



## مدلسازی پیل سوختی غشاء پلیمری و ارزیابی پارامترهای موثر بر عملکرد آن

محمد عامری<sup>۱</sup>، پوریا عروجی<sup>۲</sup>

دانشگاه صنعت آب و برق شهید عباسپور، دانشکده انرژی

Email: m\_ameri@yahoo.com

### چکیده

با توجه به روند رو به گسترش استفاده از سیستمهای پیل سوختی در تولید الکتریسیته به جای سیستمهای رایج تولید توان الکتریکی به دلیل برخورداری از بازدهی بالا، عدم آلایندهی زیست محیطی، پاسخ دینامیکی مطلوب، قابلیت اطمینان، دوام بالاتر و... بر آن شدیم تا در این مقاله با ارائه مدل الکترو شیمیایی برای پیل سوختی و شبیه سازی آن به پیش بینی ولتاژ خروجی و میزان بازدهی و توان خروجی یک پیل سوختی بصورت تابعی از جریان کشیده شده از پیل توسط بار و پارامترهای ساختاری و شرایط کارکرد آن پردازیم. در ادامه با کمک استخراج منحنی پلیمریزاسیون به بهبود عملکرد پیل سوختی و بررسی تاثیر شرایط کارکرد بر رفتار دینامیکی یک پیل سوختی غشاء پلیمری، خصوصاً پارامترهایی که دارای تاثیر زیادی بر عملکرد پیل بوده ولی ممکن است نادیده گرفته شوند، پرداخته شد. جهت مطابقت رفتار دینامیکی از یک پیل سوختی غشاء پلیمری با توان ۵۰۰ وات استفاده شد و در نهایت یک استراتژی کنترل جهت بهبود عملکرد پیل سوختی طراحی گردید.

**واژه‌های کلیدی:** پیل سوختی غشاء پلیمری، پیل سوختی، مدلسازی، شبیه سازی، بهبود عملکرد

### ۱- مقدمه

کیفیت توان بهتر، اطمینان پذیری، قابلیت حمل و نقل و قیود جغرافیایی [۱-۲] سبب شده است تا استفاده از پیل‌های سوختی در تولید الکتریسیته در آینده نزدیک افزایش چشمگیری داشته باشد. اصول عملکرد پیل‌های سوختی بر تبدیل انرژی شیمیایی سوخت‌های هیدرو کربنی خصوصاً هیدروژن به انرژی الکتریکی با مشخصه جریان مستقیم، براساس واکنشهای اکسایش و کاهش استوار بوده و انواع معمول آن شامل غشاء پلیمری، آلکالین، اسید فسفریک، بی کربنات مذاب و پیل‌های سوختی اکسید جامد می باشد. مهمترین دلایل هدایت تکنولوژی پیل‌های سوختی به سمت تجاری شدن در دسترس بودن سوخت، قابلیت مدولاسیون و عدم آلودگی در تولید انرژی الکتریکی می باشد.

در میان انواع پیل‌های سوختی، پیل‌های سوختی غشاء پلیمری<sup>۳</sup> به علت دمای کارکرد پایین و راه اندازی سریع از جذابیت بیشتری در کاربردهای بخش مسکونی برخوردارند. پیل سوختی غشاء پلیمری اولین بار در سال ۱۹۶۰ توسط سازمان فضایی ناسا در پروژه فضاپیمای ژنمی بکار گرفته شد که از مشخصه های آن می توان به استفاده از اکسیژن و هیدروژن خالص، قیمت بالا و توان تولیدی کم اشاره کرد. با

