

مقایسه دقت معادلات تجربی، نیمه-تجربی و تحلیلی برازش منحنی پلاریزاسیون پیل سوختی غشا تبادل پروتون

باقر کاظمی نسب* دانشجوی دکترا، دانشکده محیط زیست و انرژی، واحد علوم و تحقیقات تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
سوسن روشن ضمیر دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران
حسین قدیمیان استادیار، پژوهشکده انرژی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

چکیده

عملکرد پیل سوختی غشا تبادل پروتون عمدتاً به وسیله منحنی پلاریزاسیون بیان می‌شود. منحنی پلاریزاسیون با محاسبه پتانسیل ترمودینامیکی، افت ولتاژهای اهمی، فعال‌سازی و غلظتی مشخص می‌شود. با استفاده از معادلات برازش منحنی پلاریزاسیون، ولتاژ خروجی پیل به ازای یک چگالی جریان معین و در شرایط عملیاتی مشخص، محاسبه می‌شود. بنابراین معادلات فراوانی برای پیش‌بینی یا برازش منحنی پلاریزاسیون ارائه شده‌اند که به علت غیرخطی بودن منحنی، دقت آن‌ها چالش اصلی بوده است. با این وجود تاکنون مقایسه این معادلات یا به‌طور کامل یا در سراسر منحنی پلاریزاسیون انجام نشده است. در این تحقیق ابتدا معادلات برازش به معادلات تحلیلی، تجربی و نیمه-تجربی دسته‌بندی شده، سپس دقت آن‌ها به وسیله منحنی پلاریزاسیون و ابزارهایی نظیر مجموع مربع خطاها، ضریب تعیین، تکرارها و مقادیر پارامترهای متناظر معادلات، با نرم‌افزار MATLAB به صورت کمی و کیفی مقایسه شدند. نتایج نشان می‌دهد که از بین معادلات تجربی بررسی شده، معادله این تحقیق از دقت بالاتری برخوردار است. معادله اکیموتو بهترین معادله نیمه-تجربی و معادله حاجی نیز بهترین معادله تحلیلی تشخیص داده شدند. نهایتاً معادلات برتر نیز با دو سری داده آزمایشگاهی باهم مقایسه شدند که معادله این تحقیق و معادله حاجی، با بیشترین دقت (ضریب تعیین بزرگتر از ۰/۹۹۹) در مجموع بهترین معادلات بررسی شده انتخاب شدند.
واژه‌های کلیدی: برازش منحنی پلاریزاسیون، معادلات تجربی، نیمه-تجربی، تحلیلی، پیل سوختی.

Comparing the Precision of Empirical, Semi-empirical and Analytical Equations for Polarization Curve Fitting of Proton Exchange Membrane Fuel Cell

B. Kazeminasab Graduate College of Environment and Energy, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
S. Rowshanzamir School of Chemical Engineering, University of Science and Technology, Tehran, Iran
H. Ghadamian Department of Energy, Materials and Energy Research Center (MERC), Karaj, Iran

Abstract

The performance of a proton exchange membrane fuel cell is expressed mainly by the polarization curve. Polarization curve is determined by calculating the thermodynamic potential and activation, ohmic, and concentration losses. Applying the curve fitting equations of the polarization curve, the cell output voltage can be calculated for a specific current density and for the specific operating conditions. Therefore numerous equations have been presented to predict or fit the polarization curve, due to the nonlinearity of the curve; their precision is the main challenge. Nevertheless, the comparison of these equations has been accomplished neither wholly nor in the entire range of the polarization curve. In this study, first of all, equations are categorized into analytical, semi-empirical, and empirical equations, and then their precision were compared as quantitative and qualitative by polarization curve and tools such as sum of squares due to error, coefficient of determination (r^2), iterations and values of corresponding parameters, with the aid of Matlab software. The results show that among the investigated empirical equations, our equation is more precise. Akimoto's equation and Haji's equation were found as the best semi-empirical and analytical equation, respectively. Finally, the best equations were compared together with two sets of experimental data, our equation and Haji's equation totally had the highest precision ($r^2 > 0.999$); therefore they were introduced as the best investigated equations.

Keywords: Polarization curve fitting, Empirical, Semi-empirical, Analytical equations, Fuel cell.

۱- مقدمه

مدل‌های تحلیلی امکان استفاده عمومی برای معادلات فیزیکی بنیادی را به‌منظور شرح پدیده‌های فیزیکی برای تمام پیل‌های سوختی فراهم می‌کند. کلیه متغیرهای آن‌ها معنای فیزیکی دارند و به‌طور مستقیم از مشخصات فیزیکی اجزا سازنده پیل محاسبه می‌شوند، اگرچه در موارد خاص این پارامترها به‌سادگی قابل تعیین نیستند [۳]. به‌عبارت‌دیگر مدل‌های تحلیلی کلی‌تر و قابل‌فهم‌ترند اما برخی از آن‌ها کمی پیچیده‌اند. باوجود فواید مدل‌های تحلیلی، ممکن است پدیده‌هایی وارد مدل شوند که شرح آن‌ها به‌صورت تحلیلی مشکل یا حتی غیرممکن باشند. در این مواقع مدل‌های نیمه-تجربی می‌توانند مفید باشند. مدل‌های نیمه-تجربی از مدل‌های بنیادی برای پدیده‌های

عملکرد پیل سوختی غشا تبادل پروتون عمدتاً به‌وسیله منحنی پلاریزاسیون بیان می‌شود [۱]. برای پیش‌بینی منحنی پلاریزاسیون پیل سوختی یا برازش منحنی بر داده‌های آزمایشگاهی ولتاژ-جریان، معادلات فراوانی ایجاد شده‌اند. این مدل‌ها برای کاربردهای مختلفی از جمله طراحی، کنترل و بهینه‌سازی پیل سوختی به‌کار رفته‌اند [۲]. معادلات مذکور به دو دسته کلی تحلیلی و تجربی و اخیراً در برخی مراجع به سه دسته تحلیلی، تجربی و نیمه تجربی تقسیم‌بندی می‌شوند.

