

مدل سازی یک بعدی عملکرد یک پیل سوختی با غشا پلیمری

یونس بخشان
 دانشیار، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه هرمزگان
 رضا هنرخواه
 دانشجوی دکترا، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه هرمزگان
 جمشید خورشیدی
 استادیار، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه هرمزگان

چکیده

در این مقاله یک پیل سوختی غشاء پلیمری با استفاده از مدل یک بعدی، پایا و همگن مورد مطالعه قرار گرفته است. در ابتدا معادلات حاکم بر صفحه توزیع گاز و لایه نفوذ گاز استخراج و افت‌های اهمی و میزان انتقال اکسیژن در آن مدل‌سازی شده و در ادامه میزان انتقال اکسیژن در لایه کاتالیست کاتد که کلیدی‌ترین بخش پیل سوختی است با استفاده از روش همگن مدل‌سازی می‌شود و معادلات دیفرانسیل حاکم بر لایه کاتالیست کاتد استخراج شده و با استفاده از یک کد کامپیوتری در زبان برنامه نویسی MATLAB حل می‌شود و از آن افت فعال‌سازی بدست می‌آید و در ادامه میزان افت اهمی در غشا پلیمری و همچنین افت غلظت نیز با استفاده از یکسری فرضیات مهندسی مدل‌سازی می‌گردد. سرانجام با استفاده از تمامی افت‌ها، ولتاژ کلی پیل سوختی محاسبه و منحنی ولتاژ خروجی پیل رسم شده و مقایسه نتیجه حاصله از این تحقیق با نتایج تجربی صحت مدل سازی این پیل را نشان می‌دهد. همچنین مطالعات کمی جهت بررسی تأثیر یکسری از پارامترهای طراحی مانند ضریب تخلخل لایه نفوذ گاز، میزان اشباع شدگی لایه نفوذ گاز، ضخامت لایه نفوذ گاز، میزان بارگذاری پلاتین بر واحد سطح لایه کاتالیست کاتد، میزان نفوذ غشاء در لایه کاتالیست کاتد و میزان اشباع شدگی لایه کاتالیست کاتد بر ولتاژ و افت فعال‌سازی پیل سوختی مورد بررسی و تحلیل قرار می‌گیرد. نتایج نشان می‌دهد تأثیر میزان اشباع‌شدگی لایه کاتالیست کاتد نسبت به سایر پارامترها بر کارایی پیل بیشتر است.

کلمات کلیدی: صفحه توزیع گاز، لایه نفوذ گاز، لایه کاتالیست کاتد، غشاء پلیمری، افت فعال‌سازی، ولتاژ پیل سوختی

One-Dimensional Modeling of Performance of a Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEM) Membrane

Y. Bakhshan Associate Professor, Department of Mechanical Engineering, University of Hormozgan
 R. Honarkhah Ph.D. Student, Department of Mechanical Engineering, University of Hormozgan
 J. Khorshidi Assistant Professor, Department of Mechanical Engineering, University of Hormozgan

Abstract

In this paper, a polymer membrane fuel cell using a one-dimensional, steady and homogeneous model has been studied. The governing equations of bipolar plate and gas diffusion layer are derived initially and ohmic losses and the rate of oxygen transfer are modeled. The oxygen transfer rate in the cathode layer is modeled using a homogeneous method. Differential governing equations of cathode catalyst layer are solved using a MATLAB code. The ohmic loss in the membrane polymer and also the concentration loss are modeled using some engineering assumptions. Finally, using all losses, the total voltage of fuel cell is calculated and voltage curves are plotted. comparison of obtained results with the experimental results show the validity of the model. Also, parametric studies to consider the effect of parameters such as, porosity coefficient of gas diffusion layer, saturation of gas layer, gas diffusion layer thickness, the amount of platinum mass on the surface of cathode layer, the degree of membrane penetration in catalyst layer, and the degree of saturation at the cathode catalyst layer on the fuel cell performance and its efficiency have been conducted. The results show that the degree of saturation in the cathode catalyst layer has the most effect on the activation losses of fuel cell and its performance.

Keywords: Bipolar plate, Gas diffusion layer, Cathode catalyst layer, Polymer membrane, Activation loss, Fuel cell voltage

۱- مقدمه

پیل‌های سوختی یک وسیله الکتروشیمیایی هستند که انرژی شیمیایی موجود در سوخت را مستقیماً به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند. از آنجایی که انرژی الکتریکی بدون احتراق سوخت‌های فسیلی تولید می‌شود، پیل‌های سوختی کاملاً بدون آلودگی می‌باشند. در صورتی که گاز هیدروژن خالص به عنوان سوخت استفاده نشود، مقداری آلاینده آزاد می‌شود اما غلظت آنها در مقایسه با آلاینده‌های آزاد شده توسط موتورهای احتراق داخلی متداول، بسیار پایین است. پیل‌های سوختی شبیه باتری‌های سنتی هستند، اما در چندین مورد با آنها تفاوت دارند. باتری یک وسیله ذخیره انرژی می‌باشد. به طوریکه حداکثر انرژی موجود با مقدار واکنش دهنده‌های شیمیایی ذخیره شده در باتری تعیین می‌شود. در صورتی که پیل سوختی وسیله‌ای جهت تبدیل انرژی است و می‌تواند تا زمانی که سوخت و اکسنده به الکترودها می‌رسد، انرژی الکتریکی تولید کند بازده پیل‌های سوختی به دلیل تبدیل مستقیم انرژی شیمیایی سوخت به انرژی الکتریکی و حذف مرحله تبدیل انرژی شیمیایی سوخت به گرما، تابع قانون کارنو نیست [۱] و بازده این پیل‌ها، با تکنولوژی موجود به حدود ۴۰٪ تا ۶۵٪ می‌رسد [۲].

انواع مختلفی از پیل‌های سوختی وجود دارند که معمولاً بر اساس نوع الکترولیت بکار رفته در آنها تقسیم بندی می‌شوند که عبارتند از: پیل سوختی پلیمری (PEMFC)، پیل سوختی قلیایی (AFC)، پیل سوختی اسید فسفریک (PAFC)، پیل سوختی کربنات مذاب (MCFC)، پیل سوختی اکسید جامد (SOFC) و پیل سوختی متانول (DMFC). در بین این پیل‌های سوختی، پیل سوختی پلیمری به علت پایین بودن دمای کارکرد، شروع بکار سریع، مونتاژ نسبتاً ساده و بالا بودن چگالی انرژی از اهمیت بیشتری خصوصاً در حمل و نقل برخوردار است. اجزای ساختاری یک پیل غشاء پلیمری شامل صفحات انتقال گاز (صفحات دو قطبی^۱)، الکترودها (لایه نفوذ گاز^۲)، لایه کاتالیست^۳ و غشای پلیمری (الکترولیت^۴) می‌باشد.

صفحه انتقال گاز یک ورق از جنس گرافیت می‌باشد که بر روی آن شیارهایی به منظور انتقال گاز تراشیده شده است. وظیفه این صفحه انتقال گازهای واکنشگر به الکترودها و دریافت

جریان الکتریکی تولید شده در الکترودها و انتقال آن به مدار خارجی می‌باشد.

الکترودهای لایه نفوذ گاز متشکل از پارچه کربنی^۵ یا فیبر کربنی می‌باشند و گازهای واکنش دهنده را از منفذهای موجود در خود به طرف لایه کاتالیزور هدایت می‌کند. الکترودها محل انجام واکنش‌های اکسایش و کاهش می‌باشند. در هر واکنش اکسایش-کاهش یکی از اجزای واکنش دهنده اکسید و واکنش دهنده دیگر کاهش می‌شود. برای انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی لازم است الکترودها به داخل کاتالیست نفوذ کند، از این رو الکترودها باید متخلخل و نسبت به گازها نفوذ پذیر باشد.

واکنش‌های اکسایش هیدروژن و کاهش اکسیژن بر روی سطح کاتالیست به وقوع می‌پیوندد. هدایت الکترون‌ها در لایه کاتالیست از طریق ذرات کاتالیست جامد متصل به بستر و هدایت پروتون‌ها از طریق غشاء یونومر موجود که متداول‌ترین آن نفیون^۶ می‌باشد، در این لایه صورت می‌گیرد بنابراین ذرات کاتالیست باید در تماس مستقیم با یونومر موجود در لایه کاتالیست باشند. در پیل سوختی با دمای عملکرد پایین، به دلیل کند بودن سرعت انجام واکنش‌ها، استفاده از کاتالیزورهای فلزات بی اثر در لایه کاتالیست ضروری است. پلاتین متداول‌ترین کاتالیزور مورد استفاده در لایه کاتالیست پیل‌های سوخت پلیمری می‌باشد که به مقدار بسیار جزئی روی کربن متخلخل رسوب داده شده‌اند.