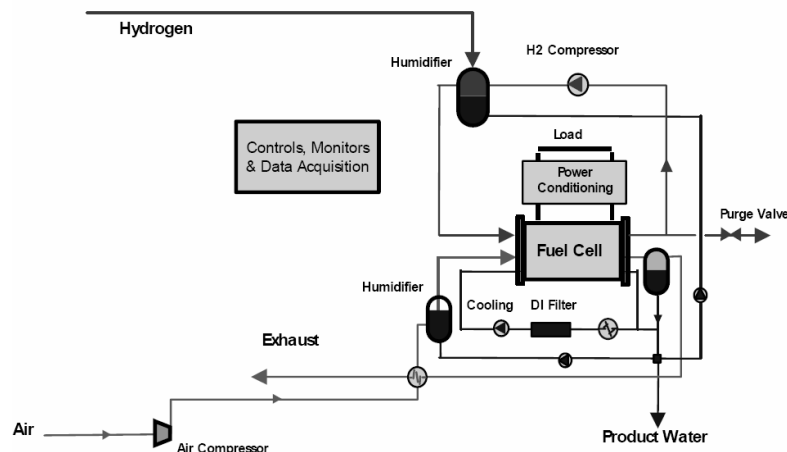
۱- دانشیار

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، Email: p.orojje@gmail.com

۳- Proton Exchange Membrane Fuel Cell



بحران انرژی در سال ۱۹۷۳ تحقیق در زمینه پیل‌های سوختی افزایش چشمگیری پیدا کرد که نهایتاً منجر به استفاده موفقیت آمیز از آنها در کاربردهای گوناگون گردید. یک سیستم تولید توان بر اساس پیل سوختی شامل واحد پردازش سوخت، استک پیل سوختی و واحد تعیین وضعیت توان می باشد که این مجموعه به تولید توان الکتریکی (DC) می پردازد که نمای شماتیکی از آن در شکل ۱- نشان داده شده است.



شکل ۱- نمای شماتیک یک سیستم پیل سوختی

## ۲- محاسبه ولتاژ یک استک پیل سوختی

این بخش به معرفی یک مدل الکتروشیمیایی که قابلیت پیش بینی رفتار دینامیکی یک استک پیل سوختی غشاء پلیمری را دارد می پردازد [۳-۴]. این مدل ریاضی از یک دسته پارامترهایی که تعریف آنها جهت دستیابی به نتایج مطلوب شبیه سازی ضروری می باشد استفاده می نماید. در این مقطع به محاسبه ولتاژ خروجی یک تک سلول پیل سوختی که با رابطه ی زیر معرفی می گردد می پردازیم:

$$V_{FC} = E_{nemst} - V_{act} - V_{ohmic} - V_{con} \quad (1)$$

که در آن  $E_{nemst}$ ، پتانسیل ترمودینامیکی میانگین هر سلول و نشاندهنده ی ولتاژ برگشت پذیر می باشد.

$$E_{nemst} = 1.229 - 0.85 \times 10^{-3} (T - 298.15) + 4.3085 \times 10^{-5} T \times [\ln(P_{H_2}) + 0.5 \ln(P_{O_2})] \quad (2)$$

و برای  $n$  سلول که بطور سری بهم متصل می باشند و تشکیل یک استک را می دهند، ولتاژ،  $V_{Stack}$ ، از رابطه زیر محاسبه می شود.

$$V_{stack} = nV_{FC} \quad (3)$$

در حالت ایده آل، ولتاژ بهینه تئوری پیل به ازای تمام جریانهای کشیده شده از پیل نزدیک به ۱.۲ ولت است. در حالت واقعی پیل سوختی تنها در حالت مدار باز که هیچ باری به آن متصل نمی باشد و با افزایش جریان کشیده شده هیچ افت ولتاژی رخ نمی دهد، می تواند به مقادیر بالای ولتاژ دست یابد. پلیمریازسیون به واسطه یک سری از فاکتورهای فیزیکی و شیمیایی که به المانهای مختلف پیل سوختی مربوط می شود بوجود می آید که این فاکتورها با برقراری جریان، فرآیند واکنشی را محدود می کنند. منحنی پلیمریازسیون نیز ولتاژ خروجی از سلول را بصورت تابعی از جریان، که جریان به میزان بار متصل پیل بستگی دارد، نشان می دهد.



پلیمرزاسیون کلی از سه بخش اصلی تشکیل شده است که عبارتند از:

- پلیمرزاسیون فعالسازی
- پلیمرزاسیون اهمی
- پلیمرزاسیون اشباع

که مجموع این سه فاکتور اختلاف بین ولتاژ خروجی از سلول پیل سوختی را نسبت به حالت ایده آل در حالت اتصال بار به پیل را سبب می شوند.

