



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران

$H_2 + O_2$

3<sup>rd</sup> Fuel Cell Seminar of Iran



## بررسی تاثیر پارامترهای ساختاری لایه کاتالیست کاتد بر کارایی پیل سوختی غشا پلیمری بوسیله مدلسازی عددی

داود قدیری مقدم<sup>۱</sup>، محمد جعفر کرمانی<sup>۲</sup>

دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی امیرکبیر تهران (پلی تکنیک تهران)، تهران، خیابان حافظ  
[dghadirimoghadam@yahoo.com](mailto:dghadirimoghadam@yahoo.com)

### چکیده

لایه کاتالیست کاتد<sup>۳</sup> (CCL) به علت کندی واکنش مصرف اکسیژن و همچنین سایر تلفات انتقال در آن، نقش مهمی را در کارایی پیل سوختی غشا پلیمری<sup>۴</sup> (PEMFC) بازی می کند. در این مقاله یک مدل یک بعدی، پایا و همگن از لایه کاتالیست کاتد در پیل سوختی غشا پلیمری جهت محاسبه افت فعالسازی و کارایی لایه کاتالیست کاتد بوسیله روشهای عددی مدلسازی شده است. لایه کاتالیست کاتد از چهار ناحیه تشکیل شده است: غشا، ذرات کاتالیست، ناحیه جامد (کربن) و فضای خالی. در این بررسی فرض می شود که اکسیژن خود را از دو طریق غشاء و فضاهای خالی به محل انجام واکنش می رساند، لذا خالص شار نفوذی اکسیژن در لایه کاتالیست کاتد بوسیله مدل کردن نفوذ آن با مقاومتهای موازی حاصل از این دو راه محاسبه می شود. در این تحقیق اثر پارامترهای ساختاری: میزان پلاتین در لایه کاتالیست، میزان کربن در لایه کاتالیست، ضخامت لایه کاتالیست و پارامتر عملکردی فشار مورد بررسی قرار می گیرد. نتایج نشان می دهد که تاثیر ضخامت لایه کاتالیست و فشار بر عملکرد پیل از سایر پارامترها بیشتر است و با کاهش ضخامت لایه کاتالیست و افزایش فشار کاری پیل، عملکرد پیل سوختی بهبود می یابد. مقدار  $10 \mu m$  برای ضخامت لایه کاتالیست و فشار عملکردی 5 atm مقادیر بهینه برای کارایی بهتر پیل می باشد. میزان پلاتین موجود در لایه کاتالیست در میزان کربن ثابت دارای تاثیر ناچیزی بر بازده پیل سوختی می باشد. نتایج حاصل از این مدل بخوبی با نتایج تجربی مطابقت دارد.

واژه‌های کلیدی: مدل سازی، پیل سوختی غشا پلیمری (PEMFC)، لایه کاتالیست کاتد (CCL)، منحنی قطبیت.

### ۱- مقدمه

با توجه به آلودگی روز افزون محیط زیست که عمدتاً ناشی از مصرف سوخت‌های فسیلی می باشد، پیل های سوختی نوید منبعی پاک و پربازده از انرژی را بخصوص در صنایع خودرو سازی می دهند. در این بین پیل سوختی غشا پلیمری به علت بازده بالا، دمای کاری مناسب و شروع به کار سریع مورد توجه خاصی قرار دارد. همانند تمامی پیل‌های سوختی وظیفه اصلی پیل سوختی غشا پلیمری نیز تبدیل مستقیم انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی می باشد. این کار بوسیله اکسایش هیدروژن

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران).

۲- استادیار دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، تهران، خیابان حافظ، [mkermani@aut.ac.ir](mailto:mkermani@aut.ac.ir).

۳- Cathode Catalyst Layer

۴- Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell



۷ و ۴ آبان ۱۳۸۸  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران

$H_2 + O_2$   
3<sup>rd</sup> Fuel Cell Seminar of Iran



در آند و همزمان کاهش اکسیژن در کاتد صورت می گیرد که محصول خالص این واکنش آب می باشد. رابطه (۱) نشان دهنده این واکنش شیمیایی می باشد.



واکنش دهنده ها بوسیله لایه نفوذ گاز<sup>۱</sup> (GDL) به محل انجام واکنش انتقال داده می شوند و واکنش در ناحیه نازکی به نام لایه کاتالیست انجام می شود. لایه کاتالیست از چهار ناحیه تشکیل شده است: ناحیه غشا (برای انتقال  $H^+$ )، بخش جامد (برای انتقال  $e^-$ )، ذرات کاتالیست (پلاتین + کربن) و فضاهای خالی (برای انتقال اکسیژن و آب).

لایه کاتالیست یکی از پیچیده ترین اجزاء در پیل سوختی می باشد، به علت این پیچیدگی در مدلسازی لایه کاتالیست مدل‌های مختلفی برای لایه کاتالیست در مقالات دهه های اخیر با درجات مختلفی از دقت و جزئیات ارائه شده است که از آن جمله می توان به روش همگن<sup>۲</sup> و روش توده ای<sup>۳</sup> اشاره نمود.