مهم‌ترین بخش پیل‌های سوختی الکترولیت آن می‌باشد که نام هر پیل سوختی را به آن می‌دهند. الکترولیت، یک غشاء پلیمری جامد اسیدی است که انتقال پروتون‌ها را برعهده دارد اما الکترون‌ها را دفع می‌کند و الکترون‌ها ناگزیرند در مدار خارجی حرکت نموده و جریان الکتریکی ایجاد نمایند.

در زمینه مدیریت آب و انتقال اجزا در لایه نفوذ گاز برناردی و وربورگی [۳] و [۴] دو مدل یک بعدی، دائمی و هم‌دمای از پیل سوختی ارائه کردند که در آنها اطلاعات ارزشمندی درباره فیزیک فرایندهایی که در پیل سوختی رخ می‌دهند دارد. در این مدل‌ها غشاء کاملاً آبدار و غلظت پروتون در غشاء ثابت فرض شده است. هم‌چنین از تغییرات فشار گاز در الکترودها نیز صرف نظر شده است. انتقال جرم در کانال گاز به وسیله معادلات استفن - بولتزمن، در لایه نفوذ گاز توسط معادله نرنست و سنتیک واکنش در لایه کاتالیست به وسیله معادله باتلر - ولمر مدل می‌شود. هدف از این مدل بررسی مشخصات منحنی قطبیت پیل سوختی، انتقال آب و بازدهی

1. Bipolar Plate

2. Gas Diffusion Layer

3. Catalyst Layer

4. Polymer Membrane(Electrolyte)

5. Carbon Cloth

6. Nafion

در پیل سوختی غشاء پلیمری واکنش بر روی ذرات کاتالیزور موجود در لایه کاتالیست رخ می‌دهد.

۲- معادلات حاکم

عملکرد پیل سوختی با استفاده از ولتاژ بازگشت پذیر پیل سوختی و کاستن تلفات از آن محاسبه می‌شود. در این مدل تلفات به سه دسته افت فعال سازی^۱ و افت اهمی^۲ و افت^۳ غلظت تقسیم بندی می‌شود و ولتاژ کلی سلول به صورت زیر محاسبه می‌شود.

$$E = E_{rev} - \eta_{act} - \eta_{conc} - \frac{(\eta_{ohmic,m} + \eta_{ohmic,e} + \eta_{ohmic,p})}{\eta_{ohmic}} \quad (1)$$

E_{rev} ولتاژ بازگشت پذیر است و از معادله نرنست به صورت زیر بدست می‌آید.

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

فرضیات اصلی به کار رفته در مدل حاضر به شرح زیر می‌باشند:

۱- مدل یک بعدی فرض می‌شود. ۲- تمام گازها از رابطه گاز ایده آل تبعیت می‌نمایند. ۳- دما و فشار کاری پیل ثابت در نظر گرفته می‌شود. ۴- پیل سوختی مورد نظر در شرایط پایدار کار می‌کند. ۵- غشاء کاملاً مرطوب در نظر گرفته می‌شود، بنابراین میزان هدایت یونی ثابت است. ۶- فضاهای خالی موجود در لایه نفوذ گاز و کاتالیست شامل آب مایع و گاز می‌باشند. ۷- آب تولیدی در پیل سوختی به صورت مایع در نظر گرفته می‌شود. ۸- برای مدل سازی لایه کاتالیست از روش همگن استفاده می‌گردد. ۹- از افت جابجایی (جریان‌های داخلی) در پیل و افت فعال سازی در لایه کاتالیست آند، به علت کوچک بودن صرف نظر می‌گردد. ۱۰- غلظت یون هیدروژن ثابت فرض می‌شود.

با توجه به مفروضات فوق، انتقال اکسیژن در داخل کانال‌های انتقال و لایه نفوذ گاز و لایه کاتالیست کاتد، ضریب نفوذ موثر اکسیژن در لایه نفوذ گاز و لایه کاتالیست کاتد، مقاومت اهمی در صفحه انتقال گاز و الکترو دو لایه غشاء، توزیع جریان پرتونی در لایه کاتالیست کاتد، افت غلظت در پیل سوختی مدل سازی می‌شوند. در این مدل پیل سوختی با توجه

بهتر در لایه کاتالیست می‌باشد. امفلیت و همکاران [۵] مدلی یک بعدی، دائمی وهم دما از پیل سوختی غشایی ارائه کردند که در آن از روابط تجربی جهت مدل کردن افت ولتاژ در قسمت‌های مختلف پیل سوختی استفاده شده است. رو و لی [۶] مدلی یک بعدی و دائمی از پیل سوختی غشایی ارائه کردند. این مدل برخلاف دو مدل قبلی مدلی غیر هم دما بوده و غلظت پروتون در غشاء غیر یکنواخت فرض شده و جهت محاسبه میزان آب موجود در غشاء از مدل اشپیرنگر [۷] استفاده شده است. اشپیرنگر و همکارانش [۷] اثر انتقال آب در داخل لایه غشاء، اثر دما (به وسیله بررسی کارایی پیل سوختی در دماهای ثابت و مقایسه آن‌ها با یکدیگر) و ضخامت غشا بر بازده پیل سوختی را مورد بررسی قرار داده‌اند. مدل به کار رفته در این مقاله یک بعدی، پایا، هم دما و لایه کاتالیست در آن صرفاً به صورت یک لایه نازک فرض شده است. در این مدل تنها به بررسی بازده پیل سوختی توجه شده و به انباشتگی آب در پیل و اثر آن بر انتقال جرم توجهی نشده است. مدلی یک بعدی دائمی و غیر هم دما توسط جیلالی و لو [۸] ارائه شده است. در این مدل لایه‌های کاتالیست به صورت یک چشمه خطی فرض شده ولی برخلاف مدل‌های قبلی اثر تغییر فشار گاز در الکتروود همچنین اثر دیواره بر نفوذ گاز از محیط متخلخل در نظر گرفته شده است. در کار هیوم و لی [۹] مدل دو بعدی، دائمی و هم دما از اکسیژن خالص به عنوان اکسیدکننده و از هیدروژن خالص به عنوان سوخت استفاده شده و از انتقال گونه‌ها به دلیل جابجایی در الکتروودها صرف نظر شده است. از تغییر ناگهانی غلظت اکسیژن و هیدروژن در فصل مشترک الکتروود و کاتالیست آن صرف نظر شده و جهت محاسبه توزیع غلظت واکنشگران در کاتالیست‌ها از ضریب نفوذی مجازی در الکتروودها استفاده شده است.

به علت پیچیدگی در مدل سازی لایه کاتالیست در دهه‌های اخیر مدل‌های ماکروسکوپیکی زیادی برای تحلیل لایه کاتالیست با درجات مختلفی از دقت و پارامترهای ساختاری و عملکردی گوناگونی در مقالات ارائه شده است که به طور کلی برای مدل کردن این ناحیه سه روش لایه نازک، توده‌ای و همگن پیشنهاد شده است [۱۰]. در این تحقیق یک پیل سوختی غشاء پلیمری با استفاده از مدل یک بعدی، پایا و همگن مورد مطالعه قرار می‌گیرد. در روش همگن لایه کاتالیست به عنوان یک محیط متخلخل در نظر گرفته می‌شود که شامل لایه نفوذ گاز نفوذی، ذرات کاتالیزور (پلاتین) که بر روی یک ماده جامد رسانا (کربن) قرار گرفته، و یک ماده یونومر از جنس غشاء (الکتروولیت) که در آن نفوذ کرده است، می‌باشد.