## ۲-۱- پلیمرزاسیون فعالسازی

پلیمرزاسیون فعالسازی به سد انرژی که جهت آغاز واکنش شیمیایی بین واکنش دهنده ها باید بر آن غلبه کرد مربوط می شود. در جریانهای کشیده شده پایین که سرعت انتقال الکترون کم می باشد، مقداری از ولتاژ الکتروود جهت جبران کم بودن سطح فعالیت الکتروکاتالیست از بین می رود. افت ولتاژ فعالسازی را می توان از رابطه (۴) محاسبه نمود.

$$V_{act} = \frac{2RT}{\alpha nF} \text{Sinh}^{-1} \left[ \frac{i}{2i_0} \right] \quad (4)$$

## ۲-۲- پلیمرزاسیون اهمی

پلیمرزاسیون اهمی در اثر افتهای مقاومتی در سلول وجود می آید. این افتهای مقاومتی در داخل الکتروولیت (یونی)، در الکتروود (الکترونی و یونی) و ترمینالهای متصل به پیل (الکترونی) وجود می آید. از آنجا که صفحات استک و الکتروولیت از قانون اهم تبعیت می کنند، مقدار ولتاژ از دست رفته در این نواحی در اثر جریان الکترونها و یونها می تواند بوسیله روابط زیر بیان گردد.

$$V_{ohmic} = A \times i \times (R_M + R_C) \quad (5)$$

که در آن

$$R_M = \frac{\rho_M \ell}{A} \quad (6)$$

$$\rho_M = \frac{181.6 [1 + 0.03 \times i + 0.062 \times (\frac{T}{303})^2 \times i^{2.5}]}{[\varphi - 0.634 - 3 \times i] \times \exp[4.18 (\frac{T - 303}{303})]}$$

که ترم  $181.6 / (\varphi - 0.634)$  نشاندهنده ی مقاومت ویژه در حالت بی باری و دمای  $30^\circ C$  می باشد؛ چنانچه دمای کارکرد  $30^\circ C$  نباشد یک ترم نمایی جهت تصحیح اثر دما در مخرج ظاهر می شود. در رابطه (۶) پارامتر  $\varphi$  به عنوان یک پارامتر تنظیم کننده که مینیمم مقدار آن ۱۴ و ماکزیمم مقدار آن ۲۳ است مطرح می باشد.

## ۲-۳- پلیمرزاسیون اشباع

پلیمرزاسیون اشباع با به تعویق افتادن واکنشهای الکتروود در اثر عملیات انتقال جرم وجود می آید. این حالت هنگامی رخ می دهد که واکنشدهنده ها با سرعتی بیشتر از سرعت تامین آنها مصرف شوند در حالیکه محصولات با سرعتی کمتر نسبت به تولید آنها خارج گردند. که نهایتاً این اثرات سبب می گردند تا فرآیند واکنشی در پیل سیری پیوسته نداشته باشد و ولتاژ سلول پیل سوختی به صفر برسد.



$$V_{con} = -B \ln\left(1 - \frac{i}{i_0}\right) \quad (7)$$

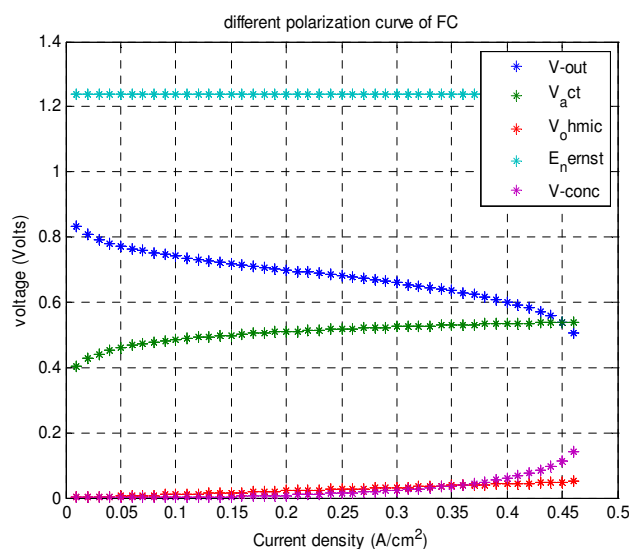
### ۳- شبیه سازی

با استفاده از نرم افزار مطلب به شبیه سازی مدل ارائه شده برای محاسبه سه نوع افت ولتاژ ذکر شده و ولتاژ خروجی پیل سوختی در جریانهای مختلف کاری پرداخته شد. به منظور استخراج منحنی پلیریزاسیون برای یک پیل سوختی و مطالعه عملکرد آن، یک استک پیل سوختی با توان ۵۰۰ وات که مشخصه های آن بصورت جدول ۱- تنظیم شده است اختیار گردید که مشخصه های مربوطه از سایر مقالات برای چنین پیلی استخراج شده است.

