



پیش‌بینی زوال لایه کاتالیست کاتد پیل سوختی غشاء پلیمری تحت بارگذاری دوره‌ای

مهبد معین جهرمی^۱, محمد جعفر کرمانی^{۲*}, سعید موحد^۳

- ۱- دانشجوی دکتری، مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران
 ۲- دانشیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران
 ۳- استادیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران
 * تهران، صندوق پستی ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳، mkmerni@aut.ac.ir

چکیده

از مهمترین مشکلات موجود بر سر راه تجارتی سازی پیل‌های سوختی غشاء پلیمری، قیمت و زوال پیل سوختی در اثر اعمال بارگذاری متناوب است. اعمال بارگذاری متناوب نمود استفاده از پیل سوختی به منظور تأمین توان برای خودروها می‌باشد. مدل جدیدی بر اساس مطالعات تجزیی موجود برای برسی کاهش کارایی پیل تحت بارگذاری متناوب ارائه شده است. این مدل از دو زیر-مدل تشکیل شده است: مدل ۱، میزان کاهش سطح فعال الکتروشیمیایی لایه کاتالیست را تحت بارگذاری متناوب با استفاده از برقراری شباهتی با آلتایل خستگی فولاد و بکار بردن ضرایب، محاسبه می‌کند. در این مدل هچنین رسوب استوالت ذرات توده‌ای شبیه سازی شده است. صحت سنجی این مدل تابعی خوبی بین خروجی آن و اطلاعات بدست آمده از آزمایشات تجزیی با خطای کمتر از 7% را نشان می‌دهد. مدل ۲، مدلی کامل شده در مطالعات پیشین است که کارایی لایه کاتالیست را با استفاده از مدل توده‌ای و میزان سطح فعال الکتروشیمیایی محاسبه می‌کند. ترکیب مدل ۱ و ۲ قادر به پیش‌بینی کارایی لایه کاتالیست تحت بارگذاری متناوب است. مطالعات پارامتری برای برسی اثر پارامترهای عملکردی بر نزخ زوال ولتاژ انجام شده است. نتایج نشان می‌دهد که دما دارای بیشترین تأثیر بر نزخ زوال ولتاژ است بطوریکه با افزایش دما از 60 به 80 درجه سانتیگراد 20.26% نزخ زوال افزایش می‌یابد. فشار نیز کمترین تأثیر را دارد بطوریکه با افزایش فشار از 2 به 4 اتمسفر نزخ زوال ولتاژ 1.41% افزایش می‌یابد.

اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی کامل	1395
دریافت: ۱۹ بهمن ۱۳۹۶	1396
پذیرش: ۰۶ فوریه ۱۳۹۶	1396
راهه در سایت: ۰۶ خرداد ۱۳۹۶	1396
کلید واژگان:	
زوال لایه کاتالیست	
بارگذاری دوره‌ای	
سطح فعال الکتروشیمیایی	
رسوب استوالت	
کارایی لایه کاتالیست	

Prediction of degradation in performance of cathode catalyst layer during load cycling

Mahbod Moein-Jahromi, Mohammadjafar Kermani*, Saeed Movahed

Department of Mechanical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran
 * P.O.B. 15875-4413, Tehran, Iran, mkmerni@aut.ac.ir

ARTICLE INFORMATION

Original Research Paper
 Received 07 February 2017
 Accepted 26 March 2017
 Available Online 27 May 2017

Keywords:
 Catalyst layer degradation
 Load cycling
 Electro-chemical surface area
 Ostwald ripening
 Catalyst layer performance

ABSTRACT

Degradation of Fuel Cell (FC) components under dynamic loads is one of the biggest bottlenecks in FC commercialization. A novel experimental based model is presented to predict the Catalyst Layer (CL) performance loss under a given cyclic load. It consists of two sub-models: Model 1 computes CL Electro-Chemical Surface Area (ECSA) under an N-cyclic load with the aid of an analogy with fatigue phenomena of carbon steel by using some correction factors. Ostwald ripening of agglomerate particles in the CL is also modeled. Model 1 validation shows good agreements between its outputs and a large number of experiments with maximum 7% error. Model 2 is an already-completed task in an earlier study which uses the agglomerate model to calculate the CL performance for a given ECSA. Combination of Models 1 & 2 predicts the CL performance under a dynamic load. A set of parametric studies was performed to investigate the effects of operating parameters on the Voltage Degradation Rate (VDR). The results show that temperature is the most influential parameter, an increase from 60°C to 80°C leads to 20.26% VDR increase, and pressure is the least effective one, an increase from 2atm to 4atm leads to 1.41% VDR rise.

بارگذاری خودرویی (بارگذاری دوره‌ای) دو مشکل عمده در مورد پیل سوختی غشاء پلیمری است. بارگذاری دوره‌ای باعث تخریب و کاهش سطح فعال الکتروشیمیایی^۱ و در پی آن کاهش کارایی کلی پیل می‌شود [۳]. در حالت کلی بارگذاری بر روی پیل در یک سیکل رانندگی شامل آیدلینگ^۲، کارکرد تحت ولتاژ مدار باز^۳، بارگذاری دوره‌ای (متناوب) و سیکل‌های خاموش -

^۱ Electro-Chemical Surface Area (ECSA)

^۲ Idling

^۳ Open Circuit Voltage (OCV)

Please cite this article using:

M. Moein-Jahromi, M. Kermani, S. Movahed, Prediction of degradation in performance of cathode catalyst layer during load cycling, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 17, No. 6, pp. 67-78, 2017 (in Persian)

۱- مقدمه امروزه با توجه به تهدیدات گازهای گلخانه‌ای از یک سو، و افزایش بیش از حد میزان آلاینده‌ها از سوی دیگر به سیستم‌های تولید کننده انرژی‌های پاک نظیر پیل سوختی توجه ویژه‌ای می‌شود [۱]. در این راستا می‌توان به نقشه راه وزارت انرژی آمریکا اشاره کرد که در آن پیل سوختی غشاء پلیمری را به عنوان تأمین کننده توان خودرو و جایگزین موتورهای احتراق داخلی در نظر گرفته است [۲]. قیمت تمام شده بالا و طول عمر پایین بخصوص در شرایط

الکتروشیمیایی پس از اعمال 10000 سیکل بود. آنها همچنین میزان افزایش قطر متوسط ذرات پلاتین را قبل و بعد از بارگذاری دوره‌ای با استفاده از پراش پرتو ایکس^۴ محاسبه کردند. نتایج نشان داد که مقدار قطر متوسط ذرات پلاتین برای کاتالیست تازه 2.3 nm بوده است و این مقدار بعد از بارگذاری دوره‌ای به 10.5 nm افزایش یافته است [۵]. نتایج کار آنها نشان داد که لگاریتم غلظت یون پلاتین با افزایش ولتاژ به صورت خطی افزایش می‌یابد [۵]. ژنگ و همکارانش سیکل‌های بارگذاری مختلفی را مورد بررسی تجربی قرار دادند [۱۴]: (الف) 4000 سیکل نوسان ولتاژ بین 0.6 تا 1.2 ولت، (ب) 2000 سیکل نوسان ولتاژ بین 0 تا 1.2 ولت. آنها میزان کاهش سطح فعال را تحت بارگذاری (الف) از $33.74 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ به $61.38 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ و تحت بارگذاری (ب) از $61.93 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ به $39.98 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ کردند [۱۴]. این بدین معنی است که اگرچه تعداد سیکل‌های پروتکل (ب) نصف پروتکل (الف) است، اما به دلیل دو برابر بودن میزان دامنه نوسان ولتاژ در (ب) نسبت به (الف) میزان کاهش سطح فعال الکتروشیمیایی تقریباً یکسان بوده است. لذا نوع و خصوصیات پروتکل اعمال بارگذاری تاثیر بسیاری در زوال لایه کاتالیست دارد. محققین زیادی اثر پروفیل‌های مختلف بارگذاری را بر روی زوال مورد بررسی و آزمایش قرار داده‌اند [۱۶, ۱۲, ۷]. به عنوان مثال، پایک و همکارانش پروتکل‌هایی با موج مربعی و مثلثی به پیل سوختی اعمال کردند و نشان دادند که اگر بیشینه و کمینه ولتاژ و همچنین میزان دوره تناوب نوسان ولتاژ در هر دو نوع نوسان مربعی و مثلثی یکسان باشد، آنگاه میزان کاهش سطح فعال الکتروشیمیایی نیز تقریباً یکسان خواهد بود [۱۲].

سیکل خاموش-روشن: در این حالت پیل به صورت متناوب روشن و خاموش می‌شود. فرآیند خاموش شدن پیل سوختی معمولاً همراه با تخلیه هیدروژن از سمت آند به وسیله جریانی از هوا می‌باشد، بر عکس هنگام روشن شدن پیل سمت آند با هیدروژن سوخت گیری می‌شود. لذا در بازه‌ای از زمان سمت آند با هیدروژن و هوا تواناً پر می‌شود، لذا تحت این شرایط لحظه‌ای، ولتاژ سطحی محلی در پیل می‌تواند تا 1.5 ولت افزایش یابد. این موضوع برای طول عمر پیل بسیار خطرناک است. پیل سوختی غشاء پلیمری در کاربرد خودرویی در طول عمر مفید خود 38500 سیکل خاموش-روشن را تجربه می‌کند [۳].

در مطالعه حاضر، یک مدل جدید بر اساس مطالعات تجربی موجود برای پیش‌بینی کارایی پیل سوختی تحت بارگذاری دوره‌ای دلخواه ارائه شده است. این مدل از دو زیر-مدل تشکیل شده است که فلوچارت کلی آن در شکل ۱ نشان داده شده است. مدل ۱ میزان کاهش سطح فعال الکتروشیمیایی و همچنین افزایش شعاع ذرات توده‌ای (π_{agg}) طی رسوپ استوالت ذرات پلاتین در لایه کاتالیست تحت بارگذاری دوره‌ای را محاسبه می‌کند. این مدل، تئوری بوده و بر پایه مطالعات تجربی استوار است (محاسبه کننده سطح فعال الکتروشیمیایی و شعاع ذرات توده‌ای). نهایتاً میزان کارایی لایه کاتالیست با استفاده از مدل توده‌ای^۵ (نتایج مطالعه پیشین [۱۷])، مدل (۲) و همچنین میزان سطح فعال و شعاع کلوجه‌ها (خروجی مدل (۱)) بدست می‌آید. مطالعات پارامتری برای بررسی اثر پارامترهای عملکردی بر نرخ زوال ولتاژ لایه کاتالیست و تعیین پارامتر موثر بر آن نیز انجام شده است.

۲- شرحی بر مدل‌سازی

در مطالعه حاضر، زوال لایه کاتالیست کاتد پیل سوختی غشاء پلیمری تحت

روشن می‌شود [۳]. هریک از این حالت‌ها به نحوی باعث تحریب سطح فعال انجام واکنش و کاهش کارایی پیل می‌شوند. دو پدیده‌ی اصلی که ناشی از این نوع بارگذاری باعث کاهش سطح فعال الکتروشیمیایی می‌شود انحلال پلاتین (کاتالیست) در یونومر^۶ و رسوپ استوالت ذرات پلاتین می‌باشد [۴]. آیدلینگ: در این حالت مقدار جزئی توان به صورت یکنواخت به عنوان بار کمکی از پیل استخراج می‌شود به طوریکه ولتاژ پیل به صورت ثابت حدوداً 0.9 ولت خواهد بود [۳]. همانگونه که در ادامه توضیح داده می‌شود به دلیل عدم نوسان در ولتاژ در این حالت نرخ انحلال پلاتین در یونومر سبب به بارگذاری دوره‌ای کاهش یافته و به طبع میزان کاهش کارایی پیل در این حالت کمتر خواهد بود. ویلسون و همکارانش از جمله محققینی بودند که پیل سوختی غشاء پلیمری را تحت بارگذاری آیدلینگ در ولتاژهای 0.5 و 0.7 ولت آزمایش کردند [۴]. کاهش سطح فعال الکتروشیمیایی پس از گذشت 3750 ساعت تحت ولتاژ 0.5 ولت برای لایه کاتالیست آند و کاتد به ترتیب 33% و 57% بود. یک پیل سوختی غشاء پلیمری در مدت طول عمر خود به عنوان منبع توان خودرو (که چیزی در حدود 5500 ساعت است)، تقریباً 1000 ساعت در معرض این نوع بارگذاری قرار دارد [۳].

