Diankai Qiu, Linfa Peng, Xinmin Lai, Meng Ni, Werner Lehnert, Mechanical failure and mitigation strategies for the membrane in a proton exchange membrane fuel cell, Renewable and Sustainable Energy Reviews 113 (2019) 109289.

DOI: 10.1016/j.rser.2019.109289

شکست مکانیکی[1] و استراتژی‌های کاهشی[2] برای غشا در یک پیل سوختی غشای تبادل پروتون

چکیده

پیل‌های سوختی غشای تبادل پروتون (PEM)[3] منبع توان با انتشار صفر برای خودروها، دستگاه‌های قابل حمل و سیستم توان پشتیبان‌گیری و کاربردهای ثابت هستند. با این‌حال، طول عمر نسبتا کوتاه آن‌ها همچنان مانع اصلی در راه استقرار تجاری این نوع پیل سوختی است. تخریب مکانیکی غشا، عامل اصلی شکست در مراحل اولیه، در طول عمر پیل سوختی است. به منظور ارائه‌ی پایه‌ای برای افزایش دوام پیل سوختی به مهندسان و محققان، این مقاله مروری کلی بر مسائل مربوط به شکست مکانیکی و استراتژی‌های کاهش برای غشاهای پیل سوختی PEM، ارائه می‌نماید. این بررسی با طرحی ازسازوکارهای شکست در تلاش برای ایجاد تعریفی بدون ابهام از تخریب غشا در هر مرحله از طول عمر آن آغاز می‌شود. خواص مواد غشاهای معمولی برای نشان دادن اصول رفتار مکانیکی و تخریب پیل آنها توضیح داده شده است. همراه با طول عمر یک غشا، علل و سازوکارهای تخریب مکانیکی در فرآیند ساخت، فرآیند مونتاژ پیل، فاز کوتاه مدت و فاز بلند مدت عملیات پیل، به طور مفصل مورد بحث قرار گرفته است. استراتژی‌های عملی، برای کاهش نرخ تخریب برای هر فرآیند معرفی شده است. در نهایت، روش‌های در محل[4] و خارج از محل[5] برای ارزیابی و تعیین مشخصات دوام مکانیکی، جهت پیگیری روش‌ها و پروتکل‌های اندازه‌گیری غشاها خلاصه شده است. هدف، ارزیابی سازوکارهایی می‌باشد که بر شکست مکانیکی غشاها تأثیر می‌گذارند و همچنین چگونگی کاهش تخریب که باید در طول عمر پیل‌های سوختی بررسی شود. خلاصه‌ای از کارِ بیشتر در این زمینه نیز فراهم شده است، تا جهتی به تحقیقات آینده بدهد.

نتیجه‌گیری

در حال حاضر، دوام همچنان یک مسئله حیاتی است که بر سر راه تجاری‌سازی پیل‌های سوختی PEM قرار گرفته است. در مطالعات فعلی مشخص شده است که، زمانی که شکست مکانیکی در غشا رخ می‌دهد، طول عمر

---

[1] Mechanical failure
[2] mitigation strategies
[3] Proton exchange membrane (PEM)
[4] In-situ
[5] Ex-situ

دسته‌های[1] پیل سوختی در عملیات به کمتر از 3000 ساعت می‌رسد و این تحت تاثیر مواد، فناوری ساخت و شرایط عملیاتی است. به ویژه، دسته‌های اخیر به استفاده از غشاهای بسیار نازک برای افزایش رسانایی پروتون و به حداقل رساندن تلفات اهمی در پیل هدایت شده‌اند. بنابراین، دوام مکانیکی و یکپارچگی غشا، به چالش‌های حیاتی تبدیل شده‌اند و نیاز به تلاش مداوم برای اصلاح دارند. این بررسی به دنبال پرداختن به مسائل، پیرامون دستاوردهای کلیدی در تخریب مکانیکی و استراتژی‌های کاهش برای شکست غشا، در ارائه‌ی جهات اصلی برای بهبود بیشتر است. در چند سال اخیر، پیشرفت قابل توجهی در درک و بهبود دوام غشا صورت گرفته است. با این حال، مطابق با درک ما از دوام مکانیکی غشا، هنوز هم برخی از مسائل کلیدی وجود دارد که باید به آنها پرداخته شود. خلاصه‌ای از نتایج کلیدی و علایق پژوهشی به شرح زیر است:

