



پیش بینی زوال لایه کاتالیست کاتد پیل سوختی غشاء پلیمری تحت بارگذاری دوره‌ای

مهد معین جهرمی¹، محمدجعفر کرمانی^{2*}، سعید موحّد³

1- دانشجوی دکتری، مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

2- دانشیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

3- استادیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

* تهران، صندوق پستی 15875-4413، mkermani@aut.ac.ir

چکیده

اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی کامل

دریافت: 19 بهمن 1395

پذیرش: 06 فروردین 1396

ارائه در سایت: 06 خرداد 1396

کلید واژگان:

زوال لایه کاتالیست

بارگذاری دوره‌ای

سطح فعال الکتروشیمیایی

رسوب استوالد

کارایی لایه کاتالیست

از مهمترین مشکلات موجود بر سر راه تجاری 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 تامین توان برای خودروها می‌باشد. مدل جدیدی بر اساس مطالعات تجربی موجود برای بررسی کاهش کارایی پیل تحت بارگذاری متناوب ارائه شده است. این مدل از دو زیر-مدل تشکیل شده است: مدل 1، میزان کاهش سطح فعال الکتروشیمیایی لایه کاتالیست را تحت بارگذاری متناوب با استفاده از برقراری شباهتی با آنالیز خستگی فولاد و بکار بردن ضرایب، محاسبه می‌کند. در این مدل همچنین رسوب استوالد ذرات توده‌ای شبیه سازی شده است. صحت سنجی این مدل تطابق خوبی بین خروجی آن و اطلاعات بدست آمده از آزمایشات تجربی با خطای کمتر از 7% را نشان می‌دهد. مدل 2، 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 1 و 2 قادر به پیش‌بینی کارایی لایه کاتالیست تحت بارگذاری متناوب است. مطالعات پارامتری برای بررسی اثر پارامترهای عملکردی بر نرخ زوال و لذا انجام شده است. نتایج نشان می‌دهد که دما دارای بیشترین تاثیر بر نرخ زوال و لذا است بطوریکه با افزایش دما از 60 به 80 درجه سانتیگراد 20.26% نرخ زوال افزایش می‌یابد. فشار نیز کمترین تاثیر را دارد بطوریکه با افزایش فشار از 2 به 4 اتمسفر نرخ زوال و لذا 1.41% افزایش می‌یابد.

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, mkermani@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.

1- مقدمه

بارگذاری خودرویی (بارگذاری دوره‌ای) دو مشکل عمده در مورد پیل سوختی غشاء پلیمری است. بارگذاری دوره‌ای باعث تخریب و کاهش سطوح فعال الکتروشیمیایی¹ و در پی آن کاهش کارایی کلی پیل می‌شود [3]. در حالت کلی بارگذاری بر روی پیل در یک سیکل رانندگی شامل آیدلینگ²، کارکرد تحت ولتاژ مدار باز³، بارگذاری دوره‌ای (متناوب) و سیکل‌های خاموش-

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 [1]. در این راستا می‌توان به نقشه راه وزارت انرژی آمریکا اشاره کرد که در آن پیل سوختی غشاء پلیمری را به عنوان تامین کننده توان خودرو و جایگزین موتورهای احتراق داخلی در نظر گرفته است [2]. قیمت تمام شده بالا و طول عمر پایین بخصوص در شرایط

¹ Electro-Chemical Surface Area (ECSA)² Idling³ 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)

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

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 ایکس⁴ 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 [5]. نتایج کار آنها نشان داد که لگاریتم غلظت یون پلاتین با افزایش ولتاژ به صورت خطی افزایش می‌یابد [5]. ژنگ و همکارانش سیکل‌های بارگذاری مختلفی را مورد بررسی تجربی قرار دادند مانند [14]: (الف) 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 $61.38 \text{ m}^2 \text{ gPt}^{-1}$ به $33.74 \text{ m}^2 \text{ gPt}^{-1}$ و تحت بارگذاری (ب) از $61.93 \text{ m}^2 \text{ gPt}^{-1}$ به $39.98 \text{ m}^2 \text{ gPt}^{-1}$ گزارش کردند [14]. 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 تأثیر بسزایی در زوال لایه کاتالیست دارد. محققین زیادی اثر پروتکل‌های مختلف بارگذاری را بر روی زوال مورد بررسی و آزمایش قرار داده‌اند [7, 12, 16]. 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 [12].

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، برعکس هنگام روشن شدن پیل سمت آند با هیدروژن سوخت گیری می‌شود. لذا در بازه‌ای از زمان سمت آند با هیدروژن و هوا توأم 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 [3].

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 1 نشان داده شده است. مدل 1 میزان کاهش سطح فعال الکتروشیمیایی و همچنین افزایش شعاع ذرات توده‌ای ($r_{t,agg}$) طی رسوب استوالد 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 توده‌ای⁵ (نتایج مطالعه پیشین [17]، مدل 2) و همچنین میزان سطح فعال و شعاع کلوخه‌ها (خروجی مدل 1) 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.

2- شرحی بر مدلسازی

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

روشن می‌شود [3]. هریک از این حالت‌ها به نحوی باعث تخریب سطوح فعال انجام واکنش و کاهش کارایی پیل می‌شوند. دو پدیده اصلی که ناشی از این نوع بارگذاری باعث کاهش سطوح فعال الکتروشیمیایی می‌شود انحلال پلاتین (کاتالیست) در یونومر¹ و رسوب استوالد ذرات پلاتین می‌باشد [4].

