

تأثیر خرابی بر بهینه‌سازی شرایط عملیاتی پیل سوختی غشای بسپاری برای افزایش بهره‌وری سیستم

ترنم پرهیزگار، رامین روشندل*، عطیه حسینی

تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی انرژی

پیام‌نگار: Roshandel@sharif.edu

چکیده

خرابی‌ها در طول دوره کارکرد، شرایط عملیاتی بهینه (دما، فشار و رطوبت نسبی گازهای واکنش‌دهنده پیل سوختی) جهت بیشینه کردن توان خروجی را پیوسته تغییر می‌دهند. در این مقاله، هدف، افزایش بهره‌وری سیستم (به مفهوم کیلووات ساعت انرژی الکتریکی تولید شده) با در نظر گرفتن تأثیر خرابی‌ها در طول ۱۰۰۰۰ ساعت کارکرد پیل است. در این مطالعه در بررسی یک تک سلول، غشاء و لایه کاتالیستی (الکترودهای آند و کاتد) به عنوان مؤثرترین اجزاء روی خرابی پیل سوختی در نظر گرفته شده است. مدل استفاده شده، تخریب پلاتین در لایه کاتالیستی، کاهش ضخامت و آبدایی غشای بسپاری^۱ را بررسی می‌کند. مدل در قالب سه راهبرد بهینه‌سازی با دو روش الگوریتم ژنتیک و پایش حل شده است. نتایج هر دو روش نشان می‌دهند که با بهینه‌سازی و کنترل لحظه‌ای سیستم، بهره‌وری به میزان ۳/۲ درصد نسبت به کنترل لحظه اولیه (بدون لحاظ خرابی‌ها) افزایش خواهد یافت.

کلمات کلیدی: پیل سوختی غشای بسپاری، مدل‌سازی، بهینه‌سازی، روند خرابی، الگوریتم ژنتیک، روش پایش

۱- مقدمه

علاوه بر کاهش قیمت، دوام یکی از مهمترین مسائلی است که با حل شدن آن تجاری‌سازی پیل‌های سوختی غشای بسپاری به موفقیت نزدیک‌تر خواهد شد. در پیل سوختی در برخی شرایط عملکردی ثابت، از افت ولتاژ میتوان صرف‌نظر کرد. اما به محض بالا رفتن دما، کاهش رطوبت‌دهی، (روشن- خاموش کردن) پیوسته پیل یا تناوب در بار اعمال شده، نرخ خرابی با سرعت زیادی رشد خواهد کرد. در نتیجه بهره‌وری بیشتر که همان تولید انرژی الکتریکی بیشتر است، یکی از مسائل بسیار مهم برای تجاری‌سازی موفقیت‌آمیز پیل‌های سوختی غشای بسپاری است [۱] که در این

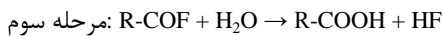
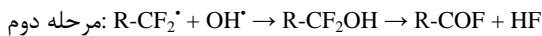
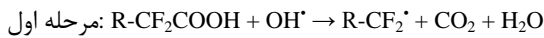
مقاله به آن پرداخته شده است.

روند تخریب اجزای انبار پیل سوختی و تأثیر آن بر بهره‌وری سیستم در طول عمر آن به طور کامل شناسایی نشده است. در واقع زمان طولانی مورد نیاز برای آزمایش سیستم، کمبود اطلاعات در مورد روند خرابی‌ها و ارزیابی ساختار غیر مخرب اجزای کلیدی، این امر را دشوار کرده است. البته تعداد معدودی به این امر مهم پرداخته‌اند. برونوپ^۲ و همکارانش [۲] مروری بر جنبه‌های علمی تخریب اجزای پیل سوختی غشای بسپاری داشته‌اند. به طور دقیقتر، یوسفی استینر^۳ و همکارانش [۳] تخریب لایه کاتالیستی و چن^۴ و

2. Borup
3. Yousfi-Steiner
4. Chen

1. Dehydration

نافیون، مستعد حمله به گونه‌های فعال تولید شده در واکنش‌های پیل سوختی هستند. روند تخریبی شیمیایی ارائه شده به صورت زیر می‌باشد [۶]:



هیدروژن پراکسید که عضو واسط در واکنش الکتروشیمیایی کاهش اکسیژن است، گونه‌های فعال از جمله هیدروکسیل را تشکیل می‌دهد. همچنین هیدروژن و اکسیژن نفوذکننده به لایه کاتالیستی آند، واکنش می‌دهند و گونه‌های پروکسید تولید می‌کنند. تولید ذرات فعال موجب کاهش ضخامت غشاء از طریق مصرف الکتروولیت، پخش یون‌های فلئوئورید، افزایش عبور هیدروژن و در نهایت تخریب ولتاژ می‌شود. مدل تخریب شیمیایی به وسیله معادلات (۱) تا (۵) بیان می‌شود. همان‌طور که در رابطه (۱) ملاحظه می‌شود میزان تخریب غشاء با تعداد مول هیدروکسیل متناسب می‌باشد. طبق رابطه (۲) تعداد مول هیدروکسیل با تعداد مول هیدروژن متناسب است. همچنین، عبور هیدروژن با معادله (۳)، تخریب غشاء با استفاده از تولید یون فلئوئورید و خرابی بسیار با معادله (۴) و نازک شدن غشاء با معادله (۵) تعریف می‌شود. این معادلات عبارتند از [۶]:

$$-\frac{df}{dt} \propto N_{OH} \times f(t) \quad (1)$$

$$N_{OH} \propto N_{H_2} \quad (2)$$

$$-\frac{df}{dt} = K_1 \times N_{H_2} \times f(t) \quad (3)$$

$$\frac{dn_{HF^-}}{dt} = -K_2 \times \frac{df(t)}{dt} \quad (4)$$

$$t_m(t) = \left(\frac{1}{2} t_m^0 + 1\right) f(t) \quad (5)$$

۲-۲ انحلال (الکتروُد- پلاتین)