روش همگن یکی از روشهای معمول و متداول در بررسی لایه کاتالیست می باشد. در این روش ضخامت معینی برای لایه کاتالیست قائل می شوند و فرض می شود که لایه کاتالیست دارای ساختاری متخلخل از ذرات کربن و پلاتین می باشد که بوسیله ذرات جامد هادی و ماده الکترولیت احاطه شده است. مار و لی (Marr and Li) [۱] از این مدل همگن برای بررسی تاثیر ساختار لایه کاتالیست و ترکیب پلاتین بر بازده لایه کاتالیست کاتد استفاده کردند. آنها دریافتند که شرایط ساختاری مختلف مانند میزان بارگذاری پلاتین و مقدار غشاء نفوذ کرده در لایه کاتالیست بر کارایی پیل تاثیر دارند. بسچاک و لی (Baschuk and Li) [۲] نیز مدلی یک بعدی و همگن از لایه کاتالیست ارائه دادند و در آن اثرات محدودیت انتقال جرم را نیز در نظر گرفتند. نتایج نشان داد که فشارهای عملکردی بالا، عامل پدیده غرقابی و آب گرفتگی بیشتر حتی در چگالی جریانهای پایین می باشد و این پدیده باعث کاهش عملکرد پیل سوختی خواهد شد.

در زمینه روش های جدید در تحلیل پیل سوختی و لایه کاتالیست می توان به روش توده ای اشاره کرد. در این روش پیچیده هر دو عامل ترکیب و ساختار ذرات توزیع شده در لایه کاتالیست در نظر گرفته می شود. در این روش ذرات پلاتین و کربن بارگذاری شده در لایه کاتالیست به صورت توده هایی کوچک و مرتبط به هم فرض می شوند که بوسیله ماده الکترولیت و لایه نفوذ گاز احاطه شده اند. سیکانل و همکاران (Secanell et al.) [۳] از این روش برای بهینه سازی لایه کاتالیست کاتد در پیل غشا پلیمری بهره برده اند. آنها مجموعه ای از پارامترها مانند: میزان بارگذاری پلاتین، نسبت میزان پلاتین به کربن و ضریب تخلخل لایه نفوذ گاز را بررسی و بهینه کردند. همچنین نتایج آنها نشان داد که پارامترهای بهینه به شرایط عملکردی پیل نیز وابسته اند.

در این مقاله مدلی یک بعدی، پایدار و همگن برای لایه کاتالیست ارائه شده است. پارامترهای ساختاری و عملکردی پیل مورد بررسی در جداول (۱) و (۲) ارائه شده اند. وابستگی این پارامترها بر کارایی پیل سوختی بوسیله روش عددی مورد بررسی قرار گرفته است. معادلات حاصل از این بررسی که یک دستگاه معادلات دیفرانسیل را تشکیل می دهند عبارتند از: معادله نفوذ اکسیژن، معادله نرخ انجام واکنش و معادله انتقال الکترون و پروتون که به ترتیب بوسیله قانون فیک<sup>۴</sup>، معادله باتلر-ولمر<sup>۵</sup> و قانون اهم<sup>۶</sup> بیان می شوند. در این مدل فرض می شود که فضاهای خالی موجود در لایه کاتالیست پر از آب مایع می باشد. در

۱- Gas Diffusion Layer

۲- Homogeneous Method

۳- Agglomerate Method

۴- Fick's Law

۵- Butler-Volmer Equation

۶- Ohm's Law



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران

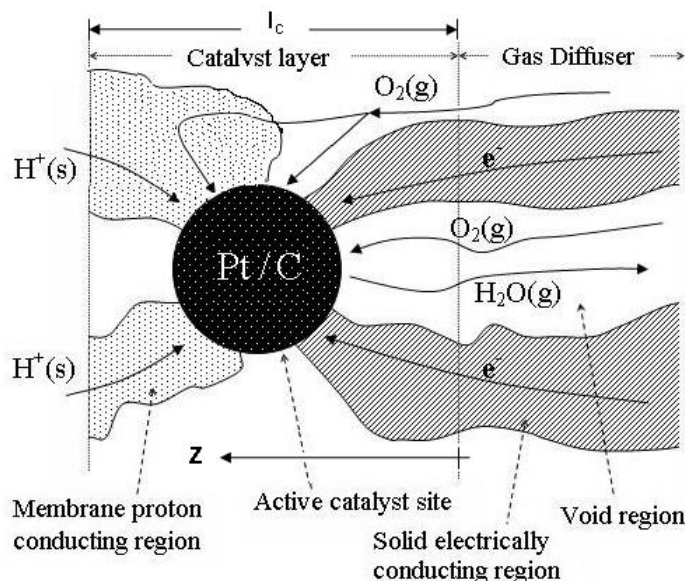


این مقاله سه پارامتر ساختاری: میزان بارگذاری پلاتین، میزان بارگذاری کربن و ضخامت لایه کاتالیست و پارامتر عملکردی فشار پیل سوختی مورد بررسی قرار می گیرد. برای این منظور هر یک از این پارامترهای ساختاری و عملکردی را تغییر داده و تاثیر آنها بر افت فعالسازی و بازده پیل سوختی بوسیله رسم منحنی قطبیت<sup>۱</sup> که همان منحنی عملکرد پیل می باشد، مورد مطالعه قرار می گیرد. هدف این مقاله تلاش در جهت کاهش افت فعالسازی و در نتیجه افزایش بازده پیل سوختی در هر چگالی جریان می باشد. چگونگی تاثیر پارامترهای ساختاری بر بازده پیل و بحث در مورد آنها در بخش نتایج ارائه شده است.