جدول ۱- پارامترهای اساسی پیل سوختی ۵۰۰واتی

پارامتر	مقدار	پارامتر	مقدار
$n$	۳۲	$R_C$	$0.003 \Omega$
$A$	$64 \text{ cm}^2$	$B$	$0.16 \text{ V}$
$\ell$	$178 \mu\text{m}$	$\alpha$	۰.۱۷۵
$T$	$333 \text{ K}$	$\varphi$	۲۳
$P_{O_2}$	$0.21 \text{ atm}$	$i_0$	$0.465 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$
$P_{H_2}$	$1 \text{ atm}$		

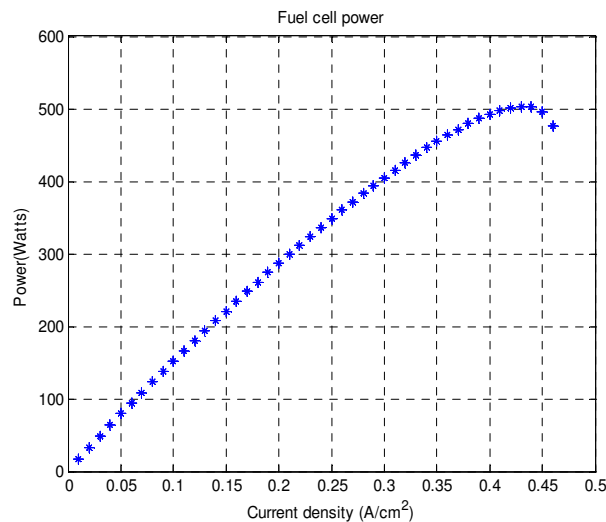
با استفاده از پارامترهای ارائه شده در جدول ۱- [۵]، شکل ۲- کلیه ی ولتاژهای پلیریزاسیون و ولتاژ خروجی از استک پیل سوختی را به ازای جریانهای مختلف کشیده شده از پیل سوختی و حاصل از شبیه سازی را نشان می دهد. از شکل به آسانی می توان دریافت که با افزایش جریان کشیده شده از پیل، ولتاژ خروجی بطور یکنواخت کاهش می یابد و این کاهش در ابتدا و انتهای آن شدیدتر خواهد بود.



شکل ۲- منحنیهای مختلف پلیریزاسیون برای پیل سوختی

به کمک منحنی پلیریزاسیون نیز به راحتی می توان توان خروجی پیل سوختی را با توجه به جریان کشیده شده از آن محاسبه کرد که منحنی آن در شکل ۳- نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود چنانچه توان خروجی پیل برابر ۵۰۰ وات باشد انگاه ولتاژ

پیل برابر با ۰,۵۳۷۵ ولت و چگالی جریان آن  $\frac{A}{cm^2}$  ۰,۴۵ می شود.



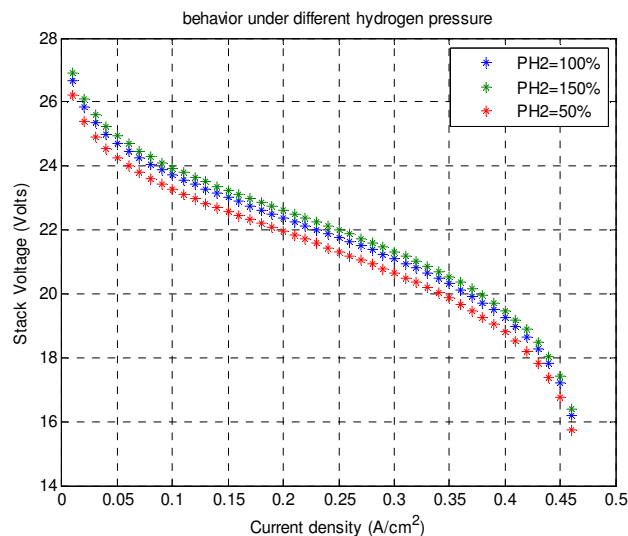
شکل ۳- منحنی توان خروجی پیل سوختی

#### ۴- بررسی تاثیر پارامترها

همانطور که مشهود است، با افزایش جریان بار ولتاژ بطور تقریبا خطی کاهش می یابد بنابراین جهت تنظیم ولتاژ پیل در یک مقدار مشخص لازم می باشد که مشخصه های پلیریزاسیون در یک مقدار خاص ثابت نگه داشته شوند. بهمین منظور پارامترهایی از قبیل دما، فشار هوا، فشار جزئی اکسیژن و رطوبت غشاء می بایست کنترل گردد.

