالیستی می‌باشد. البته با توجه به شکل ۱۰، این

<sup>3</sup> Water Content

<sup>4</sup> Triple Phase Boundary

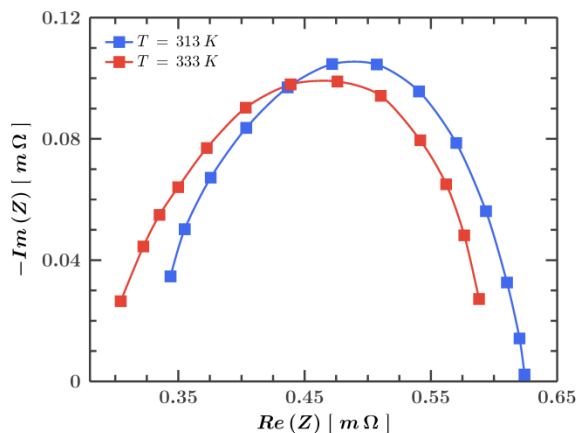
<sup>5</sup> Exchnage Current Density

<sup>6</sup> Electrical Double Layer

<sup>1</sup> Electro-Osmotic Drag

<sup>2</sup> Back Diffusion

مقاومت انتقال جرم تقریباً اثر یکدیگر را خنثی نموده‌اند و تنها تغییر مشخص کاهش  $0.4/m\Omega$  (حدوداً ۱۲٪) مقاومت اهمی سل می‌باشد.



شکل (۱۱): اثر دمای کاری پیل سوختی بر نمودار امپدانس در حالت عملکرد انتها بسته.

### ۳-۲-۴- اثر فشار ورودی بر نمودار امپدانس پیل سوختی در حالت عملکرد انتها بسته

در این بخش به بررسی تأثیر افزایش فشار ورودی گازهای واکنش‌دهنده بر نمودار امپدانس در حالت عملکرد انتها بسته پرداخته شده است. با توجه به شکل ۱۲ اثر این افزایش تا حدی در فرکانس بالا (ناحیه انتقال بار) و به‌طور عمده در فرکانس متوسط و پایین (ناحیه انتقال جرم) بروز پیدا می‌کند (کاهش حدوداً ۱۰٪ مقاومت کلی)، اما مقاومت اهمی تأثیر خاصی از این تغییر فشار نمی‌پذیرد که دلیل آن به رطوبت‌زنی کامل گازهای ورودی برمی‌گردد، زیرا رسانایی غشاء تابعی از ضریب فعالیت آب<sup>۲</sup> است که به‌صورت نسبت فشار بخار آب در شرایط کاری پیل سوختی به فشار اشباع در آن دما تعریف می‌گردد. با توجه به ثابت و برابر با یک بودن این ضریب در شرایط کاری موردبررسی، رسانایی غشاء نیز تغییر نمی‌کند. به‌طورکلی با بیشتر شدن فشار ورودی، نرخ واکنش در لایه کاتالیستی و به‌تبع آن چگالی جریان تولیدی سل نیز بیشتر شده و عملکرد آن بهبود می‌یابد. بر اساس قانون گاز کامل، افزایش فشار در واقع به معنای افزایش غلظت گازهای واکنش‌دهنده در کانال می‌باشد. غلظت

آب بیشتر می‌باشد که به افزایش گرادیان غلظت آن در دو سمت غشاء منجر شده و نفوذ برگشتی را شدت می‌بخشد و در نتیجه سطح رطوبت غشاء را ارتقاء می‌دهد. علاوه بر این افزایش دما به‌طور مستقیم نیز بر تحرک‌پذیری<sup>۱</sup> پروتون‌های هیدروژن در غشاء مؤثر خواهد بود [۳۳]؛ بنابراین افزایش دما از هر دو طریق ذکرشده سبب بهبود رسانایی غشاء و در نتیجه کاهش مقاومت اهمی آن می‌گردد. تأثیر افزایش دما بر انتقال جرم چندوجهی و شامل ترکیبی از پدیده‌های زیر می‌باشد:

- (۱) افزایش جنبش مولکولی گازهای ورودی را در پی داشته که نفوذشان را در لایه‌های نفوذ گاز و کاتالیستی تسهیل می‌کند.
- (۲) با افزایش انرژی جنبشی مولکول‌ها کشش سطحی آب مایع کاهش یافته و این امر به بهبود جریان موینگی آب مایع در محیط متخلخل لایه‌ها و افزایش نیروی برشی وارد بر آن در سطح مشترک کانال و محیط متخلخل منجر می‌شود.
- (۳) فشار اشباع گازها با افزایش دما کاهش یافته و قابلیتشان برای جذب بخار آب و انتقال آن به خارج از سل بیشتر می‌شود.