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 [3]. همانگونه که در ادامه توضیح داده می‌شود به دلیل عدم نوسان در ولتاژ در این حالت نرخ انحلال پلاتین در یونومر نسبت 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 [4]. 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 [3].

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 معمولاً بلافاصله پس از روشن شدن و درست پیش از خاموش شدن اتفاق می‌افتد. پیل در طول عمر مفیدش در حدود 100 ساعت در معرض این نوع بارگذاری خواهد بود [3]. فریبرا و همکارانش آزمایشاتی را در خصوص بررسی این نوع بارگذاری و همچنین بارگذاری آیدلینگ انجام دادند [5]. پیل برای مدت 2000 ساعت تحت شرایط آیدلینگ (0.75 ولت معادل با چگالی جریان 0.2 Acm^{-1}) 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، بطوریکه بعد از 2000 ساعت مقدار سطح فعال الکتروشیمیایی از $75 \text{ m}^2 \text{ gPt}^{-1}$ به $15 \text{ m}^2 \text{ gPt}^{-1}$ و $40 \text{ m}^2 \text{ gPt}^{-1}$ به ترتیب برای حالت کارکرد مدار باز و آیدلینگ کاهش یافت.

بارگذاری دوره‌ای: این حالت در واقع محتمل‌ترین و شایع ترین حالت بارگذاری بر روی پیل سوختی به عنوان منبع تأمین توان خودرو می‌باشد. در روش‌های آزمایشگاهی و تجربی معمولاً برای تخمین میزان طول عمر پیل از آزمون‌های تسریع یافته 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 [6, 7]. البته اثر بارگذاری دوره‌ای توسط محققین زیادی بررسی شده است [8-15]. بی و همکارانش اثر پارامترهایی نظیر دما و رطوبت نسبی واکنش‌دهنده‌ها را بر نرخ زوال لایه کاتالیست تحت بارگذاری دوره‌ای به صورت تجربی بررسی نمودند [9]. 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. فریبرا و همکارانش در آزمایش‌های خود زوال لایه کاتالیست پلاتین کربنی تی تی کی² را تحت بارگذاری دوره‌ای (نوسان ولتاژ بین 0.6 تا 1 ولت) بررسی کردند [5]. نتایج آزمایش آنها حاکی از کاهش بیش از 63% سطح فعال

¹ Ionomer

² Accelerated Degradation Test (ADT)

³ TKK

⁴ X-Ray Diffraction (XRD)

⁵ Agglomerate Model

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

$S(N)$ که سطح فعال الکتروشیمیایی بی بعد در هر سیکل کاری می‌باشد، در واقع تابعی از تعداد سیکل‌های بارگذاری اعمال شده، N ، به پیل 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 1-2). 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 $S_{\min}$ تا کاهش سطح فعال پس از گذشت N سیکل یعنی $S(N)-S_{\min}$ ، سطح فعال به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\int_{S_{\min}}^{S(N)-S_{\min}} \frac{dS}{S} = - \int_0^N K dN, \quad \ln \left(\frac{S(N)-S_{\min}}{1-S_{\min}} \right) = -KN. \quad (3)$$

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 کمینه مقدار خودش $S_{\min}$ می‌رسد و لذا از آن به بعد میزان نرخ کاهش سطح یعنی dS/dN به سمت صفر میل می‌کند. شایان ذکر است که موضوعی بسیار مشابه با این پدیده در علم مکانیک جامدات وجود دارد که در آن میزان استحکام فولاد تحت بارگذاری دوره‌ای خستگی (تنش‌های متناوب) کاهش می‌یابد به گونه‌ای که استحکام خستگی فولاد به صورت خطی با لگاریتم تعداد سیکل‌های بارگذاری کاهش می‌یابد [24,23]. این موضوع در شکل 2 (الف) به خوبی نشان داده شده است. اگر میزان بارگذاری خستگی بر فولاد به اندازه کافی کم باشد استحکام فولاد بعد از تعداد معینی سیکل بارگذاری به کمینه مقدار خود می‌رسد و از آن به بعد با افزایش تعداد سیکل استحکام خستگی کاهش نمی‌یابد (حد دوام² فولاد که در شکل 2 (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 پیل/ 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 شباهت³ بین خستگی فولاد و کاهش سطح فعال الکتروشیمیایی می‌توان راه حلی 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 پیل تعریف می‌شود سپس میزان کاهش سطح فعال در دیگر شرایط که با شرایط استاندارد تفاوت دارد با استفاده از تعدادی ضرایب

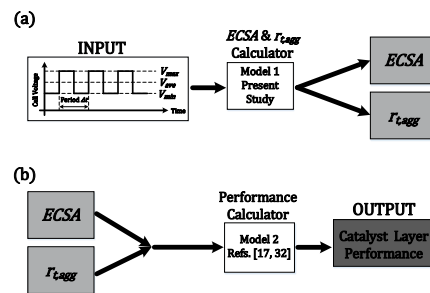


Fig. 1 I-O diagram of simulation procedure, (a) Model 1, (b) Model 2.

شکل 1 نمودار ورودی-خروجی فرآیند مدل‌سازی، (الف) مدل 1، (ب) مدل 2.

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 استوالد [5,3].