## ۲- فرمولها و روابط ریاضی

واکنش شیمیایی پیل سوختی که در رابطه (۱) نیز نشان داده شده است در داخل لایه کاتالیست رخ می دهد. همانطور که شکل (۱) نشان می دهد، سه جزء اکسیژن، الکترون و پروتون در واکنش شرکت می کنند. اکسیژن برای رسیدن به محل انجام واکنش به دو طریق در داخل لایه کاتالیست نفوذ می کند:

۱. از طریق فضاهای خالی در لایه کاتالیست که بوسیله آب مایع پر شده است.
۲. از طریق بخشی از غشاء که در لایه کاتالیست نفوذ کرده است.



شکل ۱- نمایی شماتیک از لایه کاتالیست در پیل سوختی غشاء پلیمری [۴].

انتقال اجزاء واکنشگر به داخل لایه کاتالیست بوسیله گرادیان غلظت صورت می گیرد که با قانون فیک بیان می شود،

$$N_i = -D_i \nabla C_i \quad (2)$$

که در آن  $N_i$ ،  $D_i$  و  $C_i$  به ترتیب شار مولی ظاهری، نفوذ حجمی و غلظت جزء  $i$  می باشند. علامت منفی نشان می دهد که جهت جریان اجزاء خلاف جهت گرادیان غلظت است. معادله بقاء جزء  $i$  در حالت پایدار به صورت زیر تبدیل می شود:

$$\nabla N_i = R_i \quad (3)$$

که در آن  $R_i$  معرف نرخ تولید جزء  $i$  (مثلا اکسیژن) در واحد حجم می باشد. نرخ تولید  $R_i$  در داخل لایه کاتالیست بوسیله رابطه زیر به چگالی جریان پروتونی جزء  $i$  مرتبط می شود:

$$R_i = -\frac{s_i}{nF} \nabla \cdot i \quad (4)$$

که در آن  $s_i$  ضریب استوکیومتری و  $n$  تعداد الکترون های شرکت کننده در واکنش را نشان می دهند،  $F$  نیز ثابت فارادی<sup>۱</sup> می باشد ( $F = 96485 \text{ Coulombs mol}^{-1}$ ). با به کارگیری روابط (۳) و (۴) برای اکسیژن ( $i = O_2$ )، معادله زیر بدست می آید:

$$\frac{dN_{O_2}}{dz} = R_{O_2} = -\frac{1}{4F} \frac{di}{dz} \quad (5)$$

که در حالت یک بعدی  $\nabla \cdot i$  به  $di/dz$  تبدیل می شود و ضریب استوکیومتری اکسیژن  $s_{O_2} = 1$  است. با جایگذاری  $N_{O_2}$  در رابطه (۵) داریم:

$$-D_{O_2}^{eff} \frac{d^2 C_{O_2}}{dz^2} = -\frac{1}{4F} \frac{di}{dz} \quad (6)$$

که در آن  $C_{O_2}$  غلظت اکسیژن و  $D_{O_2}^{eff}$  ضریب موثر نفوذ اکسیژن می باشد و در ادامه محاسبه خواهد شد. با انتگرال گیری از رابطه (۶) بر اساس شرایط مرزی در محل تلاقی غشاء و لایه کاتالیست رابطه زیر حاصل می شود:

$$\frac{dC_{O_2}}{dz} = \frac{i - I_{\delta}}{4FD_{O_2}^{eff}} \quad (7)$$

برای کامل کردن مجموعه معادلات دیفرانسیل لازم برای حل مسئله نیاز به تعیین نسبتهای حجمی اجزاء موجود در لایه کاتالیست داریم. مهمترین آنها ضریب تخلخل لایه کاتالیست می باشد. برای یک حجم معین از لایه کاتالیست همواره مجموع نسبتهای حجمی اجزاء تشکیل دهنده آن برابر یک می باشد، پس داریم:

$$L_{m,c} + L_{g,c} (1 - \varepsilon_g) + L_{Pt/C} + \varepsilon_c = 1 \quad (8)$$

که در آن  $L_{m,c}$  نسبت حجمی غشاء نفوذ کرده در لایه کاتالیست به کل حجم آن،  $L_{g,c}$  نسبت حجمی مواد لایه نفوذ گاز نفوذی در لایه کاتالیست،  $\varepsilon_g$  ضریب تخلخل لایه نفوذ گاز،  $L_{Pt/C}$  نسبت حجمی ذرات کاتالیست و  $\varepsilon_c$  نسبت حجمی فضاهای خالی موجود در لایه کاتالیست به کل حجم آن می باشد که به آن ضریب تخلخل لایه کاتالیست می گویند. در رابطه (۸) داریم:

$$L_s = L_{g,c} (1 - \varepsilon_g) \quad (9)$$

که  $L_s$  خود معرف نسبت حجمی بخش جامد لایه نفوذ گاز می باشد که در لایه کاتالیست نفوذ کرده است. در رابطه (۸)  $L_{Pt/C}$  را می توان به صورت زیر نوشت:

$$L_{Pt/C} = \frac{m_{Pt}}{\rho_{Pt} l_c} + \frac{m_C}{\rho_C l_c} \quad (10)$$

که در آن  $\rho_{Pt}$  و  $\rho_C$  به ترتیب چگالی پلاتین و کربن،  $m_{Pt}$  و  $m_C$  به ترتیب جرم پلاتین و کربن و  $l_c$  ضخامت لایه کاتالیست می باشند. با تعریف متغیر جدید  $f$  که معرف نسبت جرمی پلاتین به کل جرم اجزاء کاتالیست (پلاتین + کربن) می باشد،  $L_{Pt/C}$  به صورت زیر محاسبه می گردد:

$$f = \frac{m_{Pt}}{m_{Pt} + m_C} \quad (11)$$

$$L_{Pt/C} = \frac{m_{Pt}}{l_c} \left[ \frac{1}{\rho_{Pt}} + \frac{1-f}{f} \frac{1}{\rho_C} \right] \quad (12)$$