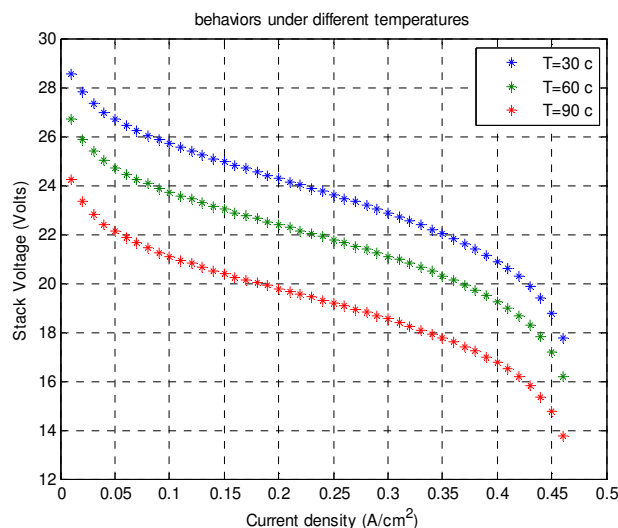
#### ۴-۱- پارامترهای موثر بر بهبود عملکرد:

منحنی پلیریزاسیون پیل سوختی با افزایش (کاهش) فشار کارکرد آن افزایش (کاهش) می یابد. دلیل این موضوع این می باشد که سرعت واکنشهای شیمیایی متناسب با فشار جزئی اکسیژن و هیدروژن می باشد و اثر افزایش فشار به هنگام استفاده از یک اکسنده رقیق همچون هوا مشهودتر خواهد بود در واقع این افزایش فشار به اکسیژن و هیدروژن کمک می کند که تماس بیشتری با الکترولیت پیدا کنند. حساسیت به فشار در چگالی جریان بالا مشهود تر است که این اثر در شکل ۴- نشان داده شده است.



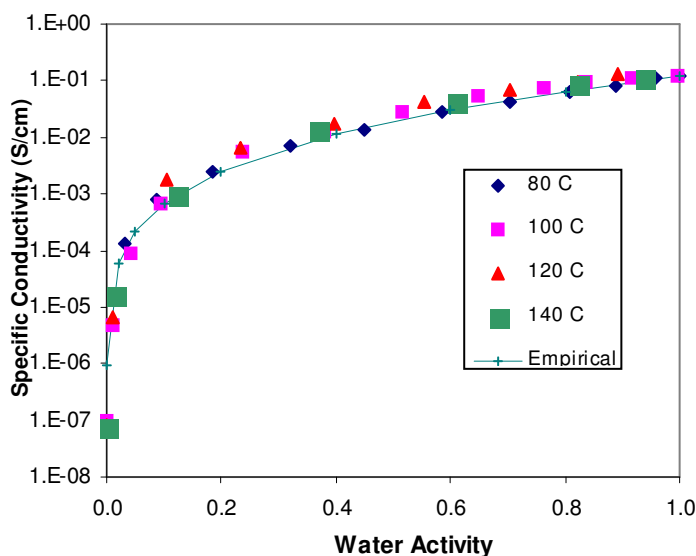
شکل ۴- تاثیر فشار جزئی هیدروژن بر منحنی پلیریزاسیون

با افزایش دما منحنی پلیریزاسیون پیل سوختی نیز افزایش می یابد که این اثر در شکل ۵- نشان داده شده است. علت آنهم اینست که افزایش دما سبب بهبود عملیات انتقال جرم شده و مقاومت کلی پیل کاهش یابد (با افزایش دما هدایت الکترونی در فلز کاهش و هدایت یونی در الکترولیت افزایش می یابد). تاثیر دما بر منحنی پلیریزاسیون در چگالی جریان پایین بیشتر مشهود است. بطور معمول دمای کارکرد پیلهای سوختی غشاء پلیمری بین ۱۵۸ تا ۱۹۴<sup>0</sup>F (۷۰ تا ۹۰<sup>0</sup>C) می باشد.