کارکرد تحت ولتاژ مدار باز: در این حالت جریانی از پیل استخراج نمی‌شود و ولتاژ پیل تقریباً برابر با ولتاژ حالت مدار باز یعنی 0.95 ولت است. این حالت عموماً بالفاسمه پس از روشن شدن و درست پیش از خاموش شدن اتفاق می‌افتد. پیل در طول عمر مفیدش در حدود 100 ساعت درمعرض این نوع بارگذاری خواهد بود [۳]. فریيرا و همکارانش آزمایشاتی را در خصوص بررسی این نوع بارگذاری و همچنین بارگذاری آیدلینگ انجام دادند [۵]. پیل برای مدت 2000 ساعت تحت شرایط آیدلینگ 0.75 ولت معادل با چگالی جریان 0.2 Acm^{-2} و حالت مدار باز (0.95 ولت) مورد آزمایش قرار گرفت، آنها نتیجه گرفتند که نرخ زوال سطح فعال الکتروشیمیایی در کارکرد تحت ولتاژ مدار باز بیشتر از حالت آیدلینگ می‌باشد، بطوريکه بعد از 2000 ساعت مقدار سطح فعال الکتروشیمیایی از $15 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ به $75 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ و $40 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ به ترتیب برای حالت کارکرد مدار باز و آیدلینگ کاهش یافت.

بارگذاری دوره‌ای: این حالت در واقع محتمل ترین و شایع ترین حالت بارگذاری بر روی پیل سوختی به عنوان منبع تامین توان خودرو می‌باشد. در روش‌های آزمایشگاهی و تجربی عموماً برای تخمین میزان طول عمر پیل از آزمون‌های تسریع یافته^۷ زوال یا همان بارگذاری متغیر استفاده می‌شود. وزارت انرژی آمریکا در این خصوص پروتکل‌های بارگذاری متفاوتی برای اندازه گیری کاهش کارایی پیل سوختی ارائه کرده است [۷, 6]. البته اثر بارگذاری دوره‌ای توسط محققین زیادی بررسی شده است [۱۵-۸]. بی و همکارانش اثر پارامترهای نظری دما و رطوبت نسبی واکنش‌دهنده‌ها را بر نرخ زوال لایه کاتالیست تحت بارگذاری دوره‌ای به صورت تجربی بررسی نمودند [۹, 8]. نتایج آزمایش آنها حاکی از کاهش سطح فعال لایه کاتالیست در بارگذاری دوره‌ای بود و نشان داد که با افزایش دمای عملکردی پیل مقدار نرخ زوال سطح فعال افزایش می‌یابد. آنها همچنین نتیجه گرفتند که افزایش رطوبت نسبی واکنش‌دهنده‌ها باعث افزایش نرخ زوال لایه کاتالیست می‌شود. فریيرا و همکارانش در آزمایش‌های خود زوال لایه کاتالیست پلاتین کربنی تی تی کی^۸ را تحت بارگذاری دوره‌ای (نوسان ولتاژ بین 0.6 تا 1 ولت) بررسی کردند [۵]. نتایج آزمایش آنها حاکی از کاهش بیش از 63% سطح فعال

⁴ X-Ray Diffraction (XRD)

⁵ Agglomerate Model

¹ Ionomer

² Accelerated Degradation Test (ADT)

³ TKK

$S(N) = \frac{(ECSA)_N}{(ECSA)_{N=0}}$, $S_{\min} = \frac{(ECSA)_{\min}}{(ECSA)_{N=0}}$. (1)

(N)، که سطح فعال الکتروشیمیایی بی بعد در هر سیکل کاری می‌باشد، در واقع تابعی از تعداد سیکل‌های بارگذاری اعمال شده، N، به پل است. نرخ کاهش سطح فعال، dS/dN ، به صورت مستقیم متناسب با میزان سطح فعال باقی مانده در هر سیکل می‌باشد (فرض ت در بخش ۱). بنابراین:

$$\frac{dS}{dN} \propto S \rightarrow \frac{dS}{dN} = -KS. \quad (2)$$

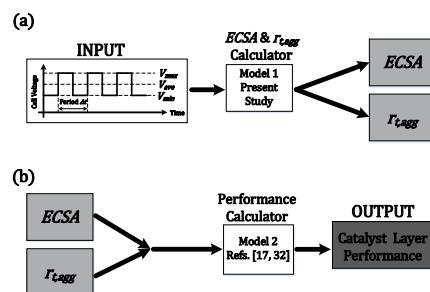
که در آن K، ثابت واکنش کاهش سطح فعال الکتروشیمیایی است. علامت منفی در رابطه (2) به دلیل کاهش سطح فعال الکتروشیمیایی می‌باشد. با انتگرال گیری از رابطه (2)، در بازه‌ای بین بیشینه کاهش سطح فعال نرخ کاهش سطح فعال پس از گذشت N سیکل یعنی $S(N)-S_{\min}$ ، سطح فعال به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\int_{S(N)-S_{\min}}^{\frac{dS}{dN}} = - \int_0^N K dN, \quad (3)$$

$$\ln \left(\frac{S(N) - S_{\min}}{1 - S_{\min}} \right) = -KN.$$

تعداد بسیار زیادی از مطالعات تجربی که اثر بارگذاری دوره‌ای را بر کاهش سطح فعال الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار داده‌اند، نشان دادند که لگاریتم سطح فعال به صورت خطی با تعداد سیکل بارگذاری متناسب است (یعنی $\ln(S) \propto N$ [20,19,11,8]). این موضوع در معادله (3) نیز بیان شده است. البته بعد از تعدادی سیکل بارگذاری مقدار سطح فعال به کمیته مقدار خودش S_{\min} می‌رسد و لذا از آن به بعد میزان نرخ کاهش سطح یعنی تعداد سیکل‌های بارگذاری کاهش می‌یابد [24,23]. این موضوع در شکل ۲ (الف) به خوبی نشان داده شده است. اگر میزان بارگذاری خستگی بر فولاد به اندازه کافی کم باشد استحکام خستگی فولاد به صورت خطی با لگاریتم کمینه مقدار خود می‌رسد و از آن به بعد با افزایش تعداد سیکل بارگذاری به خستگی کاهش نمی‌یابد (حد دوام² فولاد که در شکل ۲ (الف) نشان داده شده است). با مقایسه این دو موضوع یعنی پدیده خستگی فولاد از یکسو و پدیده کاهش سطح فعال لایه کاتالیست تحت بارگذاری دوره‌ای از سوی دیگر، می‌توان نتیجه گرفت که شباهت خوبی بین این دو پدیده از لحظه بارگذاری تا هنگامی که به کمینه مقدار خود می‌رسند وجود دارد به طوریکه سطح فعال الکتروشیمیایی پل/استحکام خستگی فولاد به صورت لگاریتمی با افزایش تعداد سیکل بارگذاری لایه کاتالیست/فولاد کاهش می‌یابد و به کمینه مقدار خود (کمینه سطح فعال/کمینه استحکام خستگی) می‌رسد. به بیان دیگر به نظر می‌رسد که لایه کاتالیست یا فولاد در اثر اعمال بارگذاری دوره‌ای در هر سیکل کاری به ماده جدیدی با میزان سطح فعال کمتر یا استحکام پایین‌تر تبدیل می‌شوند.

اکنون با استفاده از این شباهت^۳ بین خستگی فولاد و کاهش سطح فعال الکتروشیمیایی می‌توان راه حل مشابه به آنچه در مورد خستگی فولاد وجود دارد را برای بدست آوردن میزان کاهش سطح فعال الکتروشیمیایی بکار برد. در این حالت مشابه با آنالیز خستگی فولاد شرایطی استاندارد برای پارامترهای عملکردی پل تعريف می‌شود سپس میزان کاهش سطح فعال در دیگر شرایط که با شرایط استاندارد تفاوت دارد با استفاده از تعدادی ضرایب



شکل ۱ نمودار ورودی- خروجی فرآیند مدلسازی، (الف) مدل ۱، (ب) مدل ۲

بارگذاری دوره‌ای مورد بررسی قرار گرفته و شبیه سازی شده است. دو پدیده اصلی در زوال لایه کاتالیست تحت پروتکل بارگذاری دوره‌ای عبارتند از: (الف) انحلال ذرات پلاتین در یونومر و (ب) کلوخهای شدن ذرات پلاتین بر اثر رسوب استواولد [5,3].

این دو پدیده برای محاسبه میزان کاهش سطح فعال الکتروشیمیایی و همچنین افزایش شعاع ذرات توده‌ای در مدل ۱ شکل ۱ مدلسازی شده‌اند. خروجی مدل ۱ به عنوان ورودی مدل ۲ برای پیش‌بینی میزان افت کارایی لایه کاتالیست تحت بارگذاری دوره‌ای استفاده می‌شود.

۲-۱- فرضیات

این مدلسازی یک مدل شبیه پایا با فرضیات زیر است: (الف) پل سوتکی دارای غشاء پلیمری از جنس یونومر بوده و همچنین لایه کاتالیست فقط متتشکل از ذرات است. (ب) در هر سیکل، پل سوتکی غشاء پلیمری در حالت پایا کار می‌کند. (پ) واکنش‌ها در حالت دما و فشار ثابت اتفاق می‌افتد. همچنین گازها ایده آل فرض می‌شوند [18].

(ت) واکنش کاهش اکسیژن^۱ و همچنین واکنش کاهش سطح فعال، واکنشی مرتبه اول در نظر گرفته می‌شوند. به عبارت دیگر در هر واکنش نرخ واکنش با متغیر آن (غلظت اکسیژن برای واکنش کاهش اکسیژن [17] و سطح فعال الکتروشیمیایی در هر سیکل کاری برای واکنش کاهش سطح [20,19]) به صورت خطی متناسب است.

(ث) فاصله بین ذرات پلاتین در کاتالیست تازه در قیاس با شعاع آنها بسیار زیاد است به گونه‌ای که اثری بر یکدیگر ندارند. همچنین میزان کسر حجمی پلاتین مستقر شده در فاز یونومر بسیار کم است (محصول رقیق [22,21]). (ج) در اثر اعمال بارگذاری الکتریکی دوره‌ای پس از گذشت تعداد سیکل نهایتاً میزان سطح فعال الکتروشیمیایی به یک مقدار مینیمم می‌رسد.

۲-۲- معادلات حاکم

در این بخش ابتدا چگونگی کاهش سطح فعال و افزایش شعاع ذرات توده‌ای بررسی شده (مدل ۱، شکل ۱) و سپس معادلات دیفرانسیل حاکم بر عملکرد پل آورده می‌شود (مدل ۲، شکل ۱).

۲-۲-۱- کاهش سطح فعال الکتروشیمیایی

اگر سطح فعال الکتروشیمیایی در هر سیکل کاری_N (ECSA_N)، با مقدار اولیه خودش (ECSA)_{N=0}، نormalیز شود، آنگاه پارامتر بی بعد سطح فعال برابر است:

² Endurance limit

³ Analogy

¹ Oxygen Reduction Reaction (ORR)

$$K = G \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (6)$$

$$\ln(K) = \ln(G) - \frac{E_a}{RT}$$

معادله (6) یک رابطه تجربی برای وابستگی دمایی بسیاری از واکنش‌های است.

در آن G یک فاکتور نمایی، E_a انرژی فعالسازی واکنش کاهش سطح و R ثابت جهانی گازها هستند.