1. Activation Losses

2. Ohmic Losses

3. Concentration Losses

مقدار مقاومت اهمی در هر یک از تکیه‌گاه‌های صفحه برابر است با:

$$R_s = \frac{\rho_{R,P} h_c}{w_s L} \quad (5)$$

مقاومت معادل اهمی برای این شبکه مقاومتی در قسمت تکیه گاه های برابر است با:

$$R_m = \frac{R_s}{(n_g + 1)} \quad (6)$$

اگر عرض تکیه گاه برای تمام تکیه گاه های موجود در صفحه یکسان باشد:

$$w_s = \frac{W - n_g w_{ch}}{(n_g + 1)} \quad (7)$$

مقدار مقاومت اهمی کل صفحه انتقال گاز نیز به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$R_p = R_f + R_m \quad (8)$$

$$R_p = \frac{\rho_{R,P}}{L} \left(\frac{h_p}{W} + \frac{h_c}{W - n_g w_c} \right) \quad (9)$$

و میزان افت اهمی در صفحه انتقال گاز آند و کاتد نیز برابر است:

$$\eta_{ohmic,p} = 2R_p I \delta WL \quad (10)$$

۲-۲- معادلات حاکم بر الکتروود (لایه نفوذ گاز)

انتقال گاز اکسیژن از لایه نفوذ گاز به خاطر وجود گرادیان غلظت در آن حادث می‌شود. فضاهای خالی موجود در لایه نفوذ گاز همیشه شامل آب مایع و گاز می‌باشد. غلظت اکسیژن در لایه نفوذ گاز از رابطه زیر محاسبه خواهد شد [۱۲].

$$C_{O_2-GDL} = \varphi_g C_{O_2-H_2O} + (1 - \varphi_g) C_{O-gas} \quad (11)$$

غلظت اکسیژن در مرز بین آب مایع و گاز به وسیله قانون گاز کامل و قانون هنری که قابلیت انحلال اکسیژن در آب مایع را بیان می‌کند، بدست می‌آید.

$$C_{O_2-H_2O} = \frac{RT}{H_{O_2}} C_{O-gas} \quad (12)$$

ثابت هنری به صورت تابعی از دما به صورت زیر بیان می‌گردد [۳].

$$\ln(H_{O_2}) = -\frac{666}{T} + 14.1 \quad (13)$$

از موازنه جرم برای لایه نفوذ گاز رابطه ای بین شار اکسیژن در آب و منافذ عبور گاز به صورت زیر بدست می‌آید.

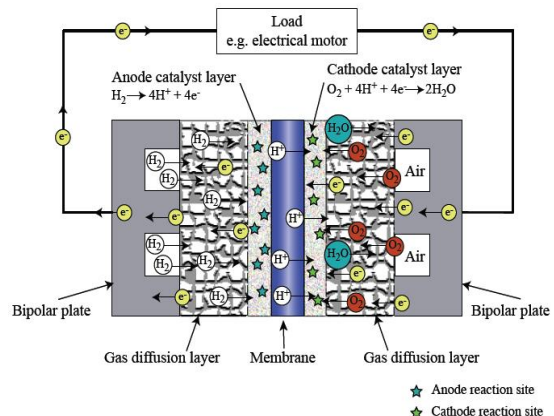
$$N_{O_2-GDL} = \varphi_g N_{O_2-H_2O} + (1 - \varphi_g) N_{O_2-gas} \quad (14)$$

با استفاده از قانون فیک داریم:

$$N_{O_2} = -D_{O_2}^{eff} \nabla C_{O_2} \quad (15)$$

با ترکیب معادله (۱۱)، (۱۲)، (۱۳) و (۱۴) خواهیم داشت:

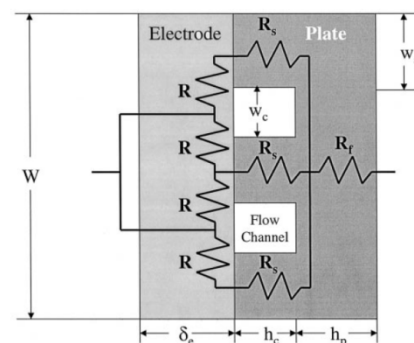
به شکل ۱ به چهار جز صفحات توزیع کننده گاز، الکتروود یا لایه نفوذ گاز، لایه کاتالیست و غشاء پلیمری تفکیک می‌شود.



شکل ۱- نمایی طرحواره‌ای از پیل سوختی غشاء پلیمری

۲-۱- معادلات حاکم بر صفحه توزیع گاز

در این بخش انتقال اکسیژن در داخل کانال‌های انتقال و مقاومت اهمی در صفحه انتقال گاز مدل می‌شود. شکل ۲ نمای جانبی الکتروود و صفحات توزیع گاز در پیل سوختی را به همراه شبکه مقاومت‌های الکتریکی معادل را برای هر جزء نشان می‌دهد.



شکل ۲- نمای جانبی از الکتروود و صفحات توزیع گاز در پیل سوختی به همراه شبکه مقاومت‌های الکتریکی معادل [۱۱]

در پیل سوختی طول کلی کانال به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$L_c = n_g (L - (2w_s + w_c)) + W \quad (3)$$

مقاومت اهمی در صفحه انتقال گاز را می‌توان با استفاده از مدل سازی مقطع جانبی صفحه با یک مقاومت در قسمت یکنواخت صفحه و یک دسته (به صورت سری با مقاومت قبلی می‌باشند) در تکیه گاه های صفحه، با توجه به شکل ۲ بدست آورد. مقدار مقاومت در قسمت یکنواخت صفحه برابر است با:

$$R_f = \frac{\rho_{R,P} h_p}{WL} \quad (4)$$

$$\frac{dl}{dz} = A_v i_{0,ref} \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2,ref}} \right)^{\gamma} \quad (25)$$

$$\left[\exp\left(\frac{a_c F \eta_{act}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{a_a F \eta_{act}}{RT}\right) \right]$$

در معادله (۲۳)، ضریب نفوذ موثر اکسیژن در لایه کاتالیست به صورت زیر محاسبه می‌گردد.

انتقال اکسیژن بر اساس اختلاف گرادیان غلظت صورت می‌گیرد و برای رسیدن به محل انجام واکنش به سه طریق در داخل لایه کاتالیست نفوذ می‌کند [۱۰]:

۱- از طریق فضاهای خالی در لایه کاتالیست که به وسیله گاز پر شده است.

۲- از طریق فضاهای خالی در لایه کاتالیست که به وسیله آب مایع پر شده است.

۳- از طریق بخشی از غشاء که در لایه کاتالیست نفوذ کرده است.

فضاهای خالی موجود در لایه کاتالیست شامل آب مایع و گاز می‌باشد، که غلظت اکسیژن در این لایه از رابطه زیر محاسبه خواهد شد.

$$C_{O_2-CL} = \frac{\varphi_c \varepsilon_c + \zeta_m}{\varepsilon_c + \zeta_m + \zeta_g (1 - \varepsilon_g)} C_{O_2-H_2O,m} + \frac{(1 - \varphi_c) \varepsilon_c}{\varepsilon_c + \zeta_m + \zeta_g (1 - \varepsilon_g)} C_{O_2-gas} \quad (26)$$

مطابق قانون گاز کامل و قانون هنری داریم:

$$C_{O_2-H_2O,m} = \frac{RT}{H_{O_2}} C_{O-gas} \quad (27)$$

از موازنه جرم برای کاتالیست رابطه ای بین شار در مخلوط آب و غشاء، منافذ عبور گاز و کل لایه کاتالیست بدست می‌آید.

$$N_{O_2-CL} = \frac{\varphi_c \varepsilon_c + \zeta_m}{\varepsilon_c + \zeta_m + \zeta_g (1 - \varepsilon_g)} N_{O_2-H_2O,m} + \frac{(1 - \varphi_c) \varepsilon_c}{\varepsilon_c + \zeta_m + \zeta_g (1 - \varepsilon_g)} N_{O_2-gas} \quad (28)$$

با ترکیب معادله (۲۶)، (۲۷)، (۲۸) و (۱۵) خواهیم داشت:

$$D_{O_2-CL}^{eff} = \frac{\varphi_c \varepsilon_c + \zeta_m}{\varphi_c \varepsilon_c + \zeta_m + (1 - \varphi_c) \varepsilon_c (H / RT)} D_{O_2-H_2O,m}^{eff-CL} + \frac{(1 - \varphi_c) \varepsilon_c (H / RT)}{\varphi_c \varepsilon_c + \zeta_m + (1 - \varphi_c) \varepsilon_c (H / RT)} D_{O_2-gas}^{eff-CL} \quad (29)$$

ضریب نفوذ موثر اکسیژن در مخلوط آب و غشا توسط رابطه زیر بدست می‌آید:

$$D_{O_2-H_2O,m}^{eff-CL} = \left[\frac{\varphi_c \varepsilon_c}{\varphi_c \varepsilon_c + \zeta_m} \frac{1}{D_{O_2-H_2O}^{eff-CL}} + \frac{\zeta_m}{\varphi_c \varepsilon_c + \zeta_m} \frac{1}{D_{O_2-m}^{eff-CL}} \right]^{-1} \quad (30)$$

$$D_{O_2-GDL}^{eff} = \frac{\varphi_g}{\varphi_g + (1 - \varphi_g) \frac{H}{RT}} D_{O_2-H_2O}^{eff-GDL} + \frac{(1 - \varphi_g)}{\varphi_g \frac{RT}{H} + (1 - \varphi_g)} D_{O_2-gas}^{eff-GDL} \quad (16)$$