* نویسنده مکاتبه کننده، آدرس پست الکترونیکی: b.kazeminasab@srbiau.ac.ir

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۱/۲۵

تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۷/۰۵

معلوم و از نتایج آزمایشگاهی برای پدیده‌های نامعلوم استفاده می‌کنند [۳]. از طرفی مدل‌های تجربی برای تولید مجدد داده‌های حاصل از نتایج آزمایشگاهی به کار می‌روند [۲]. این مدل‌ها در مواقعی که تحت شرایط آزمایش خاص، نیاز به دقت بالا باشد استفاده می‌شوند و خارج از این محدوده کارایی مناسبی ندارند؛ بنابراین عمومی نیستند. ضعف دیگر آن‌ها عبارات اختیاری است که بیانگر پارامترهای فیزیکی پیل سوختی نیست.

بیش از صدها معادله تجربی، نیمه-تجربی و تحلیلی برای برازش یا تخمین منحنی پلاریزاسیون پیل سوختی در مقالات وجود دارد. گائو پنجاه معادله مهم از آن‌ها را برحسب ابعاد فضا، ماهیت زمانی، نوع و غیره دسته‌بندی کرده است [۳]. امفلت افت اهمی و فعال‌سازی را جدا کرده و با استفاده از یک معادله نیمه-تجربی برازش کرد [۴]. سرینیواسان نیز معادله‌ای برای توصیف روابط ولتاژ-جریان در چگالی جریان‌های پایین تا متوسط توسعه داد [۵]. کیم یک عبارت تجربی برای لحاظ افت غلظتی به این معادله افزود تا امکان برازش منحنی در تمام چگالی جریان‌ها فراهم شود که بعداً به‌عنوان یکی از معادلات پایه توسط دیگران مورد استفاده قرار گرفت [۶]. سپس اسکوادریتو افت غلظتی را در معادله کیم بهبود بخشید [۷]. پیسانی عبارتی برای طغیان کاتد به معادله اسکوادریتو وارد کرد [۸]. لی نیز عبارتی جهت لحاظ کردن اثر فشار به معادله کیم وارد کرد [۹]. فراسر با افزودن پارامترهایی به رابطه افت فعال‌سازی معادله کیم، دقت آن را در چگالی جریان‌های پایین مقدار زیادی افزایش داد [۲]. هاجی یک معادله تحلیلی با تعیین مقادیر پارامترها به روش برازش خطی چندگانه ارائه کرد [۱۰]. دانگ از تخمین پارامتری به روش حداقل مربعات جهت افزایش دقت پیش‌بینی در چگالی جریان پایین استفاده کرد [۱۱]. سلپاری معادله نیمه-تجربی واحدی را برای شبیه‌سازی پیل سوختی غشا تبادل پروتون و متانولی مستقیم ارائه کرد [۱۲]. اکیموتو معادله‌ای را برای منحنی پلاریزاسیون ارائه داد که اثر دما را نیز لحاظ می‌کرد [۱۳]. کرا یک معادله تحلیلی برای ارزیابی عملکرد انباره کوچک پیل سوختی توسعه داد [۱۴].

همان‌طور که از بررسی سوابق معادلات برازش منحنی پلاریزاسیون پیل سوختی دیده شد باوجودی که معادلات زیادی در سه دسته و منطقه افت ولتاژ ایجاد شده‌اند، اما تاکنون تنها به مقایسه مختصر چند معادله یا در یک منطقه افت ولتاژ بسنده شده است؛ بنابراین لازم است مقایسه جامع و دقیقی بین معادلات هر سه دسته و در سراسر منحنی پلاریزاسیون انجام شده، بهترین معادلات تعیین و معرفی گردند. همچنین با توجه به اینکه معادله فراسر در چگالی جریان‌های پایین تا متوسط دقت بسیار خوبی دارد در صورت اصلاح رابطه آن در چگالی جریان‌های بالا، در کل منحنی پلاریزاسیون از دقت بسیار بالایی برخوردار خواهد شد.

در این تحقیق پس از دسته‌بندی معادلات به تحلیلی، تجربی و نیمه-تجربی، دقت هر دسته به‌طور جداگانه به‌وسیله منحنی پلاریزاسیون و ابزارهایی نظیر مجموع مربع خطاها، ضریب تعیین^۱،

تکرارها^۲ و مقادیر پارامترهای متناظر معادلات، با نرم‌افزار MATLAB به‌صورت کمی و کیفی مقایسه شده، در هر دسته بهترین معادله انتخاب می‌شود. معادله جدیدی که در این تحقیق ارائه شده نیز در گروه معادلات تجربی بررسی خواهد شد. در مرحله بعد معادلات منتخب نیز با دو سری داده تجربی مقایسه شده، معادلاتی که در مجموع در تمام طول منحنی، خطای کمتری داشته باشند معرفی می‌شوند.

۲- شرح روش

با استفاده از معادلات برازش منحنی پلاریزاسیون، ولتاژ خروجی پیل به ازای یک چگالی جریان معین و در شرایط عملیاتی مشخص، محاسبه می‌شود. منحنی مشخصه ولتاژ-جریان پیل سوختی با استفاده از پتانسیل ترمودینامیکی، افت ولتاژهای اهمی، فعال‌سازی و غلظتی مشخص می‌شود. در پیل‌های سوختی غشا تبادل پروتون دمایی، افت فعال‌سازی مهم‌ترین علت برگشت‌ناپذیری‌ها یا افت ولتاژها خصوصاً در چگالی جریان‌های پایین و در کاتد است [۱۱]. افت اهمی در چگالی جریان‌های میانی و افت غلظتی در چگالی جریان‌های بالا غالب است. مطالعه این افت‌ها برای درک اثرات آن‌ها بر کاهش ولتاژ خروجی بسیار مفید است. یکی از روش‌های محاسبه این افت‌ها استفاده از برازش منحنی‌ها به کمک معادلات تجربی، نیمه-تجربی و تحلیلی است. معمولاً پتانسیل ترمودینامیکی و افت ولتاژ اهمی با حداقل سازی مربعات چندجمله‌ای‌های با مرتبه پایین برازش می‌شوند درحالی‌که افت‌های فعال‌سازی و غلظتی به دلیل شدت غیرخطی از طریق حداقل سازی مربعات چندجمله‌ای‌های با مرتبه بالا برازش می‌شوند [۱]. برای پیل سوختی رابطه مشخصه حالت‌پایا چنین تعریف می‌شود:

$$V_{\text{cell out}} = V_{\text{rev}} - V_{\text{act}} - V_{\text{ohm}} - V_{\text{con}} \quad (1)$$

