



مدل سازی و بررسی رفتار دینامیک پیل سوختی غشاء تبادل یون پروتون

مهراز بهبود^۱، فریال فشندی^۱، سیده محبوبه شریفی اصل^۱، سوسن روشن ضمیر^{۲*}، محمدحسن ایکانی

آزمایشگاه پیل سوختی، پژوهشکده سبز، دانشگاه علم و صنعت ایران

fferiyal@yahoo.com, m.behbood@yahoo.com

چکیده

پیل‌های سوختی تبادل یون پروتون (PEMFC) به عنوان بهترین جایگزین موتور احتراق داخلی در کاربردهای خودرو به علت دمای عملیاتی پایین (کمتر از 80°C)، دانسیته توان بالا و راندمان بالا مورد توجه می‌باشند. با این وجود، PEMFCها دارای مسائل و مشکلاتی هستند که بایستی قبل از ورود به کاربردهای واقعی سیستم‌های خودرو مرتفع شوند. هدف اساسی دستیابی به عملیات دینامیک سریع و پایدار در پاسخ به توان مورد نیاز راننده‌ها نظیر راه‌اندازی، افزایش سرعت و کاهش سرعت می‌باشد. در حالیکه اکثر مطالعات در رابطه با PEMFC بر رفتار حالت پایا متمرکز شده است و اما چند مقاله اخیراً رفتار دینامیک را توسط مطالعات شبیه‌سازی عددی مورد بررسی قرار داده‌اند. بنابراین رفتار گذرای (دینامیک) پیل‌های سوختی تبادل یون پروتون یک معیار مهم در کاربرد آنها در سیستم‌های خودرو است. در اکثر مدل‌های دینامیک ارائه شده از روابط تجربی که برای پیل مورد بررسی بدست آمده است استفاده شده است و در مدل‌هایی که نویسندگان آنها را مطالعه کرده‌اند، فاکتور رطوبت به صورت مستقیم دخیل نمی‌باشد. در این تحقیق، سعی شده تا با استفاده از روابط موجود، رطوبت نسبی را به عنوان پارامتر متغیر مدل کرده و مدل موجود به وسیله‌ی روابط مربوط به آب و رطوبت درون پیل توسعه داده‌شود. بدین منظور پیل سوختی را به صورت یک مدل یکپارچه شامل سه بخش کانال آندی، کانال کاتدی و مجموعه غشاء-الکتروود در نظر گرفته و روابط مربوط به جرم، انرژی و ولتاژ را برای آنها در محیط SIMULINK نرم‌افزار MATLAB حل شده است. برای کامل کردن مدل، روابط کشش الکترواستاتیک، نفوذ معکوس، رطوبت غشا و تاثیر رطوبت بر مقاومت اهمیک اضافه شده‌است. سپس سعی شده با استفاده از مدل ارائه‌شده به بررسی کارکرد پیل سوختی در شرایط مختلف پرداخته شود. مشاهده شده است که هرچه رطوبت گازهای ورودی بیشتر باشد (در نتیجه رطوبت غشا بیشتر می‌شود) ولتاژ بیشتر و تغییرات ولتاژ در اثر تغییر جریان کمتر است. همچنین افزایش فشار پیل مانند بالا بردن رطوبت گازها عمل می‌کند اما تاثیر آن کمتر است. مدل سازی با استفاده از روابط موجود ثابت می‌کند که رطوبت آند نسبت به کاتد تاثیر بیشتری بر عملکرد پیل دارد.

واژه‌های کلیدی: مدل‌سازی دینامیک، پیل سوختی غشاء تبادل یون پروتون، محیط SIMULINK نرم‌افزار MATLAB

۱: دانشجوی دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه علم و صنعت ایران

*۲: عضو هیات علمی دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه علم و صنعت ایران (نویسنده مسئول، رایانامه rowshanzamir@iust.ac.ir)

۳: پژوهشکده صنایع شیمیایی - پژوهشگاه فناوری‌های نوین، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران



۱- مقدمه

امروزه پیل‌های سوختی به عنوان منابع تولید برق بسیار مورد توجه می‌باشند. از جمله مزایای آن‌ها می‌توان به تولید الکتریسیته مستقیماً از انرژی شیمیایی، راندمان بیشتر از موتورهای احتراقی، نداشتن اجزای متحرک و بدون صدا، اعتمادپذیری و عمر بالا، عدم تولید آلاینده‌ها و ذرات معلق اشاره کرد.

یکی از انواع پیل سوختی که بسیار مورد توجه می‌باشد، پیل سوختی تبادل یون پروتون (PEMFC)^۱ است. این نوع پیل به عنوان بهترین جایگزین موتور احتراق داخلی در کاربردهای خودرو به علت دمای عملیاتی پایین (کمتر از ۸۰°C)، دانسیته توان بالا و راندمان بالا مورد توجه می‌باشد. با این وجود، PEMFCها دارای مسائل و مشکلاتی هستند که بایستی قبل از ورود به کاربردهای واقعی سیستم‌های خودرو مرتفع شوند. هدف اساسی دستیابی به عملیات دینامیک سریع و پایدار در پاسخ به توان مورد نیاز راننده‌ها نظیر راه‌اندازی، افزایش و کاهش سرعت می‌باشد. در حالیکه اکثر مطالعات در رابطه با PEMFC بر رفتار حالت پایا متمرکز شده است و اما در چند سال اخیر تلاش‌هایی برای شبیه‌سازی عددی رفتار دینامیک پیل‌های سوختی انجام شده‌است. بنابراین رفتار گذرای (دینامیک) پیل‌های سوختی تبادل یون پروتون یک معیار مهم در کاربرد آنها در سیستم‌های خودرو است.

در این مدل‌سازی سعی می‌شود که تأثیر رطوبت بر عملکرد پیل سوختی در حالت دینامیک مورد ارزیابی قرار گیرد. بنابراین هدف از این مدل‌سازی توسعه مدل‌های پیشین در خصوص ورود رطوبت و تأثیر آن بر عملکرد پیل سوختی می‌باشد. این مدل‌سازی بر مبنای معادلات تئوری ارائه شده در کتاب‌ها و مقالات انجام می‌شود. حل این مدل توسط نرم‌افزار Matlab در محیط Simulink صورت می‌پذیرد.

۲- ارائه مدل ریاضی

در اینجا یک مدل ریاضی جهت بررسی اثرات دینامیک انتقال جرم و انرژی بر روی عملکرد یک مجموعه پیل سوختی PEM ارائه شده است.



در سیستم‌های پیل سوختی، روابط پیچیده‌ای بین کانال جریان گاز، بدنه ی پیل سوختی و مجموعه ی غشاء-الکتروود، از نظر موازنه‌های جرمی و انرژی، وجود دارد. بنابراین جهت بررسی کمی اینگونه فعل و انفعالات، حجم کنترل به سه قسمت تقسیم بندی می‌شود: کانال آندی، کاتدی و بدنه ی پیل (مجموعه ی غشاء-الکتروود)، حجم کنترل مجموعه پیل را تشکیل می‌دهند.