شکل ۵- تاثیر دمای کارکرد دمای پیل بر منحنی پلیریزاسیون

از آنجاییکه وجود رطوبت کافی در جریان گاز ورودی جهت کارکرد صحیح پیل سوختی غشاء پلیمری ضروری می باشد چرا که یونهای هیدروژن بواسطه ی مولکولهای آب در طی فرآیند تبادل یونی منتقل می شوند. بهمین دلیل دمای کارکرد پیلهای سوختی نزدیک به دمای اشباع آب می باشد، چرا که سبب تامین مقدار کافی آب بدون رخ دادن پدیده جوشش می شود. از طرفی با افزایش فعالیت آب که برای فرآیند اکسایش و کاهش اتفاق افتاده در پیل سوختی بصورت نسبت فشار آب به فشار جزئی اکسیژن تعریف می شود هدایت یونی در داخل غشاء، که با افزایش دما افزایش می یابد، نیز افزایش می یابد که این اثر در شکل ۶- نشان داده شده است.

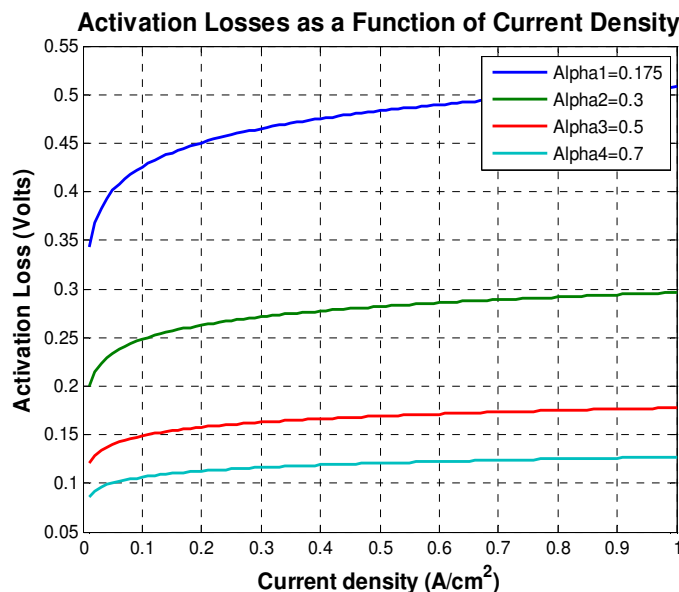


شکل ۶- تاثیر دما و فعالیت آب بر هدایت یونی

## ۵- بررسی تاثیر خطای اندازه گیری پارامترهای اساسی بر نتایج شبیه سازی:

همانطور که واضح می باشد تعیین دقیق پارامترهای اصلی که در مدل الکتروشیمیایی بکار گرفته شدند سبب می گردد که نتایج شبیه سازی نیز از دقت و اعتبار مطلوب برخوردار باشد [۶-۸] هر چند وجود خطا در مقدار دقیق بعضی پارامترها ممکن است در نتایج شبیه سازی تاثیر چندانی نداشته باشد، ولی همین میزان خطا در تعیین برخی پارامترها ممکن است باعث تغییر محسوس نتایج شبیه سازی نسبت به حالت واقعی گردد.

یکی از این پارامترها،  $\alpha$  یا ضریب انتقال می باشد که در محاسبه افت ولتاژ فعالسازی بکار گرفته شد. مقدار  $\alpha$  به انرژی فعالسازی واکنش بستگی دارد که مقدار آن از طریق آزمایش تعیین می شود و مقادیر آن بین ۰-۱ و معمولا بین ۰,۳ تا ۰,۷ می باشد. مقدار این پارامتر در محاسبه افت ولتاژ فعالسازی برای استک پیل سوختی ۵۰۰ واتی برابر ۰,۱۷۵ در نظر گرفته شد. تاثیر در نظر گرفتن مقادیر دیگر برای ضریب انتقال برافت ولتاژ فعالسازی در منحنیهای شکل ۷- نشان داده شده است.



شکل ۷- تاثیر ضریب انتقال بر افت ولتاژ فعالسازی

همانطور که مشاهده می شود با افزایش ضریب انتقال میزان افت ولتاژ فعالسازی نیز کاهش می یابد و علت آنهم اینست که با افزایش ضریب انتقال میزان سد انرژی جهت آغاز واکنش کاهش و به دنبال آن نیز میزان افت ولتاژ فعالسازی نیز کاهش می یابد.