کاتالیست (پلاتین-کربن) مانع تجاری شدن پیل‌های سوختی غشای

همکارانش [۴] تخریب غشاء را مورد مطالعه قرار داده‌اند. اشمیتینگر^۱ و همکارانش [۵] دلایل و روند تخریب اجزای انبارۀ پیل سوختی و تأثیر آنها بر عملکرد طولانی مدت پیل را بررسی کرده‌اند. دیدگاه این مقاله بررسی روند خرابی‌ها برای بهبود تولید الکتروسیته در پیل سوختی غشای بسیاری است. از آنجا که (غشاء- الکتروُد)^۲ نقشی اساسی در طول عمر کلی به دست آمده در انبارۀ دارد، به عنوان جزء اصلی این مطالعه نیز انتخاب شده است. عدم عملکرد صحیح (غشاء- الکتروُد) نشانگر تخریب در طول دوره عملیاتی است که تابعی از مواد سازنده، نوع ساخت و شرایط عملیاتی سیستم می‌باشد. برای مدل‌سازی روند خرابی‌ها در پیل سوختی لازم است تا فرایند تخریب تک تک اجزاء آن بررسی گردد. با در نظر گرفتن روند این خرابی‌ها در طول عمر عملکردی پیل سوختی، می‌توان راهبرد بهینه جهت حداکثر کردن بهره‌وری سیستم را پیشنهاد داد. راهبردهای متداول برای بیشینه کردن توان خروجی پیل سوختی در لحظه اول عملکرد سیستم، شرایط عملیاتی ثابتی را در کل طول عمر پیل پیشنهاد داده‌اند. در این مطالعه برای بررسی تأثیر خرابی‌ها مدلی توسعه داده شده است که حاوی تخریب شیمیایی غشاء، رشد پلاتین در لایه کاتالیستی و کاهش سطح فعال الکترودهاست. با استفاده از این مدل، ولتاژ و جریان به عنوان تابعی از خرابی غشاء و لایه کاتالیستی ارائه شده‌اند و خود خرابی نیز تابعی از شرایط عملیاتی است. همچنین جهت بیشینه کردن چگالی توان خروجی پیل سوختی، با اعمال قیدهای شرایط عملکردی به تابع هدف توسعه داده شده، شرایط عملیاتی بهینه و حداکثر کیلووات ساعت توان خروجی ممکن به دست آمده است. در این مقاله ۳ راهبرد برای بهینه‌سازی عملکرد پیل سوختی بررسی و با دو روش الگوریتم ژنتیک و پایش حل شده‌اند.

۲- مدل‌سازی

۲-۱ تخریب شیمیایی غشاء

غشاء یکی از مهمترین اجزاء پیل سوختی است که عملکرد آن تأثیر شگرفی بر توان خروجی سیستم دارد. پدیده‌های گوناگونی منجر به تخریب غشاء می‌شوند که یکی از متداول‌ترین آنها، تخریب شیمیایی است. گروه‌های انتهایی کربوکسیلیک باقی مانده از فرایند ساخت

1. Schmittinger
2. MEA

$$\frac{d\theta_{PtO}(t)}{dt} = \left(\frac{r_2}{\Gamma_{\max}} \right) - \left(\frac{2\theta_{PtO}}{r(t)} \right) \frac{dr(t)}{dt} \quad (12)$$

$$\frac{dr(t)}{dt} = -\frac{M}{\rho}(r_1 + r_2) \quad (13)$$

۲-۳ افت ولتاژ

بیشترین ولتاژ محاسبه شده نظری به دمای پیل سوختی و فشار جزئی واکنش‌دهنده‌های آن بستگی دارد. همچنین محاسبه ولتاژ برگشت‌پذیر به مجموعه‌ای از ثوابت از قبیل ثابت جهانی گازها، عدد فارادی، تغییرات انرژی آزاد گیبس در شرایط استاندارد و آنتروپی مولی واکنش پیل سوختی نیاز دارد [۸ و ۹].

$$V_{\text{Reversible}} = 1.229 + (4.308 \times 10^{-5})T \times \ln \left[P_{H_2} (P_{O_2})^{\frac{1}{2}} \right] - (8.453 \times 10^{-4})(T - 298.15) \quad (14)$$

۲-۳-۱ افت ولتاژ اهمی

افت اهمی در پیل سوختی به دلیل مقاومت در برابر حرکت یون‌ها در غشاء است. مقاومت یونی^۱ توسط معادله (۱۵) بیان شده است:

$$r_{ion} = t_m \frac{181.6 \left[1 + 0.03i + 0.062 \left(\frac{T}{303} \right)^{2.5} i^{2.5} \right]}{(\lambda - 0.634 - 3i) \exp \left[4.18 \left(\frac{T - 303}{T} \right) \right]} \quad (15)$$

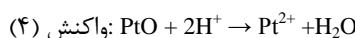
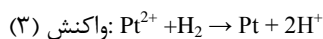
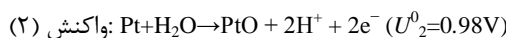
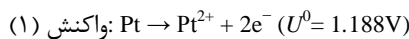
مقاومت در برابر انتقال یون‌های هیدروژن که توسط مقاومت یونی بیان شده است به طور کلی به محتوای آب^۲ غشاء وابسته است. پارامتر محتوای آب غشاء (λ) به معنی تعداد مولکول‌های آب با توجه به مولکول‌های SO_3^{3-} موجود در غشاء است [۱۱]. این پارامتر با رابطه زیر به رطوبت نسبی غشاء مرتبط می‌شود:

$$\lambda = (0.043 + 17.81RH - 39.85RH^2 + 36.0RH^3) \quad (16)$$

$$RH = \frac{P_v}{P_{sat}} \quad (17)$$

1. Rion
2. Water Content

بسپاری شده است. تاکنون روند تخریب پلاتین که معمولاً همراه با مشاهده رفتار رشد نانو ذرات پلاتین می‌باشد، به طور کامل بررسی نشده است. در این شبیه‌سازی، خرابی کاتالیست که ناشی از انحلال و رسوب پلاتین است توسط سه واکنش مدل شده است: انحلال الکتروشیمیایی پلاتین در واکنش (۱) با معادلات (۶) تا (۸)، اکسایش پلاتین در واکنش (۲) با معادلات (۹) تا (۱۱) و نفوذ یون‌های اکسید پلاتین و ته‌نشینی توسط کاهش اکسیژن با واکنش (۳) و انحلال شیمیایی اکسید پلاتین با واکنش (۴) بیان شده‌اند. دو معادله اخیر با توجه به نرخ پایین سرعت واکنش و سینتیک نامعلوم، به مقدار کمی نتایج را تحت تاثیر قرار می‌دهند و در نتیجه در نظر گرفته نمی‌شوند [۷]. معادلات (۱۲) و (۱۳) نیز به ترتیب نمایش‌دهنده خرابی غشاء و افزایش قطر پلاتین در طول زمان هستند.