1) غشاهای پرفلوئورو سولفونیک اسید (PFSA)[2] همچنان موقعیت خود را به عنوان پلیمر رسانای پروتون، به دلیل پایداری و دوام آنها در شرایط پیل حفظ نموده‌اند. دوام غشا به شدت تحت تأثیر ویژگی‌های مکانیکی آن قرار دارد، که نسبت به رطوبت، دما و زمان حساس هستند. منحنی‌های تنش-کرنش غشاها به دلیل کاهش نیروی بین مولکولی و شکل آمورف، به طور یکنواخت با افزایش رطوبت و دما، کاهش می‌یابد. آب، غشاها را در دماهای پایین‌تر نرم[3] می‌کند، اما مواد را در دماهای بالاتر به دلیل افزایش انرژی پیوند درون گروه‌های سولفونیک اسید ناشی از آب، سفت می‌نماید. به منظور تجزیه و تحلیل شکست مکانیکی غشا، دو نوع از مدل‌های تشکیل دهنده مادی[4] برای نشان دادن رفتار مکانیکی آن، از جمله یک مدل فیزیکی مبتنی بر تحرک زنجیره مولکولی و یک مدل پدیدارشناختی بر اساس تئوری الاستیک- پلاستیک معمولی به روش خطی/ غیرخطی، ویسکوز/ غیر ویسکوز پیشنهاد شده است.

به منظور درک رفتار مکانیکی و تخریب آن در محیط پیل، مطالعات زیادی در سال‌های اخیر برای پرداختن به خواص مکانیکی غشا انجام شده است. با این‌حال، بیشتر این تلاش‌ها بر روی غشای خالص متمرکز است. کمبود اطلاعات در مورد غشایی پوشش داده شده با کاتالیزور (CCM)[5] وجود دارد، که در آن کاتالیزورها به عنوان یک ماده‌ی کامپوزیتی، به غشاها می‌چسبند تا با هم کار کنند. این عمل ترکیبی و برهمکنش بین آن‌ها، هنگامی که تحت رطوبت، دما و زمان قرار می‌گیرند، برای دوام مکانیکی مهم است. علاوه براین، مدل‌های سازنده و معیارهای

[1] Stacks
[2] Perfluorosulfonic acid (PFSA)
[3] Plasticizes
[4] Materially constitutive models
[5] Catalyst coated membrane (CCM)

شکست این مواد پلیمری هنوز به اندازه‌ی کافی قدرتمند نیستند تا به طور دقیقی بتوانند شکست مکانیکی در پیل سوختی را پیش‌بینی کنند.

2) مواردی مانند نقص‌های غشایی از جمله سوراخ بسیار کوچک[1] و تغییرات ضخامت، منجر به شکست مکانیکی از طریق کاهش استحکام مکانیکی، مقاومت تماسی و ناهمگنی بازده واکنش، ناحیه‌ی دچار انباشت مواد[2]، تولید گرما و فرسایش کاتالیزور می‌گردند. برای کاهش عیوب غشا و بهبود ساخت فرآیند، غشاهای تقویت شده با پلی‌تترا فلوئورو اتیلن (PTFE)[3] و برخی مواد معدنی توسعه یافته‌اند، و مورفولوژی پرتوی یونی[4] و پرس گرم برای به دست آوردن تماس اولیه‌ی خوب بین غشا و لایه کاتالیزور (CL)[5] پیشنهاد شده است.
اگرچه اثرات نامطلوب نقص‌های غشایی به خوبی شناخته شده است، اما برای درک بهتر مناطق ضعیف‌تر، انواع مختلفی از گسترش آسیب از طریق نقص‌ها، باید عمیق‌تر ارزیابی شود. دستاوردهای بزرگی در تقویت غشا با اصلاح ترکیب درصد مواد آن، مانند افزودنی PTFE صورت گرفته است. با این‌حال، به این دلیل که در پیل‌های سوختی تجاری، غشاهای فوق نازک استفاده می‌شود، خطر بیشتری برای شکست مکانیکی ایجاد می‌شود. بهبود ترکیب درصد مواد و فرآیند ساخت، انتخاب‌های ارجح‌تری برای افزایش دوام غشا هستند.
3) از آنجا که یک دسته پیل سوختی معمولی، پیچیده بوده و از اجزای متعددی تشکیل شده‌اند، تخریب غشا نه تنها به هر جزء جداگانه، بلکه به برهمکنش با همه‌ی اجزا و همچنین فرآیند مونتاژ بستگی دارد. فشار تماسی غیریکنواخت[6] بین دنده‌های میدان جریان[7] و لایه نفوذ گاز (GDL)[8]، که ناشی از ویژگی کلنال، تغییر شکل صفحه انتهایی[9]، نیروی مونتاژ و خطای ساخت اجزاء می‌باشد، باعث ایجاد تنش خمشی و برشی بر روی مجموعه‌ی الکترود- غشا (MEA)[10] می‌گردد، که به چروکیدگی[11] غشا و لایه لایه شدن[12] بین آن و CL کمک می‌کند. یک حالت رایج شکست مکانیکی در لبه‌ی غشاها به دلیل تمرکز تنش در ناحیه مشترک بین چارچوب MEA و غشا می‌باشد. مواد چارچوب MEA با ویژگی‌های مکانیکی نزدیک به غشا ترجیح داده می‌شود.