زمانیکه مجموعه ی پیل سوختی ۲ مورد بررسی قرار می‌گیرد، حجم‌های کانال آند، کاتد و بدنه ی پیل، مجموع هر یک از حجم‌های آند و کاتد و بدنه ی پیل‌های بکار رفته در مجموعه، می‌شود. خصوصیات فیزیکی مجموعه هم بدون تغییر باقی می‌ماند. [۱]

¹ . Proton Exchange Membrane Fuel Cell

² .stack



۱-۲- مدلسازی ریاضی انتقال جرم در مجموعه پیل سوختی

معادله‌ی حاکم بر انتقال جرم برای یک حجم کنترل دلخواه، معادله‌ی

$$\iiint_{c.v.} \rho dv + \iint_{c.s.} \rho(\vec{v} \cdot \vec{n}) dA = 0 \quad \text{پیوستگی می‌باشد. [۲]}$$

(۱)

اولین ترم در معادله‌ی (۱-۲)، دبی تغییر جرم گازها و دومین ترم، دبی انتقال جرم از میان سطح کنترل می‌باشد. در این مدل‌سازی می‌توان سه نوع دبی انتقال جرم را تعریف کرد:
ماده ورودی به حجم کنترل ۲- ماده خروجی از حجم کنترل ۳- ماده‌ای که از نفوذ می‌کند.

$$\iint_{c.s.} \rho(\vec{v} \cdot \vec{n}) dA = \iint_{inlet} \rho(\vec{v} \cdot \vec{n}) dA + \iint_{outlet} \rho(\vec{v} \cdot \vec{n}) dA + \iint_{electrode} \rho(\vec{v} \cdot \vec{n}) dA \quad (۲)$$

پروفایل سرعت برای محاسبات در معادله‌ی (۲) مورد نیاز است. عموماً پروفایل سرعت لحظه‌ای با حل همزمان مومنتوم، بدست می‌آید. اما در اینجا با رفتار دینامیک ماکروسکوپی سروکار داشته و در نتیجه می‌توان از معادله متداول ریت جریان نازل استفاده کرد: [۳]

$$\iint \rho(\vec{v} \cdot \vec{n}) dA = k(\Delta p) \quad (۳)$$

سومین ترم مربوط به نفوذ و واکنش الکتروشیمیایی می‌باشد که در لایه کاتالیست رخ می‌دهد. اگر چه فرآیندهای داخل لایه کاتالیست بسیار پیچیده بوده و نیاز به مطالعات گسترده دارد، اما با قوانین ماکروسکوپی بقای جرم مطابقت دارند. هیدروژن و اکسیژن مصرفی با جریان تولیدی رابطه‌ی صریح دارند. [۳]

$$\iint_{electrode} \rho(\vec{v} \cdot \vec{n}) dA = \frac{Ni}{nF} M \quad (۴)$$

با توجه به توضیحات بالا روابط انتقال جرم برای کانال آندی به صورت رابطه (۵) در می‌آید:

$$\frac{dm_{H_2}}{dt} = \beta_{H_2} K_{up,an} (P_{s,an} - P_{an}) - \frac{m_{H_2}}{m_{H_2} + m_{H_2O}} K_{down,an} (P_{an} - P_{out}) - \frac{Ni}{2F} M_{H_2} \quad (۵)$$

با توجه به اینکه در این مدل فرض شده است که گاز ورودی به کانال آند شامل هیدروژن و بخار آب می‌باشد β_{H_2} را می‌توان با استفاده از روابط رطوبت نسبی از رابطه زیر بدست آورد:

$$\beta_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O} \times RH + P_{H_2}} \times \frac{M_{H_2}}{M_{total}} \quad (۶)$$

برای بخار آب در کانال آندی مانند هیدروژن خواهیم داشت:

$$\frac{dm_{H_2O}}{dt} = (1 - \beta_{H_2}) K_{up,an} (P_{s,an} - P_{an}) - \frac{m_{H_2O}}{m_{H_2} + m_{H_2O}} K_{down,an} (P_{an} - P_{out}) - n_{drag} \frac{i}{F} + D_{MW} \left(\frac{\Delta C_{MW}}{d} \right) \quad (۷)$$

که در آن: [۴]

$$n_{drag}^{sat} = 2.5 \pm 0.2 \quad (۸)$$

$$n_{drag} = n_{drag}^{sat} \frac{\lambda}{22} \quad (۹)$$

$$\left(\begin{array}{l} 0 < a \leq 1 \rightarrow \lambda = 0.0043 + 17.81a - 39.85a^2 + 36a^3 \\ 1 < a < 3 \rightarrow \lambda = 14 + 1.4(a - 1) \end{array} \right) \quad a = \frac{P_{H_2O,out}}{P_{H_2O}^0} \quad (۱۰)$$



(۱۱)

$$D_{MW} = M_{H_2O} A \times \begin{cases} 0 < a \leq 1 \Rightarrow (0.0049 + 2.02a - 4.53a^2 + 4.09a^3) D^\circ \exp \left[2416 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{body}} \right) \right] \\ a > 1 \Rightarrow 1.59 + 0.159(a-1) D^\circ \exp 2.02a - 4.53a^2 + 4.09a^3 D^\circ \exp \left[2416 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{body}} \right) \right] \end{cases}$$

(۱۲) [۵]

$$C_{MW} = \frac{\rho_{m,dry}}{M_{m,dry}} \lambda$$

(۱۳) [۵]

تمامی روند مدل سازی انجام شده در آند، برای کانال کاتد نیز قابل کاربرد است. از معادلات (۱-۲) و (۲-۲) استفاده می شود:

$$\frac{dm_{O_2}}{dt} = \beta_{O_2} \times \beta_{air} K_{up,ca} (P_{s,ca} - P_{ca}) - \frac{m_{O_2}}{m_{O_2} + m_{H_2O} + m_{N_2}} K_{down,ca} (P_{ca} - P_{out}) - \frac{Ni}{4F} M_{O_2} \quad (14)$$

$$\frac{dm_{N_2}}{dt} = (1 - \beta_{O_2}) \times \beta_{air} K_{up,ca} (P_{s,ca} - P_{ca}) - \frac{m_{N_2}}{m_{O_2} + m_{H_2O} + m_{N_2}} K_{down,ca} (P_{ca} - P_{out}) \quad (15)$$

$$\frac{dm_{H_2O}}{dt} = (1 - \beta_{air}) K_{up,an} (P_{s,ca} - P_{ca}) - \frac{m_{H_2O}}{m_{H_2} + m_{H_2O} + m_{N_2}} K_{down,ca} (P_{ca} - P_{out}) + n_{drag} \frac{i}{F} - D_{MW} \left(\frac{\Delta C_{MW}}{d} \right) - m_{H_2O,liq} \quad (16)$$

β_{O_2} درصد جرمی اکسیژن در هوا (معادل ۰/۲۳)، β_{air} درصد جرمی هوای ورودی، و $m_{H_2O,liq}$ جرم آب مایع شده در هر لحظه (در صورت بیشتر شدن فشار بخار جزیی آب از فشار اشباع در دمای کاتد) می باشند. مانند آن چه در کانال آندی گفته شد داریم:

$$\beta_{air} = \frac{P_{air}}{P_{H_2O} \times RH + P_{air}} \times \frac{M_{air}}{M_{total}} \quad (17)$$

جرم آب مایع شده در هر لحظه از رابطه زیر بدست می آید:

$$m_{H_2O,liq} = \frac{(P_{H_2O,ca} - P^\circ) V_{ca} M_{H_2O}}{RT_{ca}} \quad (18)$$

احتمال مایع شدن آب در آند بسیار کم می باشد بنابراین این ترم در معادلات آند وارد نشده است، ولی در برنامه مدل سازی با شروط ویژه وارد شده است.