$$\eta_1 = k_1 \theta_{Pt} \left[\exp \left(\frac{\alpha_a n_1 F}{RT} (\phi_1 - \phi_2 - U_1) \right) - \left(\frac{c_{Pt^{2+}}}{c_{Pt^{2+},ref}} \right) \exp \left(\frac{\alpha_c n_1 F}{RT} (\phi_1 - \phi_2 - U_1) \right) \right] \quad (6)$$

$$U_1 = U_1^0 - \frac{\Delta \mu_{Pt}}{2F} \quad (7)$$

$$\Delta \mu_{Pt} = \frac{\sigma_{Pt} M_{Pt}}{r(t) \rho_{Pt}} \quad (8)$$

$$r_2 = k_2 \left[\exp \left(-\frac{\omega \theta_{PtO}}{RT} \right) \exp \left(\frac{\alpha_{a,2} n_2 F}{RT} (\phi_1 - \phi_2 - U_2) \right) - \theta_{PtO} \left(\frac{c_{H^+}^2}{c_{H^+,ref}^2} \right) \exp \left(-\frac{\alpha_{c,2} n_2 F}{RT} (\phi_1 - \phi_2 - U_2) \right) \right] \quad (9)$$

$$U_2 = U_2^0 + \frac{\Delta \mu_{PtO}}{2F} - \frac{\Delta \mu_{Pt}}{2F} \quad (10)$$

$$\Delta \mu_{Pt} = \Delta \mu_{PtO}^0 + \frac{\sigma_{PtO} M_{PtO}}{r(t) \rho_{PtO}} \quad (11)$$

۲-۳-۲ همگذری^۱ و افت فعال سازی

افت نفوذی به تنهایی) و نتایج آنها نشان داد که افت ناشی از جابه‌جایی، وقتی که پیل سوختی در بار زیاد یا کم کار می‌کند، تنها سهمی در حدود ۱٪ کل افت غلظتی دارد. به همین دلیل در اینجا از افت ناشی از جابه‌جایی نیز صرف نظر می‌کنیم. افت غلظتی معمولاً از قانون اول فیک محاسبه می‌شود:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \left(1 + \frac{1}{\alpha} \right) \frac{i_L}{i_L - i} \quad (22)$$

با در نظر گرفتن همه افت‌ها ولتاژ پیل از معادله زیر به دست خواهد آمد:

$$V_{fc} = V_{rev} - V_{ohm} - V_{crossover\&activation} - V_{mass\ transfer} \quad (23)$$

۲-۴ افت جریان

چگالی جریان در طول دوره عملکرد پیل به علت خرابی‌ها کاهش می‌یابد و برای دستیابی به جریان یکنواخت در کل طول عمر پیل باید نرخ ورود سوخت را متناسب با کاهش جریان افزایش داد. چگالی جریان در هر لحظه طبق رابطه زیر تغییر خواهد کرد:

$$i(t) = i \times (1 - \theta_{pto}) - i_{H_2}^{cross} \quad (24)$$

۲-۵ افت مساحت سطح واکنش الکتروشیمیایی

کاهش سطح واکنش الکتروشیمیایی از طریق معادله (۲۵) به افت ولتاژ مرتبط می‌شود. در این معادله a_0 و a_t به ترتیب شیب خط معادله تافل^۳ در ابتدای شروع به کار پیل سوختی و در زمان t از طول عمر پیل سوختی می‌باشد [۱۳].

$$\eta_{ECSA} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_0}{a_t} \right) \quad (25)$$

۲-۶ توان تولیدی

توان تولیدی از رابطه (۲۶) محاسبه می‌شود. روابط ولتاژ و جریان در ادامه آورده شده‌اند:

مانند هر غشای بسپاری دیگر، الکترولیت بسپاری پیل سوختی اجازه نفوذ بعضی از گازها را از میان خود می‌دهد. نرخ همگذری گازهای مختلف از غشاء نافیون اندازه‌گیری شده است و با قانون اول فیک قابل توصیف است. از آنجا که همگذری گاز هیدروژن از میان غشاء به سمت کاتد، مسبب افت ولتاژ فعال‌سازی می‌شود، معادلات مربوط به این افت با توجه به نرخ همگذری هیدروژن بیان شده‌اند [۱۳]:

$$V_{crossover\&activation} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{i + i_{H_2}^{cross}}{i_0} \right) \quad (18)$$

نرخ همگذری همان‌طور که توصیف شد با استفاده از روابط زیر محاسبه می‌شود:

$$i_{H_2}^{cross} = 2F \left(\frac{P_{M,H_2}}{t_m} \right) P_{H_2}^a \quad (19)$$

$$P_{H_2}^a = \left(\frac{P_{H_2}^a - inlet}{P_{inlet}^a} \right) \left(\frac{P_{inlet}^a + P}{2} \right) \quad (20)$$

$$P_{M,H_2} = 1.39 \times 10^{-7} e^{-2980/T} \quad (21)$$

۲-۳-۳ افت ولتاژ ناشی از انتقال جرم

نفوذ، مهاجرت یونی و جابه‌جایی از عوامل ایجاد افت ولتاژ انتقال جرم هستند. نفوذ به معنی حرکت یک ذره تحت تأثیر گرادیان غلظت است [۱۴] و به افت ولتاژ غلظتی ناشی از سوخت و اکسیدکننده پیوند خورده است. مهاجرت به معنی انتقال ذره باردار تحت تأثیر پتانسیل الکتریکی است. افت‌های ناشی از مهاجرت یون‌ها در شرایط خاصی روی می‌دهند و اهمیت زیادی در پیل‌های سوختی ندارند. مکانیزم دیگر، جابه‌جایی است. این عامل به نوع سیال و جریان وابسته می‌باشد. مگیو^۲ و همکارانش [۱۵]، افت ناشی از نفوذ و جابه‌جایی را همراه با هم بررسی کردند (به جای محاسبه