---

[1] Pinhole
[2] Flooded area
[3] Polytetrafluoroethylene (PTFE)
[4] ion beam morphology
[5] Catalyst layer (CL)
[6] Uneven contact pressure
[7] Ribs of the flow field
[8] Gas diffusion layer (GDL)
[9] Endplate
[10] Membrane electrode assembly (MEA)
[11] Wrinkle
[12] Delamination

خطای ساخت در پیل سوختی به دلیل ویژگی‌های فرآیند ساخت، اجتناب‌ناپذیر است، به ویژه پیلی که از یک صفحه‌ی دو قطبی (BPP)[1] فلزی امیدوار کننده تشکیل شده است. انتظار می‌رود که توازنی[2] بین سطح پایین خطا و هزینه‌ی بهبود دقت برقرار باشد. سپس فرآیند مونتاژ باید بیشتر بهینه‌سازی شود تا محیط مکانیکی راحت‌تری را برای غشا فراهم نماید و از خراب شدن احتمالی در عملیات بعدی پیل جلوگیری کند.

4) شکست مکانیکی غشا عامل اصلی توقف در طول عملیات کوتاه مدت یک پیل سوختی است. در طول عملیات پیل سوختی، تنش صفحه‌ای[3] به دلیل تورم در امتداد میان کانال، به عنوان عامل تنش غالب در غشا شناخته شده است. همچنین توزیع غیر یکنواخت رطوبت و دما ثابت می‌کند که تاثیر منفی بر تغییر شکل غشا دارد. به خصوص، چرخه‌ی یخ زدن/گرم شدن[4] می‌تواند به طور جدی دوام غشا را به خطر بیندازد. با اینکه نتایج متناقضی در مقالات دیگر نشان داده شده است، اما توسط برخی از محققان پذیرفته شده است که سوراخ بسیار کوچک و لایه لایه شدن ممکن است در در طول عملیات یخ زدن/گرم شدن غشا رخ دهد. شکستگی در لبه‌ی غشا (در امتداد چارچوب) منبع تغییر سریع در نرخ عبور گاز و کاهش عملکرد است. این پدیده ناشی از تنش‌های حداکثر در سطح مشترک درز بند[5]/ GDL است، که می‌تواند توسط فشار[6] GDL، تورم غشا، شوک گازهای واکنش دهنده، نقص ساختگی[7] و نقطه داغ توضیح داده شود.

تحقیقات در مورد خواص مکانیکی غشا در محیط زیرِ انجماد[8] نسبتا محدود است. با توجه به وضعیت‌های مختلف مولکول‌های آب در دماهای زیر صفر، درک خواص مکانیکی غشا در دماهای زیر صفر نیاز به تلاش بیشتری دارد. اثر عملیات یخ زدن/گرم شدن بر روی غشا باید با جزئیات بیشتری بررسی شود. استراتژی‌های موثرتر باید برای کاهش تشکیل یخ جامد اتخاذ شود، که ممکن است منجر به ترک و لایه لایه شدن غشا، تغییرات تخلخل در مواد و اتلاف سطح کاتالیزور شود. واشر[9] یا لایه محافظ چسب، نیز برای از بین بردن شکست سریع در اطراف لبه‌ی غشا مفید است.