روابط موازنه جرم در مجموعه غشاء-الکتروود به صورت زیر می باشد:

$$\dot{m}_{H_2,diff} + \dot{m}_{O_2,diff} = \dot{m}_{H_2O,gen} \quad (19)$$

$$-\iint_{c.s} \rho_{body} (\vec{v} \cdot \vec{n}) dA = \frac{Ni}{2F} M_{H_2} + \frac{Ni}{4F} M_{O_2} = \dot{m}_{H_2O,gen} \quad (20)$$

$$\dot{m}_{H_2O,out} = \dot{m}_{H_2O,gen} + \dot{m}_{H_2O,in} = \dot{m}_{H_2O,gen} + \dot{m}_{H_2O,drag} + \dot{m}_{H_2O,diff} \quad (21)$$

۲-۲-۲-۲- ارتباط معادلات انتقال جرم با فشار

عبارتی که تغییرات فشار در کانال‌های آند و کاتد را بیان می‌کند، همان معادله‌ی حالت برای گاز ایده‌آل می‌باشد:

$$PV = nRT \quad n = \frac{m}{M} \quad (22)$$

در نتیجه خواهیم داشت:

$$P = \frac{RTm}{VM} \quad (23)$$

با وارد کردن عبارات (۱۷-۳) و (۱۸-۳) در معادله‌ی انتقال جرم کانال آند:

(24)

$$\frac{dP_{H_2}}{dt} = \frac{RT}{V_{an}M_{H_2}} \left[\beta_{H_2} K_{up,an} (P_{s,an} - P_{an}) - \frac{m_{H_2}}{m_{H_2} + m_{H_2O}} K_{down,an} (P_{an} - P_{out}) - \frac{Ni}{2F} M_{H_2} \right]$$

$$\frac{dP_{H_2O}}{dt} = \frac{RT}{V_{an}M_{H_2O}} \left[(1 - \beta_{H_2}) K_{up,an} (P_{s,an} - P_{an}) - \frac{m_{H_2O}}{m_{H_2} + m_{H_2O}} K_{down,an} (P_{an} - P_{out}) - n_{drag} \frac{i}{F} \right] \quad (25)$$

در معادله‌ی انتقال جرم کانال کاتد نیز داریم:

$$\frac{dP_{O_2}}{dt} = \frac{RT}{V_{ca}M_{O_2}} \left[\beta_{O_2} \times \beta_{air} K_{up,ca} (P_{s,ca} - P_{ca}) - \frac{m_{O_2}}{m_{O_2} + m_{H_2O} + m_{N_2}} K_{down,ca} (P_{ca} - P_{out}) - \frac{Ni}{4F} M_{O_2} \right] \quad (26)$$

$$\frac{dP_{N_2}}{dt} = \frac{RT}{V_{ca}M_{N_2}} \left[(1 - \beta_{O_2}) \times \beta_{air} K_{up,ca} (P_{s,ca} - P_{ca}) - \frac{m_{N_2}}{m_{O_2} + m_{H_2O} + m_{N_2}} K_{down,ca} (P_{ca} - P_{out}) \right] \quad (27)$$

$$\frac{dP_{H_2O}}{dt} = \frac{RT}{V_{ca}M_{H_2O}} \left[(1 - \beta_{air}) K_{up,an} (P_{s,ca} - P_{ca}) - \frac{m_{H_2O}}{m_{H_2} + m_{H_2O} + m_N} K_{down,ca} (P_{ca} - P_{out}) + n_{drag} \frac{i}{F} - m_{H_2O,liq} \right] \quad (28)$$

۲-۳-۳- مدلسازی ریاضی انتقال حرارت در مجموعه‌ی پیل سوختی

معادله حاکم بر انتقال حرارت برای یک حجم کنترل دلخواه، معادله‌ی انرژی به فرم انتگرالی می‌باشد: [۲۸]

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint_{c.v} \rho e_t dV + \iint_{c.s} \rho h(\vec{v} \cdot \vec{n}) dA = \frac{dQ}{dt} + \frac{dW}{dt} \quad (29)$$

سرعت جریان گاز، عموماً در شرایط عملیاتی پیل پایین می‌باشد. در نتیجه از انرژی‌های پتانسیل و جنبشی گازها، در معادله‌ی انرژی صرف‌نظر شده است.

عبارت اول در سمت چپ معادله، مبین سرعت تغییرات انرژی داخلی در حجم کنترل می باشد. عبارت دوم بیانگر سرعت انتقال حرارت به دلیل انتقال جرم از میان سطح کنترل است. در سمت راست معادله، ترم $\frac{dQ}{dt}$ ، ریت حرارت اضافه شده به حجم کنترل - که معمولاً به طریقه‌ی جابجایی بین بدنه‌ی پیل، کانال، بدنه و محیط انتقال می‌یابد - می باشد. قانون سرمایش نیوتن مکانیسم انتقال حرارت جابجایی را بیان می‌کند:

$$\frac{dQ}{dt} = h_{conv} A_{conv} \Delta T \quad (30)$$

در اینجا از تنش برشی نرمال بر ورودی، خروجی و سطح الکتروود چشم پوشی شده و در نتیجه عبارت $\frac{dW}{dt}$ در موازنه‌ی انرژی در کانال‌ها دیده نخواهد شد.

معادله‌ی دینامیکی انتقال حرارت برای کانال آندی، برابر خواهد شد با:

$$\begin{aligned} \frac{d(m_{an} C_{V,an} T_{an})}{dt} &= K_{conv,an} (T_{body} - T_{an}) + K_{conv,amb} (T_{amb} - T_{an}) + \beta_{H_2} K_{up,an} (P_{s,an} - P_{an}) C_{p,H_2} (T_{an,in} - T_0) \\ &- \frac{m_{H_2}}{m_{H_2} + m_{H_2O}} K_{down,an} (P_{an} - P_{out}) C_{p,H_2} (T_{an} - T_0) - \\ &\frac{Ni}{2F} M_{H_2} C_{p,H_2} (T_{an} - T_0) + (1 - \beta_{H_2}) K_{up,an} (P_{s,an} - P_{an}) C_{p,H_2O,vap} (T_{an,in} - T_0) \\ &- \frac{m_{H_2O}}{m_{H_2} + m_{H_2O}} K_{down,an} (P_{an} - P_{out}) C_{p,H_2O,vap} (T_{an} - T_0) - n_{drag} \frac{Ni}{F} C_{p,H_2O,vap} (T_{an,in} - T_0) \end{aligned} \quad (31)$$

تمامی روند مدل‌سازی انجام شده در آند، برای کانال کاتد نیز قابل کاربرد است.

$$\begin{aligned} \frac{d(m_{ca} C_{V,ca} T_{ca})}{dt} &= K_{conv,ca} (T_{body} - T_{ca}) + K_{conv,amb} (T_{amb} - T_{ca}) + \\ &(1 - \beta_{air}) K_{up,ca} (P_{s,ca} - P_{ca}) C_{p,H_2O,vap} (T_{ca,in} - T_0) + \\ &(1 - \beta_{O_2}) \beta_{air} K_{up,ca} (P_{s,ca} - P_{ca}) C_{p,N_2} (T_{ca,in} - T_0) + \beta_{O_2} \beta_{air} K_{up,ca} (P_{s,ca} - P_{ca}) C_{p,O_2} (T_{ca,in} - T_0) \\ &- \frac{m_{O_2}}{m_{O_2} + m_{N_2} + m_{H_2O}} K_{down,ca} (P_{ca} - P_{out}) C_{p,O_2} (T_{ca} - T_0) - \frac{m_{N_2}}{m_{O_2} + m_{N_2} + m_{H_2O}} K_{down,ca} (P_{ca} - P_{out}) \\ &C_{p,N_2} (T_{ca} - T_0) - \frac{m_{H_2O}}{m_{O_2} + m_{N_2} + m_{H_2O}} K_{down,ca} (P_{ca} - P_{out}) C_{p,H_2O} (T_{ca} - T_0) - \frac{Ni}{4F} M_{O_2} C_{p,O_2} (T_{ca} - T_0) \\ &+ \frac{Ni}{2F} M_{H_2O} C_{p,H_2O,liq} (T_{body} - T_0) + n_{drag} \frac{Ni}{F} C_{p,H_2O,vap} (T_{body} - T_0) + m_{H_2O,liq} H^{vap} - \\ &(m_{H_2O,liq} + m_{H_2O,product}) C_{p,H_2O,liq} (T_{ca} - T_0) \end{aligned} \quad (32)$$