رابطه (۱) برحسب شدت غیرخطی به دو قسمت تقسیم می‌شود:

$$V_{\text{cell out}} = V_{\text{LO}} - V_{\text{HO}} \quad (2)$$

که در رابطه (۲) جز با مرتبه پایین یا پایا و جز با مرتبه بالا یا گذرا عبارت‌اند از:

$$V_{\text{LO}} = V_{\text{rev}} - V_{\text{ohm}}, \quad V_{\text{HO}} = V_{\text{act}} + V_{\text{con}} \quad (3)$$

به معادله (۱) می‌توان افت ولتاژ نشت داخلی را نیز افزود:

$$V_{\text{cell out}} = V_{\text{rev}} - V_{\text{act}} - V_{\text{ohm}} - V_{\text{con}} - V_{\text{int}} \quad (4)$$

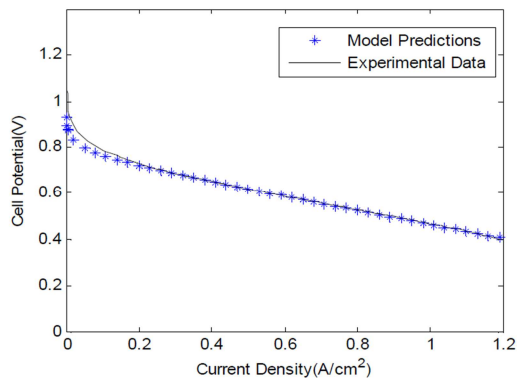
در اینجا ولتاژ برگشت‌پذیر از معادله اصلاح‌شده نرست محاسبه می‌شود [۳]:

$$V_{\text{rev}} = 1.229 - 0.85 \times 10^{-3}(T - 298.15) + 4.31 \times 10^{-5} \times T(\ln(P_{\text{H}_2}) + 0.5 \ln(P_{\text{O}_2})) \quad (5)$$

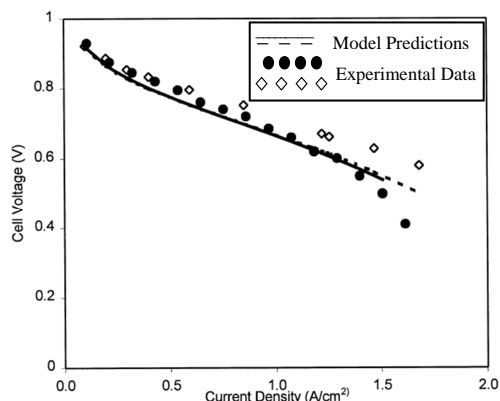
برای محاسبه هر کدام از این افت‌ها معادلات ساده، پیچیده، تجربی و تحلیلی زیادی تولید شده، که اهم آن‌ها در جدول (۱) آمده است. در اینجا از ذکر معادلاتی که به علت پیچیدگی کاربرد کمتری دارند خودداری شده است. از آنجایی که در برخی مراجع، معادلات به‌صورت

¹ Sum of Squared Errors (SSE)

² Coefficient of Determination (r^2)



شکل ۲- منحنی پلاریزاسیون دارای خطای پیش‌بینی در چگالی جریان‌های پایین [۱۱]



شکل ۳- منحنی پلاریزاسیون دارای خطای پیش‌بینی چگالی جریان‌های بالا [۱۷]

در این تحقیق ابتدا معادلات تحلیلی، تجربی و نیمه-تجربی، به‌طور جداگانه با استفاده از منحنی پلاریزاسیون و ابزارهای کمی مذکور باهم مقایسه شده و در هر دسته بهترین معادله انتخاب می‌شود. سپس معادلات منتخب نیز باهم مقایسه شده و معادله‌ای که در مجموع در تمام طول منحنی، خطای کمتری داشته باشد مشخص می‌شود. از آنجایی که امکان دارد معادله‌ای تنها با یک سری داده آزمایشگاهی برازش خوبی داشته باشد معادلات منتخب با دو سری داده آزمایشگاهی مورد بررسی و مقایسه قرار می‌گیرند. در اینجا جهت برازش منحنی بر داده‌های تجربی از نرم‌افزار MATLAB نسخه ۲۰۱۱ به روش کمینه‌سازی مجموع مربعات خطای غیرخطی، استفاده از دستورات fit و fittype و دادن حدس‌های اولیه اختیاری به متغیرهای معادلات برازش استفاده شده است. در نتیجه پارامترهای معادلات، آنالیز خطا و تعداد تکرارها محاسبه شده که مقادیر کمی مذکور برای هر دسته از معادلات در جدول‌هایی باهم مقایسه می‌شوند.

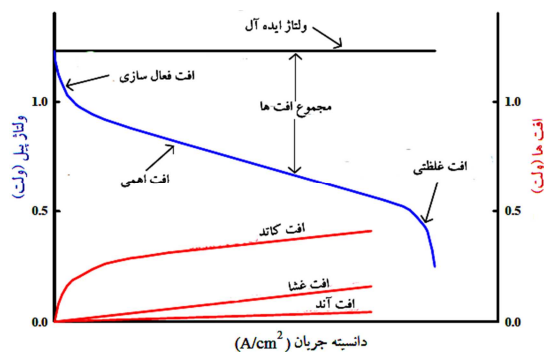
۳- نتایج و بحث

ابتدا معادلات تجربی منحنی پلاریزاسیون باهم مقایسه شده، معادله‌ای که در مجموع خطای کمتری داشته باشد به‌عنوان معادله برتر این گروه انتخاب می‌شود. همین مراحل برای معادلات نیمه-تجربی و سپس تحلیلی نیز انجام شده، در هر دسته معادله برتر تعیین می‌شود. سرانجام معادلات برتر گروه‌ها با دو سری داده آزمایشگاهی باهم مقایسه

تجربی و تحلیلی دسته‌بندی شده‌اند، ممکن است یک معادله نیمه-تجربی در گروه تجربی یا تحلیلی آمده باشد که در این تحقیق، تشخیص نویسنده آن معادله ملاک دسته‌بندی خواهد بود. از طرفی با توجه به اینکه تغییرات عمده متغیرهای لایه کاتالیست در جهت نفوذ واکنشگرها و محصولات رخ می‌دهد، تقریباً اکثر معادلات برازش موجود در مقالات، یک-بعدی هستند در نتیجه در این تحقیق معادلات یک-بعدی برازش پلاریزاسیون پیل سوختی با هم مقایسه می‌شوند.