این دو پدیده برای محاسبه میزان کاهش سطح فعال الکتروشیمیایی و همچنین افزایش شعاع ذرات توده‌ای در مدل 1 شکل 1 مدل‌سازی شده‌اند. خروجی مدل 1 به عنوان ورودی مدل 2 برای پیش‌بینی میزان افت کارایی لایه کاتالیست تحت بارگذاری دوره‌ای استفاده می‌شود.

1-2- فرضیات

این مدل‌سازی یک مدل شبه پایا با فرضیات زیر است:

(الف) پیل سوختی دارای غشاء پلیمری از جنس یونومر بوده و همچنین لایه کاتالیست فقط متشکل از ذرات Pt/C است.

(ب) در هر سیکل، پیل سوختی غشاء پلیمری در حالت پایا کار می‌کند.

(پ) واکنش‌ها در حالت دما و فشار ثابت اتفاق می‌افتند. همچنین گازها ایده آل فرض می‌شوند [18].

(ت) واکنش کاهش اکسیژن¹ 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 مستغرق شده در فاز یونومر بسیار کم است (محلول رقیق) [22,21].

(ج) در اثر اعمال بارگذاری الکترونیکی دوره‌ای پس از گذشت تعداد زیادی سیکل نهایتاً میزان سطح فعال الکتروشیمیایی به یک مقدار مینیمم می‌رسد.

2-2- معادلات حاکم

در این بخش ابتدا چگونگی کاهش سطح فعال و افزایش شعاع ذرات توده‌ای بررسی شده (مدل 1، شکل 1) و سپس معادلات دیفرانسیل حاکم بر عملکرد پیل آورده می‌شود (مدل 2، شکل 1).

2-2-1- کاهش سطح فعال الکتروشیمیایی

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

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 واکنش-هاست.

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

دبی و همکارانش مقدار ثابت واکنش کاهش سطح الکتروشیمیایی را تحت شرایط استاندارد، بدست آوردند که مقدار آن در جدول 1 گزارش شده است [19]. آنها همچنین مقدار K را برای دماهای مختلف تحت رطوبت نسبی و پروتکل بارگذاری استاندارد به صورت تجربی بدست آوردند. با انجام برازش 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:

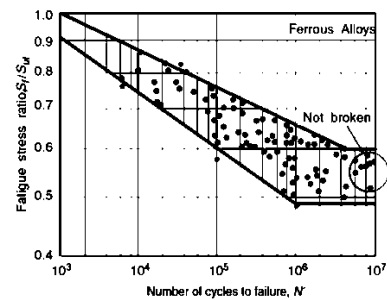
$$\left. \begin{array}{l} \ln(S) \propto V_{amp} \text{ معکوس} \\ \ln(S) \propto K \text{ معکوس} \end{array} \right\} \rightarrow K \propto V_{amp} \quad (10)$$

وَنگ و همکارانش [26]، دارلینگ و همکارانش و شاو-هورن و همکارانش [28] [27] نشان دادند که غلظت پلاتین حل شده در فاز یونومر ($C_{oo,Pt}$) به صورت لگاریتمی با ولتاژ افزایش می‌یابد، یعنی: $C_{oo,Pt} \propto \exp(V_{ave})$. این رابطه بین $C_{oo,Pt}$ و متوسط ولتاژ نوسانات پروتکل در بخش 4 نیز شرح داده شده است. از سوی دیگر با افزایش غلظت پلاتین محلول در یونومر میزان سطح فعال الکتروشیمیایی کاهش می‌یابد یعنی: $C_{oo,Pt} \propto \ln(S)$ معکوس. 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:

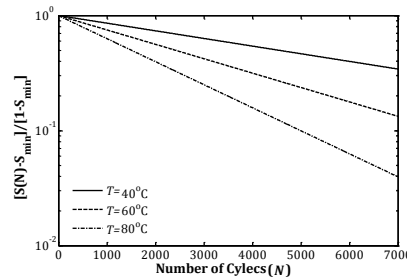
$$\left. \begin{array}{l} C_{oo,Pt} \propto \exp(V_{ave}) \\ \ln(S) \propto C_{oo,Pt} \text{ معکوس} \\ \ln(S) \propto K \text{ معکوس} \end{array} \right\} \rightarrow K \propto \exp(V_{ave}) \quad (11)$$

وَنگ و همکارانش همچنین نشان دادند که حلالیت پلاتین در فاز یونومر به صورت خطی با زمان عملکردی پیل، 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:



(الف)



(ب)

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 2 شباهت بین (الف) پدیده خستگی فولاد (الف نمودار باز چاپ شده با اخذ مجوز از گروه تیلولر و فرنسیس است.) [23]، (ب) کاهش سطح فعال الکتروشیمیایی 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 هرکدام 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 پیل 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} 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 60 درجه سانتیگراد،
- رطوبت نسبی 100%،
- پروتکل بارگذاری به صورت موج مربعی ولتاژ با بیشینه 1.2 ولت و کمینه 0.6 ولت و دوره تناوب 60 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 آرینیوس¹ دارد بطوریکه:

¹ Arrhenius

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

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

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

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،

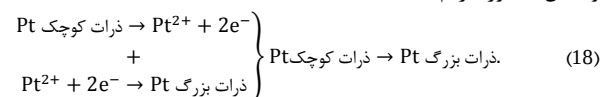
K_2 : ضریب تصحیح اگر متوسط نوسانات ولتاژ پروتکل با شرایط استاندارد متفاوت باشد،

K_3 : ضریب تصحیح اگر دوره تناوب 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:

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

2-2-2- 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 ($Pt^{2+} + 2e^- \rightarrow$ ذرات کوچک Pt). یون پلاتین می‌تواند در یونومر حل شود. سپس در طی واکنشی دیگر یون‌های پلاتین محلول در یونومر 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 $Pt^{2+} + 2e^- \rightarrow$) [29]. این بدین معنی است که ذرات کوچک پلاتین به یکدیگر چسبیده و کلوخه‌ای¹ می‌شوند و ذرات پلاتین با ابعاد بزرگتری را شکل می‌دهند. به عبارت دیگر با تجمع 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 پیشروی رسوب استوالد ذرات کوچک، کوچک‌تر شده (انحلال در یونومر) و از طرفی ذرات بزرگتر 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 ولی تعداد 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

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

Table 1. Operating, structural and kinetic parameters (base case condition) [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	---
کسر مولی اکسیژن	X_{O_2}	0.21	[8]
کسر مولی هیدروژن	X_{H_2}	1	[8]
ضخامت لایه کاتالیست	L_{CL}	50 μm	---
پیمایش لایه کاتالیست	τ	1.5 - 0.5ε _{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 درون لایه کاتالیست	L_{GDL}	0.1	[17]
مقاومت اهمیک غشاء	R_{Ohmic}	$7.2 \times 10^{-6} \Omega.m^2$	[8]
بارگذاری پلاتین بر واحد سطح لایه کاتالیست	m_{Pt}	0.005 kg. m ⁻²	[17]
بارگذاری پلاتین بر واحد سطح لایه کاتالیست	m_C	0.045 kg. m ⁻²	[17]
چگالی پلاتین	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 انتقال بار آندی	α_a	0.5	[17]
رسانایی پروتونی	κ	$17 (\Omega.m)^{-1}$	[17]
رسانایی الکترونی	σ	$72700 (\Omega.m)^{-1}$	[17]
شعاع اولیه ذرات توده‌ای	$r_{0,agg}$	0.3 μm	---
ضخامت فیلم یونومر اطراف ذره توده‌ای	δ_{agg}	40 nm	---
شعاع میانگین اولیه پلاتین	$R_{0,Pt}$	3.3 nm	[8]
چگالی جریان تبدالی مرجع	i_{ref}^{ref}	$10^{(0.0341T-16.96)} A.m^{-2}$	[17]
ثابت هانری اکسیژن در یونومر	$H_{O_2,l}$	0.3125 atm. m ³ . mol ⁻¹	[17]
ثابت هانری اکسیژن در آب	$H_{O_2,w}$	$1.33 \cdot \exp\left(-\frac{666}{T}\right) atm.m^3.mol^{-1}$	[17]
ضریب نفوذ اکسیژن در یونومر	$D_{O_2,l}$	$1.4276 \times 10^{-11} T - 4.2185 \times 10^{-9} m^2.s^{-1}$	[17]
چگالی انرژی سطحی	γ	2.37 J. m ⁻²	[27]
حجمی مولی پلاتین	Ω	$9.09 \times 10^{-6} m^3.mol^{-1}$	---
ثابت واکنش کاهش سطح در شرایط استاندارد	K_{SC}	4.5367×10^{-4}	[19]

$$\left. \begin{array}{l} C_{O_2,Pt} \propto t = \Delta t \cdot N \xrightarrow{\text{ثابت}} C_{O_2,Pt} \propto \Delta t \\ \ln(S) \text{ معکوس} \propto C_{O_2,Pt} \\ \ln(S) \text{ معکوس} \propto K \end{array} \right\} \rightarrow K \propto \Delta t \quad (12)$$

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:

¹ Agglomerate

به یکدیگر چسبیده 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 رسوب استوالد باعث کاهش انرژی سطحی سیستم می‌شود.

اگر غلظت پلاتین محلول در یونومر برای یک ذره با شعاع نامتناهی (ذره مسطح¹) برابر با $C_{\infty, Pt}$ باشد، آنگاه میزان غلظت ذره‌ی پلاتین با شعاع $R_{t, Pt}$ با استفاده از رابطه شناخته شده گیبس-تامسون² بدست می‌آید [22, 21]

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

$$\text{که در آن } \nu \text{ طول کاپیلاری}^3 \text{ است و به صورت معادله (20) تعریف می‌شود:}$$

$$\nu = \frac{2\gamma\Omega}{RT}, \quad T[K] \quad (20)$$

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

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

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

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

$D_{Pt, i}$ ضریب دیفیوژن پلاتین در یونومر است. $\bar{C}_{Pt}$ غلظت بالک⁴ پلاتین درون یونومر است.

لیفشیتز و اسلاویوزوف 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 رسوب استوالد ذرات پلاتین در فاز یونومر با رابطه (23) مدلسازی می‌شود:

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

$$k_d = \frac{8\gamma C_{\infty, Pt} \Omega^2 D_{Pt, i}}{9RT}$$

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 برابر خواهد بود با [22]:

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

معادلات (22) و (24) نشان می‌دهند که ذرات پلاتین با شعاع کوچکتر/ بزرگتر از $R_{t, Pt, critical}$ (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:

اگر: $R_{t, Pt} < R_{t, Pt, critical}$

$$\frac{dR_{t, Pt}}{dt} < 0 \quad \text{آنگاه } \frac{dR_{t, Pt}}{dt} < 0 \quad \text{لذا ذرات Pt کوچک می‌شوند,} \quad (25)$$

$$\frac{dR_{t, Pt}}{dt} > 0 \quad \text{آنگاه } \frac{dR_{t, Pt}}{dt} > 0 \quad \text{لذا ذرات Pt بزرگ می‌شوند.}$$