دیگر همکارانش مقدار ثابت واکنش کاهش سطح لکتروشیمیایی را تحت شرایط استاندارد، بدست آورده‌اند که مقدار آن در جدول ۱ گزارش شده است [19]. آنها همچنین مقدار K را برای دماهای مختلف تحت رطوبت نسبی و پروتکل بارگذاری استاندارد به صورت تجربی بدست آورده‌اند. با انجام برآش

بین نتایج آنها یعنی مقدار K و دما T بر اساس رابطه (6) می‌توان نوشت:

$$K = \exp\left(0.47 - \frac{2720}{RT}\right) \quad (7)$$

جایگزینی معادله (7) در (5) نتیجه می‌دهد که:

$$K_T = \frac{K}{K_{SC}} = \frac{\exp\left(0.47 - \frac{2720}{RT}\right)}{K_{SC}} \quad (8)$$

ضریب تصحیح پروتکل بارگذاری: با در نظر گرفتن پروتکل بارگذاری به عنوان تنها پارامتری که از شرایط استاندارد متفاوت باشد، رابطه (4) به (9) رابطه کاهش پیدا می‌کند:

$$K = (K_{SC})K_V \quad (9)$$

سه پارامتری که در ضریب تصحیح پروتکل نقش اساسی دارند عبارتند از:

- دامنه نوسانات ولتاژ V_{amp}
- متوسط نوسانات ولتاژ V_{ave}
- دوره تناوب Δt

فرآیند انحلال پلاتین در فاز یونومر و همچنین رسوب استوالد با افزایش دامنه نوسانات ولتاژ افزایش می‌یابد. داده‌های آزمایشگاهی بیانگر این هستند که $\ln(S)$ به صورت معکوس با دامنه نوسانات ولتاژ متناسب است [7]. از طرفی با توجه به معادله (3)، $\ln(S)$ با ثابت تناسب K به صورت معکوس متناسب است، بنابراین نتیجه می‌شود که:

$$\left. \begin{aligned} \ln(S) &\propto V_{amp} \\ \ln(S) &\propto K \end{aligned} \right\} \rightarrow K \propto V_{amp} \quad (10)$$

ونگ و همکارانش [26]، دارلینگ و همکارانش و شاو-هورن و همکارانش [28] نشان دادند که غلظت پلاتین حل شده در فاز یونومر ($C_{\infty, Pt}$) به صورت لگاریتمی با ولتاژ افزایش می‌یابد، یعنی: $(C_{\infty, Pt} \propto \exp(V_{ave}))$. این رابطه $C_{\infty, Pt}$ و متوسط ولتاژ نوسانات پروتکل در بخش ۴ نیز شرح داده شده است. از سوی دیگر با افزایش غلظت پلاتین محلول در یونومر میزان سطح فعال لکتروشیمیایی کاهش می‌یابد یعنی: $(C_{\infty, Pt} \propto \ln(S))$. بنابراین رابطه بین K (که با $\ln(S)$ به صورت معکوس متناسب است، رابطه (3) به عنوان ثابت فرآیند کاهش سطح فعال با متوسط ولتاژ پروتکل عبارت است از:

$$\left. \begin{aligned} C_{\infty, Pt} &\propto \exp(V_{ave}) \\ \ln(S) &\propto C_{\infty, Pt} \\ \ln(S) &\propto K \end{aligned} \right\} \rightarrow K \propto \exp(V_{ave}) \quad (11)$$

ونگ و همکارانش همچنین نشان دادند که حالت پلاتین در فاز یونومر به صورت خطی با زمان عملکردی پبل، t ، متناسب است [26].

بنابراین به ازای تعداد معینی سیکل کاری (N ، می‌توان گفت که میزان غلظت پلاتین محلول در یونومر با دوره تناوب پروتکل بارگذاری متناسب است، بنابراین نتیجه می‌شود که:

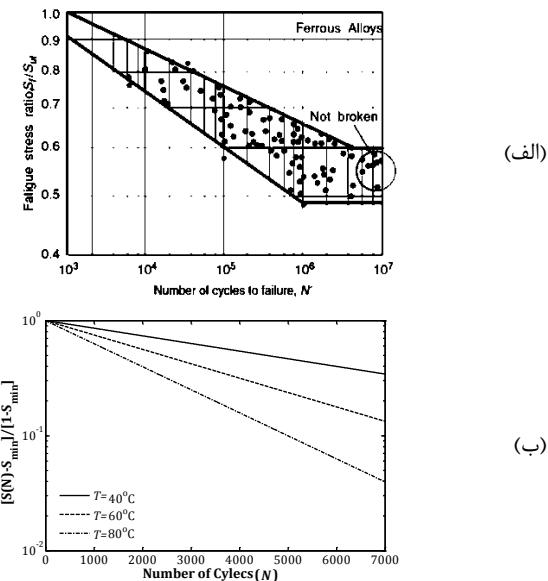


Fig. 2 Analogy between (a) fatigue phenomenon of carbon steel (it is reprinted with permission from Taylor and Francis Group LLC book [23]) and (b) ECSA loss of cathode catalyst layer during load cycling [8].

شکل ۲ شباهت بین (الف) پدیده خستگی فولاد (الف) نمودار باز چاپ شده با اخذ مجوز از گروه تیلور و فرننسیس است. [23]، (ب) کاهش سطح فعال لکتروشیمیایی لایه کاتالیست کاتد بر اثر بارگذاری دوره‌ای [8].

تصحیح محاسبه می‌شود. به عبارت دیگر مقدار ثابت واکنش کاهش سطح فعال در شرایط استاندارد تعریف شده بدست می‌آید، سپس این مقدار با استفاده از سه ضریب تصحیح که هر کدام متناظر با یکی از پارامترهای عملکردی موثر می‌باشد (دما [19,8]، رطوبت نسبی [9] و پروتکل بارگذاری [25,16,12,7]) برای شرایطی متفاوت با شرایط استاندارد محاسبه می‌شود. بنابراین اگر شرایط عملکردی پبل متفاوت با شرایط استاندارد باشد مقدار ثابت واکنش کاهش سطح فعال در معادله (3) از رابطه (4) محاسبه می‌شود:

$$K = (K_{SC})K_T K_{RH} K_V \quad (4)$$

که در آن K_{SC} ثابت واکنش رابطه (3) در حالت استاندارد است و K_{RH} ، K_T و K_V برابرند با:

K_T : ضریب تصحیح اگر دما با شرایط استاندارد متفاوت باشد.

K_{RH} : ضریب تصحیح اگر رطوبت نسبی با شرایط استاندارد متفاوت باشد.

K_V : ضریب تصحیح اگر پروتکل بارگذاری با شرایط استاندارد متفاوت باشد.

شرایط استاندارد به صورت زیر تعریف می‌شود:

- دما برابر ۶۰ درجه سانتیگراد،
- رطوبت نسبی ۱۰۰٪،
- پروتکل بارگذاری به صورت موج مربعی ولتاژ با بیشینه ۱.۲ ولت و کمینه ۰.۶ ولت و دوره تناوب ۶۰ ثانیه.

ضریب تصحیح دما: اگر دما تنها پارامتری باشد که از شرایط استاندارد تخطی کرده باشد، آنگاه K برابر است با:

$$K = K_{SC} \times K_T \quad (5)$$

ثابت K ، واکنش کاهش سطح فعال مانند بسیاری از واکنش‌های دیگر نسبت به دما وابستگی آرینیوس^۱ دارد بطوریکه:

$$\frac{K}{K_{SC}} = \frac{V_{amp}}{(V_{amp})_{SC}} \frac{\exp(V_{ave})}{\exp((V_{amp})_{SC})} \frac{\Delta t}{(\Delta t)_{SC}} \quad (14)$$

بنابراین با توجه به معادلات (9) و (14) و همچنین شرایط استاندارد، K_V برابر است با:

$$K_V = \frac{K_1}{0.6} \frac{K_2}{\exp(V_{ave} - 0.9)} \frac{K_3}{60} \quad (15)$$

معادله (15) به سه بخش کلی تقسیم می‌شود:

$$K_V = K_1 \times K_2 \times K_3 \quad (16)$$

که در آن K_1 ، K_2 و K_3 عبارتند از:

K_1 : ضریب تصحیح اگر دامنه نوسانات ولتاژ پروتکل با شرایط استاندارد متفاوت باشد،

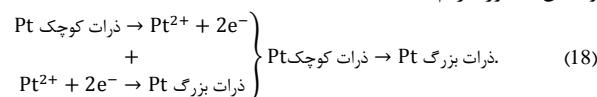
K_2 : ضریب تصحیح اگر متوسط نوسانات ولتاژ پروتکل با شرایط استاندارد متفاوت باشد،

K_3 : ضریب تصحیح اگر دوره تنابع نوسانات ولتاژ پروتکل با شرایط استاندارد متفاوت باشد.

ضریب تصحیح رطوبت نسبی: بی و همکارانش اثر رطوبت نسبی واکنش دهنده‌ها بر روی نرخ واکنش کاهش سطح فعال الکتروشیمیایی را بررسی کردند [9]. آنها مقدار K (ثابت واکنش کاهش سطح فعال) را برای لایه کاتالیست پلاتین-کربنی به ازای رطوبت نسبی‌های مختلف بدست آوردند. نتایج تحقیقات آنها نشان داد که K تقریباً با رطوبت نسبی به صورت خطی متناسب است، به عنوان مثال کاهش رطوبت نسبی از 100% به 50% باعث نصف شدن مقدار K می‌شود. پس می‌توان نتیجه گرفت که:

$$K \propto RH \rightarrow K_{RH} = \frac{K}{K_{SC}} = \frac{RH}{RH_{SC}} = \frac{RH\%}{100\%} \quad (17)$$

2-2- افزایش قطر و کلوخهای شدن ذرات پلاتین بر اساس رسوب استوالد در خلال رسوب استوالد ذرات پلاتین در فاز یونومر، این ذرات تمایل زیادی به انحلال در یونومر دارند بطوریکه هر پلاتین با از دست دادن دو الکترون به یون پلاتین- Pt^{2+} تبدیل می‌شود ($Pt^{2+} + 2e^- \rightarrow Pt$). یون پلاتین می‌تواند در یونومر حل شود. سپس در طی واکنشی دیگر یون‌های پلاتین به اتم پلاتین تبدیل می‌شوند اما این اتم‌های پلاتین نسبت به حالت الکترون به اتم پلاتین تبدیل می‌شوند اما این اتم‌های پلاتین نسبت به حالت اولیه بزرگتر شده‌اند (ذرات بزرگ $Pt^{2+} + 2e^- \rightarrow Pt$) [29]. این بدین معنی است که ذرات کوچک پلاتین به یکدیگر چسبیده و هریک با گرفتن دو عدد الکترون به اتم پلاتین تبدیل می‌شوند اما این اتم‌های پلاتین نسبت به حالت اولیه بزرگتر شده‌اند (ذرات بزرگ $Pt^{2+} + 2e^- \rightarrow Pt$) [29]. این بدین معنی است که ذرات کوچک پلاتین با ابعاد بزرگتر را شکل می‌دهند. به عبارت دیگر با تجمعی دو واکنش مذکور داریم که:



این پدیده رسوب استوالد نام دارد که در شکل 3 (الف) نشان داده شده است. در شکل 3 (الف) با پیشروع رسوب استوالد ذرات کوچک، کوچکتر شده (انحلال در یونومر) و از طرفی ذرات بزرگ، ذرات کوچک رشد می‌کنند (تشکیل کلوخهای از پلاتین). مانند این است که ذرات بزرگ، ذرات کوچک را قورت می‌دهند. در این فرآیند میانگین ابعاد ذرات پلاتین افزایش یافته و لی تعادل آنها کاهش می‌یابد، این موضوع در شکل 3 (الف) نشان داده شده است.