در یک پیل سوختی انتها باز موارد بالا همگی در جهت کاهش مقاومت انتقال جرم عمل می‌کنند. اما در حالت عملکرد انتها بسته درحالی‌که دو مورد ابتدایی باعث تسهیل خروج آب مایع از محیط واکنش می‌شوند، ولی با توجه به اینکه گازهای ورودی در شرایط اشباع قرار دارند و امکان جذب بیشتری نداشته و نیز با در نظر گرفتن مسدود بودن خروجی کانال کاتد، نتیجه نهایی انباشت آب در کانال‌ها، انسداد بخشی از میدان جریان و توزیع ناهمگن واکنش‌دهنده‌ها (خصوصاً اکسیژن در سمت کاتد) خواهد بود که در نهایت موجب افزایش مقاومت انتقال جرم می‌شود.

در مجموع با ارجاع به شکل ۱۱، می‌توان این‌گونه دریافت از آنجا که اختلاف امپدانس حقیقی میان نقاط بیشترین و کمترین فرکانس با افزایش دما تغییر محسوسی نداشته است (در هر دو دما این اختلاف حدوداً  $0.28/m\Omega$  می‌باشد)، نتیجه می‌گیریم که کاهش مقاومت انتقال بار و افزایش

<sup>2</sup> Water Activity Coefficient

<sup>1</sup> Mobility

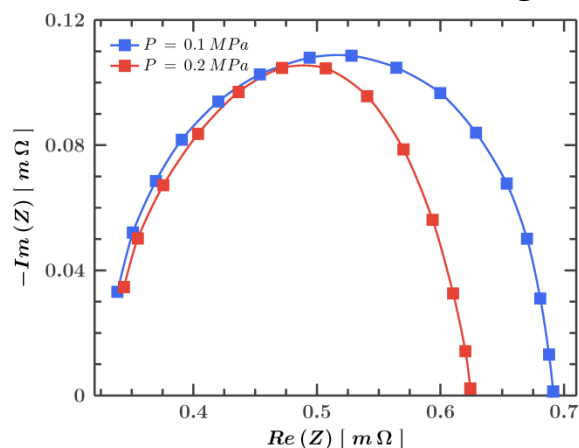
مدیریت آب مایع تعادلی برقرار گردد تا از یک سو گازهای واکنش‌دهنده نیروی کافی برای رسیدن به محل واکنش را داشته و از سوی دیگر سطح مقطع فعال سل توسط آب مایع اشغال نگردد و نیز از اتلاف گازهای واکنش‌دهنده در حین تخلیه تا حد امکان جلوگیری گردد و بدین ترتیب عملکرد سل در حالت بهینه قرار گیرد.

## ۵- نتیجه‌گیری

در این مطالعه برای اولین بار به بررسی تجربی اثر انباشت تدریجی آب مایع تولیدشده در سمت کاتد بر طیف امپدانس پیل سوختی PEMFC در حالت عملکرد انتها بسته پرداخته شد. برای این منظور داده‌های امپدانس سل تخلیه یک استک ۳ سل با سطح مقطع فعال  $500 \text{ cm}^2$  ثبت شده و مورد بررسی قرار گرفت. از آنجا که لازم است انجام تست EIS پایداری سیستم مورد بررسی می‌باشد ولی عملکرد انتها بسته حالتی ذاتاً گذراست، برای غلبه بر این محدودیت و حفظ اعتبار داده‌ها از روش بازسازی طیف امپدانس استفاده شد. بر همین اساس، در هر بازه عملکرد انتها بسته امپدانس تنها در یک فرکانس اندازه‌گیری شد تا شرایط شبه پایا هنگام تست برقرار باشد. صحت اعتبار داده‌های به دست آمده با استفاده از فرم خطی تبدیل کرامرز-کرونینگ که مستلزم انطباق با نتایج حاصل از مدل مدار الکتریکی معادل ویت می‌باشد، مورد تأیید قرار گرفت. نتایج حاصل از این مطالعه مشخص می‌کند:

- (۱) عملکرد انتها بسته باعث می‌شود که همواره مقدار زیادی آب مایع (در مقایسه با عملکرد انتها باز) در پیل سوختی وجود داشته باشد. این موضوع سبب بهبود وضعیت رطوبت غشاء و در نتیجه کم شدن مقاومت اهمی آن می‌گردد.
- (۲) باین حال انباشت تدریجی آب مایع تولیدی در حین عملکرد انتها بسته به مرور منجر به پر شدن سوراخ‌های محیط متخلخل لایه‌های نفوذ گاز و کاتالیستی شده و با کاهش ضریب نفوذ مؤثر اکسیژن به افزایش مقاومت انتقال جرم می‌انجامد.
- (۳) علاوه بر این هرچند وجود محتوای آب مناسب می‌تواند انحلال و انتقال مولکول‌های اکسیژن را به مرز فازی

بیشتر در کانال نیز نفوذپذیری بهتر آن‌ها را در لایه‌های نفوذ گاز و کاتالیستی در پی خواهد داشت. بهبود نفوذ گازهای واکنش‌دهنده نیز به نوبه خود توزیع بیشتر و بهتر این گازها را در محل واکنش به دنبال دارد که در نهایت این امر به کاهش مقاومت انتقال جرم می‌انجامد. همچنین از آنجا که در واکنش الکتروشیمیایی، فرآیند انتقال بار در مرز فازی سه‌گانه تشکیل شده در اطراف بسته‌های کاتالیستی به میزان و توزیع گونه‌های شیمیایی یعنی یون‌ها، الکترون‌ها و گازهای واکنش‌دهنده (خصوصاً اکسیژن) بستگی دارد [۳۴]، نتیجه آنکه با افزایش فشار و غلظت مقاومت انتقال بار نیز کاهش خواهد بود.



شکل (۱۲): اثر فشار ورودی گازهای واکنش‌دهنده بر نمودار امپدانس در حالت عملکرد انتها بسته.

البته باید مراقب بود که افزایش کنترل نشده فشار ورودی می‌تواند اثر منفی بر واکنش‌های انجام شده در لایه کاتالیستی نیز داشته باشد [۳۵]؛ زیرا از یک سو با افزایش نرخ واکنش سبب تشکیل آب مایع بیشتری می‌شود و از سوی دیگر افزایش فشار گازها با تضعیف مکانیسم مویینگی [۳۶] خروج آب مایع جمع شده از لایه کاتالیستی را دشوارتر می‌سازد که منجر به کاهش سطح مقطع فعال سل و در نتیجه افت عملکرد آن خواهد شد. علاوه بر این، میزان هدررفت گازهای واکنش‌دهنده مصرف نشده را نیز در حین باز کردن شیر تخلیه افزایش می‌دهد؛ بنابراین لازم است تا میان افزایش فشار ورودی که به بهبود عملکرد از منظر توان خروجی می‌انجامد و افزایش هدررفت واکنش‌دهنده‌های مصرف نشده که سبب افت بازده سوخت می‌شود و نیز

Constrained Future Energy System. IET Electrical Systems in Transportation. 2020;10(4):409-16.

[5] Pei P, Chen H. Main Factors Affecting the Lifetime of Proton Exchange Membrane Fuel Cells in Vehicle applications: a Review. Applied Energy. 2014;125:60-75.

[6] Tsourapas V, Stefanopoulou A, Sun J. Dynamics, Optimization and Control of a Fuel Cell Based Combined Heat Power (CHP) System for Shipboard Applications. Proceedings of the American Control Conference. 2005;3:1993-8.

[7] Herwerth C, Chiang C, Ko A, Matsuyama S, Choi SB, Mirmirani M, Gamble D, Paul R, Sanchez V, Arena A, Koschany A. Development of a Small Long Endurance Hybrid PEM Fuel Cell Powered UAV. SAE Technical Paper (No. 2007-01-3930); 2007.

[8] Kohout LL, Schmitz PC. An Analysis of Fuel Cell Options for an All-Electric Unmanned Aerial Vehicle (No. NASA/TM-2007-214699); 2007.