1. Crossover
2. Maggio

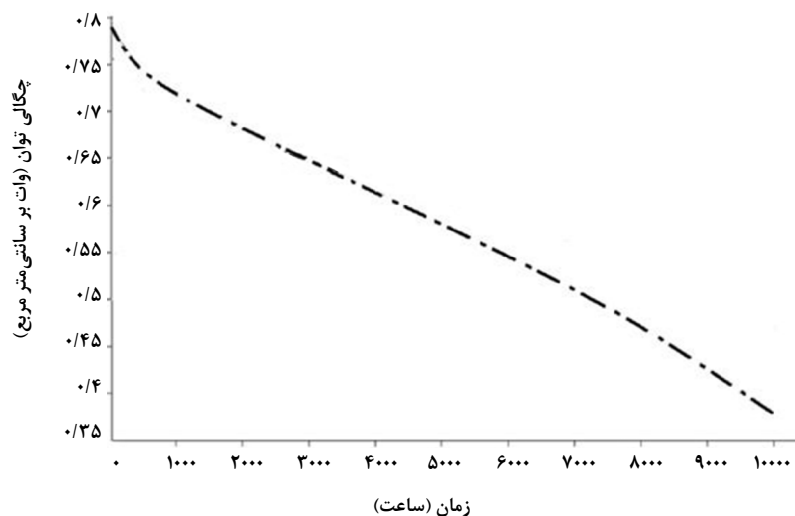
3. Tafel Equation

ثابتی در طول عمر سیستم تعیین می‌گردد که در جدول (۱) نمایش داده شده است. اقدامات کنترلی، در جهت ثابت نگهداشتن این شرایط خواهد بود. همان‌طور که از اعداد داخل جدول پیداست نتایج دو روش، بسیار به هم نزدیک هستند که این امر نشانگر صحیح بودن روش حل در این مطالعه است.

تغییرات چگالی توان خروجی در طول ۱۰۰۰۰ ساعت کارکرد پیل نیز در قالب شکل (۱) نشان داده شده است. با توجه به نمودار مشاهده می‌شود که در لحظه اول چگالی توان بیشترین مقدار خود را دارد و بعد از آن تا پایان دوره مورد بحث حدود ۵۵٪ کاهش می‌یابد که این افت چگالی توان نتیجه خرابی‌های مذکور است. در این راهبرد انرژی الکتریکی تولیدی در کل طول عمر پیل ۵/۴۶ کیلووات ساعت بر سانتی مترمربع است.

جدول ۱- مقادیر بهینه به دست آمده برای شرایط عملیاتی آند و کاتد با روش‌های الگوریتم ژنتیک و پایش در راهبرد اول

پارامتر	مقدار بهینه به روش پایش	مقدار بهینه به روش ژنتیک
دمای پیل	۳۶۳	۳۵۳
فشار آند	۳	۲/۸
فشار کاتد	۲/۵	۲/۶
رطوبت نسبی آند	۹۰	۹۹
رطوبت نسبی کاتد	۹۰	۹۹
چگالی جریان	۰/۹	۰/۹



شکل ۱- روند تغییرات چگالی توان در طول عمر پیل سوختی در راهبرد اول

$$P(t, f, \theta_{pto}) = V(t, f, \theta_{pto}) \times I(t, f, \theta_{pto}) \quad (26)$$

$$i = \frac{i_{(t, f, \theta_{pto})} + \left(\frac{1.39 \times 10^{-7} e^{-2980/T}}{\left(\frac{1}{2} t_m^0 + 1\right) f(t)} \right) \left(\frac{P_{H_2-inlet}^a}{P_{inlet}^a} \right) \left(\frac{P_{inlet}^a + P}{2} \right)}{(1 - \theta_{pto})}$$

$$V_{(t, f, \theta_{pto})} = 1.229 + (4.308 \times 10^{-5}) \ln \left[P_{H_2} (P_{O_2})^{\frac{1}{2}} \right] - (8.453 \times 10^{-4}) (T - 298.15)$$

$$\frac{(181.6i) \left(\frac{1}{2} t_m^0 + 1 \right) f(t) \left[1 + 0.03i + 0.062 \left(\frac{T}{303} \right)^{2.5} \right]}{\left((0.043 + 17.81RH - 39.85RH^2 + 36.0RH^3) - 0.634 - 3i \right) \exp \left[4.18 \left(\frac{T - 303}{T} \right) \right]}$$

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

۳- نتایج و بحث

در این مقاله به منظور بهینه‌سازی توان پیل سوختی غشای بسپاری از ۳ راهبرد مختلف استفاده شده است. در ادامه به بررسی راهبردهای منتخب می‌پردازیم:

۳-۱ راهبرد اول

در این راهبرد، بهینه‌سازی جهت حداکثر کردن توان تولیدی در لحظه اول و بدون لحاظ خرابی سیستم با دو روش الگوریتم ژنتیک و روش پایش انجام شده است. از نتایج بهینه‌سازی، شرایط عملکردی

۲-۳ راهبرد دوم

در این راهبرد با در نظر گرفتن خرابی‌های موجود در سیستم، بهینه‌سازی در لحظه اول در جهت حداکثر کردن بهره‌وری سیستم (کیلووات ساعت تولیدی) توسط دو روش الگوریتم ژنتیک و پایش انجام شده و شرایط عملکردی ثابتی برای سیستم در طول عمر آن به دست آمده است که در جدول (۲) نمایش داده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود نتایج، همخوانی مناسبی با هم دارند که این نکته مهر تأییدی بر درستی روش بهینه‌سازی استفاده شده در این مطالعه است.

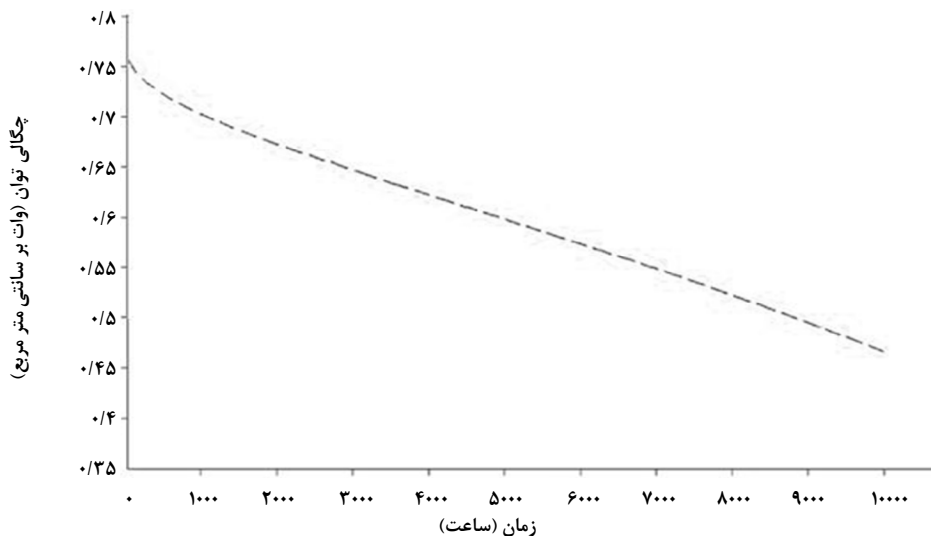
جدول ۲- مقادیر بهینه به دست آمده برای شرایط عملیاتی آند و کاتد با روش‌های الگوریتم ژنتیک و پایش در راهبرد دوم