برای بدست آوردن $D_{O_2-H_2O}^{eff-GDL}$ و $D_{O_2-gas}^{eff-GDL}$ از رابطه تصحیح براگمن استفاده می‌گردد [۱۳].

$$D_{O_2-H_2O}^{eff-GDL} = (\varphi_g \varepsilon_g)^{3/2} D_{O_2-H_2O} \quad (17)$$

$$D_{O_2-gas}^{eff-GDL} = ((1 - \varphi_g) \varepsilon_g)^{3/2} D_{O_2-gas} \quad (18)$$

در ادامه به بررسی مقاومت اهمی در الکتروود (لایه نفوذ گاز) پرداخته می‌شود، مقاومت متوسط در الکتروود با توجه به شکل ۲ عبارتست از:

$$R = \frac{\rho_{R,e}}{4\delta_e L} (w_s + w_c) \quad (19)$$

این مقاومت فقط برای یک سمت کانال می‌باشد. برای کل الکتروود، تعداد $2n_g$ مقاومت به صورت موازی موجود است، بنابراین:

$$R_e = \frac{\rho_{R,e}^{eff}}{8n_g \delta_e L} (w_s + w_c) \quad (20)$$

با توجه به ساختار متخلخل الکتروود، مقاومت ویژه موثر ماده الکتروود اصلاح شده برای حالت متخلخل با استفاده از تصحیح براگمن برابر است با:

$$\rho_{R,e}^{eff} = \frac{\rho_{R,e}}{(1 - \varepsilon_g)^{3/2}} \quad (21)$$

در نتیجه میزان افت اهمی در الکتروود آند و کاتد برابر است با:

$$\eta_{ohmic,e} = 2R_e I \delta WL \quad (22)$$

۲-۳- معادلات حاکم بر لایه کاتالیست کاند

سه پدیده مهم در لایه کاتالیست کاند مدل می‌شود:

۱- میزان نفوذ اکسیژن در لایه کاتالیست کاند که به وسیله قانون فیک مدل شده است (معادله (۲۳)).

۲- هدایت الکتریکی برای انتقال الکترون و پروتون در لایه کاتالیست کاند که به وسیله قانون اهم مدل شده است (معادله (۲۴)).

۳- نرخ انجام واکنش الکتروشیمیایی که به وسیله رابطه باتلر-ولمر مدل شده است (معادله (۲۵)).

که در نهایت به سه معادله دیفرانسیل به صورت زیر می‌رسیم.

$$\frac{dC_{O_2}}{dz} = \frac{1}{4FD_{O_2}^{eff-CL}} [I(z) - I_\delta] \quad (23)$$

$$\frac{d\eta_{act}}{dz} = \left(\frac{1}{k_m^{eff}} + \frac{1}{k_s^{eff}} \right) I - \frac{1}{k_s^{eff}} I_\delta \quad (24)$$

شرط اولیه برای معادله فوق در روی سطح الکتروود طبق قانون گاز کامل برابر است با :

$$C_{O_2-GDL} = \frac{P_{O_2}}{RT} \quad (42)$$

که مقدار P_{O_2} از رابطه زیر محاسبه می گردد.

$$P_{O_2} = x_{O_2} P \quad (43)$$

با شرط فوق معادله دیفرانسیل (۴۱) به سادگی توسط روش جداپذیری قابل حل بوده و غلظت اکسیژن در فصل مشترک لایه نفوذ گاز و لایه کاتالیست به صورت زیر بدست می آید:

$$C_{O_2-CL} = C_{O_2-GDL} (\delta_e) = \frac{P_{O_2}}{RT} - \frac{I \delta_e}{4FD_{O_2-GDL}^{eff}} \quad (44)$$

۳- مرز لایه کاتالیست / لایه نفوذ گاز ($z=0$) در این مرز میزان حضور فاز غشاء (یونومر) در لایه کاتالیست برابر صفر است.

$$z = 0 \quad i = 0 \quad (45)$$

۴-۲- معادلات حاکم بر غشاء

در این تحقیق برای محاسبه سرعت مولکول های آب در غشاء با کمک روش برناردی [۳] از معادله اشولگل و برای محاسبه شار یونی در غشاء از معادله نرنست - پلانک استفاده می شود، که معادله زیر بدست می آید.

$$\eta_{ohmic,m} = \delta_m \left(\frac{I \delta_e + \frac{FK_p C_H + \Delta P}{\mu_{H_2O} k \delta_m}}{1 + \frac{F^2 K_E C_H^2}{\mu_{H_2O} k}} \right) \quad (46)$$

که در این معادله $\Delta P = P_{ANODE} - P_{CATHODE}$ می باشد.

۵-۲- محاسبه افت غلظت در پیل سوختی

برای محاسبه افت غلظت در پیل سوختی روش تجربی کیم و همکارانش [۱۷] ارائه شده است که تطابق بسیار خوبی با نتایج تجربی موجود دارد.

$$\eta_{conc} = m \cdot \exp(ni) \quad (47)$$

که در آن m و n ثابت های تجربی معادله فوق می باشند. مقادیر آن برابر با $m = 3 \times 10^{-5} V$ و $n = 8 \times 10^{-3} cm^2 mA^{-1}$ می باشند.

۳- نتایج

از آنجا که به دلیل کوچک بودن ابعاد یک تک پیل (در حدود چند میلی متر) اندازه گیری تمام خواص در داخل پیل به سختی و با هزینه زیاد صورت می گیرد، مدل سازی پیل برای فهم آنچه در داخل پیل می گذرد ضروری می نماید. بنابراین برای اعتبارسنجی مدل سازی باید از کمیت هایی که نیاز به

برای بدست آوردن $D_{O_2-H_2O}^{eff-CL}$ ، $D_{O_2-m}^{eff-CL}$ و $D_{O_2-gas}^{eff-CL}$ از رابطه تصحیح براگمن استفاده می گردد [۱۳].

$$D_{O_2-H_2O}^{eff-CL} = (\phi_c \epsilon_c)^{3/2} D_{O_2-H_2O} \quad (31)$$

$$D_{O_2-m}^{eff-CL} = \zeta_m^{3/2} D_{O_2-m} \quad (32)$$

$$D_{O_2-gas}^{eff-CL} = ((1 - \phi_c) \epsilon_c)^{3/2} D_{O_2-gas} \quad (33)$$

به وسیله رابطه زیر مربوط می شود: [۱۴]

$$k_m^{eff} = (\zeta_m)^{3/2} k_m \quad (34)$$

$$k_s^{eff} = (1 - \epsilon_c - \zeta_m)^{3/2} k_s \quad (35)$$

در معادله (۲۵)، $i_{o,ref}$ به وسیله یک تطبیق منحنی بر نتایج تجربی موجود در مرجع [۱۵] بدست می آید:

$$\log_{10}(i_{o,ref}) = 3.507 - \frac{4001}{T} \quad (36)$$

سطح موثر انجام واکنش به صورت زیر تعریف می شود:

$$A_v = \frac{m_{pt} A_s}{\delta_c} \quad (37)$$

برای محاسبه A_s از تطبیق منحنی بر داده های A_s و f از رابطه تجربی زیر استفاده می شود [۱۶]:

$$A_s = 227.79f^3 - 158.57f^2 - 201.53f + 159.5 \quad (38)$$

که f طبق رابطه زیر محاسبه می شود:

$$f = \frac{m_{pt}}{m_{pt} + m_c} \quad (39)$$

معادلات (۲۳)، (۲۴) و (۲۵) سه دستگاه معادلات دیفرانسیل را تشکیل می دهند که از طریق روش رانگ-کوتا مرتبه چهارم به کمک شرایط مرزی و توسط یک کد کامپیوتری با استفاده از زبان برنامه نویسی MATLAB حل می شود؛ و مقدار افت فعال سازی در هر چگالی جریان محاسبه شده و میزان غلظت اکسیژن و چگالی جریان پرتونی در طول لایه کاتالیست بدست می آید. برای حل این سه معادله دیفرانسیل به سه شرط مرزی مرتبط نیاز است که به صورت زیر می باشد.