ذرات پلاتین به منظور کمینه کردن انرژی سطحی خود به یکدیگر چسبیده و ذرات بزرگتر را ایجاد می‌کنند. به عنوان مثال اگر دو ذره پلاتین

¹ Agglomerate

جدول 1 پارامترهای عملکردی، ساختاری و سینتیکی (حالت پایه) [8, 17, 19, 27, 52, 53]

کمیت	پارامتر	مقدار	مرجع
دما	T	60°C	[8]
فشار	P	1 atm	[8]
چگالی جریان	I_δ	8000 A.m ⁻²	[8]
کسر مولی اکسیژن	X_{O_2}	0.21	[8]
کسر مولی هیدروژن	X_{H_2}	1	[8]
ضخامت لایه کاتالیست	L_{CL}	50 μm	[8]
پیچش لایه کاتالیست	τ	1.5 – 0.5 ε_{CL}	[52]
سطح فعال الکتروشیمیایی اولیه	$(ECSA)_{N=0}$	72000 m ² .kg ⁻¹	[8]
تخلخل لایه نفوذ گاز	ε_{GDL}	0.78	[53]
کسر حجمی لایه نفوذ گاز	L_{GDL}	0.1	[17]
مقاآمت اهمیک غشاء	R_{Ohmic}	$7.2 \times 10^{-6} \Omega.m^2$	[8]
بارگذاری پلاتین بر واحد	m_{Pt}	0.005 kg.m ⁻²	[17]
سطح لایه کاتالیست	m_C	0.045 kg.m ⁻²	[17]
سطح لایه کاتالیست	ρ_{Pt}	21400 kg.m ⁻³	[17]
چگالی کربن	ρ_C	1800 kg.m ⁻³	[17]
غلظت اکسیژن مرجع	$C_{O_2}^{ref}$	1.2 mol.m ⁻³	[17]
ضریب انتقال بار کاتدی	α_C	1	[17]
ضریب انقال بار آندی	α_a	0.5	[17]
رسانایی پروتونی	κ	17 (Ω.m) ⁻¹	[17]
رسانایی الکترونی	σ	72700 (Ω.m) ⁻¹	[17]
شعاع اولیه ذرات توده‌ای	$r_{0,agg}$	0.3 μm	[---]
ضخامت فیلم یونومر اطراف	δ_{agg}	40 nm	[---]
ذره توده‌ای	$R_{0,Pt}$	3.3 nm	[8]
شعاع میانگین اولیه پلاتین	i_0^{ref}	$10^{(0.0341T-16.96)} A.m^{-2}$	[17]
چگالی جریان تبدالی مرجع	$H_{O_2,i}$	0.3125 atm.m ³ .mol ⁻¹	[17]
ثبت هاری اکسیژن در یونومر	$H_{O_2,w}$	$1.33 \cdot \exp\left(-\frac{666}{T}\right)$ atm.m ³ .mol ⁻¹	[17]
ضریب نفوذ اکسیژن در یونومر	$D_{O_2,i}$	$1.4276 \times 10^{-11} T$ – $4.218510^{-9} m^2.s^{-1}$	[17]
چگالی انرژی سطحی	γ	2.37 J.m ⁻²	[27]
حجمی مولی پلاتین	Ω	$9.09 \times 10^{-6} m^3.mol^{-1}$	[---]
ثبت واکنش کاهش سطح در شرایط استاندارد	K_{SC}	4.5367×10^{-4}	[19]

$$\left. \begin{array}{l} C_{\infty, Pt} \propto t = \Delta t \cdot N \implies C_{\infty, Pt} \propto \Delta t \\ \ln(S) \propto C_{\infty, Pt} \\ \ln(S) \propto K \end{array} \right\} \rightarrow K \propto \Delta t \quad (12)$$

خلاصه معادلات (10) تا (12) عبارت است از:

$$K \propto V_{amp} \times \exp(V_{ave}) \times \Delta t \quad (13)$$

با توجه به شرایط استاندارد تعریف شده و معادله (13)، می‌توان نوشت:

$\Delta = C_{R_{t,Pt}} - C_{\infty,Pt}$ دانست. یعنی بزرگ شدن قطر متوسط ذرات پلاتین توسط رسوبر استوالد تا زمانی ادامه می‌یابد که $0 \rightarrow \Delta$. پس می‌توان نتیجه گرفت که تا مادامی که $0 \neq \Delta$ رسوبر استوالد سبب افزایش ابعاد ذرات می‌شود. هنگامی که پل سوختی غشاء پلیمری تحت بارگذاری دوره‌ای قرار می‌گیرد، Δ نمی‌تواند صفر باشد، چون مقدار $C_{\infty,Pt}$ به ولتاژ کارکرد پل بستگی دارد (معادله (43)) [28]. بنابراین مقدار آن طی بارگذاری دوره‌ای ثابت نخواهد بود. به همین جهت مومنتوم محرك رسوبر استوالد برای ذرات پلاتین در بارگذاری دوره‌ای بسیار شدیدتر از حالت آیدلینگ خواهد بود که در آن به دلیل ثابت بودن ولتاژ کارکرد و در پی آن ثابت بودن $C_{\infty,Pt}$ ، با گذشت زمان Δ به صفر می‌کند. همانگونه که در شکل 3 (ب) نشان داده است سطح موثر تمامی ذرات توده‌ای که در برابر نفوذ اکسیژن قرار دارند بر واحد حجم لایه کاتالیست یعنی $(a_{agg}/m^2 m^{-3}) = n_{agg} \varepsilon_{CL} (4\pi r_{t,agg}^2)$ ، با سطح فعال الکتروشیمیایی بر واحد حجم ($m_{Pt}/L_{CL} \cdot ECSA [m^2 m^{-3}]$) متناسب است [31]، پس:

$$a_{agg} \propto \frac{m_{Pt}}{L_{CL}} ECSA, \quad (26)$$

که در آن m_{Pt} و L_{CL} به ترتیب میزان بارگذاری پلاتین و ضخامت لایه کاتالیست است. این تناسب را برای مقادیر معینی از m_{Pt} و L_{CL} به صورت معادله (27) نیز می‌توان بیان کرد:

$$\left(\frac{r_{t,agg}}{r_{0,agg}}\right)^2 = \left(\frac{R_{t,Pt}}{R_{0,Pt}}\right)^2 \rightarrow \frac{r_{t,agg}}{r_{0,agg}} = \frac{R_{t,Pt}}{R_{0,Pt}} \quad (27)$$

با ترکیب کردن معادله (23) و (27)، تغییرات شعاع ذرات توده‌ای در لایه کاتالیست بر حسب زمان در طول مدت بارگذاری بدست می‌آید:

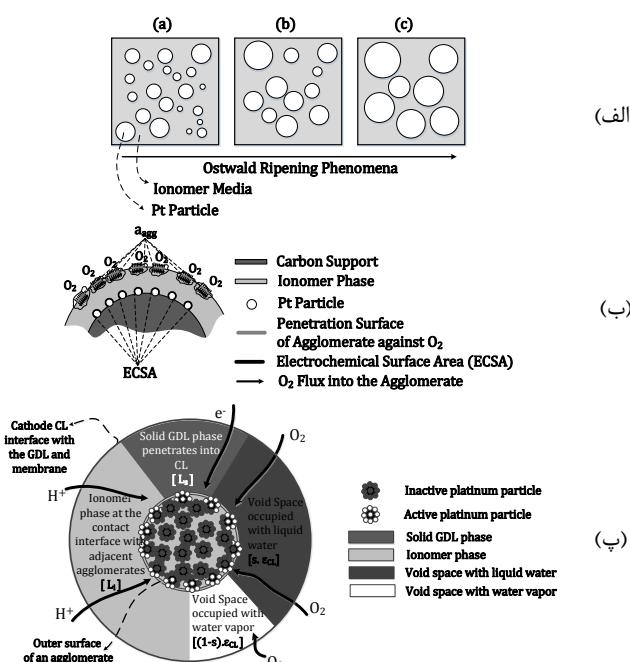


Fig. 3 (a) Ostwald ripening procedure of Pt particles in ionomer during the time, (b) oxygen penetration flux into an agglomerate to achieve to the ECSA, (c) reactants diffusion routes inside the catalyst layer to reach the outer surface of an agglomerate.

شکل 3 (الف) مرحله رسوبر استوالد ذرات پلاتین در یونومر با گذشت زمان، (ب) فلاکس نفوذ اکسیژن درون یک توده برای رسیدن به سطح فعال الکتروشیمیایی، (ب) مسیرهای نفوذ اکسیژن داخل لایه کاتالیست برای رسیدن به پیرامون سطح خارجی توده.

به یکدیگر حسابیده و ذرهای با قطر بزرگتر را شکل دهند، آنگاه با استفاده از اصل بقای جرم می‌توان گفت که شعاع ذره بزرگتر $2^{1/3}$ برابر شده است. بنابراین میزان انرژی سطحی ذره پلاتین بزرگتر از مجموع انرژی سیستم دو ذرهای اولیه کمتر است این بدین معنی است که رسوبر استوالد باعث کاهش انرژی سطحی سیستم می‌شود.

اگر غلظت پلاتین محلول در یونومر برای یک ذره با شعاع نامتناهی (ذره مسطح) برابر با $C_{\infty,Pt}$ باشد، آنگاه میزان غلظت ذره پلاتین با شعاع $R_{t,Pt}$ با استفاده از رابطه شناخته شده گیپس-تماسون^۳ بدست می‌آید [22, 21]:

$$C_{R_{t,Pt}} = C_{\infty,Pt} \exp\left(\frac{v}{R_{t,Pt}}\right) \quad (19)$$

$$\text{که در آن } v \text{ طول کاپیلاری^۴ است و به صورت معادله (20) تعریف می‌شود:} \\ v = \frac{2\gamma\Omega}{RT}, \quad T[K] \quad (20)$$

v و Ω به ترتیب چگالی انرژی سطحی و حجم مولی پلاتین هستند. با تقریب خوبی معادله (19) به معادله (21) ساده می‌شود:

$$C_{R_{t,Pt}} \approx C_{\infty,Pt} \left(1 + \frac{v}{R_{t,Pt}}\right) \quad (21)$$

یا و همکارانش معادله (22) را برای محاسبه تغییرات قطر ذرهای که تحت رسوبر استوالد قرار دارد (در اینجا پلاتین) به تفضیل ارائه کرده و شرح داده‌اند [22]. این معادله عبارت است از:

$$\frac{dR_{t,Pt}}{dt} = \frac{\Omega D_{Pt,i} (\bar{C}_{Pt} - C_{\infty,Pt})}{R_{t,Pt}^2} \left(R_{t,Pt} - \frac{C_{\infty,Pt}}{\bar{C}_{Pt} - C_{\infty,Pt}} v \right) \quad (22)$$

ضریب دیفیوژن پلاتین در یونومر است. \bar{C}_{Pt} غلظت بالک^۵ پلاتین درون یونومر است.

لیشیت و اسلابیوزوف معادله دیفرانسیل رابطه (22) را با استفاده از فرض (ث) در بخش 1-2 به صورت تقریبی-تحلیلی حل کردند [30]. با استفاده از نتایج حل آنها پدیده رسوبر استوالد ذرات پلاتین در فاز یونومر با رابطه (23) مدلسازی می‌شود:

$$R_{t,Pt}^3 - R_{0,Pt}^3 = \frac{8\gamma C_{\infty,Pt} \Omega^2 D_{Pt,i}}{9RT} t = k_d t, \\ k_d = \frac{8\gamma C_{\infty,Pt} \Omega^2 D_{Pt,i}}{9RT} \quad (23)$$

که در آن $R_{0,Pt}$ ، متوسط شعاع اولیه ذرات پلاتین پیش از بارگذاری است. شعاع بحرانی پلاتین با صفر قرار دادن $dR_{t,Pt}/dt$ بدست می‌آید. بنابراین با استفاده از معادله (22) مقدار شعاع بحرانی برای بحرانی بود با [22]:

$$R_{t,Pt,critical} = \frac{C_{\infty,Pt}}{\bar{C}_{Pt} - C_{\infty,Pt}} v \quad (24)$$

معادلات (22) و (24) نشان می‌دهند که ذرات پلاتین با شعاع کوچکتر / بزرگتر از شعاع بحرانی ($R_{t,Pt,critical}$)، شروع به کوچکتر شدن / درشتتر شدن می‌کنند. به بیان دیگر همانگونه که در شکل 3 (الف) نشان داده شده است می‌توان گفت که:

$$\text{اگر: } R_{t,Pt} < R_{t,Pt,critical} : \quad (25) \\ \frac{dR_{t,Pt}}{dt} > 0 \quad \text{آنگاه لذا ذرات Pt کوچک می‌شوند,} \\ \frac{dR_{t,Pt}}{dt} < 0 \quad \text{آنگاه لذا ذرات Pt بزرگ می‌شوند.}$$

با توجه به معادله (21) اگر ذرات پلاتین بر اساس رسوبر استوالد درشت شوند (رابطه (23)), $C_{R_{t,Pt}}$ کاهش می‌یابد این فرآیند تا زمانی که $C_{\infty,Pt}$ به $C_{R_{t,Pt}}$ برسد ادامه می‌یابد. لذا مومنتوم محرك برای رسوبر استوالد را می‌توان

¹ Flat Pt particle

² Gibbs-Thomson

³ Capillary

⁴ Bulk

$$D_{O_2}^{\text{eff}} = \beta_s D_{O_2, \text{water}}^{\text{eff}} + \beta_{1-s} D_{O_2, \text{vapor-e}}^{\text{eff}} \quad (31)$$

که در آن $D_{O_2, \text{water}}^{\text{eff}}$ و $D_{O_2, \text{vapor-e}}^{\text{eff}}$ به ترتیب ضریب موثر نفوذ اکسیژن در آب مایع و ضریب موثر نفوذ اکسیژن در بخار آب است. β_s و β_{1-s} نیز کسر حجمی آب مایع و بخار آب هستند که بر ایند با [33]

$$\beta_s = \frac{s \cdot \epsilon_{CL}}{\epsilon_{CL} + L_i + L_s}, \quad \beta_{1-s} = \frac{(1-s) \cdot \epsilon_{CL}}{\epsilon_{CL} + L_i + L_s}. \quad (32)$$