در تجربه معمولاً  $0.1 \leq f \leq 0.3$  در نظر گرفته می شود [۵].  $\epsilon_c$  به کمک روابط (۸) و (۱۲) قابل محاسبه است. حال بعد از محاسبه  $\epsilon_c$  می توانیم به راحتی  $D_{O_2}^{eff}$  را محاسبه کنیم. همانطور که گفته شد اکسیژن از دو طریق غشاء و فضای خالی موجود در لایه کاتالیست خود را به محل واکنش می رساند، ضرایب نفوذ موثر این دو مسیر به صورت زیر می باشد [۶]:

$$D_{O_2-m}^{eff} = L_{m,c}^{3/2} D_{O_2-m} \quad (13)$$

$$D_{O_2-w}^{eff} = \epsilon_c^{3/2} D_{O_2-w} \quad (14)$$

که در آن  $D_{O_2-m}$  ضریب نفوذ اکسیژن در بخش غشاء نفوذی در لایه کاتالیست و  $D_{O_2-w}$  ضریب نفوذ اکسیژن در آب می باشد و مقادیر آنها در جدول (۲) موجود است. ضریب نفوذ موثر اکسیژن،  $D_{O_2}^{eff}$ ، به صورت زیر محاسبه می شود:

$$D_{O_2}^{eff} = D_{O_2-m}^{eff} \frac{L_{m,c}}{L_{m,c} + \epsilon_c + L_s} + D_{O_2-w}^{eff} \frac{\epsilon_c}{L_{m,c} + \epsilon_c + L_s} \quad (15)$$

نرخ انجام واکنش شیمیایی بوسیله معادله باتلر-ولمر محاسبه می شود [۷]:

$$\frac{di}{dz} = ai_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_{act}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_{act}\right) \right] \quad (16)$$

در این معادله  $i_0$  معرف تبادل چگالی جریان و  $a$  سطح موثر انجام واکنش می باشد که بصورت زیر تعریف می شود:

$$a \equiv \frac{(area)_{R.S.}}{(A.l_c)} \quad (17)$$

که در آن  $(area)_{R.S.}$  سطح واقعی انجام واکنش است.  $A_s$  به عنوان سطح انجام واکنش در واحد جرم پلاتین به صورت زیر می باشد. در نهایت با جایگذاری رابطه (۱۷) در (۱۶) خواهیم داشت:

$$A_s = \frac{(area)_{R.S.}}{(mass)_{Pt}} \quad (18)$$

$$A_s = \frac{al_c}{m_{Pt}} \quad \text{or} \quad a = \frac{m_{Pt}}{l_c} A_s \quad (19)$$

برای محاسبه  $A_s$  از رابطه تجربی زیر استفاده می شود که از تطبیق منحنی بر داده های  $A_s$  و  $f$  بدست آمده است [۸]:

$$A_s = 227.79f^3 - 158.57f^2 - 201.53f + 159.5 \quad (20)$$

$i_0$  در رابطه (۱۶) نیز به صورت زیر بیان می شود:

$$i_0 = i_{0,ref} \left( \frac{C_{O_2}}{C_{O_2,ref}} \right)^{\gamma_{O_2}} \quad (21)$$

در رابطه (۲۱)، مرتبه واکنش اکسیژن می باشد که برابر یک است. مقدار مرجع تبادل چگالی جریان،  $i_{0,ref}$  ( $A m^{-2}$ )، نیز بوسیله یک تطبیق منحنی دیگر بر نتایج تجربی موجود در مرجع [۹] بدست می آید:

$$i_{0,ref} = 10^{0.03741T - 16.96} \quad (22)$$

که در آن  $T$  دما و برحسب کلونین می باشد و در جدول (۱) موجود است. افت فعالسازی در لایه کاتالیست که به علت افتهای اهمیک است به دو عامل مقاومت پروتونی بخش غشاء و مقاومت الکترونی بخش جامد موجود در لایه کاتالیست وابسته است:



$$\frac{d\eta_{act}}{dz} = \frac{i}{\kappa^{eff}} + \frac{i - I_{\delta}}{\sigma^{eff}} \quad (23)$$

در رابطه (۲۳)  $\kappa^{eff}$  هدایت پروتونی موثر لایه کاتالیست است و به مقدار حجمی آن،  $\kappa$ ، مرتبط می شود. همچنین  $\sigma^{eff}$  نیز هدایت الکترونی موثر لایه کاتالیست می باشد که به مقدار حجمی خود،  $\sigma$ ، بوسیله رابطه زیر مربوط می شود [۶]:

$$\kappa^{eff} = (L_{m,c})^{3/2} \kappa \quad (24)$$

$$\sigma^{eff} = (1 - L_{m,c} - \varepsilon_g)^{3/2} \sigma \quad (25)$$

روابط (۷)، (۱۶) و (۲۳) یک دستگاه معادلات دیفرانسیل برای لایه کاتالیست را تشکیل می دهند که با حل آنها به کمک شرایط مرزی، مقدار افت فعالسازی در هر چگالی جریان محاسبه شده و منحنی قطبیت پیل سوختی رسم می گردد. دستگاه معادلات مذکور با استفاده از روش شوتینگ (Shooting Method) حل می شود و برای تسریع در محاسبات از رانگ-کوتای (Runge-Kutta) مرتبه چهار استفاده شده است [۱۰].