---

1 Composed of a bipolar plate (BPP)
2 tradeoff
3 In-plane stress
4 Freeze/thaw cycling
5 Seal joint
6 pushment
7 Fabricated flaw
8 Subfreezing environment
9 Gasket

5) در مورد عملیات طولانی‌مدت، غشا در معرض هیدراتاسیون چرخه‌ای[1]، فشار گاز حرارتی و واکنش دهنده قرار می‌گیرد. چروکیدگی، خزش[2]، خستگی[3] و شکست نهایی معمولاً پس از تورم/جمع‌شدگی[4] چرخه‌ای در غشا ایجاد می‌شود. ترک CL و شفافیت[5] بین CL و غشا به تغییر شکل چروکیدگی کمک می‌کند. کاهش دامنه و فرکانس چرخه‌ی رطوبت/جریان راه موثری برای کاهش خستگی غشا می‌باشد. اختلاف فشار جریان گاز بین آند و کاتد می‌تواند تخریب غشا را، به ویژه در منطقه‌ی خروجی هوا تسریع کند. علاوه بر بارهای فیزیکی[6]، تخریب شیمیایی به طور همزمان شکست مکانیکی غشا را از طریق ریزساختار تخریب‌شده و از هم گسیخته‌ی غشاها تسریع می‌کند. برای CCM ترکیبی، کاهش استحکام مکانیکی و سفتی به دست می‌آید. ترکِ کاتالیزور نیز به شکست زودرس غشا به دلیل تمرکز تنش کمک خواهد کرد.

با این‌حال، برای پیش‌بینی طول عمر، بهبود در مدل خستگی هنوز هم برای تعیین شکست غشا مورد نیاز است. اثر ارتعاشات بر آسیب مکانیکی در پیل سوختی به طور مفصل آشکار نشده است. این سوال باقی می‌ماند که چه نوع شکستی (چروکیدگی، خزش، خستگی، لایه لایه شدن، سوراخ بسیار کوچک و غیره) ایجاد می‌شود، چگونه ترک‌ها انتشار می‌یابد و در کجا، اولین شکست در غشای انعطاف‌پذیر در مقیاس بزرگ در پیل رخ می‌دهد. مکانیسم هم‌افزایی تخریب مکانیکی و شیمیایی هنوز در تمام طول عمر پیل سوختی مشخص نیست. در طول عملیات پیل، فرآیند رشد دینامیکی بیشتر نوار پلاتین در غشا و همچنین سازوکار تأثیر آن بر دوام، نیاز به بررسی بیشتری دارد.

6) باید توجه داشت که اگرچه تعداد زیادی از مطالعات اختصاص داده شده به دوام غشایی وجود داشته است، اما مقایسه و تکمیل این اطلاعات بسیار دشوار است. روش‌های در محل و خارج از محل برای ارزیابی و تعیین مشخصات دوام مکانیکی خلاصه شده است تا روش‌ها و پروتکل‌های اندازه‌گیری غشاها دنبال شود. پروتکل‌های وزارت انرژی ایالات متحده (DOE)[7] برای پایداری مکانیکی و شیمیایی معمولاً به عنوان پایه‌ای برای تخریب‌های غشا اتّخاذ می‌شوند. ایجاد پروتکل‌های در محل و خارج از محل، مجموعه‌ای استاندارد از شرایط آزمایش و

[1] Cyclic hydration
[2] Creep
[3] Fatigue
[4] Shrinkage
[5] Clearance
[6] physical loads
[7] Department of Energy (DOE)

روش‌های عملیاتی برای دوام غشا ایجاد خواهد نمود. تکمیل و یکپارچگی پروتکل‌ها به عنوان یک کل و همچنین رابطه‌ی بین نتایج آزمون و طول عمر واقعی، از اهداف مهم تحقیقاتی برای آینده‌ی نزدیک است.