پارامتر	مقدار بهینه به روش پایش	مقدار بهینه به روش ژنتیک
دمای پیل	۳۴۳	۳۴۹/۹
فشار آند	۳	۲/۴
فشار کاتد	۲/۵	۲/۵
رطوبت نسبی آند	۱۰۰	۹۹
رطوبت نسبی کاتد	۱۰۰	۹۹
چگالی جریان	۰/۹	۰/۹

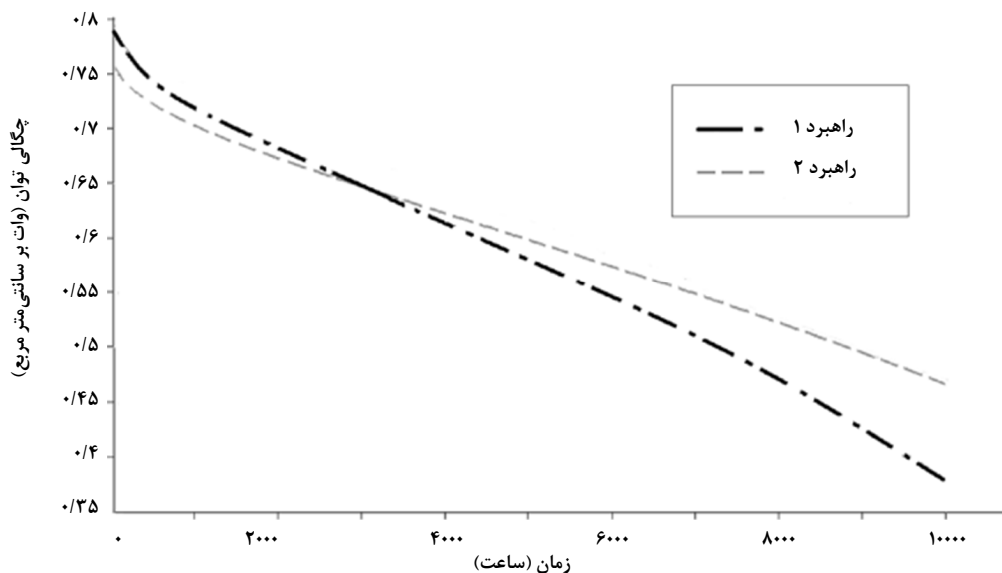
روند تغییرات چگالی توان خروجی در ۱۰۰۰۰ ساعت در این راهبرد در شکل (۲) نشان داده شده است. این نمودار نشان می‌دهد که از

لحظه اولیه تا انتهای دوره چگالی توان خروجی ۴۲٪ افت داشته است. همان‌طور که گفته شد این نتیجه با در نظر گرفتن خرابی سیستم در لحظه اولیه به دست آمده است. به همین علت، افت توان نسبت به حالت اول دارای شیب کمتری می‌باشد. در این راهبرد الکتروسیسته تولیدی در کل طول عمر پیل ۵/۴۹ کیلووات ساعت بر سانتی‌متر مربع است که نشان‌دهنده افزایش انرژی الکتریکی تولیدی در کل دوره عملکرد پیل نسبت به حالت قبل است.

در شکل (۳) مقایسه‌ای بین راهبرد اول و دوم صورت گرفته است. همان‌طور که از شکل پیداست در راهبرد اول خرابی لحاظ نشده است (در حالیکه در واقعیت خرابی‌ها وجود دارند). در نتیجه بهینه‌سازی، دمای بیشینه به عنوان بهترین دمایی که در آن توان خروجی بیشینه می‌شود در نظر گرفته شده است و سیستم در همان دمای بیشینه (۳۶۳ درجه کلوین) کنترل خواهد شد. اما در راهبرد دوم برای ماکزیمم کردن کیلووات ساعت تولیدی پیل سوختی، خرابی در تعیین شرایط بهینه لحاظ شده است و منجر به انتخاب دمایی کمتر به عنوان دمای بهینه (۳۴۳ درجه کلوین) شده است. افت چگالی توان خروجی در طول دوره عملکرد در راهبرد اول حدود ۳۳٪ بیشتر از افت چگالی توان خروجی در راهبرد دوم است. زیرا اگرچه در حالت دوم چگالی توان ابتدایی پیل کمتر از حالت اول است، اما به دلیل اعمال خرابی‌ها در معادلات الگوریتم، دمای پایین‌تری برای پیل در طول دوره پیشنهاد داده شده که در آن دما افت چگالی توان کمتر خواهد بود و سیستم در مجموع، بهره‌وری بیشتری نسبت به کارکرد در دمای بالاتر خواهد داشت.