در شکل (۱) منحنی پلاریزاسیون معادله (۱) جهت تعیین مناطق افت‌ها و مقایسه مقدار افت‌ها در آند و کاتد به‌صورت کیفی نشان داده شده است. با توجه به سرعت بالای واکنش در آند و سرعت کم احیای اکسیژن در کاتد، افت فعال‌سازی آند در مقایسه با کاتد قابل صرف‌نظر کردن است؛ بنابراین افت فعال‌سازی فقط در لایه کاتد در نظر گرفته می‌شود [۱۵].

خاطر نشان می‌شود بعضی معادلات صرفاً برای تخمین یا برازش بخشی از منحنی پلاریزاسیون ایجاد شده‌اند که معمولاً در بخش‌های دیگر از دقت کافی برخوردار نیستند. به‌عنوان مثال معادله شکل (۲) در چگالی جریان‌های پایین و معادله شکل (۳) در دانسیته جریان‌های بالا در برازش منحنی دارای خطا هستند. از طرفی برازش ایده‌آل منحنی جریان-ولتاژ پیل سوختی در مختصات یک-بعدی غیرممکن است مگر اینکه اقدامات خاصی در نظر گرفته شود چراکه پیل سوختی ذاتاً چند-بعدی است، باین‌وجود مختصات یک-بعدی می‌تواند تخمین‌های بسیار خوبی برای مدل‌سازی پیل سوختی فراهم کند [۱۶].



شکل ۱- تعیین مناطق افت ولتاژها و مقایسه افت‌ها در آند و کاتد

جدول ۱- معادلات مربوط به انواع افت ولتاژهای پیل سوختی

مرجع	نوع معادله	معادله	افت ولتاژ
[۳]	تحلیلی	$\frac{RT}{\alpha n F} \log\left(\frac{i}{i_0}\right)$	فعال‌سازی
[۳]	تحلیلی	$a + b \log(i)$	
[۳]	تجربی	$a + b(1 - \exp(-ci))$	
[۳]	تجربی	iR_{ohm}	اهمی
[۳]	نیمه-تجربی	$i(\gamma_1 + \gamma_2 T + \gamma_3 i)$	
[۶]	تجربی	$m \exp(-ni)$	غلظتی
[۱۰]	تحلیلی	$c \log\left(1 - \frac{i}{i_{lim}}\right)$	
[۲]	تحلیلی	$c \ln\left(1 - \frac{i_{lim}}{i_{lim} - (i + i_{int})}\right)$	
[۳]	تجربی	$i\left(a \frac{i}{i_{lim}}\right)^b$	
[۲]	تجربی	$b \log\left(\frac{i_{int}}{i_0}\right)$	نشت داخلی

شده و بهترین معادلات در مجموع معرفی می‌گردد. معادلات تجربی، نیمه-تجربی و تحلیلی مورد بررسی به ترتیب در جدول‌های (۲-۴) نشان داده شده‌اند.

جدول ۲- معادلات تجربی برازش منحنی پلاریزاسیون بررسی شده

معادله تجربی	مرجع
$E_{cell} = E_0 - b \log(i) - iR_{ohm} - m \exp(ni)$	[۶]
$E_{cell} = E_0 - \frac{b}{\ln(10)} \ln(i) - iR_{ohm} - \alpha i^k \ln(1 - \beta i)$	[۷]
$E_{cell} = E_0 - b \log(i) - iR_{ohm} + \alpha \ln(1 + \frac{i}{i_{lim}} S^{-\mu(1-i/i_{lim})})$	[۸]
$E_{cell} = E_0 - b \log(i) - iR_{ohm} - m \exp(ni) - b \log(\frac{P}{P_{O_2}})$	[۹]
$E_{cell} = E_{rev} - b \log(\frac{i + i_{int}}{i_0}) - iR_{ohm} - m \exp(ni)$	[۲]
$E_{cell} = E_{rev} - b \log(\frac{i + i_{int}}{i_0}) - iR_{ohm} - \alpha i^k \ln(1 - \beta i) - b \log(\frac{P}{P_{O_2}})$	این تحقیق

جدول ۳- معادلات نیمه-تجربی برازش منحنی پلاریزاسیون بررسی شده

معادله نیمه-تجربی	مرجع
$E_{cell} = E_0 - b \ln(\frac{i}{i_0}) - i(\frac{P}{S} + R_c) - m \exp(ni)$	[۱۱]
$E_{cell} = E_0 - b \log(1 - \alpha i) - iR_{ohm} - c(1 - \exp(\beta i))$	[۱۲]
$E_{cell} = E_{rec} - T[b + a \ln(i)] - b \frac{\Delta G}{R} - iR_{ohm} - m \exp(ni)$	[۱۳]

جدول ۴- معادلات تحلیلی برازش منحنی پلاریزاسیون بررسی شده

معادله تحلیلی	مرجع
$E_{cell} = E_0 - [a + b \ln(i + i_{int})] - iR_{ohm} - c \ln(\frac{i}{i_{lim}} - (i + i_{int}))$	[۱۰]
$E_{cell} = E_{rec} + [\xi_1 + \xi_2 T + \xi_3 \ln(CO_2 + \xi_4 T \ln(i))] - iR_{ohm} + B \ln(1 - \frac{i}{i_{lim}})$	[۱۴]
$E_{cell} = E_0 - b \ln(\frac{i}{i_0}) - iR_{ohm} + c \ln(1 - \frac{i}{i_{lim}})$	[۱۹]

۳-۱-۱- مقایسه معادلات تجربی

معمولاً معادلات تجربی ساده هستند و حتی در مواردی تنها به عنوان یک منحنی درون‌یابی ریاضی ساده بکار می‌روند [۳]. تعدادی از معادلات تجربی مهم در جدول (۲) آمده است. از طرفی چنانچه معادلات تجربی افت‌های موجود در جدول (۱) نیز در رابطه (۴) قرار داده شوند حاصل یک معادله تجربی شناخته شده برای منحنی پلاریزاسیون و چه بسا یک معادله جدید خواهد بود.