ضریب نفوذ موثر اکسیژن در آب مایع با استفاده از تصحیح برگمان^۱ برابر است با [17]:

$$D_{O_2, \text{water}}^{\text{eff}} = (s \cdot \epsilon_{CL})^\tau D_{O_2, \text{water}}. \quad (33)$$

ضریب نفوذ اکسیژن در آب مایع است که با استفاده از رابطه $D_{O_2, \text{water}}$ و ایک چنگ^۲ بدست می‌آید [34]. نیز میزان پیچش لایه کاتالیست است که مقدارش در جدول ۱ گزارش شده است. ضریب نفوذ موثر اکسیژن در بخار آب با استفاده از تصحیح برگمان برابر است با [33]:

$$D_{O_2, \text{vapor-e}}^{\text{eff}} = ((1-s) \cdot \epsilon_{CL})^\tau D_{O_2, \text{vapor-e}} \quad (34)$$

ضریب نفوذ معادل اکسیژن در بخار آب است. از آنجایی که میزان پویش آزاد^۳ مولکول‌های اکسیژن در فاز بخار (l) و میانگین قطر حفره‌های لایه کاتالیست (d_p) دارای مرتبه مقداری یکسانی هستند (به عبارت دیگر عدد نادسون $Kn = \frac{l}{d_p}$ بین ۰.۱ تا ۱۰ است) باید دیفیوژن نادسون اکسیژن را به همراه دیفیوژن مولکولی آن در ذرات بخار آب با یکدیگر به صورت زیر در نظر گرفت [35,33]:

$$\frac{1}{D_{O_2, \text{vapor-e}}} = \frac{1}{D_{O_2, \text{vapor}}} + \frac{1}{D_{Kn}}, \quad (35)$$

که در آن $D_{O_2, \text{vapor}}$ ضریب دیفیوژن بایرنی اکسیژن و بخار آب است و D_{Kn} به عنوان دیفیوژن نادسون از رابطه (36) بدست می‌آید [33]:

$$D_{Kn} = \frac{\bar{d}_p}{3} \left(\frac{8RT}{\pi M_{O_2}} \right)^{1/2} \quad (36)$$

که در آن M_{O_2} وزن مولکولی اکسیژن است.

افت فعالسازی لایه کاتالیست: با توجه به قانون اهم، دو مقاومت عمدی بر سر راه چگالی جریان قرار دارد: اولی مقاومت در برابر جریان پروتون عبور کننده از فاز یونومر و دومی مقاومت در برابر جریان الکترون در فاز جامد است. بنابراین با استفاده از قانون اهم، افت فعالسازی برابر است با [17]:

$$\nabla \eta_{\text{act}} = \frac{i}{D_{Kn}^{\text{eff}}} + \frac{i - I_\delta}{\sigma^{\text{eff}}} \quad (37)$$

σ^{eff} و κ^{eff} به ترتیب رسانایی موثر پروتونی فاز یونومر و الکترونی فاز جامد می‌باشد، که بر اساس تصحیح برگمان از رابطه (38) بدست می‌آید:

$$\begin{aligned} \kappa^{\text{eff}} &= (L_i)^\tau \kappa, \\ \sigma^{\text{eff}} &= (1 - L_i - \epsilon_{CL})^\tau \sigma \end{aligned} \quad (38)$$

۳- شرایط مرزی

دستگاه معادلات دیفرانسیل (29)، (30) و (37) به همراه شرایط مرزی که در ادامه شرح داده می‌شود یک مسئله مقدار ویژه را شکل می‌دهند:

۳-۱- سطح مشترک لایه کاتالیست کاتد و لایه نفوذ گاز

فرض می‌شود که تمامی پروتون‌هایی که به لایه کاتالیست کاتد می‌رسند، مصرف می‌شوند. بنابراین غلظت پروتون در نزدیکی سطح مشترک لایه کاتالیست و لایه نفوذ گاز صفر است، پس چگالی جریان برابر است با:

$$i_{CL/GDL} = 0 \quad (39)$$

کسری از حفره‌های موجود در این مرز با بخار آب ناشی از واکنش کاهش

$$r_{t, \text{agg}} = r_{0, \text{agg}} \sqrt[3]{1 + \frac{k_d t}{R_{0, \text{Pt}}^3}} \quad (28)$$

که در آن $r_{0, \text{agg}}$ و $r_{t, \text{agg}}$ به ترتیب متوسط شاعع اولیه ذرات توده‌ای و همچنین شاعع آنها پس از زمان t از بارگذاری می‌باشد.

۳-۲- دستگاه معادلات دیفرانسیل (مدل ۲)

مدل ۲، در واقع دستگاه معادلات دیفرانسیلی است که بر چگالی جریان تولیدی، غلظت اکسیژن و افت فعالسازی لایه کاتالیست کاتد حاکم است و در مطالعات پیشین به تفصیل استخراج آنها شرح داده شده است [17]. بنابراین

در ادامه دستگاه معادلات حاکم (مدل ۲) به اختصار بیان می‌شود:

چگالی جریان تولیدی لایه کاتالیست: معادله چگالی جریان تولیدی لایه کاتالیست در مدل توده‌ای عبارت است از [17]:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot i &= 4F \frac{P_{O_2}}{H_{O_2, i}} \left[\frac{1}{E_r k_c (1 - \epsilon_{CL})} + \frac{(r_{t, \text{agg}} + \delta_{\text{agg}}) \delta_{\text{agg}}}{a_{\text{agg}} r_{t, \text{agg}} D_{O_2, i}} \right]^{-1}, \\ k_c &= \frac{m_{\text{Pt}} (\text{ECSA})_N}{4FL_{\text{CL}} (1 - \epsilon_{CL})} \left[\frac{i_0^{\text{ref}}}{C_{O_2}^{\text{ref}}} \right] \left[\exp \left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_{\text{act}} \right) \right. \\ &\quad \left. - \exp \left(- \frac{\alpha_a F}{RT} \eta_{\text{act}} \right) \right]. \end{aligned} \quad (29)$$

که در آن i ، $H_{O_2, i}$ ، ضریب هاری اکسیژن در یونومر، $D_{O_2, i}$ ، ضریب نفوذ اکسیژن در فاز یونومر، E_r ، ضریب تاثیر مدل توده‌ای، ϵ_{CL} ، δ_{agg} ، ضخامت فیلم یونومر اطراف هر توده، a_{agg} ، سطح موثر تمامی ذرات توده‌ای که در برابر نفوذ اکسیژن قرار دارند بر واحد حجم لایه کاتالیست، m_{Pt} ، سطح فعال الکتروشیمیایی در سیکل N ، L_{CL} ، ضخامت پلاتین، i_0^{ref} ، $C_{O_2}^{\text{ref}}$ ، غلظت مرجع اکسیژن، α ، ضریب انتقال بار، F ، ثابت فارادی و η_{act} ، افت فعالسازی لایه کاتالیست است. شایان ذکر است به دلیل اینکه تغییرات دمایی در طول ضخامت لایه کاتالیست کاتد بسیار اندک است، و اثر این تغییرات بر روی کلارای پل سوختی نیز ناچیز است بنابراین نیازی به درنظر گرفتن معادله انرژی نیست و مدلسازی با توجه به فرض (ب) بخش ۲-۱ به صورت دما ثابت انجام می‌شود.

نفوذ اکسیژن درون لایه کاتالیست کاتد: معادله نفوذ کلی اکسیژن در لایه کاتالیست کاتد با استفاده از قانون بقای غلظت مولی برای واکنش کاهش اکسیژن بدست می‌آید، معین چهرمی و همکارانش استخراج این معادله را به تفصیل بیان کرده‌اند [32]:

$$\nabla C_{O_2} = \frac{d C_{O_2}}{dz} = \frac{i - I_\delta}{4FD_{O_2}^{\text{eff}}} \quad (30)$$

I_δ چگالی جریان کلی پل، C_{O_2} ، غلظت اکسیژن درون لایه کاتالیست و $D_{O_2}^{\text{eff}}$ ضریب کلی و موثر نفوذ اکسیژن درون لایه کاتالیست است. $D_{O_2}^{\text{eff}}$ را می‌توان با توجه به مسیرهای نفوذ اکسیژن محاسبه کرد. در لایه کاتالیست ذرات توده‌ای به صورت نامنظم پراکنده شده‌اند و تحت بارگذاری دوره‌ای ابعاد آنها رشد می‌کند. فضاهای خالی بین ذرات توده‌ای با کسر حجمی ϵ_{CL} ، بوسیله بخار آب و آب مایع پر می‌شود. اگر ϵ درصد اشباع باشد آنگاه کسر حجمی آب مایع برابر با ϵ_{CL} و کسر حجمی بخار آب برابر با $\epsilon_{CL} - (1 - \epsilon)$ خواهد بود. با این تفاسیر نفوذ اکسیژن درون لایه کاتالیست از طریق دو مسیر زیر انجام می‌شود [33]: (الف) نفوذ اکسیژن درون آب مایع، (ب) نفوذ اکسیژن درون بخار آب. این نوع تقسیم بندی در مدل توده‌ای و همچنین مسیرهای نفوذ اکسیژن درون لایه کاتالیست برای رسیدن به سطح فعال الکتروشیمیایی در شکل ۳ (ب) نشان داده شده است. بنابراین ضریب نفوذ کلی اکسیژن برابر است با

¹ Bruggeman correction

² Wilke-Chang

³ Free path

5- روند حل

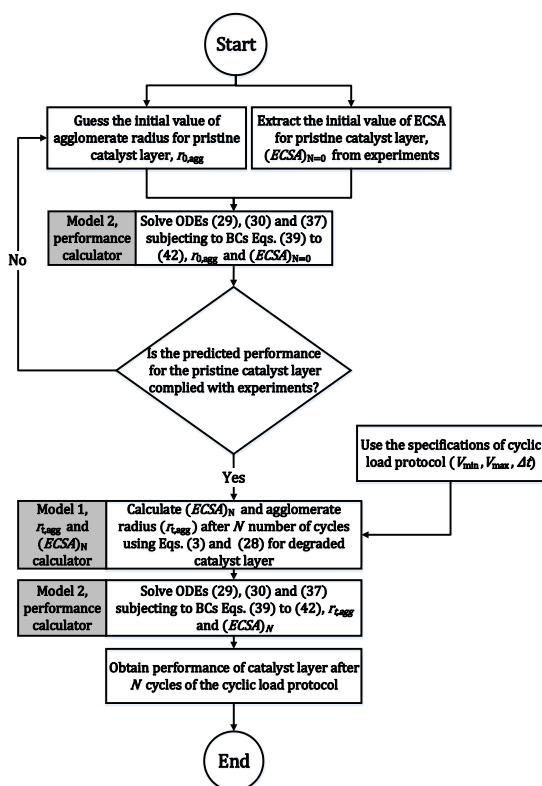
روند کامل حل در شکل 4 نشان داده شده است. در اولین مرحله مقدار اولیه شعاع ذرات توده‌ای لایه کاتالیست ($r_{0,agg}$) حدس زده می‌شود و همچنین مقدار سطح فعال الکتروشیمیایی اولیه لایه کاتالیست تازه ($(ECSA)_{N=0}$) از آزمایش استخراج می‌شود. در مرحله بعد کارایی لایه کاتالیست تازه با استفاده از مدل 2 (دستگاه معادلات (29)، (30) و (37)) و همچنین مقادیر $r_{0,agg}$ و $(ECSA)_{N=0}$ محاسبه می‌شود. اگر کارایی لایه کاتالیست تازه مطابق با نتایج آزمایشگاهی نباشد این روند حل باید از ابتدای مرحله اول با حدس جدیدی برای $r_{0,agg}$ از سر گرفته شود. در مرحله بعد، مقدار سطح فعال الکتروشیمیایی بعد از N سیکل بارگذاری ($(ECSA)_N$), و همچنین شعاع جدید ذرات توده‌ای ($r_{t,agg}$) با استفاده از مدل 1 (به ترتیب معادلات (3) و (28)) بدست می‌آیند. در مرحله پایانی، باری دیگر از مدل 2 (دستگاه معادلات (29)، (30) و (37)) ولی با مقادیر جدید $(ECSA)_N$ و $r_{t,agg}$ مقدار کارایی لایه کاتالیست پس از طی بارگذاری N سیکل محاسبه می‌شود.