۱- مرز غشاء / لایه کاتالیست ($z = \delta_c$): در این مرز چگالی جریان پرتونی، i به مقدار نهایی خود یعنی چگالی جریان پیل، I_δ ، می رسد:

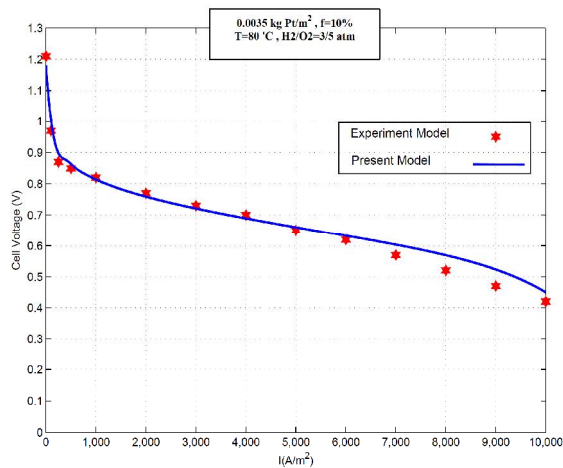
$$z = \delta_c \quad i = I_\delta \quad (40)$$

۲- مرز لایه کاتالیست / لایه نفوذ گاز ($z = 0$): شار اکسیژن در فصل مشترک لایه نفوذ گاز و لایه کاتالیست، بستگی به نرخ مصرف گاز در واکنش احیاء اکسیژن در لایه کاتالیست دارد:

$$\frac{dC_{O_2-GDL}}{dz} = \frac{-I_\delta}{4FD_{O_2-GDL}^{eff}} \quad (41)$$

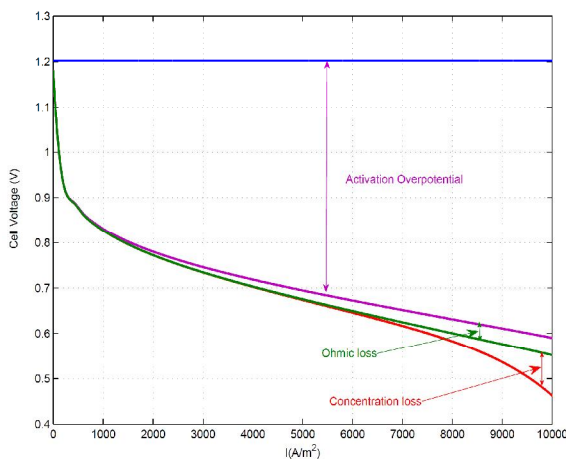
1. Runge- Kutta 4th Order
2. MATLAB software

می باشد. به طوری که در این تحقیق مقدار افت اهمی با توجه به پارامترهای طراحی پیل، که شامل افت اهمی در صفحات انتقال گاز، الکتروود و غشا می باشد، بدست می آید و همچنین افت غلظت از روش تجربی کیم محاسبه می شود که اختلاف ناچیز بین نتایج حاصل از مدل و نتایج تجربی در چگالی جریان های بالا (کمتر از ۰.۰۳ ولت) صحت مدل سازی این پیل را نشان می دهد.



شکل ۳- منحنی ولتاژ خروجی حاصل از مدل حاضر با نتایج تجربی

حال با توجه به مقادیر در نظر گرفته شده در جدول ۲ منحنی های کارکرد پیل به تفکیک افت های موجود ترسیم می شود. شکل ۴ منحنی ولتاژ پیل و سهم هر یک از افت ها را در آن نشان می دهد. همان طور که از شکل ۴ مشخص است، بیشترین افت در پیل، مربوط به افت فعال سازی می باشد. افت غلظت در چگالی جریان بیشتر از 7000 A.m^{-2} اهمیت پیدا می کند و افت های اهمی نیز با افزایش چگالی جریان بیشتر می گردند.



شکل ۴- منحنی ولتاژ پیل سوختی مدل شده به همراه تمامی افت های پیل به صورت تفکیک شده با توجه به مقادیر جدول ۲

اندازه گیری در داخل پیل ندارد استفاده نمود که این مشخصه ها می تواند ولتاژ یا توان خروجی پیل باشند. در این قسمت به منظورش صحت سنجی مدل، نتایج حاصل از مدل در خصوص ولتاژ خروجی پیل با نتایج تجربی تیسینالی و همکارانش [۱۸] مقایسه می شود، که نتایج تجربی حاصل با توجه به مقادیر پایه در جدول ۱ حاصل گردیده است. با توجه به اعمال کردن مقادیر پایه تیسینالی در مقادیر در نظر گرفته شده در این مدل (که در جدول ۲ به آن اشاره شده است)، نتایج حاصل از مدل با نتایج تجربی تیسینالی مقایسه می شود.

جدول ۱- مقادیر پایه بکار رفته در مدل تیسینالی [۱۸]

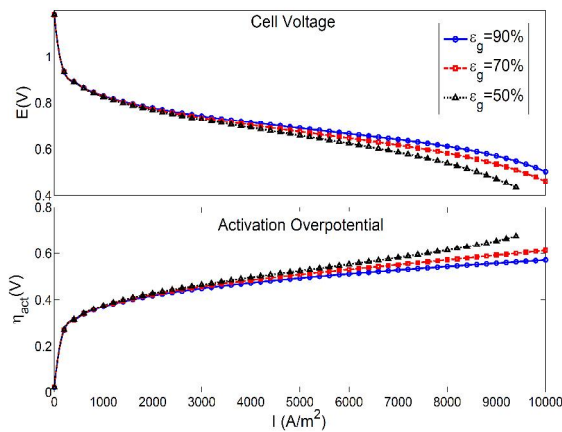
پارامتر	نماد	مقدار	واحد
فشار کاری پیل (H ₂ /O ₂)	P	3.5	atm
دمای کار پیل	T	357.15	K
پلاتین موجود در واحد سطح	m _{pt}	0.0035	Kg.m ⁻²
پارامتر	f	0.1	-

جدول ۲- مقادیر خواص فیزیکی و سایر مشخصه های پیل سوختی [۱۵] و [۱۷]

پارامتر	واحد	مقدار	پارامتر	واحد	مقدار
δ_c	m	5×10^{-5}	W	-	0.0707
ρ_{pt}	Kg. m ⁻³	21500	L	m	0.0707
ρ_c	Kg. m ⁻³	2000	h_p	m	0.002
α_c	-	1	h_c	m	0.002
α_a	-	0.5	w_c	m	0.002
C_{H^+}	mol.m ⁻³	1200	w_s	m	0.002
k_m	($\Omega.m$) ⁻¹	17	n_g	-	12
k_s	($\Omega.m$) ⁻¹	7.27×10^{-4}	$\rho_{R,p}$	$\Omega.m$	6×10^{-5}
ζ_m	-	0.4	$\rho_{R,e}$	$\Omega.m$	6×10^{-5}
δ_m	m	1.64×10^{-4}	δ_e	m	2.5×10^{-4}
K_p	m ²	1.8×10^{-18}	ϵ_g	-	0.4
K_E	m ²	7.18×10^{-20}	ζ_g	-	0.1
D_{O_2-gas}	Cm ² .s ⁻¹	2.585×10^{-1}	$D_{O_2-H_2O}$	Cm ² .s ⁻¹	9.19×10^{-5}
ϕ_g	-	0.7	m_{pt}	Kg. m ⁻²	0.005
ϕ_c	-	1	m_c	Kg. m ⁻²	0.045
T	K	353	P	atm	1

همانطور که از شکل ۳ مشخص است، نتایج حاصل از مدل و نتایج تجربی همخوانی خوبی دارد؛ و علت وجود اختلاف های جزئی که در چگالی جریان های بالا محسوس است، به علت اختلاف در سایر پارامترهای مؤثر در طراحی پیل سوختی

این عوامل باعث کاهش افت فعال‌سازی پیل سوختی و بهبود عملکرد آن می‌گردد.



شکل ۶- تأثیر ضریب تخلخل لایه نفوذ گاز بر ولتاژ و افت فعال‌سازی پیل سوختی

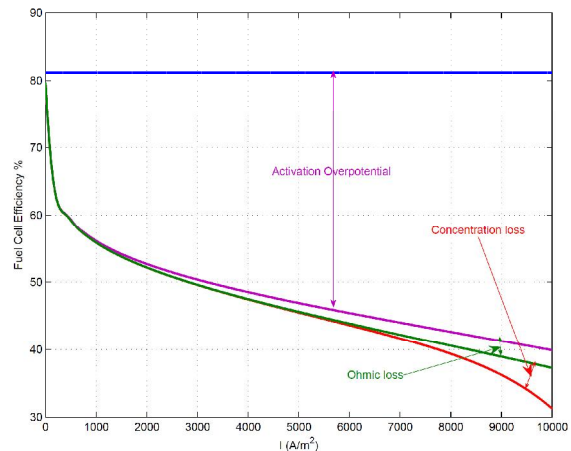
شکل ۷ تأثیر میزان اشباع شدگی لایه نفوذ گاز (φ_g) بر ولتاژ و افت فعال‌سازی را نمایش می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش φ_g، ولتاژ خروجی پیل افزایش و سپس کاهش می‌یابد. با توجه به روابط (۱۶)، (۱۷) و (۱۸) φ_g تا میزان ۷۰٪ سبب افزایش ضریب نفوذ مؤثر اکسیژن در لایه نفوذ گاز می‌گردد؛ و طبق رابطه (۴۴)، غلظت اکسیژن ورودی در مرز لایه نفوذ گاز-لایه کاتالیست بیشتر می‌گردد؛ و این افزایش غلظت همان طور که از شکل ۷ مشخص است باعث کاهش افت فعال‌سازی پیل و بهبود عملکرد آن می‌گردد. ولی اگر میزان اشباع شدگی لایه نفوذ گاز از این مقدار بیشتر گردد، ضریب نفوذ مؤثر اکسیژن کاهش یافته و سبب افزایش افت فعال‌سازی می‌گردد.