۳-۱-۱-۱- معادله این تحقیق

معادله جدید این تحقیق (جدول ۲) با الهام از معادلات تجربی اسکوادریتو [۷] و لی [۹] جهت افزایش دقت معادله تجربی فراسر [۲] در چگالی جریان بالا ایجاد شده است. در معادله فراسر مجموع عبارت‌های اول و دوم که شکلی از معادله تافل است، بیانگر افت فعال‌سازی است. عبارت سوم طبق قانون اهم بیانگر مقاومت اهمی در

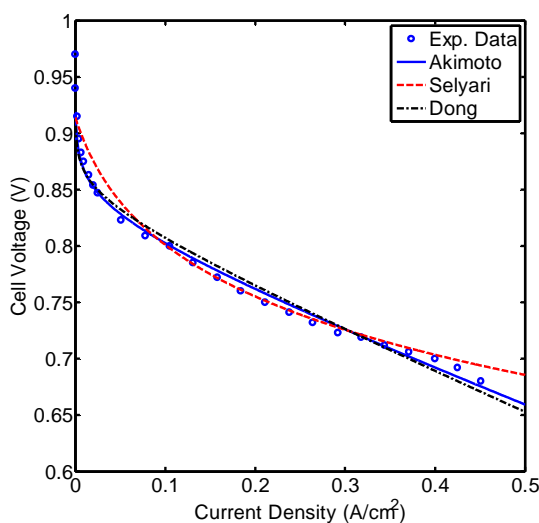
غشا، جفت الکتروود و انتقال بار الکتریکی و عبارت چهارم نیز مبین افت غلظتی است. از آنجایی که طبق نتایج مراجع [۶-۹] معادلات لگاریتمی به خوبی افت فعال‌سازی غیرخطی را پیش‌بینی کرده‌اند، در اینجا عبارت چهارم معادله فراسر با عبارت چهارم معادله لی جایگزین شده و عبارت پنجمی نیز به صورت لگاریتم نسبت فشار که شکلی از معادله نرنست است به معادله فراسر اضافه می‌شود تا به طور مشترک با عبارت چهارم باعث افزایش دقت در پیش‌بینی افت غلظتی شود. کاربرد این معادله در دانسیته جریان‌های بالا خصوصاً در نزدیکی چگالی جریان حدی که اندازه‌گیری ولتاژ به صورت تجربی مشکل است، بسیار مفید است.

تمام معادلاتی که افت فعال‌سازی را به صورت $\log(i)$ در نظر می‌گیرند در محاسبه ولتاژ مدار باز دچار مشکل می‌شوند زیرا وقتی $i \rightarrow 0$ آنگاه $\log(i) \rightarrow -\infty$. برای رفع این مشکل در مدل‌سازی‌ها، می‌توان به جای صفر عدد بسیار کوچکی قرار داد یا مثل معادله فراسر و این تحقیق، نشت داخلی را به جریان افزود.

در شکل (۴) برای مقایسه معادلات تجربی از داده‌های تجربی وانگ [۱۸] استفاده شده است. از آنجایی که دقت این معادلات بالاست از روی شکل امکان تشخیص بهترین معادله به سادگی وجود نداشته، بنابراین مقایسه از طریق آنالیز کمی خطا و مقادیر پارامترهای متناظر صورت می‌گیرد. انتهای منحنی پلاریزاسیون جهت رؤیت بهتر بزرگنمایی شده است. در جدول (۵) آنالیز خطا و مقادیر پارامترهای حاصل از برازش معادلات تجربی مقایسه شده‌اند. چنانکه در شکل (۴) و جدول (۵) دیده می‌شود معادله این تحقیق در تمام طول منحنی خصوصاً در چگالی جریان‌های بالا دقت بسیار خوبی دارد.

۳-۲- مقایسه معادلات نیمه-تجربی

معادلات نیمه-تجربی از معادلات تحلیلی برای پدیده‌های قابل‌درک و از معادلات تجربی برای پدیده‌های نامعلوم استفاده می‌کنند. هرچند با ترکیب معادلات افت ولتاژهای مختلف جدول (۱) می‌توان معادلات نیمه-تجربی برای رسم منحنی پلاریزاسیون تولید کرد اما در اینجا، تعدادی از آن‌ها که در جدول (۳) آمده است، بررسی می‌شوند.



شکل ۵- برازش منحنی معادلات نیمه-تجربی با داده‌های تجربی

اکیموتو [۱۳]

ساده‌ترین معادلات تحلیلی است نیز از دقت خوبی برخوردار است. معادله کراً که به‌جای پارامترهای تجربی k ها در اینجا از مقادیر برازش شده آن‌ها استفاده کرده نیز دقت بسیار خوبی دارد. بهترین معادله تحلیلی معادله هاجی است که ضریب تعیین آن ۰/۹۹۸۰ است. معادلات تحلیلی دو مزیت عمده دارند: ۱- به شرایط خاصی وابسته نیستند، ۲- عبارت‌های آن‌ها همگی دارای مفهوم فیزیکی هستند. اهم معادلات تحلیلی در جدول (۴) جهت بررسی آمده است. در معادلات تحلیلی ضرایب را می‌توان از روابط محاسبه کرد و تنها مقاومت غشا، نشت داخلی و چگالی جریان تبدالی از برازش منحنی یا به‌طور تجربی به دست می‌آیند

در شکل (۵) برای مقایسه معادلات نیمه-تجربی از داده‌های آزمایشگاهی اکیموتو [۱۳] استفاده شده است. مقادیر پارامترها و آنالیز خطا نیز جهت بررسی کمی در جدول (۶) آمده‌اند. چنانکه از شکل (۵) و جدول (۶) به‌وضوح مشاهده می‌شود معادله سلپاری تنها در منطقه میانی منحنی، برازش مناسبی دارد. عیب اصلی معادلات تجربی و بعضاً نیمه-تجربی که خارج از محدوده شرایط آزمایشگاهی مربوطه، قادر به برازش منحنی پلاریزاسیون نیستند در اینجا کاملاً آشکار شده است. از بین دو معادله دیگر نیز معادله اکیموتو از برازش بهتری نسبت به معادله دانگ در تمام طول منحنی برخوردار است.