شکل ۲- روند تغییرات چگالی توان در طول عمر پیل سوختی در راهبرد دوم



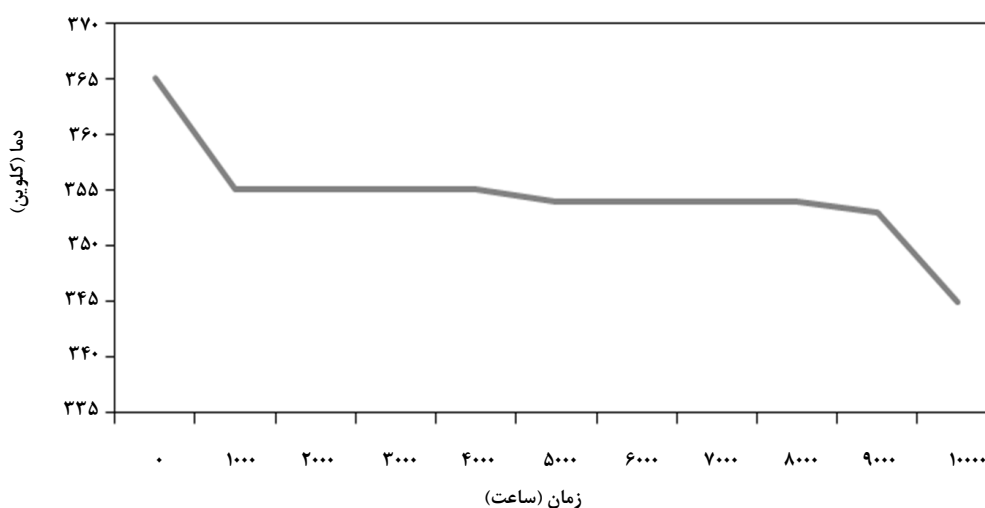
شکل ۳- مقایسه روند تغییرات چگالی توان در طول زمان دو راهبرد اول و دوم

۳-۳ راهبرد سوم

شده و شرایط عملکردی برای هر لحظه سیستم در طول عمر آن تعیین می‌گردد. در شکل‌های (۴) و (۵) دمای بهینه در هر لحظه از زمان توسط دو روش پایش و الگوریتم ژنتیک به ترتیب نشان داده شده است. سیستم کنترلی، طوری باید عمل کند که دما را در هر لحظه مطابق دماهای نشان داده شده در این دو نمودار قرار دهد.

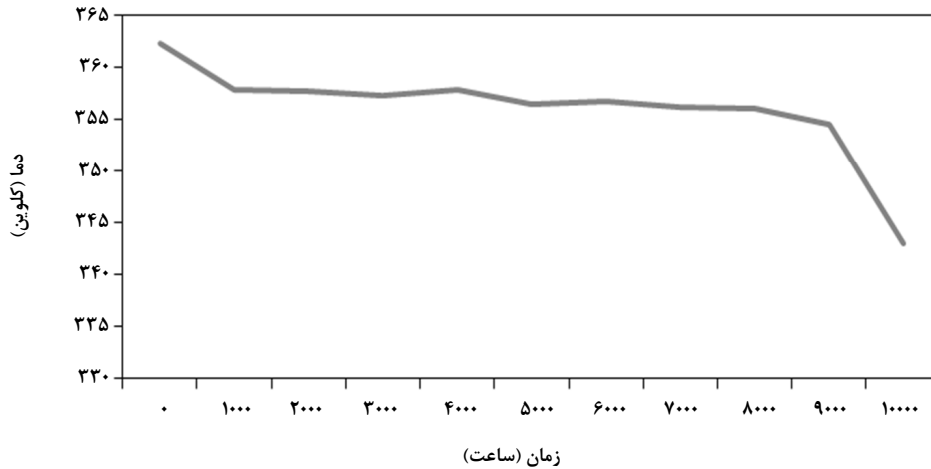
در دو راهبرد قبل بهینه‌سازی در لحظه ابتدایی سیستم صورت گرفت اما در راهبرد سوم با در نظر گرفتن خرابی‌های موجود در سیستم، بهینه‌سازی در هر لحظه جهت حداکثر کردن چگالی توان آن لحظه (کیلووات ساعت تولیدی از آن لحظه به بعد) سیستم انجام

روش پایش



شکل ۴- روند تغییرات دما در هر لحظه از طول عمر پیل سوختی در راهبرد سوم با الگوریتم پایش

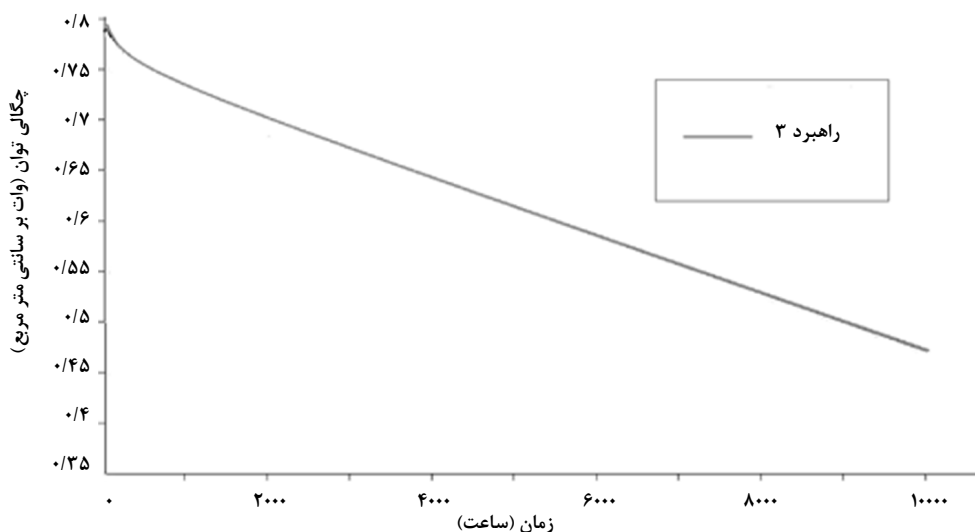
روش ژنتیک



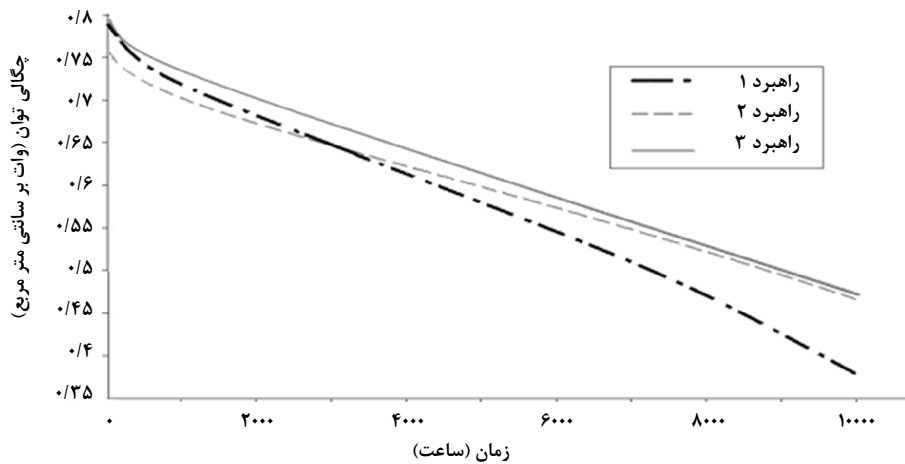
شکل ۵- روند تغییرات دما در هر لحظه از طول عمر پیل سوختی در راهبرد سوم با الگوریتم ژنتیک