روش شوتینگ با استفاده از رانچ-کوتا مرتبه چهارم برای حل معادلات دیفرانسیل معمولی با استفاده از توابع نرم افزار متلب استفاده می‌شود. در این حالت لایه کاتالیست به 500 قسمت تقسیم می‌شود که به نظر می‌رسد که برای استقلال مش کافی باشد.

6- صحت سنجی

صحت سنجی نتایج این مدل‌سازی به سه فاز کلی تقسیم شده است، که در ادامه به آن پرداخته می‌شود:

صحت سنجی مدل‌سازی کاهش سطح فعال الکتروشیمیایی: مدل ارائه شده برای محاسبه سطح فعال الکتروشیمیایی، معادله (3)، تحت بارگذاری



شکل 4 فلوچارت روند حل.

اکسیژن، (۵-۱)، و مابقی توسط مولکول‌های آب مایع اشغال می‌شوند، (۵). لذا غلظت اکسیژن در سطح مشترک لایه کاتالیست و نفوذ گاز از دو بخش تشکیل شده است [36]:

$$C_{O_2}|_{CL/GDL} = \underbrace{(1-s) \frac{P_{O_2}}{RT}}_{\text{بخار آب}} + s \cdot \underbrace{\frac{P_{O_2}}{H_{O_2,w}}}_{\text{آب مایع}} \quad (40)$$

که در آن $H_{O_2,w}$ ، ثابت هاری اکسیژن در آب مایع می‌باشد که به صورت تابعی از دما در جدول 1 گزارش شده است.

3- سطح مشترک لایه کاتالیست کاتد و غشاء

اکسیژن نمی‌تواند به درون غشاء نفوذ کند، بنابراین:

$$\nabla C_{O_2} \Big|_{CL/membrane} = 0 \quad (41)$$

از سوی دیگر، چون پروتون‌ها از غشاء بدون مصرف شدن عبور می‌کنند، چگالی جریان پروتونی در سطح مشترک لایه کاتالیست و غشاء باید با مقدار آن در لایه کاتالیست آند (I_d) برابر باشد:

$$i|_{CL/membrane} = I_d \quad (42)$$

شایان ذکر است که هر دو معادله (41) و (42) شرط مرزی صحیحی برای معادله (30) هستند. اما این دو شرط مستقل از یکدیگر نیستند، چرا که اگر $I_d = 0$ ، باشد آنگاه طبق معادله (30) داریم که: $dC_{O_2}/dz = 0$ ، و این همان معادله (41) است.

4- پارامترهای ورودی

مدل ارائه شده برای پیش‌بینی کارایی لایه کاتالیست در طی بارگذاری دوره‌های به تعداد زیادی پارامترهای عملکردی و ساختاری به عنوان ورودی وابسته است. این ورودی‌ها گاهای تاثیر زیادی بر روی نتایج دارند، به همین علت تلاش گسترده‌ای برای تعیین مقدار دقیق آنها صورت گرفته است. ورودی‌های مدل در جدول 1 گزارش شده‌اند. برخی از آنها نیز در ادامه تشریح شده‌اند:

غلظت پلاتین مسطح (با شعاع نامتناهی) محلول در یونومر: همانگونه که در معادله (19) بیان شد، غلظت پلاتین محلول در یونومر برای یک ذره با شعاع نامتناهی (ذره مسطح) می‌باشد. این پارامتر به صورت نمایی با ولتاژ متوسط پروتکل (V_{ave} ، ولتاژ بازگشت‌پذیر واکنش تجزیه پلاتین [28])، و ابعاد پلاتین در هر لحظه ($R_{t,pt}$)، $E_{rev,pt}$ ، $C_{\infty,pt}$ [mol.m⁻³] = exp $\left[\frac{2F(V_{ave} - E_{rev,pt})}{RT} + \frac{4\gamma\Omega}{R_{t,pt}RT} \right]$ (43)

طبق نتایج تحقیقات شاو-هورن و همکارانش ولتاژ بازگشت‌پذیر واکنش تجزیه پلاتین از رابطه (44) محاسبه می‌شود [28]:

$$E_{rev,pt}(T) = 1.188 + 3.2376 \times 10^{-4}(T - 298), T[K] \quad (44)$$

شایان ذکر است که ترکیب معادله (23) و (43)، یک دستگاه معادله بازگشتی را ایجاد می‌کند که باید با استفاده از تکنیک‌های سعی و خطا حل شود.

میانگین قطر حفره‌های لایه کاتالیست (\bar{d}_p): اگر درون لایه کاتالیست ذرات توده‌ای همراه با فیلم یونومر اطرافشان با شعاع تقریبی ($r_{t,agg} + \delta_{agg}$) به گونه‌ای پر کرده باشند که تخلخل لایه کاتالیست برابر با ϵ_{CL} باشد، آنگاه میانگین قطر حفره‌ها لایه کاتالیست برابر است با [33]:

$$\bar{d}_p = \frac{4\epsilon_{CL}}{3(1 - \epsilon_{CL} - L_{s,GDL})} (r_{t,agg} + \delta_{agg}) \quad (45)$$

که در آن $L_{s,GDL}$ کسر حجمی فاز جامد لایه نفوذ گاز نفوذ کرده درون لایه کاتالیست است.

خوبی بین نتایج مدلسازی و آزمایشات تجربی پس از 1000، 2500، 4000 و 5500 سیکل بارگذاری را نشان می‌دهد.

7- نتایج

اثر پنج پارامتر عملکردی (دما، فشار، رطوبت نسبی، کمینه و بیشنه ولتاژ پروتکل) بر روی نرخ زوال لایه کاتالیست و کاهش سطح فعال الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفته است. پارامترها به نحوی انتخاب شده است که تحت کنترل استفاده کننده دستگاه پیل سوختی باشند، لذا نتایج این مطالعه برای کاهش نرخ زوال نتایجی مفید برای استفاده کننده پیل خواهد بود.

نرخ زوال ولتاژ لایه کاتالیست^۱ به صورت رابطه (46) تعریف می‌گردد:

$$VDR = \frac{V_{cell}^{N=0} - V_{cell}^N}{V_{cell}^{N=0}} \times 100 = \left(1 - \frac{V_{cell}^N}{V_{cell}^{N=0}} \right) \times 100. \quad (46)$$

مطالعه پارامتری برای بررسی اثر پارامترهای انتخابی بر نرخ زوال ولتاژ در چگالی جریان $A \cdot m^{-2}$ و به ازای تعداد سیکل‌های 1000، 2500، 4000 و 5500 انجام شده است.

دما: شکل 6 اثر دما را بر زوال ولتاژ پس از طی تعداد سیکل‌های مختلف نشان می‌دهد. دما اثر بسیار قابل ملاحظه‌ای بر روی کاهش ولتاژ در طی اعمال بارگذاری دوره‌ای دارد. نرخ زوال ولتاژ در دمای 60 درجه سیلیسیوس و در چگالی جریان $8000 A \cdot m^{-2}$ پس از طی 2500 و 5500 سیکل به ترتیب برابر با 14.27% و 19.12% است. این در حالی است که این مقدار در دمای 80 درجه سیلیسیوس و تنها پس از طی 2500 سیکل به 34.53% می‌رسد. این بدین معنی است که نرخ زوال ولتاژ پس از طی 2500 سیکل با افزایش

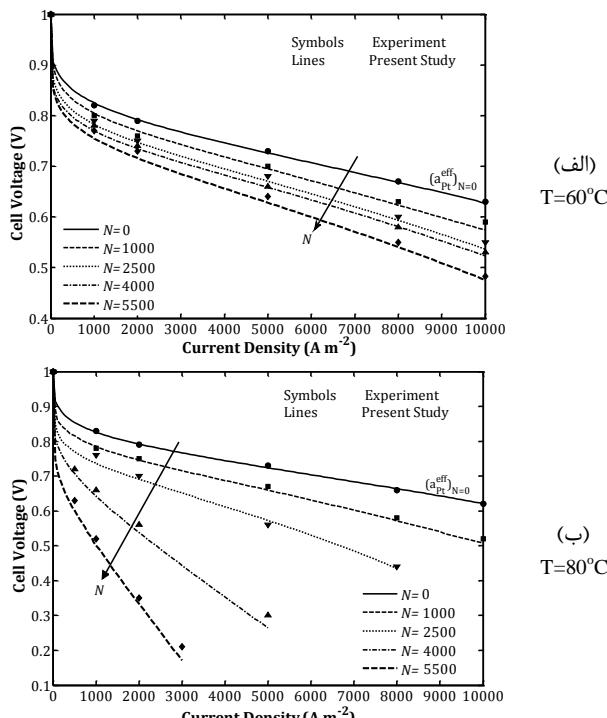


Fig. 6 Validation of catalyst layer performance during load cycling from $V_{max}=1.2V$ to $V_{min}=0.87V$ and $\Delta t=60s$, with experiments of Ref. [8], at (a) $T=60^\circ C$, (b) $T=80^\circ C$.

شکل 6 صحت سنجی کارایی لایه کاتالیست تحت پروتکل بارگذاری (بیشنه ولتاژ 1.2 ولت، کمینه ولتاژ 0.87 ولت و دوره تناوب 60 ثانیه) با مرجع [8] در دمای $T=80^\circ C$ و (ب) $T=60^\circ C$ (الف) و (ب) $T=60^\circ C$ و (الف) $T=80^\circ C$

¹ Voltage Degradation Rate

دوره‌ای و در شرایط عملکردی متفاوت با تعداد بسیار زیادی آزمایش‌های دیگر محققین صحت سنجی شده است. شکل 5 تطابق خوبی بین خروجی مدل 1 و نتایج آزمایشگاهی مراجع [۵، ۱۲-۷، ۱۹، ۲۰، ۲۵، ۳۱، ۳۷-۵۱] را نشان می‌دهد. بنابراین مدل 1 با تمامی ضرایب تصحیح در نظر گرفته شده مدلی مطمئن برای پیش‌بینی میزان کاهش سطح فعال می‌باشد.

صحت سنجی رسوب استولد ذرات پلاتین: مدل ارائه شده برای رسوب استولد ذرات پلاتین و توده شدن آنها (معادله (23)) با استفاده از نتایج تجربی بی و فولر صحت سنجی شده است [8].

بیشنه و کمینه ولتاژ و دوره تناوب پروتکل بارگذاری به ترتیب 1.2 ولت، 0.87 ولت و 60 ثانیه می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که مدل مذکور قادر است درشت شدن قطر متوسط ذرات پلاتین را از مقدار اولیه‌شان ($\approx 3 nm$) پس از طی 7000 سیکل کاری پیش‌بینی نماید. نتایج این صحت سنجی در جدول 2 گزارش شده است. همانطور که مشاهده می‌شود این مدل با خطای کمتر از 6% به خوبی شعاع نهایی ذرات پلاتین را محاسبه نموده است.

صحت سنجی پیش‌بینی کارایی لایه کاتالیست: همانگونه که گفته شد مجموع مدل 1 و 2 قادر به پیش‌بینی افت کارایی لایه کاتالیست در طی بارگذاری دوره‌ای می‌باشد.

کاهش کارایی لایه کاتالیست طی بارگذاری (بیشنه ولتاژ 1.2 ولت، کمینه ولتاژ 0.87 ولت و دوره تناوب 60 ثانیه) در دو دمای مختلف محاسبه شده و با نتایج تجربی بی و فولر مقایسه شده است [8]. شکل 6 تطابق بسیار

جدول 2 صحت سنجی نتایج رسوب استولد ذرات پلاتین با آزمایش‌های مرجع [8]

Table 2 Ostwald ripening of Pt particle validation with experiments of Ref [8]

ردیف	دما (K)	زمان (s)	شعاع اولیه [8] (nm)	بدست آمده آزمایشگاهی (%)	شعاع نهایی خطأ [8] (nm)
1	313	$7000 \times 60 = 420000$	5.17	3.3	4.9
2	333	420000	7.81	3.3	7.6
3	353	420000	8.59	3.3	8.1

- Bisector ■ P. Ferreira et al. (2005) ▲ P. Urchaga et al. (2012)
- M.F. Mathias et al. (2005) × S.G. Rinaldo (2013) ● A. Marcu et al. (2012)
- M. Uchimura et al. (2008) - A. Ohma et al. (2011) - F. Hasché et al. (2011)
- S.V. Selvaganesh et al. (2012) ■ R. Makharia et al. (2006) ▲ V. B. Avakov et al. (2013)
- S. Jomori et al. (2012) × A. Marcu (2014) ● Z. Xu et al. (2012)
- Y.C. Park et al. (2014) - Bi and Fuller (2008) - W. Bi et al. (2009)
- C. Paik et al. (2007) ■ A.C. Fernandes et al. (2010) ▲ D. He et al. (2011)
- ×
- M.K. Debe et al. (2006) × S. Ye et al. (2006) ● Borup and Mukundan (2010)
- J. Speder et al. (2014) - B. Merzougui et al. (2006) - F. Hiraoka et al. (2013)

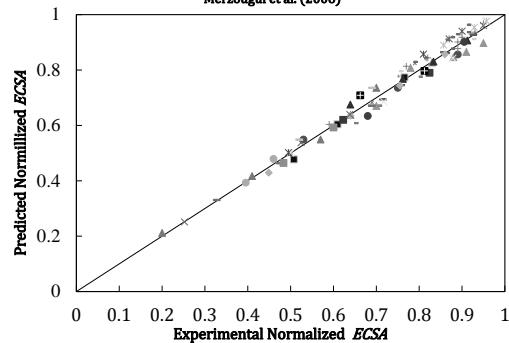


Fig. 5 Verification of predicted normalized ECSA with experimental data of different Refs [5, 7-12, 19, 20, 25, 31, 37-51].