جدول ۱- پارامترهای اصلی در شرایط عملکردی پیل سوختی برای حالت پایه.

پارامتر	نماد	مقدار	واحد
دمای سل	$T$	۸۰	$^{\circ}C$
فشار هوای ورودی	$P$	۵	$atm$
نسبت مولی اکسیژن در هوا	$X_{O_2}$	۰,۲۱	-
چگالی جریان در سل	$I_{\delta}$	۵۰۰	$mA\ cm^{-2}$
رطوبت نسبی ورودی کانال کاتد	$\phi_C$	۱۰۰	%

جدول ۲- پارامترهای ساختاری به کار رفته در شرایط پایه.

پارامتر	نماد	مقدار	واحد
ضخامت لایه کاتالیست	$l_C$	۵۰	$\mu m$
ضریب تخلخل لایه نفوذ گاز	$\varepsilon_g$	۰,۴	-
نسبت حجمی نفوذ غشاء در لایه کاتالیست	$L_{m,c}$	۰,۴	-
نسبت حجمی نفوذ لایه نفوذ گاز در کاتالیست	$L_{g,c}$	۰,۱	-
پلاتین موجود در واحد سطح در کاتد	$m_{Pt}$	۰,۵	$mg\ cm^{-2}$
کربن موجود در واحد سطح در کاتد	$m_C$	۴,۵	$mg\ cm^{-2}$
چگالی پلاتین	$\rho_{Pt}$	۲۱۴۰۰	$kg\ m^{-3}$
چگالی کربن	$\rho_C$	۱۸۰۰	$kg\ m^{-3}$
غلظت اکسیژن در حالت مرجع	$C_{O_2,ref}$	۱,۲	$mol\ m^{-3}$
ضریب انتقال کاتد	$\alpha_C$	۱	-
ضریب انتقال آند	$\alpha_a$	۰,۵	-
قابلیت هدایت پروتونی	$\kappa$	۱۷	$(\Omega m)^{-1}$
قابلیت هدایت الکترونی	$\sigma$	۷۲۷۰۰	$(\Omega m)^{-1}$
ضریب نفوذ اکسیژن در آب مایع	$D_{O_2-W}$	$9,19 \times 10^{-9}$	$m^2\ s^{-1}$
ضریب نفوذ اکسیژن در غشاء	$D_{O_2-m}$	$8,2 \times 10^{-10}$	$m^2\ s^{-1}$

#### ۴- شرایط مرزی

شرایط مرزی مورد استفاده در مدل در این بخش بیان می شوند. در این بخش فرض شده است که در مرز بین لایه کاتالیست/لایه نفوذ گاز،  $O_2$  فقط از طریق فضاهای خالی لایه نفوذ گاز که پر از آب می باشند به لایه کاتالیست نفوذ می کند.

- مرز لایه کاتالیست/لایه نفوذ گاز ( $z=0$ ): غلظت اکسیژن در این مرز بوسیله قانون هنری<sup>۱</sup> که قابلیت انحلال اکسیژن در آب را بیان می کند، بدست می آید. این غلظت بوسیله فشار جزئی اکسیژن در این مرز،  $P_{O_2}$ ، محاسبه می شود:

$$(C_{O_2})_{z=0} = \frac{P_{O_2}}{K_{O_2}} \quad (26)$$

$$P_{O_2} = x_{O_2} P \quad (27)$$

که  $P$  فشار کل،  $x_{O_2}$  نسبت مولی اکسیژن و  $K_{O_2}$  ثابت هنری است که بصورت تابعی از دما بیان می گردد [۱۱]:

$$K_{O_2} = 1.33 \exp\left(-\frac{600}{T}\right) \quad (28)$$

شرایط مرزی برای چگالی جریان پروتونی،  $i$ ، نیز در مرز لایه کاتالیست/لایه نفوذ گاز ( $z=0$ ) به صورت زیر است:

$$i = 0 \quad (29)$$

- مرز غشاء/لایه کاتالیست ( $z=l_c$ ): در این مرز،  $i$  به مقدار نهایی خود یعنی چگالی جریان پیل،  $I_\delta$ ، می رسد:

$$i = I_\delta \quad (30)$$

#### ۵- نتیجه گیری

نتایج حاصل از محاسبات مدل حاضر در این بخش ارائه شده است. در این بخش اثر سه پارامتر ساختاری  $l_c$ ،  $m_C$ ،  $m_{Pt}$  و پارامتر عملکردی فشار،  $P$ ، بر بازده پیل سوختی بررسی می شود. پارامترهای ساختاری و عملکردی پیل در برای حالت پایه در جداول (۱) و (۲) ارائه شده اند.