با توجه به معادله (21) اگر ذرات پلاتین بر اساس رسوب استوالد درشت شوند (رابطه (22))، $C_{R_{t, Pt}}$ کاهش می‌یابد این فرآیند تا زمانی که $C_{R_{t, Pt}}$ به $C_{\infty, Pt}$ برسد ادامه می‌یابد. لذا مومنوم محرک برای رسوب استوالد را می‌توان

¹ Flat Pt particle

² Gibbs-Thomson

³ Capillary

⁴ Bulk

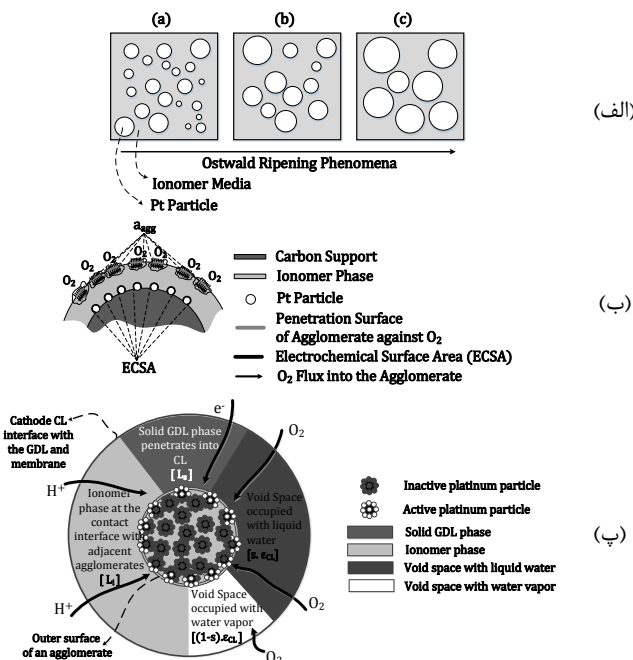


Fig. 3 (a) Ostwald ripening procedure of Pt particles in ionomer during the time, (b) oxygen penetration flux into an agglomerate to achieve to the ECSA, (c) reactants diffusion routes inside the catalyst layer to reach the outer surface of an agglomerate.

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

[33]:

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

که در آن $D_{O_2,water}^{eff}$ و $D_{O_2,vapor-e}^{eff}$ 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 برابرند با [33]:

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

ضریب نفوذ موثر اکسیژن در آب مایع با استفاده از تصحیح برگمان¹ برابر است با [17]:

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

$D_{O_2,water}$ ضریب نفوذ اکسیژن در آب مایع است که با استفاده از رابطه وایک-چنگ² بدست می‌آید [34]. τ نیز میزان پیچش لایه کاتالیست است که مقدارش در جدول 1 گزارش شده است. ضریب نفوذ موثر اکسیژن در بخار آب با استفاده از تصحیح برگمان برابر است با [33]:

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

$D_{O_2,vapor-e}$ ضریب نفوذ معادل اکسیژن در بخار آب است. از آنجایی که میزان پویش آزاد³ مولکول‌های اکسیژن در فاز بخار (l) و میانگین قطر حفره‌های لایه کاتالیست ($\bar{d}_p$) دارای مرتبه مقداری یکسانی هستند (به عبارت دیگر عدد نادسون $Kn = \frac{l}{\bar{d}_p}$ بین 0.1 تا 10 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]:

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

که در آن $D_{O_2,vapor}$ ضریب دیفیوژن باینری 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 عمده 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]:

$$\nabla \eta_{act} = \frac{d\eta_{act}}{dz} = \frac{i}{\kappa^{eff}} + \frac{i - I_8}{\sigma^{eff}} \quad (37)$$

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

$$\kappa^{eff} = (L_i)^\tau \kappa, \quad \sigma^{eff} = (1 - L_i - \varepsilon_{CL})^\tau \sigma \quad (38)$$

3- 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:

3-1- سطح مشترک لایه کاتالیست کاند و لایه نفوذ گاز

فرض می‌شود که تمامی پروتون‌هایی که به لایه کاتالیست کاند 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

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

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

2-2-3- دستگاه معادلات دیفرانسیل (مدل 2)

مدل 2، در واقع دستگاه معادلات دیفرانسیلی است که بر چگالی جریان تولیدی، غلظت اکسیژن و افت فعالسازی لایه کاتالیست کاند حاکم است و در مطالعات پیشین به تفصیل استخراج آنها شرح داده شده است [17]. بنابراین در ادامه دستگاه معادلات حاکم (مدل 2) به اختصار بیان می‌شود:

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

$$\nabla \cdot i = \frac{di}{dz} = 4F \frac{P_{O_2}}{H_{O_2,i}} \left[\frac{1}{E_r k_c (1 - \varepsilon_{CL})} + \frac{(r_{t,agg} + \delta_{agg}) \delta_{agg}}{a_{agg} r_{t,agg} D_{O_2,i}} \right]^{-1}, \quad (29)$$

$$k_c = \frac{m_{Pt}(ECSA)_N}{4F L_{CL} (1 - \varepsilon_{CL})} \left[\frac{i_0^{ref}}{C_{O_2}^{ref}} \right] \left[\exp \left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_{act} \right) - \exp \left(- \frac{\alpha_a F}{RT} \eta_{act} \right) \right]$$