شکل 5 صحت سنجی سطح فعال الکتروشیمیایی محاسبه شده با نتایج آزمایش‌های تجربی مراجع [۵، ۱۲-۷، ۱۹، ۲۰، ۲۵، ۳۱، ۳۷-۵۱].

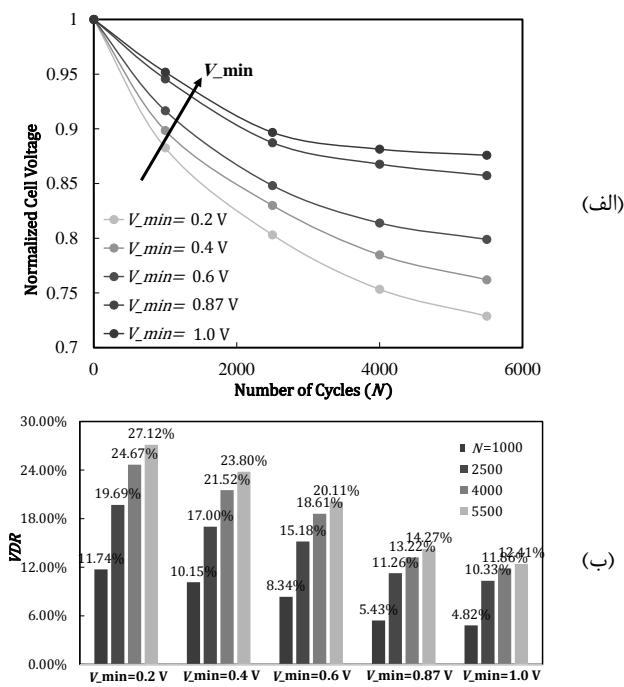


Fig. 8 Minimum voltage of protocol effect on (a) normalized cell voltage and (b) VDR during load cycling.

شکل 8 اثر کمینه ولتاژ پروتکل بر (الف) ولتاژ نرمال شده، (ب) نرخ زوال ولتاژ.

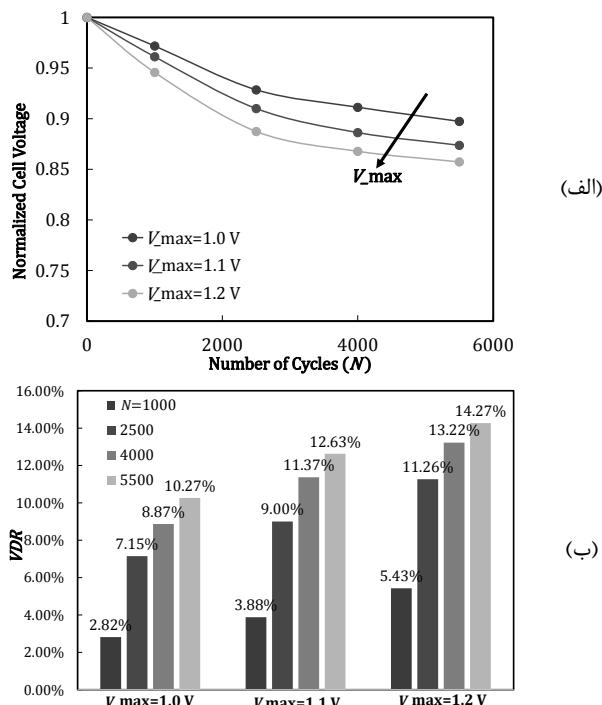


Fig. 9 Maximum voltage of protocol effect on (a) normalized cell voltage and (b) VDR during load cycling.

شکل 9 اثر بیشینه ولتاژ پروتکل بر (الف) ولتاژ نرمال شده، (ب) نرخ زوال ولتاژ.

دارد زیرا به صورت مستقیم بر کاهش سطح فعال اکتروشیمیایی اثر گذارد. این موضوع نیز توسط محقق دیگر بیان شده است [9].

8- نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر، مدلی بر پایه مشاهدات تجربی موجود برای پیش‌بینی

دما از 60 به 80 درجه سیلیسیوس 20.26% افزایش می‌یابد. این مقدار افزایش به مراتب قابل ملاحظه است.

روطوبت نسبی: اثر رطوبت نسبی واکنش‌دهنده‌ها بر روی نرخ زوال ولتاژ و همچنین ولتاژ نرمال شده در شکل 7 نشان داده شده است. با کاهش میزان رطوبت نسبی از 100% به 50% ولتاژ از 14.27% به 8.57% افزایش می‌یابد. همچنین ولتاژ نرمال شده پلی از 0.915 به 0.86 به 0.86% افزایش می‌یابد. این نتیجه اثر مستقیم رطوبت نسبی را بر نرخ زوال لایه کاتالیست نشان می‌دهد. این موضوع در رابطه (17) نیز بیان شده است.

کمینه ولتاژ: کمینه ولتاژ پروتکل نیز اثر زیادی بر نرخ زوال ولتاژ دارد. با فرض ثابت بودن بیشینه ولتاژ (V_{max}) دامنه نوسانات ولتاژ با کاهش کمینه ولتاژ افزایش می‌یابد ($V_{amp} = V_{max} - V_{min}$). از سوی دیگر با توجه به رابطه (15)، با افزایش دامنه نوسانات ولتاژ، ثابت واکنش کاهش سطح فعال افزایش می‌یابد و در پی آن سطح فعال اکتروشیمیایی و کارایی لایه کاتالیست کاهش می‌یابد. شکل 8 به خوبی اثر تغییرات کمینه ولتاژ پروتکل را بر ولتاژ نرمال شده و همچنین بر نرخ زوال ولتاژ پس از طی سیکل‌های مختلف نشان می‌دهد.

بیشینه ولتاژ: شکل 9 اثر بیشینه ولتاژ پروتکل بارگذاری را بر روی ولتاژ نرمال شده و همچنین نرخ زوال ولتاژ نشان می‌دهد. از آنجایی که با افزایش میزان ولتاژ بیشینه به ازای ولتاژ کمینه ثابت میزان دامنه نوسانات ولتاژ تحت پروتکل بارگذاری افزایش می‌یابد، لذا این موضوع سبب کاهش میزان ولتاژ نرمال شده سلول و همچنین افزایش نرخ زوال ولتاژ در چگالی جریان 8000 A.m⁻² می‌شود.

فشار: اثر فشار به عنوان آخرین پارامتر عملکردی در شکل 10 بر روی ولتاژ نرمال شده و نرخ زوال ولتاژ نشان داده شده است. این پارامتر کمترین تاثیر را

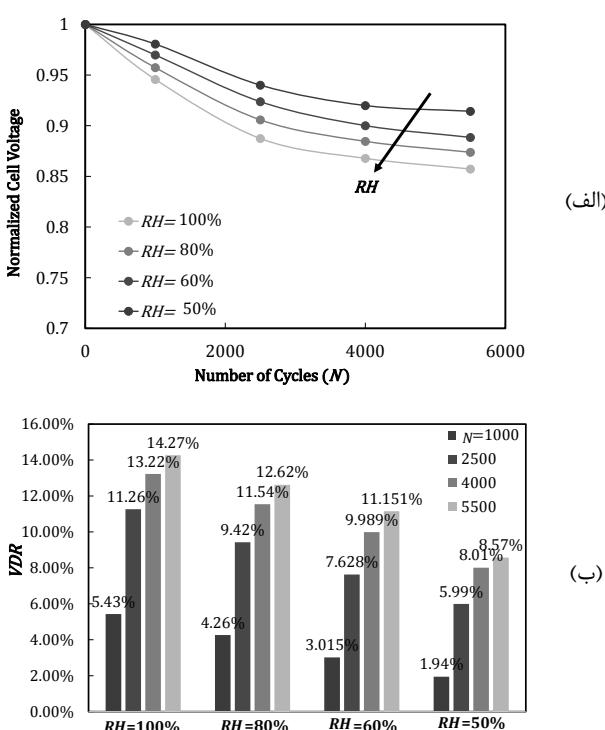
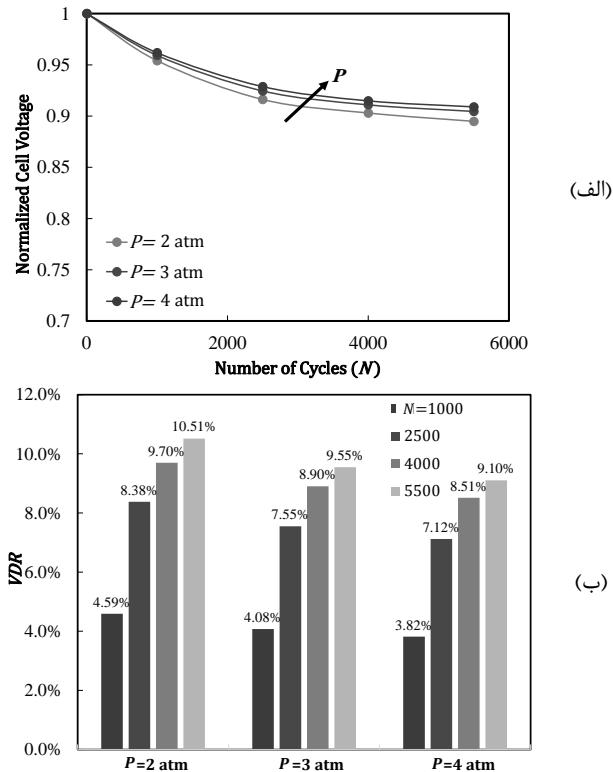


Fig. 7 Relative humidity effect on (a) normalized cell voltage and (b) VDR during load cycling.

شکل 7 اثر رطوبت نسبی پروتکل بر (الف) ولتاژ نرمال شده، (ب) نرخ زوال ولتاژ.