[9] Psoma A, Sattler G. Fuel Cell Systems for Submarines: from the First Idea to Serial Production. Journal of Power Sources. 2002;106(1):381-3.

[10] Barbir F. PEM Fuel Cells : Theory and Practice. Elsevier Academic Press; 2013.

[11] Kurnia JC, Sasmito AP, Shamim T. Advances in Proton Exchange Membrane Fuel Cell with Dead-End Anode Operation: a Review. Applied Energy. 2019;252:113416.

[12] Chiche A, Lindbergh G, Stenius I, Lagergren C. Design of Experiment to Predict the Time between Hydrogen Purges for an Air-Breathing PEM Fuel Cell in Dead-End Mode in a Closed Environment. International Journal of Hydrogen Energy. 2021;46(26):13806-17.

[13] Choi JW, Hwang Y-S, Seo J-H, Lee DH, Cha SW, Kim MS. An Experimental Study on the Purge Characteristics of the Cathodic Dead-End Mode PEMFC for the Submarine or Aerospace Applications and Performance Improvement with the Pulsation Effects. International Journal of Hydrogen Energy. 2010 Apr;35(8):3698-711.

[14] Wang XR, Ma Y, Gao J, Li T, Jiang GZ, Sun ZY. Review on Water Management Methods for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. International Journal of Hydrogen Energy. 2021;46(22):12206-29.

[15] Nirunsin S, Khunatorn Y. Quantification of Liquid Water Saturation in a Transparent Single-Serpentine Cathode Flow Channel of PEM Fuel Cell

سه‌گانه در لایه کاتالیستی تسهیل کند، اما انباشت بیشتر آب مایع حول بسته‌های کاتالیستی و وقوع پدیده آب‌گرفتگی باعث کاهش سطح مقطع فعال شده و ضمن افت سینتیک واکنش افزایش مقاومت انتقال بار را هم به دنبال خواهد داشت.

نتایج ذکرشده اهمیت بحث مدیریت آب را در این نوع عملکرد دوچندان می‌کند و لازم می‌دارد تا با در نظر گرفتن مقداری برای حداکثر مجاز مقاومت کلی سل معیاری را برای جلوگیری از افت شدید ولتاژ و تخلیه به‌موقع آب انباشته تعریف نمود که موضوع گام بعدی این پژوهش است.

در ادامه تأثیر شرایط کاری مختلف (رطوبت نسبی، دمای کاری و فشار ورودی گازهای واکنش‌دهنده) بر امپدانس پیل سوختی در حالت عملکرد انتها بسته و نحوه تغییر هر یک از مقاومت‌های اهمی، انتقال بار و انتقال جرم نسبت به آن پارامترها مورد مطالعه و ارزیابی قرار گرفت.

نتایج به‌دست‌آمده از این تحقیق بستر مناسبی را برای فهم دقیق‌تر از فرآیندهای سیالاتی و الکتروشیمیایی رخ داده در درون پیل سوختی حین عملکرد انتها بسته فراهم می‌کند. بسط بیشتر این روش برای کاربردهایی نظیر شناسایی سیستم، تشخیص خطا و پایش و کنترل مستلزم توسعه مدلی تحلیلی از امپدانس پیل سوختی در این نوع عملکرد و در حوزه فرکانسی می‌باشد که موضوع تحقیق جداگانه‌ای است.

## ۶- مراجع

[1] Staffell I, Scamman D, Velazquez Abad A, Balcombe P, Dodds PE, Ekins P, et al. The Role of Hydrogen and Fuel Cells in the Global Energy System. Energy & Environmental Science. 2019;12(2):463-91.

[2] Thomas JM, Edwards PP, Dobson PJ, Owen GP. Decarbonising Energy: The Developing International Activity in Hydrogen Technologies and Fuel Cells. Journal of Energy Chemistry. 2020;51:405-15.

[3] Satyapal S. Hydrogen and Fuel Cells Program Overview. US Department of Energy Annual Merit Review; 2018.