۳-۳- مقایسه معادلات تحلیلی

در شکل (۶) و جدول (۷) برازش معادلات تحلیلی بر داده‌های تجربی فراسر [۲] مقایسه شده‌اند. چنانکه دیده می‌شود معادله گرسمن که از

جدول ۵- آنالیز خطا و پارامترهای معادلات تجربی و داده‌های آزمایشگاهی وانگ [۱۸]

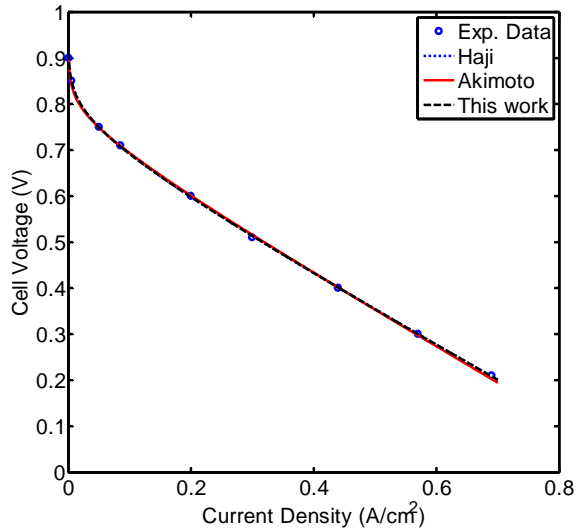
مقادیر پارامترهای معادله							آنالیز خطاها			خطا، پارامتر معادله
E_0/E_{rev}	b	R_{ohm}	m	n	i_0	i_{int}	تکرار	جمع مربع خطاها	ضریب تعیین	
۰/۷۶۰	۰/۰۴۳	۰/۴۲۴	$۲/۰ \times 10^{-۷}$	۹/۶۴	-	-	۹۸	$۱/۷ \times 10^{-۳}$	۰/۹۹۸۴	کیم
۰/۷۵۳	۰/۰۴۵	۰/۳۸۶	-	-	-	-	۱۱	$۱/۷ \times 10^{-۳}$	۰/۹۹۸۳	اسکوادریتو
۰/۷۹۹۹	۰/۰۳۰	۷۰/۶۵	-	-	-	-	۸۵	$۲/۳ \times 10^{-۳}$	۰/۹۹۷۸	پیسانی
۰/۷۸۵	۰/۰۴۵	۰/۴۰۷	$۵/۶ \times 10^{-۵}$	۶/۷۸	-	-	۱۰۰	$۲/۱ \times 10^{-۳}$	۰/۹۹۷۹	لی
۱/۱۸	۰/۴۷۷	۰/۰۰۰۲	۰/۰۰۱۷	۴/۴۲	$۳/۴ \times 10^{-۳}$	۰/۱۴	۲۸	$۱/۸ \times 10^{-۳}$	۰/۹۹۸۲	فراسر
۱/۱۸	۰/۱۲۹	۰/۲۴	-	-	$۴/۸ \times 10^{-۴}$	۰/۰۱۴	۸۵	$۸/۷ \times 10^{-۴}$	۰/۹۹۹۱	این تحقیق

جدول ۶- آنالیز خطا و پارامترهای معادلات نیمه-تجربی و داده‌های آزمایشگاهی اکیموتو [۱۳]

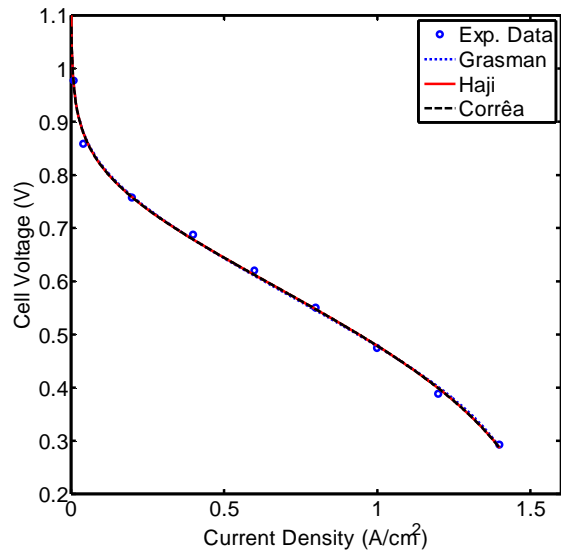
مقادیر پارامترهای معادله						آنالیز خطاها			خطا، پارامتر معادله
E_0/E_{rev}	b	$a/\alpha i_0$	R_{ohm}	m/c	n/ β	تکرار	جمع مربع خطاها	ضریب تعیین	
۰/۹۹۴	$۴/۲ \times 10^{-۴}$	$۴/۸ \times 10^{-۵}$	۰/۲۹۴	$۵/۶ \times 10^{-۵}$	$۶/۲ \times 10^{-۷}$	۱۹	$۱/۴ \times 10^{-۳}$	۰/۹۹۲۰	اکیموتو
۰/۹۱۴۲	۰/۱۸۰	-۳۱/۸	۰/۰۱۷	۳/۱۹	$۲/۳ \times 10^{-۴}$	۸۵	$۶/۵ \times 10^{-۳}$	۰/۹۶۲۱	سلپاری
۰/۹۹۹	۰/۰۱۲	۱×10^{-۶}	۰/۳۳	۰/۰۱۴	۰/۲۶۴	۸۵	$۲/۷ \times 10^{-۳}$	۰/۹۸۴۴	دانگ

جدول ۷- آنالیز خطا و پارامترهای معادلات تحلیلی و داده‌های آزمایشگاهی فراسر [۲]