شکل ۸ تأثیر ضخامت لایه نفوذ گاز (δ_e) را بر کارایی پیل سوختی را نمایش می‌دهد. با توجه به رابطه (۴۴) با افزایش ضخامت لایه نفوذ گاز، غلظت اکسیژن ورودی در مرز لایه نفوذ گاز-لایه کاتالیست کاهش می‌یابد؛ این امر باعث افزایش افت فعال‌سازی در لایه کاتالیست کاتد می‌گردد؛ و با افزایش افت فعال‌سازی، ولتاژ خروجی پیل کاهش می‌یابد. از طرفی با افزایش ضخامت لایه نفوذ گاز طبق رابطه (۲۰) مقاومت اهمی الکتروود کاهش و در نتیجه افت اهمی در الکتروود با توجه به رابطه (۲۲) نیز کاهش می‌یابد که این کاهش بسیار ناچیز می‌باشد؛ لذا طبق توضیح فوق دو پارامتر η_{ohmic,e} و η_{act} با افزایش δ_e، بر خلاف یکدیگر عمل می‌کنند و در نهایت تأثیر افزایش افت فعال‌سازی بر کاهش افت اهمی غالب بوده و این امر

بازدهی واقعی پیل سوختی، نسبت پتانسیل واقعی پیل به پتانسیل مطلوب گرمایی است که می‌تواند به صورت زیر بیان شود:

$$Ra_{cell} = 0.83 \frac{E}{E_r^0} \quad (48)$$

که E_r⁰ ولتاژ بازگشت پیل در شرایط استاندارد و برابر با ۱٫۲۲۹ ولت می‌باشد. شکل ۵ بازده پیل سوختی و سهم هر یک از افت‌ها را در کاهش آن نشان می‌دهد. همان طور که این شکل نشان می‌دهد، بازده یک پیل در حالتی که هیچ یک از افت‌ها در نظر گرفته نشود، ثابت و برابر با ۸۳٪ می‌باشد، که این امر با اعمال افت‌های موجود کاهش یافته و با افزایش چگالی جریان، مقدار بازده کمتر شده به طوری که در چگالی جریان ۱۰۰۰۰ A.m⁻² به مقدار ۳۱٪ می‌رسد.



شکل ۵- منحنی بازده پیل سوختی مدل شده به همراه تمام یافت‌های پیل سوختی به صورت تفکیک شده با توجه به

مقادیر جدول ۲

شکل ۶ تأثیر میزان ضریب تخلخل لایه نفوذ گاز (ε_g) بر ولتاژ و افت فعال‌سازی را نمایش می‌دهد. همان طور که این شکل نشان می‌دهد، با افزایش میزان ε_g، ولتاژ افزایش می‌یابد. با افزایش ε_g، ضریب نفوذ مؤثر اکسیژن در لایه نفوذ گاز روابط (۱۷) و (۱۸)، افزایش می‌یابد و در نتیجه غلظت اکسیژن ورودی در مرز لایه نفوذ گاز- لایه کاتالیست (رابطه (۴۴)) بیشتر می‌گردد؛ و همچنین با افزایش ε_g، کیفیت مقدار ضریب تخلخل لایه کاتالیست نیز طبق رابطه (۴۹) افزایش یافته و در نتیجه ضریب نفوذ مؤثر اکسیژن در لایه کاتالیست نیز افزایش می‌یابد.

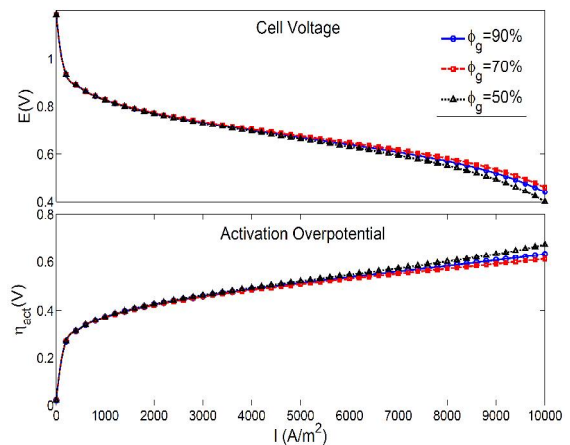
$$\epsilon_c = 1 - \zeta_m - \zeta_g (1 - \epsilon_g) - \frac{m_{pt}}{\delta} \left[\frac{1}{\rho_{pt}} + \frac{1-f}{f} \frac{1}{\rho_c} \right] \quad (49)$$

همچنین با افزایش f و با ثابت بودن مقدار m_c ، میزان ذرات موجود در بخش جامد لایه کاتالیست افزایش می‌یابد؛ و طبق رابطه (۴۹)، باعث کاهش در میزان ضریب تخلخل لایه کاتالیست، ϵ_c می‌شود و در نتیجه با توجه به رابطه (۳۵) مقدار هدایت الکترونی مؤثر لایه کاتالیست افزایش می‌یابد که این نیز باعث کاهش افت فعال سازی می‌گردد. از طرف دیگر با کاهش ϵ_c ، ضریب مؤثر نفوذ اکسیژن، $D_{O_2-CL}^{eff}$ کاهش می‌یابد. این عامل باعث افزایش افت فعال سازی و کاهش عملکرد پیل سوختی می‌شود؛ لذا پارامترهای A_v و K_s^{eff} بر خلاف پارامتر $D_{O_2-CL}^{eff}$ عمل می‌کنند و در نهایت تأثیر دو پارامتر A_v و K_s^{eff} بر ضریب مؤثر نفوذ اکسیژن غالب بوده و باعث می‌شود تا افت فعال سازی پیل سوختی همان طور که از شکل ۹ مشخص است، افزایش m_{pt} ، کاهش یابد که این کاهش با افزایش بیشتر m_{pt} ، با توجه به آنکه اختلاف تأثیر دو پارامتر A_v و K_s^{eff} با $D_{O_2-CL}^{eff}$ کاهش یافته، باعث می‌شود کاهش افت فعال سازی کمتر گردد. افزایش بیشتر m_{pt} ، تأثیر کمتری در ولتاژ پیل دارد و با توجه به گران بودن و محدودیت منابع پلاتین، باید میزان مصرف بهینه پلاتین در لایه کاتالیست کاند بارگذاری گردد.

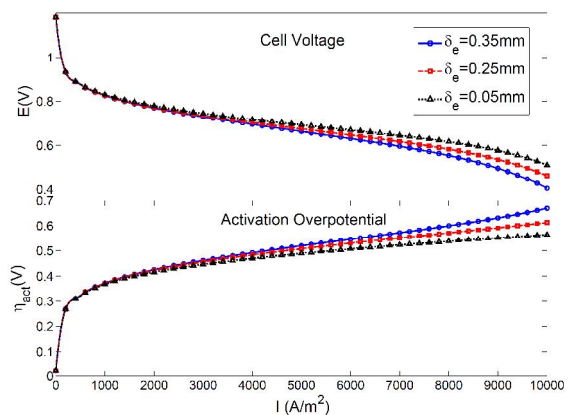
شکل ۱۰ تأثیر میزان نفوذ غشاء در لایه کاتالیست کاند (k_m) را بر کارایی پیل سوختی نمایش می‌دهد. یکی از راه‌های انتقال اکسیژن به محل انجام واکنش از طریق بخشی از فضای خالی که با آب مایع یا گاز پر شده است، می‌باشد. با افزایش k_m ، ϵ_c طبق رابطه (۴۹)، کاهش می‌یابد. در نتیجه با کاهش ϵ_c ضریب نفوذ مؤثر اکسیژن در لایه کاتالیست از طریق فضای خالی کاهش می‌یابد؛ و همچنین یکی دیگر از راه‌های انتقال اکسیژن به محل انجام واکنش از طریق بخشی از غشاء که در لایه کاتالیست کاند نفوذ کرده است، می‌باشد. با توجه به افزایش k_m ، ضریب نفوذ مؤثر اکسیژن در لایه کاتالیست از طریق غشاء نفوذ کرده افزایش می‌یابد. بنابراین دو پارامتر فوق برخلاف یکدیگر عمل می‌کنند. در نهایت تأثیر ضریب نفوذ مؤثر اکسیژن در لایه کاتالیست از طریق غشاء نفوذ کرده بر تأثیر ضریب نفوذ مؤثر اکسیژن در لایه کاتالیست از طریق فضای خالی غالب بوده و باعث افزایش ضریب نفوذ مؤثر اکسیژن کل، $D_{O_2-CL}^{eff}$ در لایه کاتالیست می‌شود؛ و باعث کاهش افت فعال سازی و افزایش کارایی پیل می‌گردد.