[4] Chapman A, Nguyen DH, Farabi-Asl H, Itaoka K, Hirose K, Fujii Y. Hydrogen Penetration and Fuel Cell Vehicle Deployment in the Carbon

- Journal of The Electrochemical Society. 1995;142(6):1885-94.
- [26] Chandesris M, Robin C, Gerard M, Bultel Y. Investigation of the Difference between the Low Frequency Limit of the Impedance Spectrum and the Slope of the Polarization Curve. *Electrochimica Acta*. 2015;180:581-90.
- [27] Yuan X, Sun JC, Blanco M, Wang H, Zhang J, Wilkinson DP. AC Impedance Diagnosis of a 500W PEM Fuel Cell Stack: Part I: Stack Impedance. *Journal of Power Sources*. 2006;161(2):920-8.
- [28] Yuan X, Wang H, Colinsun J, Zhang J. AC Impedance Technique in PEM Fuel Cell diagnosis—A Review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007;32(17):4365-80.
- [29] Ma T, Lin W, Zhang Z, Kang J, Yang Y. Research on Electrochemical Impedance Spectroscopy Behavior of Fuel Cell Stack under Different Reactant Relative Humidity. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021;46(33):17388-96.
- [30] Emmanuel BO, Barendse P, Chamier J. Effect of Anode and Cathode Relative Humidity Variance and Pressure Gradient on Single Cell PEMFC Performance. 2018 IEEE Energy Conversion Congress and Exposition (ECCE). 2018.
- [31] Moçotéguy Ph, Druart F, Bultel Y, Besse S, Rakotondrainibe A. Monodimensional Modeling and Experimental Study of the Dynamic Behavior of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack Operating in Dead-End Mode. *Journal of Power Sources*. 2007;167(2):349-57.
- [32] Asghari S, Mokmeli A, Samavati M. Study of PEM Fuel Cell Performance by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;35(17):9283-90.
- [33] Yan X, Hou M, Sun L, Liang D, Shen Q, Xu H, et al. AC Impedance Characteristics of a 2kW PEM Fuel Cell Stack under Different Operating Conditions and Load Changes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007;32(17):4358-64.
- [34] Cruz-Manzo S, Chen R. Electrochemical Impedance Study on Estimating the Mass Transport Resistance in the Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathode Catalyst Layer. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2013;702:45-8.
- [35] Peng Y, Mahyari HM, Moshfegh A, Javadzadegan A, Toghraie D, Shams M, et al. A Transient Heat and Mass Transfer CFD Simulation for Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) with a Dead-Ended Anode Channel. by using Image Processing. *Journal of Sustainable Energy & Environment*. 2010;1:129-35.
- [16] Chevalier S, Lee J, Ge N, Yip R, Antonacci P, Tabuchi Y, et al. In Operando Measurements of Liquid Water Saturation Distributions and Effective Diffusivities of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Gas Diffusion Layers. *Electrochimica Acta*. 2016 Jan;210:792-803.
- [17] Lee J, Escribano S, Micoud F, Gebel G, Lyonnard S, Porcar L, et al. In Situ Measurement of Ionomer Water Content and Liquid Water Saturation in Fuel Cell Catalyst Layers by High-Resolution Small-Angle Neutron Scattering. *ACS Applied Energy Materials*. 2020;3(9):8393-401.
- [18] Cadet C, Jemei S, Druart F, Hissel D. Diagnostic Tools for PEMFCs: from Conception to Implementation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014 Jul;39(20):10613-26.
- [19] Meyer Q, Ashton S, Curnick O, Reisch T, Adcock P, Ronaszegi K, et al. Dead-Ended Anode Polymer Electrolyte Fuel Cell Stack Operation Investigated using Electrochemical Impedance Spectroscopy, Off-Gas Analysis and Thermal Imaging. *Journal of Power Sources*. 2014;254:1-9.
- [20] Strahl S, Husar A, Riera J. Experimental Study of Hydrogen Purge Effects on Performance and Efficiency of an Open-Cathode Proton Exchange Membrane Fuel Cell System. *Journal of Power Sources*. 2014;248:474-82.
- [21] Ge N, Chevalier S, Muirhead D, Banerjee R, Lee J, Liu H, et al. Detecting Cathode Corrosion in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells in Dead-Ended Anode Mode via Alternating Current Impedance. *Journal of Power Sources*. 2019;439:227089.
- [22] Asghari S, Ashraf Khorasani MR, Dashti I. Investigation of Self-Humidified and Dead-Ended Anode Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance using Electrochemical Impedance Spectroscopy. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016;41(28):12347-57.
- [23] You C, Zabara MA, Orazem ME, Ulgut B. Application of the Kramers-Kronig Relations to Multi-Sine Electrochemical Impedance Measurements. *Journal of The Electrochemical Society*. 2020;167(2):020515.
- [24] Orazem ME, Tribollet B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Hoboken, Nj: Wiley Blackwell; 2017.
- [25] Boukamp BA. A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation.