که در آن $H_{O_2,i}$ ، ضریب هانری اکسیژن در یونومر، $D_{O_2,i}$ ، ضریب نفوذ اکسیژن در فاز یونومر، E_r ، ضریب تاثیر مدل توده‌ای، ε_{CL} ، تخلخل لایه کاتالیست، $r_{t,agg}$ ، شعاع ذرات توده‌ای در هر سیکل، 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} ، میزان بارگذاری پلاتین، $(ECSA)_N$ ، سطح فعال الکترودشیمیایی در سیکل N ام، L_{CL} ، ضخامت لایه کاتالیست، i_0^{ref} ، چگالی جریان تبدیلی مرجع، $C_{O_2}^{ref}$ ، 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 کاند بسیار اندک است، و اثر این تغییرات بر روی کارایی پیل سوختی نیز ناچیز است بنابراین نیازی به در نظر گرفتن معادله انرژی نیست و مدل سازی با توجه به فرض (پ) بخش 2-1 به صورت دما ثابت انجام می‌شود.

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

$$\nabla C_{O_2} = \frac{dC_{O_2}}{dz} = \frac{i - I_8}{4F D_{O_2}^{eff}} \quad (30)$$

I_8 چگالی جریان کلی پیل، C_{O_2} ، غلظت اکسیژن درون لایه کاتالیست و $D_{O_2}^{eff}$ ، ضریب کلی و موثر نفوذ اکسیژن درون لایه کاتالیست است. $D_{O_2}^{eff}$ 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 s درصد اشباع باشد آنگاه کسر حجمی آب مایع برابر با $s \cdot \varepsilon_{CL}$ و کسر حجمی بخار آب برابر با $(1-s) \cdot \varepsilon_{CL}$ 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 سطوح فعال الکترودشیمیایی در شکل 3 (پ) 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 رانج-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

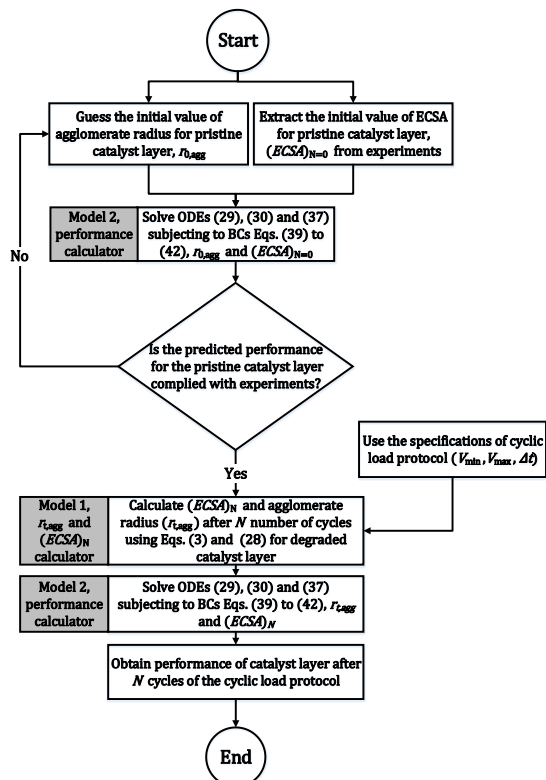


Fig. 4 Solution procedure flow chart.

شکل 4 فلوچارت روند حل.

اکسیژن، ($1-s$)، و مابقی توسط مولکول‌های آب مایع اشغال می‌شوند، (s). لذا غلظت اکسیژن در سطح مشترک لایه کاتالیست و نفوذ گاز از دو بخش تشکیل شده است [36]:

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

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

3-2- سطح مشترک لایه کاتالیست کاند و غشاء

اکسیژن نمی‌تواند به درون غشاء نفوذ کند، بنابراین:

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

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_δ) برابر باشد:

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

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 $i = I_\delta$ 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 دوره-ای به تعداد زیادی پارامترهای عملکردی و ساختاری به عنوان ورودی وابسته است. این ورودی‌ها گاهی تأثیر 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، $C_{\infty, Pt}$ 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 ($E_{rev, Pt}$)، و ابعاد پلاتین در هر لحظه ($R_{t, Pt}$)، به صورت زیر بستگی دارد [28]:

$$C_{\infty, Pt} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}] = \exp \left[\frac{2F(V_{ave} - E_{rev, Pt})}{RT} + \frac{4\gamma\Omega}{R_{t, Pt}RT} \right] \quad (43)$$

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

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

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]:

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

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 4000، 2500، 1000 و 5500 سیکل بارگذاری را نشان می‌دهد.

7- نتایج

اثر پنج پارامتر عملکردی (دما، فشار، رطوبت نسبی، کمینه و بیشینه 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 نتایج مفید برای استفاده کننده پیل خواهد بود.