از طرف دیگر با افزایش k_m ، هدایت پرتونی مؤثر لایه کاتالیست، K_m^{eff} طبق رابطه (۳۴) افزایش می‌یابد. بنابراین مقاومت پروتونی بخش غشاء یونومر کاهش یافته و باعث کاهش افت فعال سازی و افزایش بیشتر کارایی پیل می‌گردد.

باعث می‌شود تا عملکرد پیل سوختی، با افزایش ضخامت لایه نفوذ گاز، کاهش یابد.

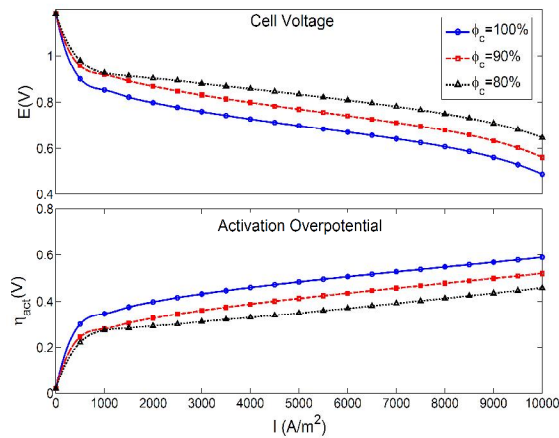


شکل ۷- تأثیر میزان اشباع شدگی لایه نفوذ گاز بر ولتاژ و افت فعال سازی پیل سوختی

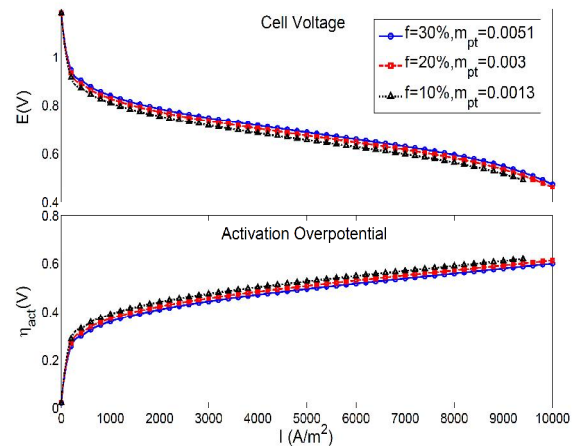


شکل ۸- تأثیر ضخامت لایه نفوذ گاز بر ولتاژ و افت فعال سازی پیل سوختی

شکل ۹ تأثیر میزان بارگذاری جرمی پلاتین (m_{pt}) در لایه کاتالیست کاند را بر ولتاژ خروجی نشان می‌دهد. با افزایش میزان بارگذاری جرمی پلاتین و ثابت ماندن میزان بارگذاری جرمی کربن، مقدار f طبق رابطه (۳۹) افزایش می‌یابد. که با توجه به مقدار m_{pt} ، به ترتیب دارای مقادیر 0.10 ، 0.20 ، 0.30 می‌باشد. با افزایش f تا 0.30 ، افزایش ولتاژ خروجی محسوس است، و با افزایش مجدد f تا 0.70 افزایش ولتاژ خروجی بسیار ناچیز می‌باشد. به خاطر آنکه میزان f از سه طریق بر کارایی پیل سوختی تأثیر می‌گذارد از یک سو با افزایش f و جایگذاری آن در رابطه (۳۸) اگرچه سطح انجام واکنش در واحد جرم پلاتین، A_s کاهش می‌یابد، ولی با توجه به رابطه (۳۷) و افزایش m_{pt} ، سطح مؤثر انجام واکنش، A_v افزایش یافته و افت فعال سازی را کاهش می‌دهد و عملکرد پیل را بهبود می‌بخشد.



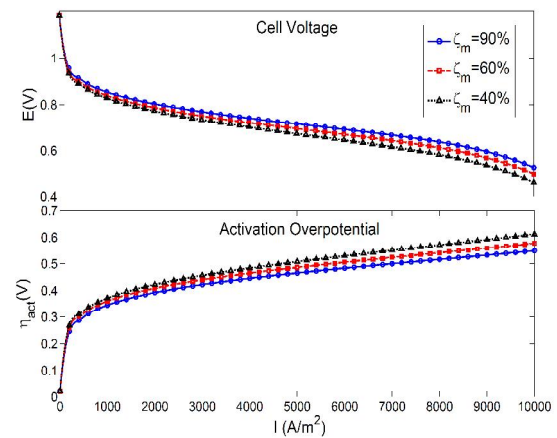
شکل ۱۱- تأثیر میزان اشباع شدگی لایه کاتالیست بر ولتاژ و افت فعال سازی پیل سوختی



شکل ۹- تأثیر میزان بارگذاری جرمی پلاتین (m_{Pt}) بر واحد سطح لایه کاتالیست کاتدبر ولتاژ و افت فعال سازی پیل سوختی

۴- نتیجه گیری

عملکرد پیل‌های سوختی به شدت تحت تأثیر افت‌های فعال-ساز است. مقدار افت فعال‌سازی با افزایش سطح مؤثر واکنش و ضریب نفوذ مؤثر اکسیژن کاهش می‌یابد. افت غلظت نیز در چگالی جریان $I > 7000 A.m^{-2}$ اهمیت پیدا می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که بهترین کارایی پیل در یک بازه محدود از مقادیر m_{Pt} رخ می‌دهد؛ لذا افزایش بیش از حد مقدار m_{Pt} در داخل لایه کاتالیست توجیه علمی و اقتصادی ندارد. همچنین بهترین میزان کارایی پیل در $f = 30\%$ رخ می‌دهد، البته تأثیر m_{Pt} بر کارایی پیل سوختی در مقادیر $f > 30\%$ به شدت افت نموده و تقریباً بی اثر می‌شود. در لایه کاتالیست کاتد، تأثیر پارامترهای طراحی بررسی شده، در پارامتر ضریب تخلخل لایه کاتالیست، ϵ_c وارد می‌شوند. در حالت کلی می‌توان این پارامتر میانی ϵ_c را پارامتر کلیدی و اصلی در لایه کاتالیست دانست. افزایش در مقدار این پارامتر باعث افزایش ضریب نفوذ اکسیژن و بهبود کارایی پیل می‌شود. اشباع بودن لایه کاتالیست باعث می‌شود کارایی پیل کمتر از مقدار واقعی آن پیش‌بینی شود، زیرا ضریب نفوذ اکسیژن در آب مایع تقریباً ده هزار برابر کمتر از ضریب نفوذ آن در بخار آب است. این مسئله اهمیت خارج کردن آب مایع تولیدی در لایه کاتالیست کاتد از محل انجام واکنش را نشان می‌دهد. اغلب این آب توسط جریان هوا به بیرون منتقل می‌شود، در نتیجه شدت جریان هوا باید قادر به انتقال آب باشد. یکی دیگر از روش‌های انتقال آب مایع از لایه کاتالیست کاتد استفاده از لایه آب گریز یا لایه زیرین می‌باشد.