International Communications in Heat and Mass Transfer. 2020;115:104638.

[36] Pasaogullari U, Wang CY. Liquid Water Transport in Gas Diffusion Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells. Journal of The Electrochemical Society. 2004;151(3):A399.





## Experimental Investigation of the Effect of Cathode Side Liquid Water Accumulation on the Impedance of a Dead Ended Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell by Electrochemical Impedance Spectroscopy Method

Majid Shateri<sup>1\*</sup>, Farschad Torabi<sup>2</sup>

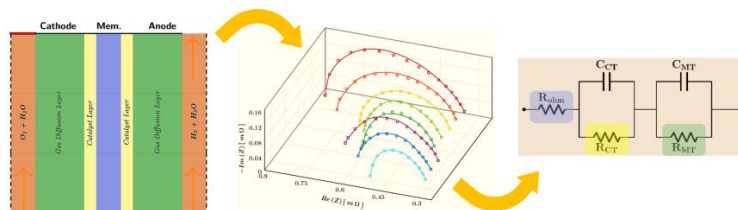
<sup>1</sup> Ph.D. Student, Department of Energy Systems, Faculty of Mechanical Engineering, KNTU University of Science and Technology, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Associate Professor, Department of Energy Systems, Faculty of Mechanical Engineering, KNTU University of Science and Technology, Tehran, Iran

### HIGHLIGHTS

- Recording the impedance of the PEMFC in the cathode dead-end mode operation.
- Investigating the effect of saturation level and liquid water accumulation on the fuel cell impedance diagram.
- Experimental study of the effect of the working parameters on the impedance of a dead-end fuel cell.

### GRAPHICAL ABSTRACT



### ARTICLE INFO

#### Article history:

Article Type: Research paper

Received: 19 December 2022

Received in revised form: 3 January 2022

Accepted: 25 January 2023

Available online: 20 February 2023

\*Correspondence:

m.shateri@mail.kntu.ac.ir

#### How to cite this article:

M. Shateri, F. Torabi. Experimental Investigation of the Effect of Cathode Side Liquid Water Accumulation on the Impedance of a Dead Ended Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell by Electrochemical Impedance Spectroscopy Method. Journal of Aerospace Mechanics. Year; 19(2):95-111.

#### Keywords:

Polymer electrolyte membrane fuel cell  
Dead end mode operation  
Liquid water accumulation  
Electrochemical impedance spectroscopy  
Experimental investigation

### ABSTRACT

Polymer electrolyte membrane fuel cells with dead-end mode operation are known as an important alternative for achieving a clean and sustainable future in terms of energy supply for the transportation sector, as well as for military and aerospace applications. Their commercial success, however, is dependent on addressing the water management issue that accumulates inside their channels and porous media during dead-end operations. The current work utilized the electrochemical impedance spectroscopy method to evaluate the effect of gradual accumulation of liquid water in the cathode on the impedance diagram of a dead-end fuel cell. Despite the fact that this approach is limited to steady-state systems and dead-end operation is transient, quasi-steady conditions were provided for the test by measuring the impedance of each frequency in a distinct dead-end interval. Furthermore, the effect of relative humidity, operating temperature, and inlet pressure of reacting gases on the impedance of a dead-end fuel cell was examined. The results show that in such a situation, a large amount of water is always present in the fuel cell, which, while it helps to keep the membrane hydrated and reduces ohmic resistance, causes difficulty in the transport of reacting gases (particularly oxygen) to the catalyst layer, increasing mass transport resistance. Moreover, flooding the catalyst layer reduces the kinetics of the reaction and, as a consequence, increases the charge transfer resistance. Therefore, it is required to specify a criterion for the opening time of the purge valve by considering a threshold for the acceptable value of the cell's total resistance to prevent excessive voltage drop, which is the subject of the next step of this research.

\* Copyrights for this article are retained by the author(s) with publishing rights granted to Imam Hossein University Press. The content of this article is subject to the terms and conditions of the Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY-NC 4.0) License. For more information, please visit <https://www.creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode>.