#### ۵-۱- اعتبار سنجی مدل

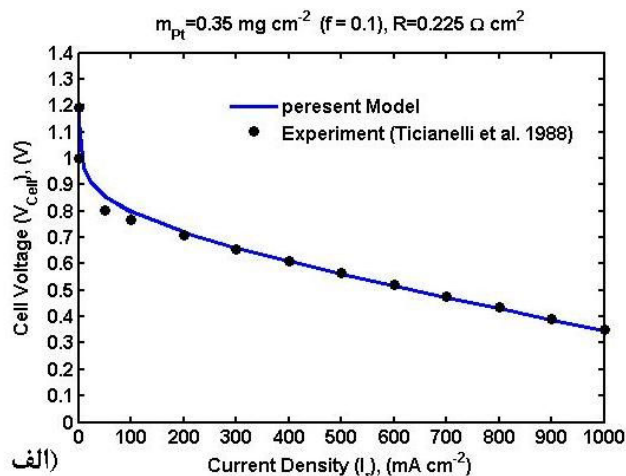
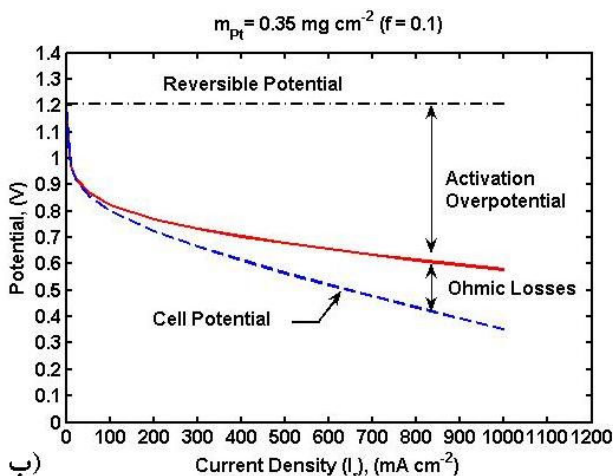
در این بخش نتایج حاصل از این مدل با نتایج تجربی تسیانلی (Ticianelli 1988) [۱۲] مقایسه شده است. شکل (۲)-الف) منحنی قطبیت، منحنی  $V_{Cell} - I_\delta$ ، را نشان می دهد. همانطور که نشان داده شده است تطابق خوبی بین نتایج حاصل از مدل و نتایج تجربی وجود دارد. ولتاژ پیل،  $V_{Cell}$ ، به صورت زیر تعیین می شود [۱۲]:

$$V_{cell} = E_{rev} - \eta_{act} - RI_\delta \quad (31)$$

که در آن  $R$  مقاومت ویژه،  $RI_\delta$  افت اهمیک پیل و  $E_{rev}$  ولتاژ بازگشت پذیر پیل سوختی می باشند [۱۳]:

$$E_{rev} = 1.229 - 0.85 \times 10^{-3} (T - 298.15) + 4.31 \times 10^{-5} T \left[ \ln(P_{H_2}) + \frac{1}{2} \ln(P_{O_2}) \right] \quad (32)$$

در رابطه (۳۲)  $P_{O_2}$  و  $P_{H_2}$  به ترتیب فشار جزئی هیدروژن و اکسیژن می باشند که با توجه به فشار کلی  $5 \text{ atm}$  و رطوبت نسبی ۱۰۰٪ محاسبه شده اند. شرایط عملکردی پیل در جدول (۱) ارائه شده است. منحنی قطبیت در شرایط پایه به جز  $m_{Pt} = 0.35 \text{ mg cm}^{-2}$  و  $R = 0.225 \text{ } \Omega \text{ cm}^{-2}$  رسم شده و مقدار  $f$  نیز برابر ۰٫۱ در نظر گرفته شده است. تلفات به صورت تفکیک شده (افت فعالسازی و افت اهمیک) نیز در شکل (۲-ب) نمایش داده شده اند.



ب)

الف)

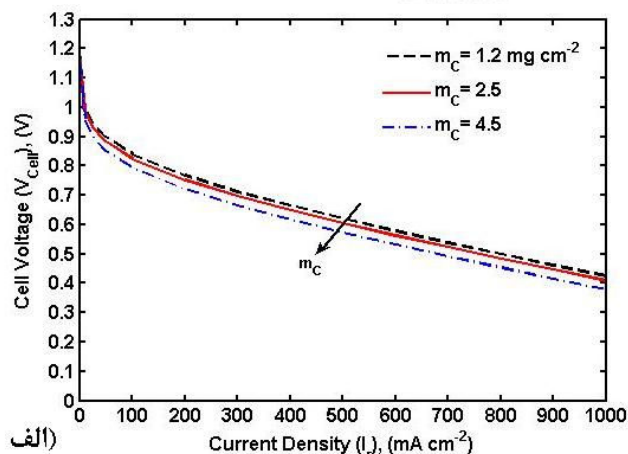
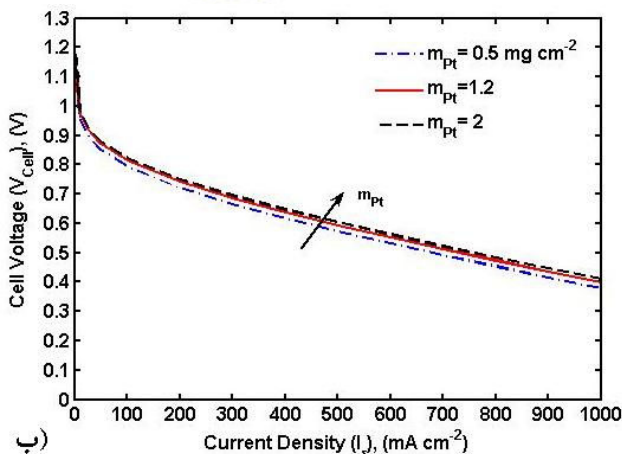
شکل ۲- نمایش منحنی قطبیت (الف) - مقایسه بین نتایج حاصل از مدل و نتایج تجربی تسیانلی [Ticianelli 1988] (ب) - نمایش تلفات پیل سوختی (افت فعالسازی و افت اهمیک) بصورت تفکیک شده.