- [6] N. Garland, T. Benjamin, J. Kopasz, DOE fuel cell program: Durability technical targets and testing protocols, *ECS Transactions*, Vol. 11, No. 1, pp. 923-931, 2007.
- [7] A. Ohma, K. Shinohara, A. Iiyama, T. Yoshida, A. Daimaru, Membrane and catalyst performance targets for automotive fuel cells by FCCJ membrane, catalyst, MEA WG, *ECS Transactions*, Vol. 41, No. 1, pp. 775-784, 2011.
- [8] W. Bi, T. F. Fuller, Temperature Effects on PEM Fuel Cells Pt/C Catalyst Degradation, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 155, No. 2, pp. B215-B221, 2008.
- [9] W. Bi, Q. Sun, Y. Deng, T. F. Fuller, The effect of humidity and oxygen partial pressure on degradation of Pt/C catalyst in PEM fuel cell, *Electrochimica Acta*, Vol. 54, No. 6, pp. 1826-1833, 2009.
- [10] F. Hiraoka, K. Matsuzawa, S. Mitsuhashima, Degradation of Pt/C under various potential cycling patterns, *Electrocatalysis*, Vol. 4, No. 1, pp. 10-16, 2013.
- [11] M. F. Mathias, R. Makharia, H. A. Gasteiger, J. J. Conley, T. J. Fuller, C. J. Gittleman, S. S. Kocha, D. P. Miller, C. K. Mittelstaedt, T. Xie, Two fuel cell cars in every garage, *Electrochemical Society Interface*, Vol. 14, No. 3, pp. 24-35, 2005.
- [12] C. Paik, G. Saloka, G. Graham, Influence of cyclic operation on PEM fuel cell catalyst stability, *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 10, No. 2, pp. B39-B42, 2007.
- [13] S. V. Selvaganesh, G. Selvarani, P. Sridhar, S. Pitchumani, A. Shukla, Durable electrocatalytic activity of Pt-Au/C cathode in PEMFCs, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 13, No. 27, pp. 12623-12634, 2011.
- [14] Y. Zhang, S. Chen, Y. Wang, W. Ding, R. Wu, L. Li, X. Qi, Z. Wei, Study of the degradation mechanisms of carbon-supported platinum fuel cells catalyst via different accelerated stress test, *Journal of Power Sources*, Vol. 273, No. 1, pp. 62-69, 2015.
- [15] Z. M. Zhou, Z. G. Shao, X. P. Qin, X. G. Chen, Z. D. Wei, B. L. Yi, Durability study of Pt-Pd/C as PEMFC cathode catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, No. 4, pp. 1719-1726, 2010.
- [16] A. Marcu, G. Toth, S. Kundu, L. Colmenares, R. Behm, Ex situ testing method to characterize cathode catalysts degradation under simulated start-up/shut-down conditions—A contribution to polymer electrolyte membrane fuel cell benchmarking, *Journal of Power Sources*, Vol. 215, No. 1, pp. 266-273, 2012.
- [17] M. Moein-Jahromi, M. Kermani, Performance prediction of PEM fuel cell cathode catalyst layer using agglomerate model, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, No. 23, pp. 17954-17966, 2012.
- [18] E. Afshari, N. Baharloo Hooreh, Analysis of oxygen transport and pressure drop in a PEM fuel cell cathode with partially blocked flow channel, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 12, No. 5, pp. 43-58, 2012. (In Persian).
- [19] M. K. Debe, A. K. Schmoeckel, G. D. Vernstrom, R. Atanasoski, High voltage stability of nanostructured thin film catalysts for PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, Vol. 161, No. 2, pp. 1002-1011, 2006.
- [20] B. Merzougui, S. Swathirajan, Rotating disk electrode investigations of fuel cell catalyst degradation due to potential cycling in acid electrolyte, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 153, No. 12, pp. A2220-A2226, 2006.
- [21] A. Baldan, Progress in Ostwald ripening theories and their applications to the γ' -precipitates in nickel-base superalloys. Part II: Nickel-base superalloys, *Journal of Materials Science*, Vol. 37, No. 12, pp. 2379-2405, 2002.
- [22] J. H. Yao, K. Elder, H. Guo, M. Grant, Theory and simulation of Ostwald ripening, *Physical Review B*, Vol. 47, No. 21, pp. 14110, 1993.
- [23] S. R. Schmid, B. J. Hamrock, B. O. Jacobson, *Fundamentals of Machine Elements*, Third Edition, pp. 156-176, New York: CRC Press, 2014.
- [24] J. E. Shigley, C. R. Mischke, R. G. Budynas, *Mechanical Engineering Design*, Eighth Edition, pp. 257-346, New York: McGraw-Hill, 2004.
- [25] P. Urchaga, S. M. Goli, C. A. Rice, Study of the Cathode Catalyst Layer Degradation Mechanisms in PEM Fuel Cell, *Proceeding of The Electrochemical Society*, Honolulu, Hawaii, October 7-12, 2012.
- [26] X. Wang, R. Kumar, D. J. Myers, Effect of voltage on platinum dissolution relevance to polymer electrolyte fuel cells,



شکل ۱۰ اثر فشار بر (الف) ولتاژ نرمال شده، (ب) نرخ زوال ولتاژ.

کاهش سطح فعال الکتروشیمیایی در اثر اعمال بار دوره‌ای با استفاده از ایجاد شباهتی با پدیده خستگی فولاد ارائه گردید. همچنین افزایش شعاع کلوخه‌ها (توده‌ای شدن لایه کاتالیست) در اثر اعمال بار دوره‌ای، با استفاده از مدل رسوب استوالد ذرات مدلسازی شد که این خروجی‌ها می‌تواند به عنوان روردی مدل توده‌ای لایه کاتالیست در پیش‌بینی کارایی آن پس از طی سیکل‌های مختلف مورد استفاده قرار گیرند. نتایج مدلسازی‌های حاضر با مشاهدات تجربی موجود در تاریخچه، هم‌خوانی خوبی داشت. با انجام مطالعه‌ای پارامتری بر روی مدل، دما به عنوان موثرترین و فشار به عنوان کم اثرترین پارامترها بر روی نرخ زوال ولتاژ در طی بارگذاری سیکلیک شناخته شدند. بطوری که با تغییرات دما از 60 به 80 درجه سیلیسیوس و فشار از 2 به 4 اتمسفر افزایش نرخ زوال ولتاژ به ترتیب 20.26% و 1.41% خواهد بود.

۹- مراجع

- H. Hassanzadeh, H. Jafari, Modeling and optimization of fuel cell vehicle driver system with power of 50kW, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 16, No. 3, pp. 141-152, 2016. (In Persian).
- U. Drive, *Fuel cell technical team roadmap*, pp. 1-26, New York: U.S. Drive Partnership, 2013.
- J. Garche, C. K. Dyer, P. T. Moseley, Z. Ogumi, D. A. Rand, B. Scrosati, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, pp. 626-638, Newnes: Elsevier, 2013.
- M. S. Wilson, F. H. Garzon, K. E. Sickafus, S. Gottesfeld, Surface area loss of supported platinum in polymer electrolyte fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 140, No. 10, pp. 2872-2877, 1993.
- P. Ferreira, Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, H. Gasteiger, Instability of Pt/C electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells a mechanistic investigation, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 152, No. 11, pp. A2256-A2271, 2005.

- oxygen reduction reaction in PEMFC, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 159, No. 1, pp. B24-B33, 2011.
- [41]D. He, S. Mu, M. Pan, Perfluorosulfonic acid-functionalized Pt/carbon nanotube catalysts with enhanced stability and performance for use in proton exchange membrane fuel cells, *Carbon*, Vol. 49, No. 1, pp. 82-88, 2011.
- [42]R. Makharia, S. Kocha, P. Yu, M. A. Sweikart, W. Gu, F. Wagner, H. A. Gasteiger, Durable PEM fuel cell electrode materials: Requirements and benchmarking methodologies, *ECS Transactions*, Vol. 1, No. 8, pp. 3-18, 2006.
- [43]A. Marcu, *Preparation, characterization and degradation investigations of cathode catalysts for automotive PEM fuel cells systems*, PhD Thesis, Natural Science Institute for Surface Chemistry and Catalysis, Ulm University, Ulm, 2014.
- [44]A. Marcu, G. Toth, R. Srivastava, P. Strasser, Preparation, characterization and degradation mechanisms of PtCu alloy nanoparticles for automotive fuel cells, *Journal of Power Sources*, Vol. 208, No. 3, pp. 288-295, 2012.
- [45]Y.-C. Park, K. Kakinuma, M. Uchida, H. Uchida, M. Watanabe, Detrimental effects of interim cyclic voltammetry on Pt/carbon black catalyst degradation during start-up/shutdown cycling evaluation, *Electrochimica Acta*, Vol. 123, No. 5, pp. 84-92, 2014.
- [46]S. G. Rinaldo, *Modelling cathode catalyst degradation in polymer electrolyte fuel cells*, PhD Thesis, Department of Chemistry, Simon Fraser University, Burnaby, 2013.
- [47]S. V. Selvaganesh, G. Selvarani, P. Sridhar, S. Pitchumani, A. Shukla, A Durable RuO₂-Carbon-Supported Pt Catalyst for PEFCs: A Cause and Effect Study, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 159, No. 5, pp. B463-B470, 2012.
- [48]J. Speder, A. Zana, I. Spanos, J. J. Kirkensgaard, K. Mortensen, M. Hanzlik, M. Arenz, Comparative degradation study of carbon supported proton exchange membrane fuel cell electrocatalysts—The influence of the platinum to carbon ratio on the degradation rate, *Journal of Power Sources*, Vol. 261, No. 3, pp. 14-22, 2014.
- [49]M. Uchimura, S. Sugawara, Y. Suzuki, J. Zhang, S. S. Kocha, Electrocatalyst durability under simulated automotive drive cycles, *ECS Transactions*, Vol. 16, No. 2, pp. 225-234, 2008.
- [50]Z. Xu, H. Zhang, H. Zhong, Q. Lu, Y. Wang, D. Su, Effect of particle size on the activity and durability of the Pt/C electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cells, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 111, No. 1, pp. 264-270, 2012.
- [51]S. Ye, M. Hall, H. Cao, P. He, Degradation resistant cathodes in polymer electrolyte membrane fuel cells, *ECS Transactions*, Vol. 3, No. 1, pp. 657-666, 2006.
- [52]M. N. Abbas, Modeling of Porosity Equation For Water Flow Through Packed Bed Of Monosize Spherical Packing, *Journal of Engineering and Development*, Vol. 15, No. 4, pp. 205-226, 2011.
- [53]*Toray Carbon Paper 060 Data Sheet*, Accessed on 04 April 2016; <http://www.fuelcellstore.com/toray-carbon-paper-060>.
- Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 9, No. 5, pp. A225-A227, 2006.
- [27]R. M. Darling, J. P. Meyers, Kinetic model of platinum dissolution in PEMFCs, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 150, No. 11, pp. A1523-A1527, 2003.
- [28]Y. Shao-Horn, W. Sheng, S. Chen, P. Ferreira, E. Holby, D. Morgan, Instability of supported platinum nanoparticles in low-temperature fuel cells, *Topics in Catalysis*, Vol. 46, No. 3-4, pp. 285-305, 2007.
- [29]A. V. Virkar, Y. Zhou, Mechanism of catalyst degradation in proton exchange membrane fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 154, No. 6, pp. B540-B547, 2007.
- [30]I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov, The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 19, No. 1-2, pp. 35-50, 1961.
- [31]S. Jomori, N. Nonoyama, T. Yoshida, Analysis and modeling of PEMFC degradation: Effect on oxygen transport, *Journal of Power Sources*, Vol. 215, No. 4, pp. 18-27, 2012.
- [32]M. Moein-Jahromi, S. Movahed, M. Kermani, Numerical study of the cathode electrode in the Microfluidic Fuel Cell using agglomerate model, *Journal of Power Sources*, Vol. 277, No. 1, pp. 180-192, 2015.
- [33]N. Khajeh-Hosseini-Dalasm, M. Fesanghary, K. Fushinobu, K. Okazaki, A study of the agglomerate catalyst layer for the cathode side of a proton exchange membrane fuel cell: Modeling and optimization, *Electrochimica Acta*, Vol. 60, No. 1, pp. 55-65, 2012.
- [34]C. Wilke, P. Chang, Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions, *AIChE Journal*, Vol. 1, No. 2, pp. 264-270, 1955.
- [35]H. Fathi, S. H. Mansouri, A. Raoof, Pore scale modeling of cathode catalyst layer of PEM fuel cell to investigate the tortuosity and effective diffusivity, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 17, No. 2, pp. 10-18, 2017. (In Persian).
- [36]H. Heidary, M. J. Kermani, N. Khajeh-Hosseini-Dalasm, Performance analysis of PEM fuel cells cathode catalyst layer at various operating conditions, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 41, No. 47, pp. 22274-22284, 2016.
- [37]V. Avakov, A. Aliev, L. Beketaeva, V. Bogdanovskaya, E. Burkovskii, A. Datskevich, B. Ivanitskii, L. Kazanskii, A. Kapustin, O. Korchagin, Study of degradation of membrane-electrode assemblies of hydrogen-oxygen (air) fuel cell under the conditions of life tests and voltage cycling, *Russian Journal of Electrochemistry*, Vol. 50, No. 8, pp. 773-788, 2014.
- [38]R. L. Borup, R. Mukundan, PEM fuel cell degradation, *ECS Transactions*, Vol. 33, No. 1, pp. 17-26, 2010.
- [39]A. C. Fernandes, V. A. Paganin, E. A. Ticianelli, Degradation study of Pt-based alloy catalysts for the oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 648, No. 2, pp. 156-162, 2010.
- [40]F. Hasché, M. Oezaslan, P. Strasser, Activity, structure and degradation of dealloyed PtNi₃ nanoparticle electrocatalyst for the