انتقال حرارت در مجموعه غشاء-الکتروود مانند کانال‌ها می‌باشد با این تفاوت که عبارت $\frac{dQ}{dt}$ شامل چندین اثر انتقال

حرارتی است؛ از جمله حرارت اضافه شده به بدنه طی واکنش کاهش همچنین برای بدنه‌ی پیل، عبارت $\frac{dw}{dt}$ بیانگر توان الکتریکی تولیدی طی واکنش الکتروشیمیایی کاهش است:

$$\frac{dw}{dt} = NV_{fc} i \quad (33)$$

بنابراین معادله انتقال حرارت مجموعه غشاء-الکتروود عبارت است از:

$$\frac{d(m_{body} C_{V,body} T_{body})}{dt} = K_{conv,an}(T_{an} - T_{body}) + K_{conv,ca}(T_{ca} - T_{body}) + K_{conv,amb}(T_{amb} - T_{body}) \quad (34)$$

$$+ \frac{Ni}{4F} M_{O_2} C_{p,O_2}(T_{ca} - T_0) + \frac{Ni}{2F} M_{H_2} C_{p,H_2}(T_{an} - T_0) + n_{drag} \frac{Ni}{F} C_{p,H_2O,vap}(T_{an} - T_{ca})$$

$$- \frac{Ni}{2F} M_{H_2O} C_{p,H_2O,liq}(T_{body} - T_0) + \Delta H_{R,T} \frac{Ni}{2F} M_{H_2} - NV_{cell} i \quad (35)$$

رابطه‌ی کلی برای ولتاژ خروجی پیل سوختی - که تمامی افت‌ها را در نظر بگیرد- عبارتست از:

$$V_{fc} = E_{Nernst} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - V_{con} \quad (35)$$

که در آن [۱]:

$$E_{Nernst} = 1.229 - (8.5 \times 10^{-4})(T - 298.15) + (4.308 \times 10^{-5})T[\ln(P_{H_2}) + 0.5 \ln(P_{O_2})] \quad (36)$$

با توجه به وقوع پدیده لایه دوگانه بار ولتاژ فعال‌سازی به صورت زیر محاسبه می‌شود [۱، ۶، ۷، ۸، ۴۰]:

$$\frac{dv_{act}}{dt} = \frac{i}{C} - \frac{v_{act}}{(-\frac{\eta_{act}}{i})C} \quad (37)$$

$$\eta_{act} = \xi_1 + \xi_2 T + \xi_3 T[\ln(C_{O_2}^*)] + \xi_4 T[\ln(i)] \quad (38)$$

$$C_{O_2}^* = \frac{P_{O_2}^{interface}}{5.08 \times 10^6 \exp\left(\frac{-498}{T}\right)}$$

$$\eta_{ohm} = \eta_{ohm}^{electronic} + \eta_{ohm}^{proton} = -i(R^{electronic} + R^{proton}) = -iR^{internal} \quad (39)$$

$$R^{proton} = \frac{r_m L}{A} \quad (41)$$

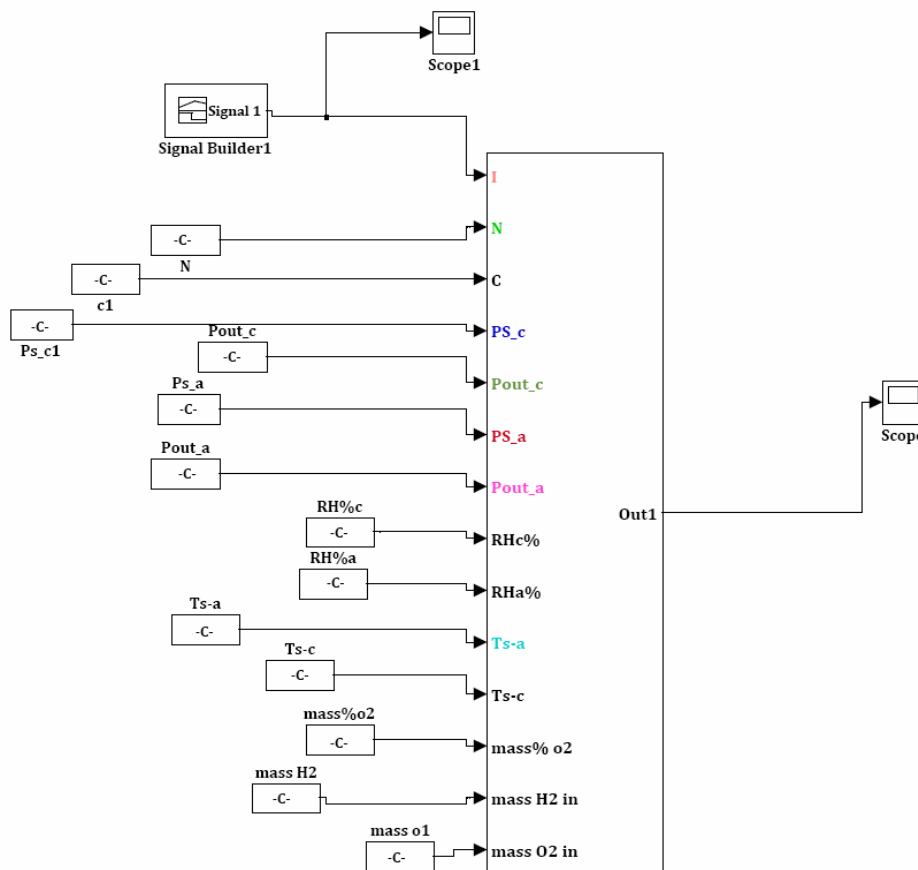
$$r_m = \frac{181.6 \left[1 + 0.03 \left(\frac{i}{A} \right) + 0.062 \left(\frac{T}{303} \right)^2 \left(\frac{i}{A} \right)^{2.5} \right]}{\left[\lambda - 0.0634 - 3 \left(\frac{i}{A} \right) \right] \exp\left(4.18 \left[\frac{T-303}{T} \right] \right)} \quad (42)$$



مقاومت در برابر جریان الکترون‌ها، تقریباً ثابت فرض می‌شود. عملکرد پیل سوختی PEM در محدوده‌ی دمای عملیاتی باریکی بین ۵۰ تا ۹۰ درجه سانتیگراد صورت می‌پذیرد که این فرض در این محدوده می‌تواند به واقعیت بسیار نزدیک باشد. در نتیجه $R^{electronic}$ ثابت فرض می‌شود. با توجه به اینکه افت ولتاژ غلظتی در دانسیته توان‌های تأثیر دارد لذا در مدل‌سازی حاضر از این ترم صرف‌نظر شده است.

۳- نتایج و بحث

پیش از این، سه شبیه‌سازی از پیل سوختی موجود در مرکز پیل سوختی دانشگاه کنتیکت ارائه شده است، مدل‌های موجود در مراجع [۱]، [۹] و [۶] که تغییر پله‌ایی مطابق شکل (۲) بر آن اعمال شده است. پارامترهای ورودی مورد نیاز مدل دانشگاه کنتیکت در جدول (۱) ارائه شده است. دیاگرام بخش اصلی در محیط Simulink برای حل مدل نیز در شکل (۱) ارائه گردیده است.