## ۵-۲- اثر $m_{Pt}$ و $m_C$ بر بازده پیل سوختی

شکل (۳-الف) و (۳-ب) به ترتیب تاثیر  $m_C$  و  $m_{Pt}$  را بر عملکرد پیل سوختی نشان می دهند. در هر دو نمودار،  $f$  دارای مقادیر ۰،۱، ۰،۲، ۰،۳ برای هر یک از منحنی ها می باشد. نتایج نشان می دهد که تاثیر  $m_C$  بر بازده پیل سوختی بیشتر از  $m_{Pt}$  می باشد. همچنین بهترین عملکرد پیل در هر دو نمودار  $f = 0.3$  بدست می آید. در شکل (۳-الف) با افزایش  $m_C$ ،  $f$  طبق رابطه (۱۱) کاهش می یابد. کاهش  $f$  از دو طریق بر بازده پیل سوختی تاثیر می گذارد. از یک سو با کاهش  $f$ ،  $A_s$  و در نتیجه  $a$  طبق رابطه (۱۹) افزایش می یابد، لذا افت فعالسازی پیل کاهش یافته و عملکرد آن بهبود می یابد. از سوی دیگر با افزایش  $m_C$ ، میزان ذرات کربن در بخش جامد لایه کاتالیست افزایش یافته و  $\epsilon_c$  طبق رابطه (۸) و در نتیجه  $D_{O_2}^{eff}$  از رابطه (۱۵) کاهش می یابد. این عامل باعث افت عملکرد پیل می شود. لذا طبق توضیح فوق دو پارامتر  $a$  و  $D_{O_2}^{eff}$  بر خلاف یکدیگر عمل می کنند و در نهایت باعث می شوند تا عملکرد پیل سوختی با افزایش  $m_C$  کاهش یابد.

در شکل (۳-ب) که تاثیر  $m_{Pt}$  را بر بازده پیل سوختی نشان می دهد، با افزایش  $m_{Pt}$ ،  $f$  نیز افزایش می یابد. طبق توضیحی که برای شکل (۳-الف) ارائه شد، تغییرات  $f$  دو تاثیر متضاد بر عملکرد پیل دارد. با افزایش  $f$  و جایگذاری  $m_{Pt}$  بر حسب  $f$  از رابطه (۱۱) در رابطه  $a$ ،  $a$  افزایش یافته و عملکرد پیل را بهبود می بخشد. از سوی دیگر با افزایش  $m_{Pt}$  و  $f$ ،  $\epsilon_c$  و در نتیجه  $D_{O_2}^{eff}$  کاهش می یابد که باعث افت عملکرد پیل می شود. لذا در نهایت، این دو اثر متقابل باعث کاهش افت فعالسازی و بهبود عملکرد پیل می شود.



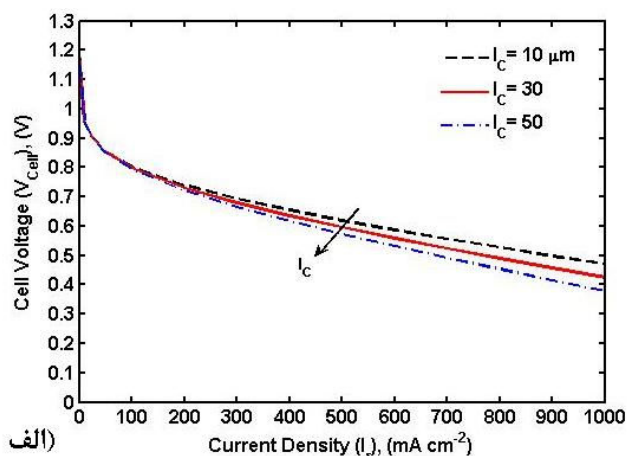
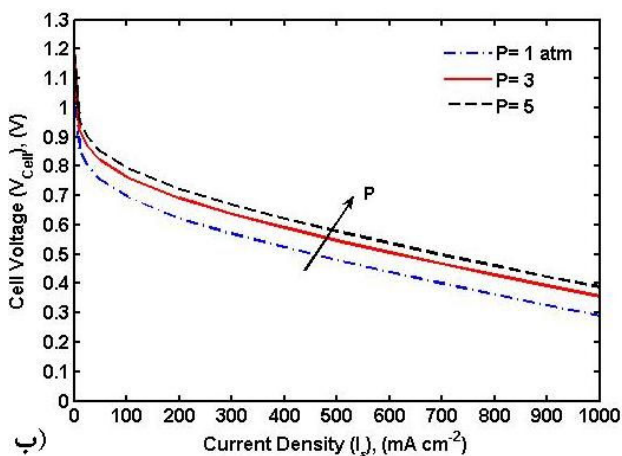


شکل ۳- تغییرات منحنی عملکرد پیل سوختی با (الف)  $m_C$  و (ب)  $m_{Pt}$  در شرایط پایه.