که منجر به تولید توان اولیه بیشتر نسبت به حالت دوم و افت توان کمتر نسبت به حالت اول است. چون این روش مزایای هردو راهبرد مذکور را دارا است (توان اولیه زیاد و افت توان کم) بر هر دوی آنها ارجحیت دارد و همانطور که مشاهده می‌شود سطح زیر منحنی که معرف کیلووات ساعت برق تولیدی از پیل سوختی می‌باشد، در این حالت بیشینه می‌گردد و برابر با $5/635$ کیلووات ساعت بر سانتی‌مترمربع می‌باشد.

در شکل (۶) تغییرات چگالی توان در طول عمر سیستم در حالت سوم ارائه شده است. افت توان در این حالت در طول دوره 44% محاسبه شده است. این افت نیز از حالت اول کمتر است. شکل (۷)، سه راهبرد مذکور را در قالب یک نمودار مقایسه می‌کند. نتیجه اینطور قابل توجیه است که با بهینه سازی در هر لحظه دمایی را می‌یابیم که در آن لحظه توان را بیشینه می‌کند. بنابراین هم خرابی در هر لحظه اعمال شده و هم توان در هر لحظه بیشینه شده است



شکل ۶- روند تغییرات چگالی توان در طول عمر پیل سوختی در راهبرد سوم



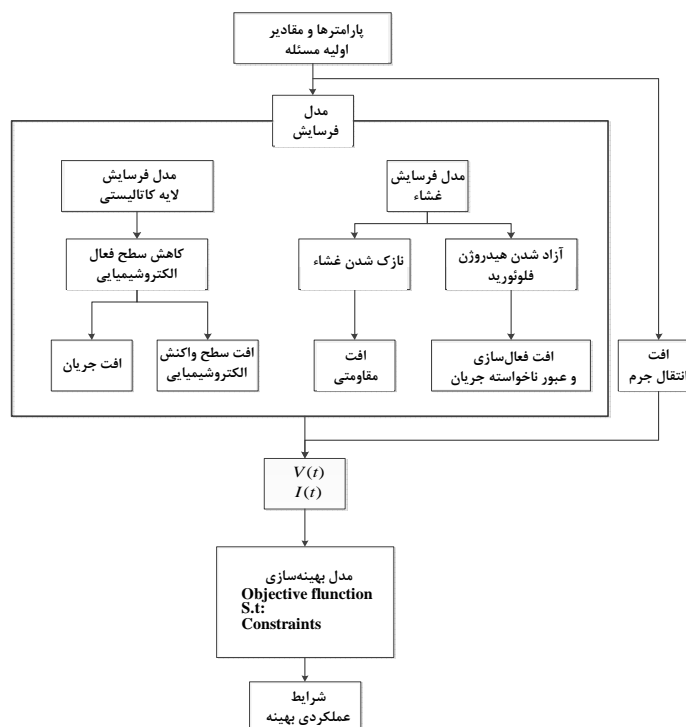
شکل ۷- مقایسه روند تغییرات چگالی توان در طول زمان در هر سه راهبرد

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله مدل تخریب برای پیش‌بینی اثرات خرابی‌ها در پیل سوختی غشای بسپاری توسعه داده شده است. تابع بهینه‌سازی برای پیدا کردن شرایط بهینه عملکردی ایجاد شده و از دو روش الگوریتم ژنتیک و پایش برای حل مدل بهینه‌سازی استفاده شده است که نتایج آنها تطابق منطقی با هم داشتند. سه راهبرد برای بهینه کردن بهره‌وری معرفی شدند. مقایسه این سه راهبرد نشان داد که

شرایط بهینه عملیاتی پیل سوختی که توان خروجی را بیشینه می‌کنند، به علت خرابی‌های موجود در سیستم به طور پیوسته تغییر می‌یابند و با فراهم کردن این شرایط و کنترل پیل در هر لحظه می‌توان الکتریسیته بیشتری نسبت به روش‌های مرسوم بهینه‌سازی به دست آورد. البته باید روند خرابی‌ها نیز در هر سه راهبرد بررسی گردد که در کارهای آینده ارائه خواهد شد.