نرخ زوال ولتاژ لایه کاتالیست¹ 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 8000 A.m^{-2} و به ازای تعداد سیکل‌های 4000، 2500، 1000 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 سلیسیوس و در چگالی جریان 8000 A.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 سلیسیوس 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

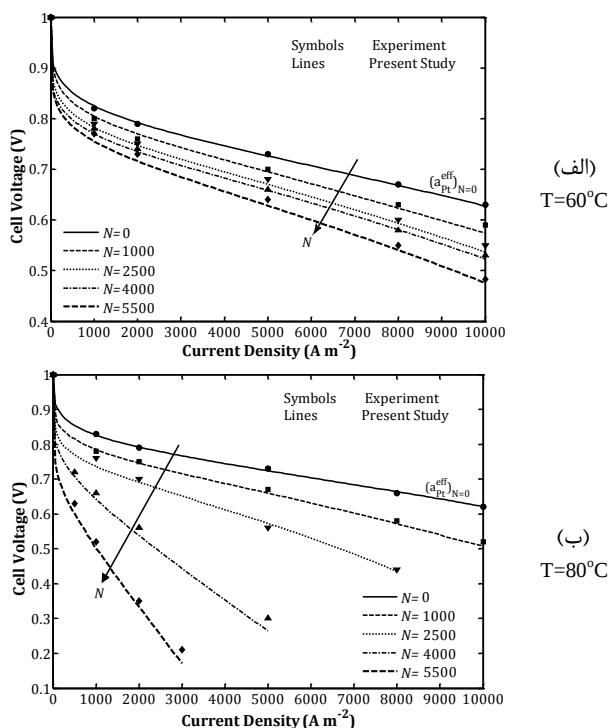


Fig. 6 Validation of catalyst layer performance during load cycling from $V_{max}=1.2\text{V}$ to $V_{min}=0.87\text{V}$ and $\Delta t=60\text{s}$, with experiments of Ref. [8], at (a) $T=60^\circ\text{C}$, (b) $T=80^\circ\text{C}$.

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

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 [5، 12-7، 19، 20، 25، 31، 37-51] 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 استوالد ذرات پلاتین: مدل ارائه شده برای رسوب استوالد ذرات پلاتین و توده شدن آنها (معادله (23)) با استفاده از نتایج تجربی بی و فولر صحت سنجی شده است [8].

بیشینه 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 ($\approx 3 \text{ nm}$) 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 (بیشینه 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 استوالد ذرات پلاتین با آزمایش‌های مرجع [8]

ردیف	دما (K)	زمان (s)	شعاع اولیه [8] (nm)	شعاع نهایی بدست آمده (nm)	شعاع نهایی آزمایشگاهی [8] (nm)	خطا (%)
1	313	$7000 \times 60 = 420000$	3.3	5.17	4.9	5.51
2	333	420000	3.3	7.81	7.6	2.76
3	353	420000	3.3	8.59	8.1	4.75

- | | | |
|-----------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| — 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. Selvaganesan 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. Merzougul et al. (2006) | - F. Hiraoka et al. (2013) |

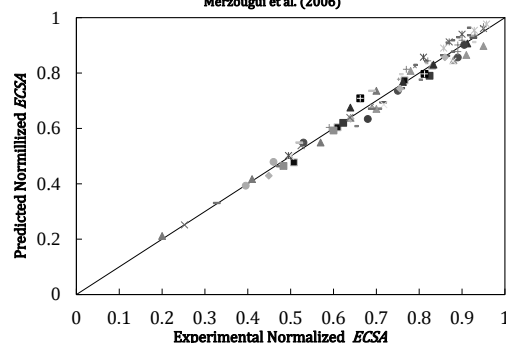


Fig. 5 Verification of predicted normalized ECSA with experimental data of different Refs [5, 7-12, 19, 20, 25, 31, 37-51].

شکل 5 صحت سنجی سطح فعال الکتروشیمیایی محاسبه شده با نتایج آزمایش‌های تجربی مراجع [5، 12-7، 19، 20، 25، 31، 37-51].

¹ Voltage Degradation Rate

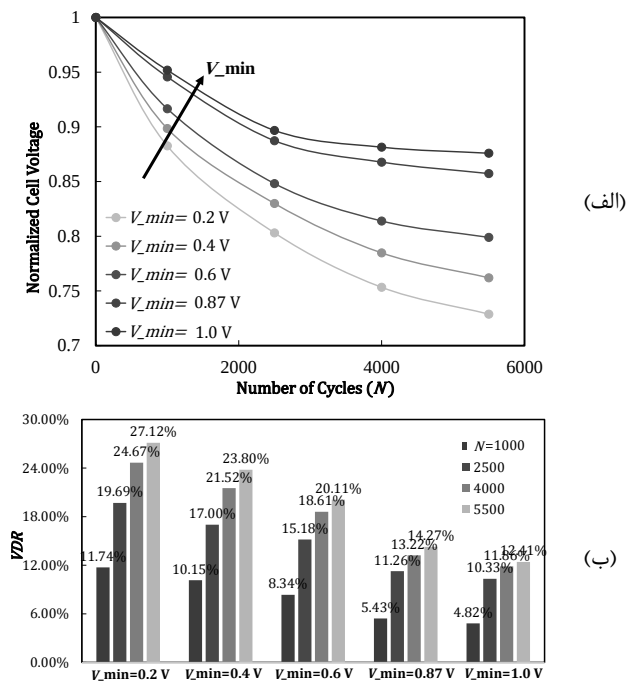


Fig. 8 Minimum voltage of protocol effect on (a) normalized cell voltage and (b) VDR during load cycling.