## ۶- روشهای کنترل هدمندانه پیل سوختی

همانطور که دیده شد پیلهای سوختی دارای ولتاژ خروجی نسبتا پایین و جریان خروجی نسبتا بالا می باشند و توان خروجی بهینه معمولا در ولتاژهایی بین ۰,۵ تا ۰,۶ بدست می آید که در این حالت جریان خروجی به نزدیک به مقدار اشباع خود می باشد. بازده یک پیل سوختی بصورت زیر تعریف می شود:

$$Efficiency (\%) = \mu_f \cdot \frac{V_{FC}}{1.48} \quad (8)$$

که در آن  $\mu_f$  ضریب استفاده پذیری و ۱,۴۸ بیشترین مقدار ولتاژ بدست آمده برای پیل سوختی با در نظر گرفتن بزرگترین مقادیر برای آنتالپی سلول پیل سوختی می باشد. سعی طراحان پیل سوختی همیشه برآنست که بهترین شرایط کارکرد را بر اساس بیشترین بازده پیل سوختی تنظیم نمایند.

با توجه به مقدمه بالا جهت کنترل یک استک پیل سوختی می توان اصول زیر را در نظر گرفت.

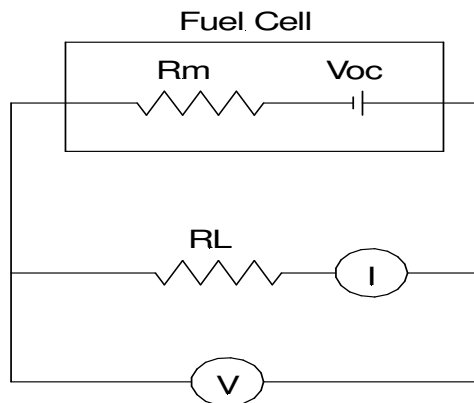
(۱) کارکرد پیل سوختی در حداکثر توان: اگرچه این روش هزینه سرمایه گذاری را کاهش می دهد ولی منجر به ولتاژ خروجی و بازده ترمودینامیکی پایین و افزایش هزینه بهره برداری از استک پیل سوختی می گردد.

(۲) کارکرد پیل سوختی در بیشترین مقدار بازده: از آنجا که بیشترین مقدار بازده برای پیل سوختی در ولتاژهای خروجی بالا و چگالی جریان پایین حاصل می شود بنابراین در این روش کنترل هزینه سرمایه گذاری افزایش ولی در مقابل هزینه بهره برداری کاهش می یابد.

(۳) کارکرد پیل سوختی در نقطه استفاده حداکثری از سوخت: در بعضی موارد به دلیل حداکثر محدودیت چگالی جریان نمی توان به ماکزیمم توان خروجی دست یافت. با توجه به رابطه (۹) و مدار الکتریکی معادل برای پیل سوختی که در شکل ۸- نشان داده شده است می توان نتیجه گرفت که ماکزیمم توان زمانی حاصل می شود که مقاومت داخلی پیل سوختی با مقاومت مدار خارجی برابر باشد.

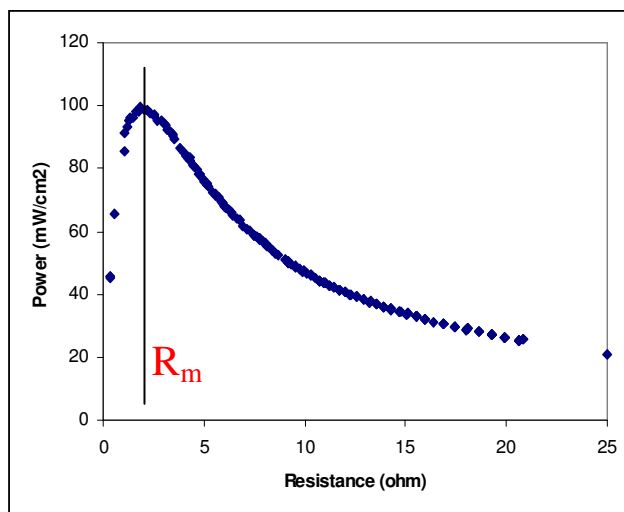


$$Power = IV = \left( \frac{V_{oc}}{R_L + R_L} \right)^2 R_L \quad (9)$$



شکل ۹- مدار الکتریکی معادل پیل سوختی

برای پیل سوختی بحث شده در این مقاله می توان این اثر را در شکل ۱۰- مشاهده کرد.