شکل ۱. دیاگرام بخش اصلی در محیط Simulink

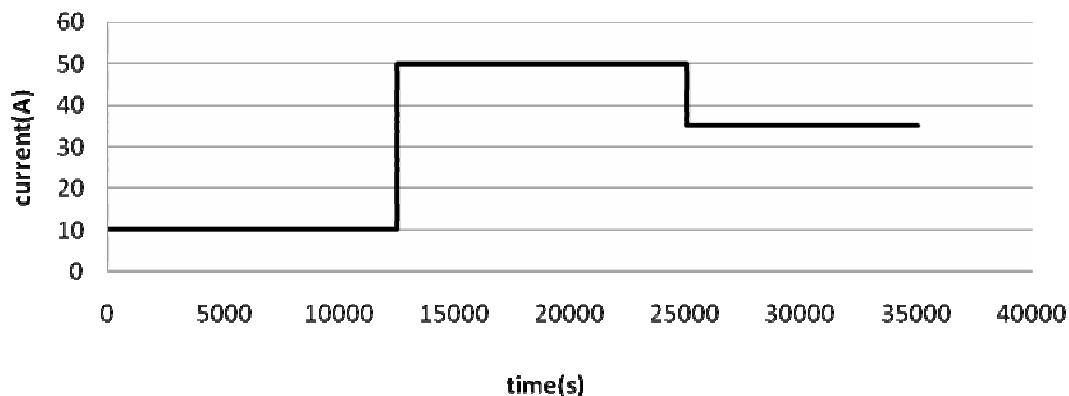


۷ و ۸ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



3rd Fuel Cell Seminar of Iran



شکل ۲. تغییر جریان اعمال شده به مدل

در شکل (۲) و (۳) به ترتیب رفتار ولتاژ و دمای مجموعه پیل سوختی قابل مشاهده می‌باشد. با توجه به اینکه برای عملکرد بهینه پیل سوختی معمولاً گازهای ورودی به صورت کاملاً اشباع وارد می‌شود در شبیه‌سازی انجام شده با استفاده از مدل پیشنهادی این نکته لحاظ شده است.



۱۳۸۸ آبان ۷ و ۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار بین سوختی ایران

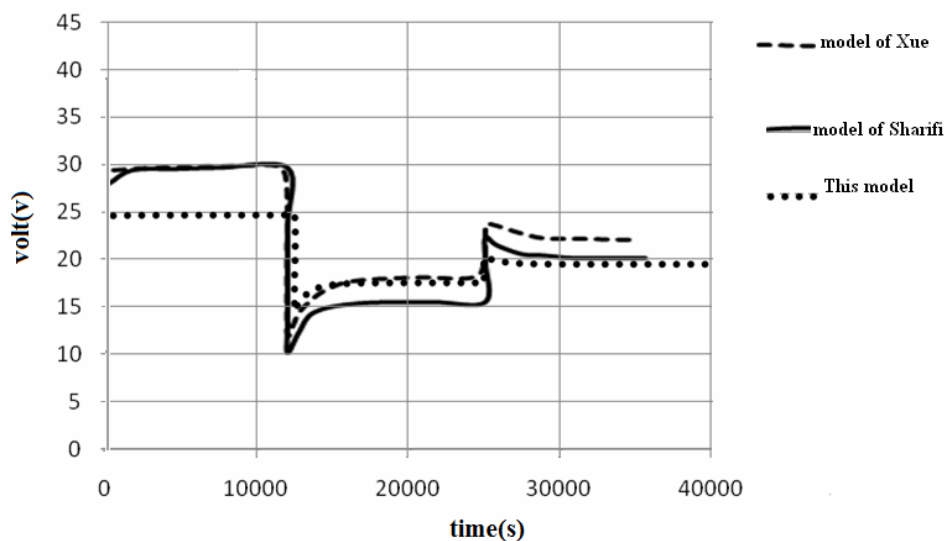


3rd Fuel Cell Seminar of Iran



جدول ۱. پارامترهای ورودی مورد نیاز مدل دانشگاه کنتیکت

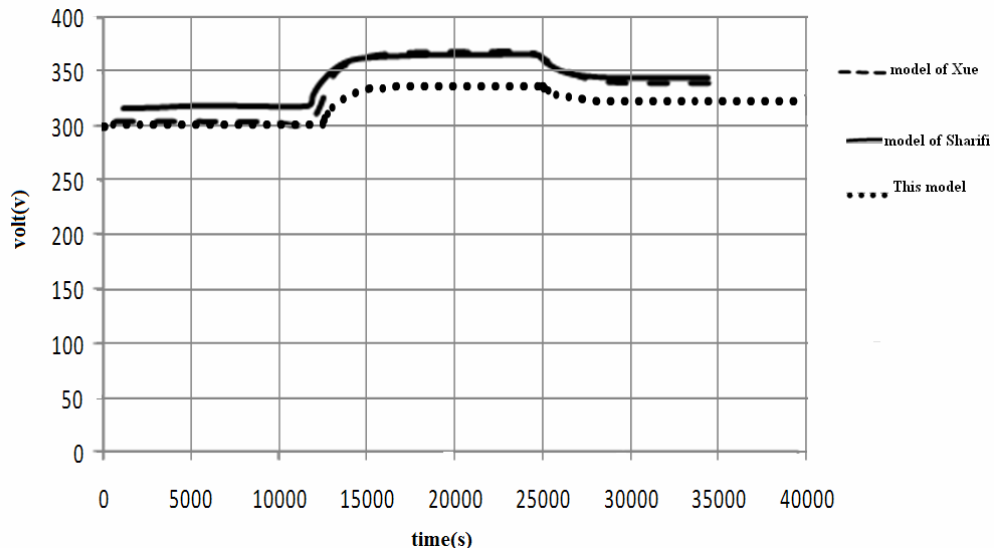
Tan,in, Tca,in(K)	۲۹۶/۵	Vca(cm ³)	۱۰۰۰۰
Ps,an,Ps,ca(atm)	۲/۴	Van(cm ³)	۵۰۰۰
Pout,an,Pout,ca(atm)	۱	C(F)	۲
Kup,an,Kup,ca(kg/s.atm)	۳/۶	Tamb	۲۹۶/۵
Kdown,an,Kdown,ca(kg/s.atm)	۲/۴	N	۲۵
Cv,H ₂ (J/kg.K)	۱۰۱۲۴/۷۱	ΔHR,T(J/kg)	۰/۱۲۰۹×۱۰۶
Cv,N ₂ (J/kg.K)	۷۴۵/۲	Kconv,an(W/K)	۲
Cv,O ₂ (J/kg.K)	۶۶۲/۲	Kconv,ca(W/K)	۱۰
Cv,H ₂ O(J/kg.K)	۱۳۹۶	Kconv,amb(W/K)	۱۷
ζ ₁	-۰/۹۵۱۴	∕RHin,an	۱۰۰
ζ ₂	۰/۰۰۳۱۲	∕RHin,ca	۱۰۰
ζ ₃	-۰/۰۰۰۱۸۷	ρm,dry(gr/cm ³)	۲
ζ ₄	۰/۰۰۰۰۷۴	Mm,dry(gr/mol)	۱۱۰۰
Cp,H ₂ (J/kg.K)	۱۴۲۰۹	A(cm ²)	۱۵۰
Cp,N ₂ (J/kg.K)	۱۰۴۲	d(cm)	۰/۰۱۷۸
Cp,O ₂ (J/kg.K)	۹۲۲	Rc(Ω)	۰/۰۰۰۳
Cp,H ₂ o,liq(J/kg.K)	۴۱۲۰	Do(cm ² /s)	۵/۵×۱۰-۷
Cp,H ₂ o,vap(J/kg.K)	۱۸۵۸		