ضمیمه ۱- راهبرد بهینه‌سازی



ضمیمه ۲- متغیرها و ثابت‌های به‌کار رفته در مدل

C_{Ref}	mol m^{-3}	($1 \text{ M} = 1000 \text{ mol m}^{-3}$) مقدار مرجع غلظت
F	C equiv ⁻¹	ثابت فارادی ($96/485 \text{ C equiv}^{-1}$)
k_1	$\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	ثابت سرعت واکنش انحلال Pt
k_2	$\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	ثابت سرعت واکنش اکسایش Pt
M	Kg	مجموع جرم Pt در کاتد
M_{Pt}	kg mol^{-1}	($0/1951 \text{ kg mol}^{-1}$) وزن مولکولی Pt
M_{PtO}	kg mol^{-1}	($0/2110 \text{ kg mol}^{-1}$) وزن مولکولی PtO
n_1	equiv mol ⁻¹	(2 equiv mol^{-1}) تعداد الکترون‌های منتقل شده به ازای هر مول Pt حل شده
n_2	equiv mol ⁻¹	(2 equiv mol^{-1}) تعداد الکترون‌های منتقل شده به ازای هر مول Pt اکسید شده
R	J (mol K)^{-1}	($8/314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ثابت جهانی گازها
t	S	زمان
T	K	دمای پیل سوختی
α_{1a}	Unitless	ضریب انتقال کاتدی واکنش انحلال Pt
α_{2a}	Unitless	ضریب انتقال آندی واکنش اکسایش Pt
α_{2c}	Unitless	ضریب انتقال کاتدی واکنش اکسایش Pt
U_1^0	V	($1/188 \text{ V}$) پتانسیل استاندارد ترمودینامیکی انحلال Pt
U_2^0	V	($0/980 \text{ V}$) پتانسیل استاندارد ترمودینامیکی اکسایش Pt
Γ_{max}	mol m^{-2}	($1:1$ of PtO) نسبت اتمی) بیشترین مقدار اکسید Pt ₂ /18 در سطح
$\Delta\mu_{Pt}^0$	J mol^{-1}	پتانسیل جابجایی انتقال Pt
ρ_{Pt}	Kg m^{-3}	($21/090 \text{ kg m}^{-3}$) چگالی فلز Pt
ρ_{PtO}	Kg m^{-3}	($14/100 \text{ Kg m}^{-3}$) چگالی PtO
σ_{Pt}	J mol^{-2}	($2/37 \text{ J m}^{-2}$) کشش سطحی نانوذرات Pt
σ_{PtO}	J mol^{-2}	($1/00 \text{ J m}^{-2}$) کشش سطحی نانوذرات PtO
N_{OH}	mol s^{-1}	سرعت تولید گونه‌های فعال
N_{H_2}	mol s^{-1}	شار نفوذی هیدروژن از غشاء
F	Unitless	کسر باقی‌مانده الکترولیت
Ω	J mol^{-1}	ضریب فعل‌وانفعال PtO-PtO
K_1	mol^{-1}	($1/8e^{-f}$ mol ⁻¹) ثابت تناسب
K_2	mol cm^{-2}	($1/8e^{-f}$ mol ⁻¹) ثابت تناسب
P_{M,H_2}	$\text{A cm cm}^{-2} \text{ bar}^{-1}$	نفوذپذیری غشاء
ΔP_{H_2}	bar	اختلاف فشار جزئی در دو سمت غشاء
$i_{cross}^{H_2}$	$\text{Mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	سرعت عبور H ₂
r_{ion}	Ω	مقاومت یونی غشاء
r_{el}	Ω	مقاومت الکتریکی الکتروود
t_m	cm	($1/5e^{-f}$ cm) ضخامت اولیه غشاء
Λ	Unitless	آب موجود در غشاء

1. Fitted Chemical Potential Shift for Pt

a	Unitless	رطوبت نسبی غشاء
l_d	cm	ضخامت لایه نفوذی ($\gamma/\Delta e^{-f}$)
σ_d	$\text{cm } \Omega^{-1}$	رسانندگی الکتریکی لایه نفوذی
I	A cm^{-2}	چگالی جریان خروجی
i_n	A cm^{-2}	چگالی جریان داخلی مرتبط با افت جریان داخلی
i_o	A cm^{-2}	چگالی جریان تبادلی
P	bar	فشار برگشتی پیل سوختی ^۱
RH	Unitless	رطوبت نسبی
i_L	A cm^{-2}	چگالی جریان محدود کننده
P_v	bar	فشار بخار اشباع در دمای مرطوب‌ساز
P_{sat}	bar	فشار اشباع
V_{fc}	Volt	ولتاژ خروجی پیل سوختی
V_{rev}	Volt	ولتاژ برگشت‌پذیر پیل سوختی
V_{ohm}	Volt	افت مقاومتی
$V_{\text{Cross Over}}$	Volt	افت عبوری و فعال‌سازی
$V_{\text{Mass Transfer}}$	Volt	افت غلظتی
$P_a^{\text{H}_2}$	bar	فشار جزئی H_2
P_a^{inlet}	bar	فشار داخلی آند
$P_a^{\text{H}_2-\text{inlet}}$	bar	فشار جزئی در جریان ورودی H_2
P_{O_2}	bar	فشار جزئی اکسیژن
P_{H_2}	bar	فشار جزئی اکسیژن

مراجع

- [1] Wang, Y., Chen, K. S., Mishler, J., Cho, S. C., Cordobesadroher, X., "A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research". Applied energy, 88 (4), 981–1007. (2011).
- [2] Borup, R., Meyers, J., Pivovar, B., Kim, Y. S., Mukundan, R., Garland, N., "Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation". American Chemical Society, 107, 3904–3951. (2007).
- [3] Yousfi, N., Moçotéguy, Ph., Candusso, D., Hissel, D., "A review on polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst degradation and starvation issues: Causes, consequences and diagnostic for mitigation". Power Sources, 194 (1), 130–145. (2009).
- [4] Chen, Ch., "Membrane degradation studies in PEMFCs". A Dissertation Presented to the Academic Faculty School of Chemical & Biomolecular Engineering Georgia Institute of Technology. (2009).
- [5] Schmittinger, W., Vahidi, A., "A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells". Power Sources, 180(1), 1–14. (2008).
- [6] Kundu, S., "Development and Application of a Chemical Degradation Model for Reinforced Electrolyte Membranes in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells". A thesis presented to the University of Waterloo in Chemical Engineering. (2008).
- [7] Darling, R. M., Meyer, J. P., "Kinetic Model of Platinum Dissolution in PEMFCs". The Electrochemical Society, 150 (11), 1523–1527. (2003).
- [8] Berger, C., "Handbook of Fuel Cell Technology", Prentice Hall, New York. (1968).
- [9] Pukrushpan, J. T., Peng, H., Anna, G., "Control Oriented Modeling and Analysis for Automotive Fuel Cell Systems". ASME. 126, 14–25. (2004).
- [10] Costa, R. A., Camacho, J. R., Guimarães Jr, S. C., Salerno, C.H., "The polymer electrolyte membrane fuel cell as electric energy source, steady state and dynamic behavior". School of Electrical Engineering. (2004).
- [11] Santarelli, M. G., Torchio, M. F., Cochis, P., "Parameters estimation of a PEM fuel cell polarization curve and analysis of their behavior with temperature". Power Source, 159 (2) 824–835. (2006).

1. Fuel Cell Backpressure

- [12] Görgün, H., Arcak, M., Barbir, F., "An algorithm for estimation of membrane water content in PEM fuel cells". *Power Sources*, 157 (1) 389–394. (2006).
- [13] Cheng, X., Zhang, J., Tang, Y., Song, C., Shen, J., Song, D., Zhang, J., "Hydrogen crossover in high-temperature PEM fuel cells". *Power Sources*, 167(1) 25–31.(2007).
- [14] Bard, A. J., Faulkner, L. R., "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications". John Wiley & Sons, Second Edition, USA. (2001).
- [15] Maggio, G., Recupero, V., Pino, L., "Modeling polymer electrolyte fuel cells: an innovative approach". *Power Sources*, 101 (2) 275–286.(2001).