شکل ۱۰- چگالی توان بر اساس مقاومت خارجی

## ۷- نتیجه گیری

استانداردهای زیست محیطی در زمینه تولید انرژی با آلودگی کم و دیگر مسایل زیست محیطی سبب شده است که تقاضا برای تکنولوژی های جدید تبدیل انرژی افزایش یابد. در این میان سیستمهای پیل سوختی به دلیل بازدهی بالا و پاسخ دینامیکی مطلوب از جایگاه ویژه ای برخوردارند. در این مقاله به معرفی مدل الکتروشیمیایی برای پیل سوختی و انجام شبیه سازی بر اساس آن مدل پرداخته شد. به کمک بررسی منحنی پلیمریزاسیون سعی در بهبود عملکرد پیل سوختی شد و همچنین تاثیر پارامترهای دما و فشار بر عملکرد پیل مورد بررسی قرار گرفت و جهت نشان دادن تاثیر پارامترهای کلیدی، تعدادی از داده ها از سایر مقالات جهت ارزیابی منحنی پلیمریزاسیون بر اساس رفتار دینامیکی پیل سوختی غشاء پلیمری با توان ۵۰۰ وات استخراج گردید و در نهایت مزایا و معایب تعدادی از روشهای بهره برداری از پیل مورد بحث قرار گرفت.



۷ و ۸ آبان ۱۳۸۸  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



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



دانشگاه تهران

## ۸- علائم و اختصارات

$E_{nemst}$	ولتاژ مدار باز سلول پیل سوختی
$V_{FC}$	ولتاژ خروجی سلول پیل سوختی
$V_{act}$	افت ولتاژ فعالسازی
$V_{ohmic}$	افت ولتاژ اهمی
$V_{con}$	افت ولتاژ اشباع
$B$	ثابت رابطه افت ولتاژ اشباع
$R_C$	مقاومت معادل در هدایت یونی
$\rho_M$	مقاومت ویژه غشاء
$A$	مساحت ناحیه فعال پیل سوختی
$\ell$	ضخامت غشاء
$\varphi$	پارامتر قابل تنظیم مربوط به $\rho_M$
$i_0$	ماکزیمم چگالی جریان
$n$	تعداد سلولهای یک استک پیل سوختی
$i$	چگالی جریان
$P_{O_2}$	فشار جزئی اکسیژن
$P_{H_2}$	فشار جزئی هیدروژن
$T$	دمای کارکرد پیل
$\alpha$	ضریب انتقال

## مراجع

- 1-Gaisheng Wang, M.Hashem Nehrir and Steven R.Shaw, "Dynamic Models and Model Validation for PEM Fuel Cells Using Electrical Circuits", *IEEE Transactions on Energy Conversion*, Vol.20, No.2:442-45
- 2- M.Tanrioven and M.S. Alam, "Modeling, Control and Power Quality Evaluation of a PEM Fuel Cell Based Power Supply System for Residential Use", *IEEE Transactions on Industry Applications*, Vol,42, No,6:1582-1589.
- 3- P.Buasri and Z.M. Salameh, "An Electrical Circuit Model for A Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)", IEEE 2006 .
- 4-Dongjing, Lee and Li Wang, "Dynamic and Steady-State Performance of PEM Fuel Cells under Various Loading Conditions," *IEEE 2007*: 1-4244-1298-6.
- 5-Jeferson M. Correa, Felix A. Farret, Vladimir A. Popov and Marcelo G. Simoes, "Sensitivity Analysis of Modeling Parameters Used in Simulation of Proton Exchange Membrane Fuel Cells", *IEEE Transactions on Energy Conversion*, Vol.20, No.1:211-218
- 6- Xu Lamei, Xiao Jinsheng, "Modeling and simulation of Dynamic Behavior of Proton Exchange Membrane Fuel Cell", *Journal of WUT Information & Management Engineering*



- 7- Mo Zhijun, Zhu Xinjian, "Modeling and Dynamic Simulation of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell", *Computer Simulation*, Vol.23No.2: 192-196
- 8- Wang Zhen, Han Jitian, "Dynamic Simulation of Proton Exchange Membrane Fuel Cells", *Journal of Wuhan University of Technology*, Vol.28.