شکل ۳. مقایسه رفتار ولتاژ مدل پیشنهادی با مدل‌های پیشین

گذرایی در پاسخ ولتاژ ناشی از اثرات در هم پیچیده و مختلط پدیده‌ی خازنی، تغییر دماها، تغییر فشارهای جزئی گازها در کانال‌ها و تغییر میزان رطوبت غشاء می‌باشد. با ازدیاد جریان، ولتاژ پیل، به دلیل کم شدن فشارهای جزئی گازهای هیدروژن و اکسیژن در کانال‌ها و همچنین زیاد شدن میزان افت ولتاژها، کاهش پیدا می‌کند. این افت ولتاژ به تدریج توسط دو عامل عمده تا میزانی جبران می‌شود. اولین عامل جبران کننده پدیده‌ی خازنی می‌باشد. بدین گونه که به تدریج بار بر روی لایه‌ی دوگانه‌ی بار می‌نشیند و ولتاژ به آرامی افزایش می‌یابد. این تأخیر ناشی از افت ولتاژ فعال‌سازی می‌باشد که در واقع پدیده‌ی خازنی متأثر از این افت می‌باشد. عامل دیگر کند بودن افزایش دما نسبت به تغییرات رطوبت در کانال‌ها می‌باشد که بر تغییرات ولتاژ تأثیر می‌گذارد و موجب تغییرات ولتاژ به صورت بالا می‌شود. ولتاژ اولیه مدل پیشنهادی $24/6$ ولت می‌باشد که این مقدار از مقدار پیش‌بینی شده مدل‌های پیشین کمتر است. علت این موضوع مرطوب بودن گازهای ورودی به کانال آندی و کاتدی می‌باشد مرطوب بودن گازهای ورودی موجب کاهش فشارهای جزئی هیدروژن و اکسیژن در کانال‌های آندی و کاتدی می‌شود که تأثیر این پدیده در معادله نرنست، کاهش ولتاژ می‌باشد و همانطور که در شکل (۳) دیده می‌شود تغییرات ولتاژ در نتیجه اعمال تغییرات جریان نسبت به مدل‌های پیشین کمتر می‌باشد این پدیده به علت متفاوت بودن رابطه افت ولتاژ اهمیت در مدل پیشنهادی با مدل‌های پیشین می‌باشد. در رابطه افت ولتاژ اهمیت مدل پیشنهادی علاوه بر دما و جریان، میزان رطوبت غشاء لحاظ شده است. با توجه به ورود گازهای ورودی به صورت کاملاً اشباع تغییرات کمتر ولتاژ کاملاً منطقی می‌باشد.

همانطور که دیده می‌شود در مدل حاضر میزان تغییرات دما کمتر می‌باشد که این پدیده به علت لحاظ کردن انتقال حرارت جابجایی کانال‌ها با محیط اطراف، وارد کردن بخار آب از طریق کانال‌ها، همچنین بالاتر بودن ظرفیت حرارتی آب نسبت به سایر اجزا می‌باشد که به دلیل وارد نکردن رطوبت در موازنه‌های جرم و انرژی در دو مدل قبلی لحاظ نشده است و در نظر گرفتن آب تولیدی به صورت مایع که ظرفیت حرارتی بالاتری نسبت به بخار آن دارد، می‌باشد.

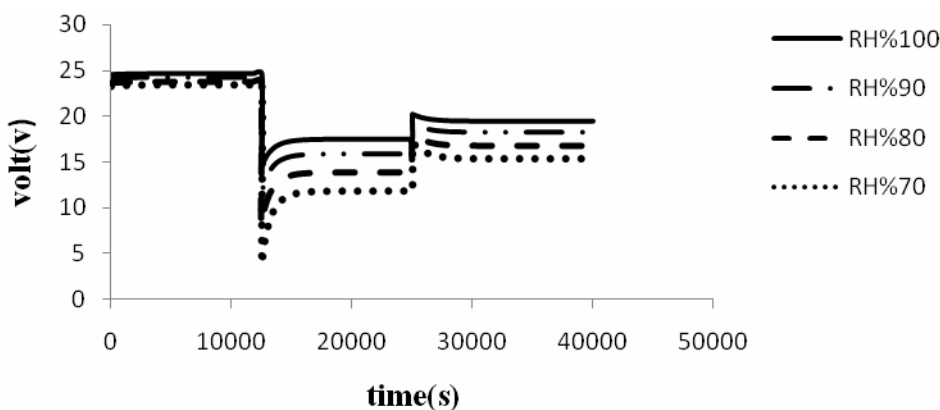


شکل ۴. مقایسه رفتار دما مدل پیشنهادی با مدل های پیشین

۳-۱- بررسی عملکرد پیل در رطوبت نسبی های متفاوت

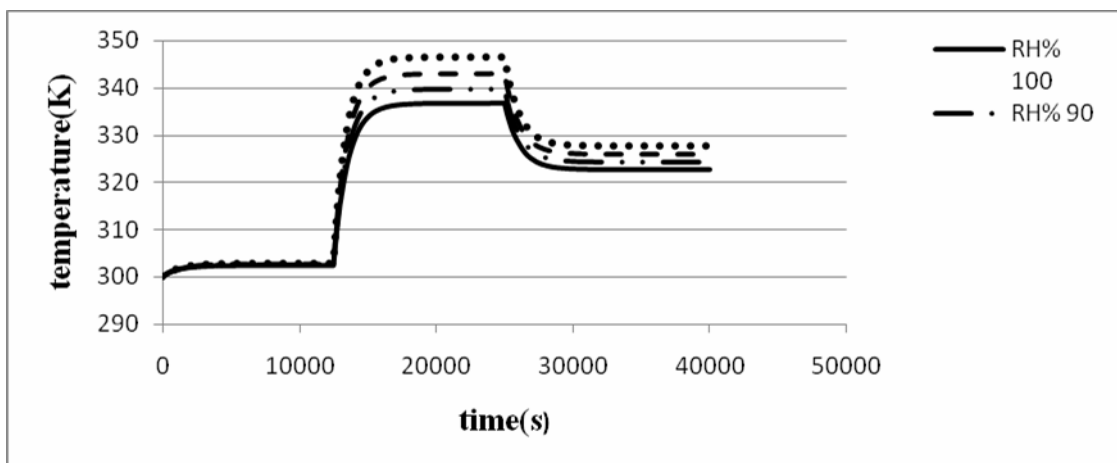
همانطور که در شکل (۵) دیده می شود با افزایش رطوبت نسبی ولتاژ و تغییرات آن کاهش می یابد. این پدیده به دلیل عامل زیر می باشد:

افزایش رطوبت نسبی باعث افزایش رطوبت غشاء می شود و این افزایش رطوبت همانطور موجب کاهش مقاومت و افزایش هدایت پروتونی می شود. اگر میزان رطوبت منبع در حین افزایش جریان کافی نباشد رطوبت غشاء کم می شود و کشش الکترواستاتیک و نفوذ معکوس غیر فعال می شوند که موجب کاهش هدایت پروتونی غشاء و انتقال جرم و در نتیجه افزایش افت ولتاژ می شود. [۱۰]



شکل ۵. رفتار ولتاژ در رطوبت نسبی های متفاوت

در شکل (۶) تأثیرات رطوبت بر روی دمای بدنه ی پیل نشان داده شده است. همان طور که در این شکل دیده می شود با افزایش رطوبت نسبی دما کاهش می یابد. که این پدیده با توجه به بالاتر بودن توان الکتریکی در رطوبت نسبی بیشتر در رابطه ی (۲-۳۴) و همچنین ظرفیت حرارتی بیشتر آب نسبت به سایر اجزاء مه به پایین آوردن دما کمک می کند منطقی به نظر می رسد.