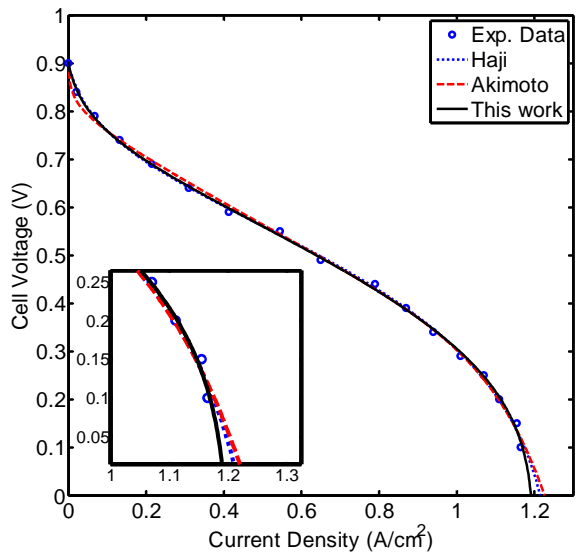
مقادیر پارامترهای معادله							آنالیز خطاها			خطا، پارامتر معادله	
E_0 E_0 E_0	b a k1	i_0 b k2	r iint k3	c r k4	- c r	- b	گرسمن هاجی کراً	تکرار	مجموع مربع خطاها		ضریب تعیین
۰/۸۱۶۴	۰/۰۵۴۷	۰/۱۵۴	۰/۱۶۳	۰/۰۶۷	-	-	-	۷	$۱/۱ \times 10^{-۳}$	۰/۹۹۷۲	گرسمن
۱/۰۱۳	۰/۳۱۶	۰/۰۵۹	$۳/۶ \times 10^{-۹}$	۰/۰۶۳	۰/۱۷۴	-	-	۱۰	$۷/۷ \times 10^{-۴}$	۰/۹۹۸۰	هاجی
۰/۷۲۱۶	۰/۲۷۹	۰/۰۱۹	-۳۳	۰/۰۰۰۲	۰/۱۰۹	-۰/۱۲	-	۳۰	$۸/۹ \times 10^{-۳}$	۰/۹۹۷۸	کراً



شکل ۷- معادلات برتر و داده‌های تجربی ایت [۲۰]



شکل ۶- برازش منحنی معادلات تحلیلی و داده‌های تجربی فراسر [۲]



شکل ۸- معادلات برتر و داده‌های تجربی وانگ [۱۸]

۳-۴- مقایسه نهایی سه معادله برتر

در شکل (۷) و جدول (۸) از داده‌های تجربی ایت [۲۰] جهت مقایسه برازش منحنی‌های معادلات برتر استفاده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود هر سه معادله دقت بسیار خوبی دارند اما معادله این تحقیق و معادله حاجی از دقت بالاتری برخوردارند. با توجه به اینکه داده‌های تجربی ایت دور از چگالی جریان حدی بوده و افت غلظتی را شامل نشده جهت محک بهتر معادلات، در شکل (۸) و جدول (۹) از داده‌های تجربی وانگ [۱۸] نیز استفاده شده است. با این داده‌ها، باینکه دقت هر سه معادله بالاست اما دقت معادله این تحقیق خصوصاً در چگالی جریان‌های بالا بیشتر است؛ بنابراین چنانکه ملاحظه شد اگرچه یک معادله در تمام مناطق منحنی پلاریزاسیون و با داده‌های تجربی مختلف، برتری مطلق ندارند اما در اکثر موارد معادله این تحقیق و معادله حاجی، برازش مناسبی داشته و از دقت بسیار بالایی برخوردار بودند.

جدول ۸- آنالیز خطا و پارامترهای معادلات برتر و داده‌های آزمایشگاهی ایت [۲۰]

مقادیر پارامترهای معادله							آنالیز خطاها			خطا، پارامتر معادله	
E_0	a	b	i_{int}	R_{ohm}	c	-	هاجی	تکرار	مجموع مربع خطاها		ضریب تعیین
E_0	b	a	R_{ohm}	m	n	-	اکیموتو				
E_0	b	i_{int}	i_0	R_{ohm}	α	β	این تحقیق				
۰/۸۷۱۸	۰/۱۸۲۵	۰/۰۳۲۳	۰/۰۰۱	۰/۷۱۴۵	$۴/۵ \times 10^{-9}$	-	-	۱۲	$۲/۸ \times 10^{-5}$	۰/۹۹۹۹	هاجی
۱/۰۰۰	$۱/۰ \times 10^{-5}$	$۷/۶ \times 10^{-5}$	۰/۷۴۰	$۵/۷ \times 10^{-5}$	۰/۰۰۴	-	-	۲۲	$۱/۷ \times 10^{-4}$	۰/۹۹۹۶	اکیموتو
۱/۱۹	۰/۰۷۴	۰/۰۰۱	$۱/۰ \times 10^{-6}$	۰/۷۱	۰/۰۳۳	۰/۰۰۵	-	۷۰	$۲/۹ \times 10^{-5}$	۰/۹۹۹۹	این تحقیق

جدول ۹- آنالیز خطا و پارامترهای معادلات برتر و داده‌های آزمایشگاهی وانگ [۱۸]

مقادیر پارامترهای معادله								آنالیز خطاها			خطا، پارامتر معادله
E_0 E_0 E_0	a b b	b a i_{int}	i_{int} R_{ohm} i_0	R_{ohm} m R_{ohm}	c n a	- - β	هاجی اکیموتو این تحقیق	تکرار	مجموع مربع خطاها	ضریب تعیین	
۰/۸۸۹۲	۰/۱۸۹۱	۰/۰۴۱۴	۰/۰۰۷۳	۰/۲۵۰	۰/۰۷۸	-	-	۴۳	$۹/۶ \times 10^{-۴}$	۰/۹۹۹۰	هاجی
۱/۰۰۰	$۸/۶ \times 10^{-۶}$	$۵/۹ \times 10^{-۵}$	۰/۳۹۷	$۵/۶ \times 10^{-۵}$	۶/۸۵	-	-	۲۳	$۱/۹ \times 10^{-۳}$	۰/۹۹۸۱	اکیموتو
۱/۱۸	۰/۱۲۹۵	۰/۰۱۴۴۳	۰/۰۰۰۵	۰/۲۴۴	۰/۱۴۴	۰/۸۳۴	-	۸۵	$۸/۷ \times 10^{-۴}$	۰/۹۹۹۱	این تحقیق

۴- نتیجه‌گیری

برخی معادلات تنها برای پیش‌بینی یا برازش منحنی در یکی از مناطق افت ولتاژ ایجاد شده و در نواحی دیگر دقت کافی ندارند؛ بنابراین به‌طور قطع نمی‌توان یک معادله را در تمام چگالی جریان‌ها و با داده‌های آزمایشگاهی مختلف بهترین دانست. با این حال در اینجا هدف مقایسه و معرفی معادلاتی است که در مجموع در تمام طول منحنی پلاریزاسیون و با طیف وسیع‌تری از داده‌های تجربی، برازش بهتری داشته باشند.