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

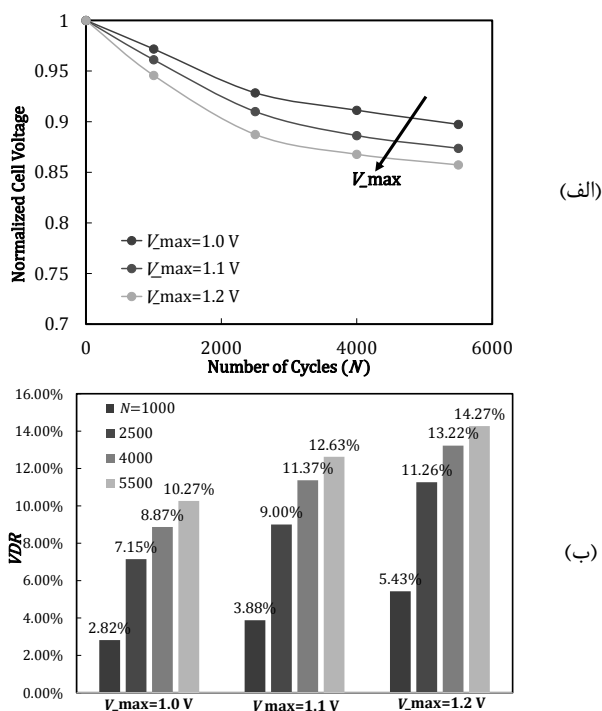


Fig. 9 Maximum voltage of protocol effect on (a) normalized cell voltage and (b) VDR during load cycling.

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 گذار نیست. 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 سلیسیوس 20.26% افزایش می‌یابد. این مقدار افزایش به مراتب قابل ملاحظه است.

رطوبت 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% نرخ زوال ولتاژ از 14.27% به 8.57% کاهش می‌یابد و همچنین ولتاژ نرمال شده پیل از 0.86 به 0.915 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 ($V_{amp} \uparrow = V_{max} - V_{min} \downarrow$). 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

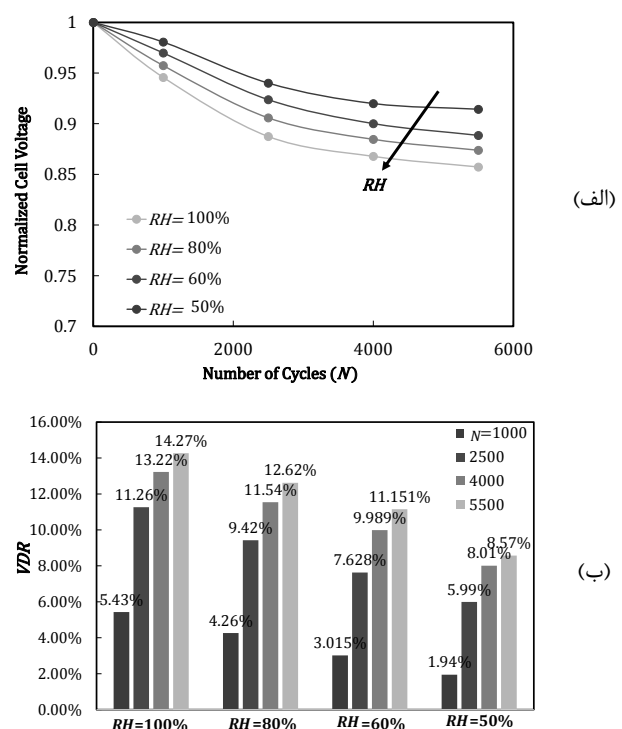


Fig. 7 Relative humidity effect on (a) normalized cell voltage and (b) VDR during load cycling.

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. Mitsushima, 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. Mittelsteadt, 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 فارسی).
- [19] M. K. Debe, A. K. Schmoekel, 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. Uchaga, 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,

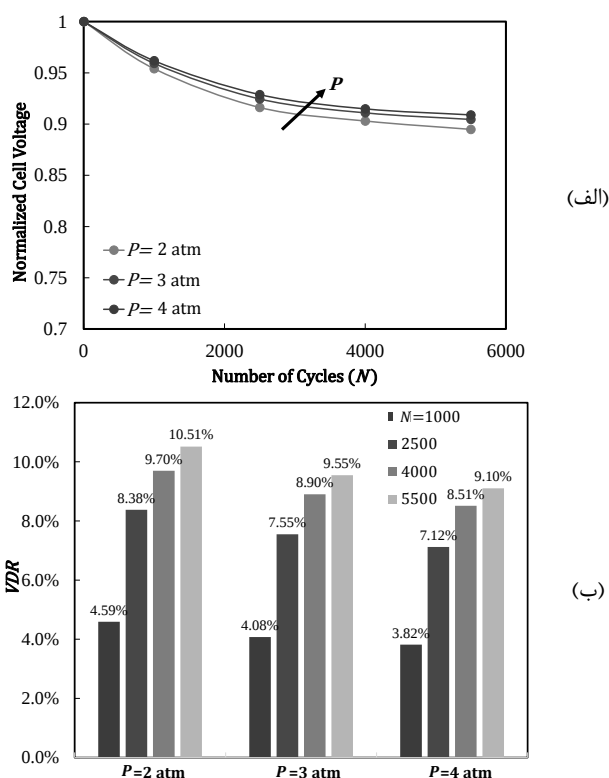


Fig. 10 Pressure effect on (a) normalized cell voltage and (b) VDR during load cycling.

شکل 10 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 ورودی 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 مطالعه -ای 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 سلیسیوس و فشار از 2 به 4 اتمسفر افزایش نرخ زوال ولتاژ به ترتیب 20.26% و 1.41% خواهد بود.

9- مراجع

- [1] 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 فارسی).
- [2] U. Drive, *Fuel cell technical team roadmap*, pp. 1-26, New York: U.S. Drive Partnership, 2013.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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, Deleterious 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 فارسی).
- [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