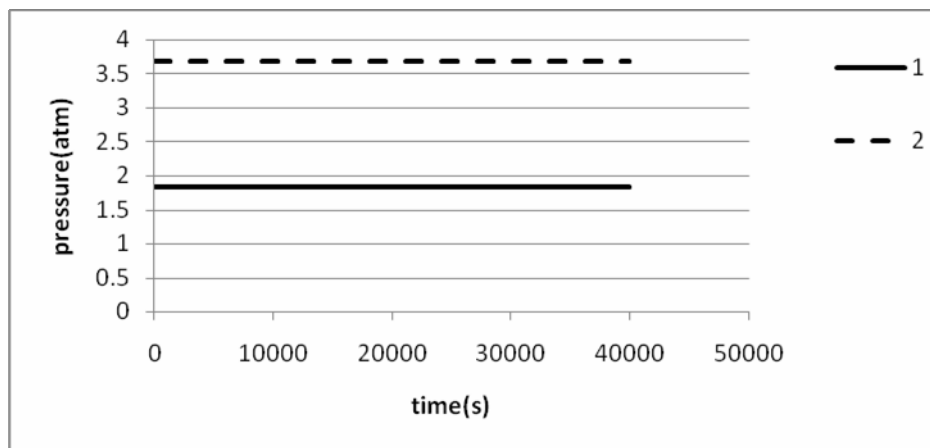


شکل ۶. رفتار دمای بدنه در رطوبت نسبی های متفاوت

۳-۲- بررسی عملکرد پیل در فشارهای متفاوت

در بررسی دیگر، با ثابت نگاه داشتن رطوبت های ورودی و تغییر فشارهای ورودی و خروجی، فشارهای داخل آند و کاتد تغییر داده شد. نتایج حاصل از آن در این قسمت نشان داده می شود.

در آزمایش اول فشارهای ورودی و خروجی به ترتیب ۲/۴ و ۱ اتمسفر، و در آزمایش دوم ۴/۸ و ۲ اتمسفر می باشند. همان طور که در شکل (۷) دیده می شود با افزایش فشارهای ورودی و خروجی فشارهای درون کانال ها به صورت کلی افزایش می یابد.



شکل ۷. رفتار فشار داخل کانال ها در فشارهای ورودی و خروجی متفاوت

در شکل (۸) رفتار ولتاژ زمان برای دو آزمایش انجام شده نمایش داده شده است. همان طور که دیده می شود با افزایش فشار در

کانال ها ولتاژ به علت افزایش فشارهای جزئی اکسیژن و هیدروژن افزایش پیدا می کند.

رفتار دمای بدنه بر حسب زمان در شکل (۹) نمایش داده شده است. همان طور که دیده می شود در فشارهای بالاتر دما پایین تر

می باشد. که می تواند به دلیل تأثیر توان الکتریکی باشد.

در کل با مقایسه بین شکل های (۶) و (۷) با (۸) و (۵) می توان نتیجه گرفت تأثیر رطوبت نسبی بر عملکرد پیل بیشتر از تأثیر فشار

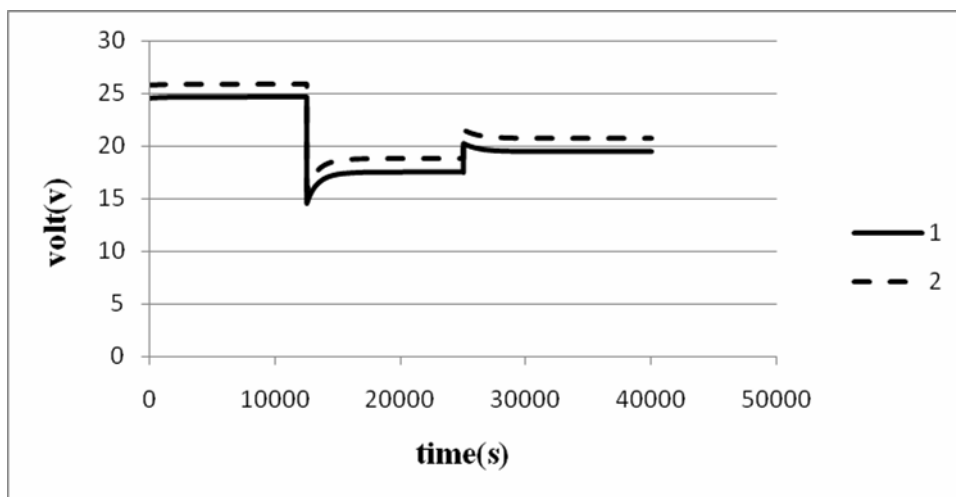
بر آن می باشد.

شکل (۱۱) و (۱۰)، همان شکل (۷) اما در مقیاس بزرگ تر می باشند. همان طور که در این دو شکل دیده می شود، با افزایش جریان

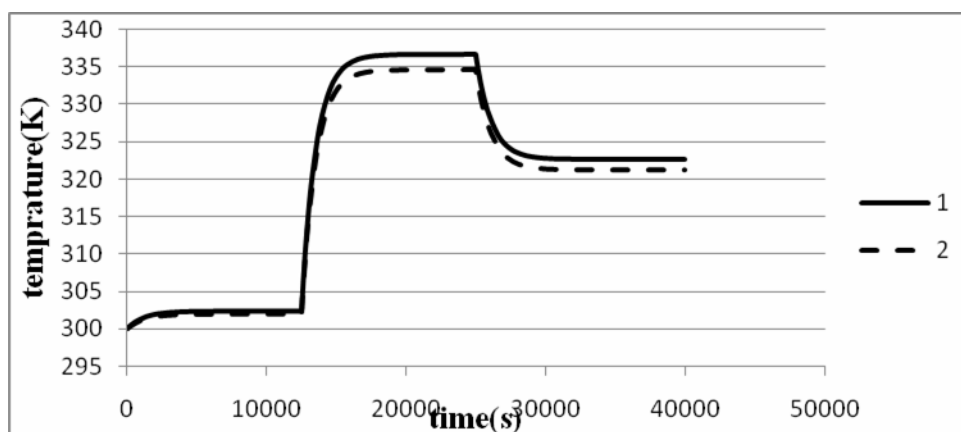
فشار در کانال آندی کاهش و در کانال کاتدی افزایش می یابد. کاهش فشار در کانال آندی به علت افزایش مصرف هیدروژن و همچنین



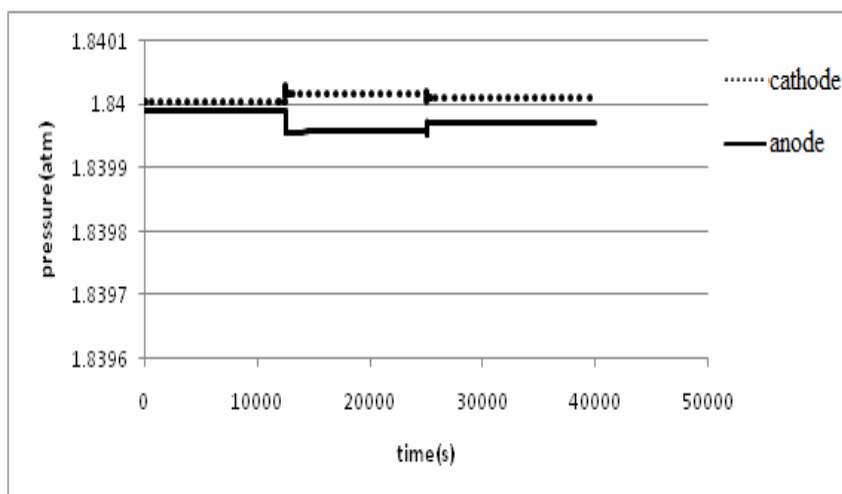
افزایش کشش الکترواسمتیک - که باعث کاهش تجمع مواد در کانال می شود- می باشد. افزایش فشار در کانال کاتدی به دلیل افزایش میزان ورودی بخار آب در اثر کشش الکترواسمتیک می باشد. (مرتبه ی کشش الکترواسمتیک بسیار بیشتر از نفوذ معکوس می باشد).