در این تحقیق ابتدا اهم معادلاتی که جهت برازش منحنی پلاریزاسیون در مراجع وجود داشت، به معادلات تحلیلی، تجربی و نیمه-تجربی دسته‌بندی شدند. سپس به‌وسیله منحنی پلاریزاسیون و ابزارهای مجموع مربع خطاها، ضریب تعیین، تکرارها و مقادیر پارامترهای متناظر معادلات، به‌صورت کمی و کیفی باهم مقایسه، بهترین معادله هر گروه انتخاب شد. از نرم‌افزار MATLAB به روش کمینه‌سازی مجموع مربعات خطای غیرخطی و دستورات fittype و fit استفاده شده است.

در گروه معادلات تجربی، معادله جدیدی که در این تحقیق ارائه شد، بهترین معادله این گروه انتخاب گردید. از میان معادلات نیمه-تجربی معادله اکیموتو و در بین معادلات تحلیلی معادله هاجی بهترین معادلات بررسی شده بودند. در مرحله بعد معادلات منتخب نیز با دو سری داده آزمایشگاهی (جهت ارزیابی و اطمینان بیشتر) باهم مقایسه شدند. بررسی‌ها نشان داد اگرچه یک معادله در تمام مناطق منحنی پلاریزاسیون و با داده‌های تجربی مختلف، برتری مطلق ندارد اما در اکثر موارد و در مجموع معادله این تحقیق و معادله هاجی دارای بیشترین دقت (ضریب تعیین بزرگتر از ۰/۹۹۹) بوده و بهترین معادلات بررسی شده انتخاب شدند.

۵- نمادها

فشار اکسیژن	P_{O_2}
فشار هیدروژن	P_{H_2}
فشار کل	P
دمای پیل	T
ثابت گازها	R
انرژی آزاد گیبس	G
چگالی جریان	i

۶- مراجع

- [1] Gou B., Na W.K., Diong B., Fuel Cells: Modeling, Control, and Applications, Taylor & Francis Group, LLC, pp. 15-16, 2010.
- [2] Fraser S. D., Hacker V., An empirical fuel cell polarization curve fitting equation for small current density and no-load operation, J Appl Electrochem, Vol. 38, pp. 451-456, 2008.
- [3] Gao F., Blunier B., Miraoui A., Proton Exchange Membrane Fuel Cells Modeling, Wiley & Sons, Inc., pp. 33-34, 2012.
- [4] Amphlett J. C., Baumert R. M., Mann R. F., Peppley B. A., Roberge P. R., Performance Modeling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell” J Electrochem. Soc. Vol. 142, pp. 1-8, 1995.
- [5] Srinivasan S., Ticianelli E. A., Derouin C. R., Redondo A., Advances in solid polymer electrolyte fuel cell technology with low platinum loading electrodes, J Power Sources, Vol. 22, pp. 359-375, 1988.
- [6] Kim J., Lee S.M., Srinivasan S., Chamberlin C. E., Modeling Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance with Empirical Equation, J Electrochem Soc, Vol. 142, pp. 2670-2674, 1995.
- [7] Squadrito G., Maggio G., Passalacqua E., Lufano F., Patti A., An empirical equation for polymer electrolyte fuel cell behaviour, J Appl Electrochem, Vol. 29, pp. 1449-1455, 1999.
- [8] Pisani L., Murgia G., Valentini M., D’Aguanno B., A new semi-empirical approach to performance curves of polymer electrolyte fuel cell, J Power Sources, Vol. 108, pp. 192-203, 2002.

- [9] Lee J.H., Lalk T.R., Appleby A.J., Modeling electrochemical performance in large scale proton exchange membrane fuel cell stacks, *J. Appleby, J Power Sources*, Vol. 70, pp. 258-268, 1998.
- [10]Haji S., Analytical modeling of PEM fuel cell ieV curve”, *Renewable Energy*, Vol. 36, pp. 451-458, 2011.
- [11]Dong W., Yong-jun L., Lei-min C., Electrical Characteristic Modeling and Simulation of PEMFC Based on Least-squares Parameter Estimation, 8th WSEAS Int. Conf. on Robotics, Control and Manufacturing Technology, Hangzhou, China, April 6-8, 2008.
- [12]Selyari T., Ghoreyshi A.A., Shakeri M., Najafpour G.D., Jafary T., Measurement of polarization curve and development of a unique semi-empirical model for description of PEMFC and DMFC performances, *CI&CEQ* 17, pp. 207-214, 2011.
- [13]Akimoto Y., Okajima K., Semi-Empirical Equation of PEMFC Considering Operation Temperature, *Energy Technology & Policy*, Vol. 1, pp. 91–96, 2014.
- [14]Correa J.M., Farret F.A., Canha L.N., Simoes M.G., An Electrochemical-Based Fuel-Cell Model Suitable for Electrical Engineering Automation Approach, *IEEE Trans. on Industrial Electronics*, Vol. 51, pp. 1103-1112, 2004.
- [15]Das P.K., Li X., Liu Z.S., Analytical approach to polymer electrolyte membrane fuel cell performance and optimization, *J electro analytical Chemistry*, Vol. 604, pp. 72–90, 2007.
- [16]Kulikovsky A.A., The voltage–current curve of a polymer electrolyte fuel cell: “exact” and fitting equations, *Electrochemistry Communications*, Vol. 4, pp. 845–852, 2002.
- [17]Mann R. F., Amphlett J. C., Hooper M. A. I., Jensen H. M., Peppley B. A., et al, Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell, *J Power Sources*, Vol. 86, pp. 173–180, 2000.
- [18]Wang L., Liu H., Performance studies of PEM fuel cells with interdigitated flow fields, *J Power Sources*, Vol. 134, pp. 185–196, 2004.
- [19]Grasman S. E., *Hydrogen Energy and Vehicle systems*, Taylor & Francis Group, pp. 49-53, 2013.
- [20]Obut S., Alper E., Numerical assessment of dependence of polymer electrolyte membrane fuel cell performance on cathode catalyst layer parameters, *J Power Sources*, Vol. 196, pp. 1920–1931, 2011.