### ۳-۵- اثر $P$ و $l_c$ بر بازده پیل سوختی

شکل (۴-الف) تاثیر ضخامت لایه کاتالیست،  $l_c$ ، را بر بازده پیل سوختی نشان می دهد در حالیکه سایر پارامترها در حالت پایه، ثابت می باشند. در تمام منحنی ها مقدار  $f$  برابر ۰٫۱ می باشد. نتایج نشان می دهد که بهترین کارایی پیل سوختی در لایه های کاتالیست نازکتر ( $l_c = 10\ \mu m$ ) رخ می دهد زیرا با افزایش  $l_c$ ، افت اهمیک پروتونی افزایش یافته و در نتیجه عملکرد پیل کاهش می یابد. همچنین نتایج نشان می دهد که در چگالی جریانهای کم ( $I_0 \leq 100\ mA\ cm^{-2}$ )، تغییرات  $l_c$  تاثیر چندانی بر عملکرد پیل ندارد. در چگالی جریانهای کم اکسیژن قبل از مصرف، بیشتر در لایه کاتالیست نفوذ می کند لذا واکنش در طول بیشتری از لایه کاتالیست رخ داده و تاثیر تغییرات  $l_c$  بر بازده پیل سوختی کاهش می یابد.

شکل (۴-ب) تاثیر پارامتر عملکردی فشار،  $P$ ، را بر بازده پیل سوختی نشان می دهد. همانطور که نتایج نشان می دهد با افزایش  $P$ ، بازده پیل سوختی افزایش می یابد. با افزایش فشار، غلظت اکسیژن موجود در آب مایع داخل لایه کاتالیست نیز افزایش می یابد که باعث افزایش نرخ انجام واکنش در لایه کاتالیست و در نتیجه کاهش افت فعالسازی و بهبود عملکرد پیل سوختی می شود.



شکل ۴- تغییرات منحنی عملکرد پیل سوختی با (الف)  $l_c$  و (ب)  $P$  در شرایط پایه.



۷ و ۸ آبان ۱۳۸۸  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



3<sup>rd</sup> Fuel Cell Seminar of Iran



تشکر و قدردانی

از حمایت های مالی سازمان انرژی های نو ایران (SANA) در راستای انجام این پروژه تشکر و قدردانی می نمائیم.

## مراجع

- 1- C. L. Marr, X. Li, Composition and Performance Modeling of Catalyst Layer in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell. J. of Power Sources, 77 (1999) 17-27.
- 2- J.J. Baschuk, X. Li, Modeling of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells with Variable Degrees of Water Flooding. J. of Power Sources, 86 (2000) 181-196.
- 3- M. Secanell, K. Karan, A. Suleman, N. Djilali, Multi-variable Optimization of PEMFC Cathodes Using Agglomerate Model. J. Electrochimica Acta, 52 (2007) 6318-6337.
- 4- D. Cheddie, N. Munroe, Modeling of High Temperature PEM Fuel Cells Using FEMLAB. COMSOL Multiphysics User's Conference, Boston, 2005.
- ۵- جواهری، م.، " بررسی اثر سینرژیسیم کربن نانو تیوب به کار رفته در لایه کاتالیست بر الکتروود سمت لایه نفوذ گاز در پیل سوختی غشاء پلیمری"، پایان نامه دکترا تخصصی، دانشگاه تربیت مدرس، ایران، ۱۳۸۸.
- 6- R. E. De la Rue, C. W. Tobias, On the Conductivity of Dispersions. J. Electrochem. Soc., 106 (1959) 827-833.
- 7- F. Barbir, PEM Fuel Cells: Theory and Practice. Elsevier Academic Press, USA, 2005.
- 8- E-TEK, Gas Diffusion Electrodes and Catalyst Materials, 1995 Catalogue, 1995.
- 9- A. Parthasarathy, S. Srinivasan, A. J. Appleby, Temperature Dependence of the Electrode Kinetics of Oxygen Reduction at the Platinum/Nafion Interface-A Microelectrode Investigation. J. Electrochem. Soc., 139 (9) (1992) 2530-2537.
- 10- C. F. Gerald, P. O. Wheatley, Applied Numerical Analysis. 6th edition, Addison-Wesley, 1999.
- 11- D. M. Bernardi, M. W. Verbrugge, Mathematical Model of a Gas Diffusion Electrode Bonded to a Polymer Electrolyte. AIChE J., 37(9) (1991) 1151-1163.
- 12- E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, A. Redondo, S. Srinivasan, Methode of Advance Thechnology of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. J. Electrochem. Soc., 135 (9) (1988) 2209-2214.
- ۱۳- شبگرد، ه. ر.، " تحقیق و بررسی پدیده چگالش در الکتروود کاتد پیل های سوختی غشاء پلیمری"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، ایران، ۱۳۸۵.