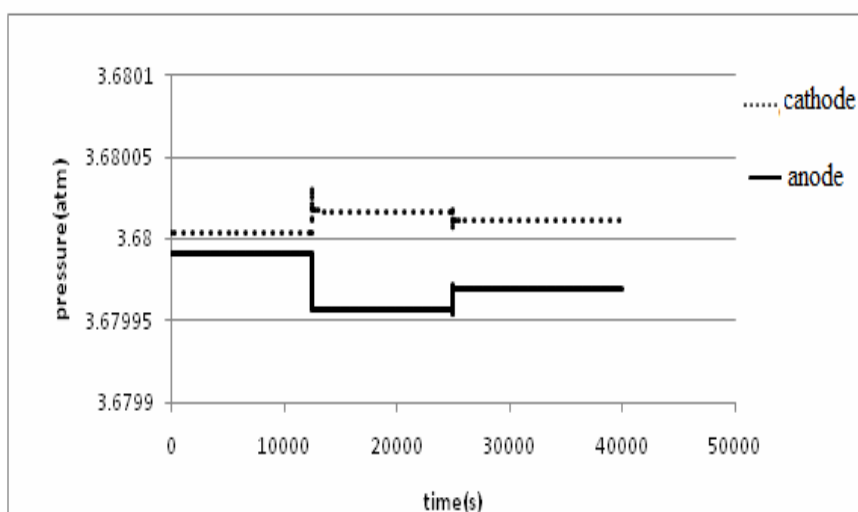
شکل ۸. رفتار ولتاژ در فشارهای ورودی و خروجی متفاوت



شکل ۹. رفتار دمای بدنه در فشارهای ورودی و خروجی متفاوت



شکل ۱۰. رفتار فشار در کانال‌ها برای آزمایش ۱



شکل ۱۱. رفتار فشار در کانال‌ها برای آزمایش ۲

۴- جمع‌بندی

در این تحقیق مدل پیشنهادی با مدل‌های پیشین مقایسه گردید. همچنین با استفاده از مدل حاضر رفتار گذرای پیل سوختی تحت تأثیر رطوبت و فشارهای متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. مدل پیشنهادی به دلیل حذف برخی از فرضیات موجود در مدل‌های پیشین که برای ساده سازی مدل به کار گرفته شده بود توانست دید بهتری نسبت به رفتار گذرای پیل سوختی ارائه دهد. با استفاده از نتایج حاصل از شبیه‌سازی این مدل، می‌توان نتیجه گرفت که میزان رطوبت غشاء (که می‌تواند متأثر از رطوبت گازهای ورودی باشد) نه تنها در شرایط پایا بلکه تأثیر زیادی بر عملکرد پیل سوختی در شرایط دینامیک دارد.



۵- فهرست علائم

$\Delta H_{R,T}$	ارزش گرمایی حداقل پیل (J/kg)	Δp	اختلاف فشار (atm)
V_{fc}	ولتاژ پیل (V)	K	ضریب انتقال جرم (kg/atm)
E	پتانسیل ترمودینامیکی (V)	i	جریان
η_{act}	افت ولتاژ فعالسازی (V)	N	تعداد پیل به کار گرفته شده در مجموعه پیل‌ها
η_{ohm}	افت ولتاژ اهمی (V)	F	ثابت فارادی (C/mol)
V_{con}	افت ولتاژ غلظتی (V)	n	تعداد الکترون‌های شرکت کننده در واکنش الکتروشیمیایی
ξ	ثابت افت ولتاژ غلظتی	M	وزن مولار گاز (kg/mol)
C_{O_2}	غلظت موثر اکسیژن در سطح مشترک گاز و کاتالیست	P	فشار (atm)
$R^{internal}$	مقاومت داخلی پیل (Ω)	m	جرم موجود در حجم کنترل (kg)
$R^{electroni}$	مقاومت در برابر حرکت الکترون‌ها (Ω)	β	درصد جرمی
R^{proton}	مقاومت در برابر حرکت پروتون‌ها (Ω)	p^o	فشار بخار اشباع آب (atm)
r_m	مقاومت مخصوص غشاء برای جریان پروتون‌ها ($\Omega.cm$)	RH	رطوبت نسبی گاز ورودی
L	ضخامت غشاء پلیمری (cm)	n_{drag}	ضریب کشش اکترواسمتیک
A	سطح غشاء (cm^2)	D_{MW}	ضریب نفوذ آب ($kgcm^4/mols$)
λ	فاکتور نشان دهنده‌ی رطوبت غشا	C_{MW}	غلظت آب در سطح غشاء (mol/cm^3)
C	ظرفیت خازن (F)	V	حجم (m^3)
D^o	ثابت معادله‌ی ضریب نفوذ آب در نفیان	R	ثابت جهانی گازها ($atmm^3/molK$)
$\rho_{m,dry}$	دانسیته غشاء خشک	T	دما (K)
$M_{m,dry}$	جرم مولی غشاء خشک	t	زمان (s)
	زیر نویس‌ها	ρ	دانسیته‌ی ماده‌ی درون حجم کنترل (kg/m^3)
down	خروجی	\vec{n}	بردار واحد عمود بر سطح کنترل به طرف بیرون
up	ورودی	\vec{v}	بردار سرعت جریان سیال (m/s)
an	آند	e_t	انرژی داخلی مخصوص (J/K)
ca	کاتد	h	انتالپی مخصوص (J/K)
body	بدنه (غشاء-کاتالیزور)	ΔT	گرادیان دمایی (K)
H ₂	هیدروژن	h_{conv}	ضریب انتقال حرارت جابجایی (W/km^2)
O ₂	اکسیژن	A_{conv}	مساحت سطح جابجایی (m^2)



۱۳۸۸ آبان ۲۸ و ۲۹
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



3rd Fuel Cell Seminar of Iran



H ₂ O	آب	C _v	حرارت مخصوص (J/kgK)
liq	مایع	H ^{vap}	انتالپی تبخیر آب (J/kg)
gen	تولیدی	T ₀	دمای مرجع (K)
in	ورودی	C _p	ظرفیت حرارتی در فشار ثابت (J/kgK)
vap	بخار	a	اکتیویتهی بخار آب
		K _{conv}	ضریب جابجایی [h _{conv} A _{conv}] (W/K)

۶- مراجع

- [1] X. Xue, et.al, "System level lumped-parameter dynamic modeling of PEM fuel cell", Journal of Power Sources, volume 133, pp. 188–204, 2004
- [2] F.M. White, "Viscous Fluid Flow", second edition, McGraw-Hill, 1991
- [3] T. Pukrushpan, et.al, "Simulation And Analysis Of Transient Fuel Cell System Performance Based On A Dynamic Reactant Flow Model", Proceedings of IMECE'02, 2002 ASME International Mechanical Engineering Congress & Exposition November 17-22, 2002, New Orleans, Louisiana, USA
- [4] R.P.O'HAYRE, et.al, "Fuel Cell Fundamentals", John wiley&sons publications, 2006
- [5] B. Zhou, et.al, "Water and pressure effects on a single PEM fuel cell", Journal of Power Sources, volume 155, pp. 190–202, 2006
- [۶] سیده محبوبه شریفی اصل، "توسعه یک مدل الکتروشیمیایی برای بررسی رفتار جریان- ولتاژ پیل‌های سوختی پلیمر جامد در حالت پایا و دینامیک"، پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته مهندسی شیمی گرایش ترمو سینتیک، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۶
- [7] T.E.Springer, et.al, "Polymer Electrolyte Fuel Cell Model", Journal of Electrochemical society, volume 138, pp.2334-2342, 1991
- [8] R.F. Mann, et.al, "Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell", Journal of Power Sources, volume 86, pp.173–180, 2000
- [9] P.R. Pathapati, et.al, "A new dynamic model for predicting transient phenomena in a PEM fuel cell system", Renewable Energy, volume 30, pp. 1–22, 2005