شکل ۱۰- تأثیر میزان نفوذ غشاء در لایه کاتالیست کاتد بر ولتاژ و افت فعال‌سازی پیل سوختی

شکل ۱۱ تأثیر میزان اشباع شدگی لایه کاتالیست کاتد (ϕ_c) بر ولتاژ، افت فعال‌سازی و بازده پیل را مشخص می‌کند. اکسیژن برای رسیدن به محل انجام واکنش، می‌تواند از طریق فضاهای خالی در لایه کاتالیست که به وسیله آب مایع یا گاز پر شده است نفوذ کند. همان طور که از شکل ۱۱ مشخص است با کاهش میزان اشباع شدگی لایه کاتالیست و افزایش بخار آب در فاز گازی، افت پیل سوختی به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد و ولتاژ خروجی پیل افزایش می‌یابد. زیرا با فرض وجود آب به صورت دو فاز مایع و گاز در داخل لایه کاتالیست، ضریب نفوذ اکسیژن در گاز ده هزار برابر ضریب نفوذ اکسیژن در مایع می‌باشد، در نتیجه ضریب نفوذ مؤثر اکسیژن در لایه کاتالیست، افزایش یافته و سبب کاهش افت فعال‌سازی و افزایش کارایی پیل سوختی می‌گردد.

نمادها		
$D_{O_2-H_2O}$	ضریب نفوذ اکسیژن در آب	A_s
D_{O_2-gas}	ضریب نفوذ اکسیژن در منافذ عبور گاز	سطح انجام واکنش در واحد جرم پلاتین
D_{O_2-m}	ضریب نفوذ اکسیژن در غشاء	f
ε_g	ضریب تخلخل لایه نفوذ گازی	نسبت جرمی پلاتین به مجموع جرم پلاتین و کربن موجود در لایه کاتالیست
ε_c	ضریب تخلخل لایه کاتالیست	$C_{O_2-H_2O,m}$
δ_e	ضخامت لایه نفوذ گاز	غلظت مولی اکسیژن در مخلوط آب و غشا در لایه کاتالیست
δ_c	ضخامت لایه کاتالیست	K_p
δ_m	ضخامت غشاء	K_E
F	ثابت فارادی	μ_{H_2O}
Ra_{cell}	بازده پیل سوختی	C_H^+
ζ_m	نسبت حجمی غشاء نفوذ کرده در لایه کاتالیست به کل حجم آن	K
ζ_g	نسبت حجمی مواد لایه نفوذ گازی نفوذی در لایه کاتالیست به کل حجم آن	N_{O_2-CL}
$\zeta_g(1-\varepsilon_g)$	نسبت حجمی قسمت جامد لایه نفوذ گاز در لایه کاتالیست کاتد به کل حجم آن	$N_{O_2-H_2O,m}$
$D_{O_2}^{eff-CL}$	ضریب نفوذ موثر اکسیژن در کل لایه کاتالیست	N_{O_2-gas}
$D_{O_2-H_2O,m}^{eff-CL}$	ضریب نفوذ موثر اکسیژن در مخلوط آب و غشاء در لایه کاتالیست	ρ_{pt}
$D_{O_2-gas}^{eff-CL}$	ضریب نفوذ موثر اکسیژن در منافذ عبور گاز در لایه کاتالیست	I_δ
k_m	قابلیت هدایت پروتونی در لایه کاتالیست	α
k_s	قابلیت هدایت الکترونی در لایه کاتالیست	E
k_m^{eJJ}	هدایت پروتونی موثر لایه کاتالیست	E_{rev}
k_s^{eff}	هدایت الکترونی موثر لایه کاتالیست	η_{act}
$C_{O_2,ref}$	غلظت اکسیژن در حالت مرجع	η_{conc}
$i_{0,ref}$	مقدار مرجع تبادل چگالی جریان	$\eta_{ohmic,m}$
A_V	سطح موثر انجام واکنش	$\eta_{ohmic,e}$
m_{pt}	بار گذاری جرمی پلاتین در واحد سطح کاتد	$\eta_{ohmic,p}$
m_c	بار گذاری جرمی کربن در واحد سطح کاتد	T
		P
		P_{O_2}
		P_{H_2}
		X_{O_2}
		α_c
		α_a
		W
		L
		R_f

- [5] Amphlett, J.C., Baumert, R.M., Mann, R.F., Peppley, B.A., Roberge, P.R., "Performance Modeling of the Ballard Mark IV Slid Polymer Electrolyte FuelCell," J. ElectroChem. Soc., 142(1), pp. 1-8, 1995
- [6] Rowe, A. and Li, X., "Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cell," J. Power source, 102, pp. 82-96, 2001.
- [7] Springer, T.E., Zawodzinski, T.A., Gottfeld, S., "Polymer Electrolyte Fuel Cell Model," J. ElectroChem. Soc., 138 (8), pp. 2334-2342, 1991.
- [8] Djilali, N. and Lu, D., "Influence of heat transfer on gas and water transportation in fuel cell," Int. J. Thermal science, 41, pp. 29-40, 2002.
- [9] Hum, B. and Li, X., "Two-dimensional analysis of PEM fuel cells," J. Appl. Electrochem. 34, pp. 205-215, 2004
- [10] Khajeh-Hosseini-Dalasm, N., Kermani, M.J., Ghadiri Moghadaam, D., Stockie, J.M., "A Parametric Study Of Cathode Catalyst Layer Structural Parameters On The Performance Of A PEM Fuel Cell," J Of Hydrogen Energy 35, pp. 2417-2427, 2010.
- [11] Baschuk, J.J. and Li, X., "Modeling of polymer electrolyte membrane fuel cells with variable degrees of water flooding," J. Power Sources, 86, pp. 181-195, 2000.
- [۱۲] دشتی، ا؛ شکرچی زاده، ح؛ نصر اصفهانی، ا؛ فقیه ایمانی، ب؛ "مدل سازی میزان بارگذاری پلاتین و درصد نفیون در ساختار لایه کاتالیست پیل های سوختی پلیمری هیدروژنی"؛ اولین کنفرانس ملی هیدروژن و پیل سوختی، ۱۳۸۷.
- [13] McGraw-Hill, "Chemical Engineer's Handbook," 5th ed, 1983.
- [14] Incropera, F.P. and De Witt, D.P., "Fundamentals of Heat and Mass Transfer," John Wiley and Sons, New York, 1990.
- [15] Marr, C. and Li, X., "Composition and Performance modeling of catalyst layer in a proton exchange membrane fuel cell," J. Power Sources, 77, pp. 17-27, 1999.
- [16] TEK, E., "Gas Diffusion Electrodes and Catalyst Materials," 1995 Catalogue, 1995.
- [17] Kim, J., Lee, S., Srinivasan, S., "Modeling Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance With and Emprical Equation," J. ElectroChem. Soc., 142(1), pp. 1-8, 1995.
- [18] Ticianelli, E.A., Derouin, C.R., Redondo, A., Srinivasan, S., "Methods Of advance technology of proton exchange membrane fuel cells," J Electrochem Soc., 135(9), pp. 2209-14, 1988.
- [19] Gloguen, D., Convert, P., Gamburzev, O., Velev, O.A., Srinivasan, S., "An Evaluation of the Macro-homogenmica and Agglomerate Model for oxygen Reduction in PEMFCs," Electrochimica Acta, 43(24), pp. 3767-3772, 1998.

مقاومت ویژه ماده صفحه انتقال گاز	$\rho_{R,P}$
مقاومت ویژه ماده برای الکتروود (لایه نفوذ گاز)	$\rho_{R,e}$
فاصله لیه صفحه تا لیه کانال	h_p
ارتفاع کانال	h_c
عرض کانال	w_c
عرض تکیه گاه کانال	w_s
تعداد کانال های گاز در پیل	n_g
نسبت حجم آب به حجم فضاهای خالی در لایه نفوذ گاز	φ_g
نسبت حجم آب به حجم فضاهای خالی در لایه کاتالیست	φ_c
غلظت مولی اکسیژن در آب	$C_{O_2-H_2O}$
غلظت مولی اکسیژن در منافذ عبور گاز	C_{O_2-gas}
ضریب نفوذ موثر اکسیژن در کل مخلوط لایه نفوذ گاز	$D_{O_2}^{eff-GDL}$
ضریب نفوذ موثر اکسیژن در آب در لایه نفوذ گاز	$D_{O_2-H_2O}^{eff-GDL}$
ضریب نفوذ موثر اکسیژن در منافذ عبور گاز در لایه نفوذ گاز	$D_{O_2-gas}^{eff-GDL}$
ثابت جهانی گازها	R
شار نفوذ اکسیژن در کل لایه نفوذ گاز	N_{O_2-GDL}
شار نفوذ اکسیژن در آب	$N_{O_2-H_2O}$
ثابت هنری	H_{O_2}
چگالی کربن	ρ_c
چگالی جریان الکتریکی در طول لایه کاتالیست	I

مراجع

- [1] Hassanzadeh, H. and Mansouri, S.H., "Efficiency of ideal fuel cell and Carnol cycle from a fundamental perspective," Proc. IMechE Vol. 219 Part A: J. Power and Energy, pp. 245-254, 2005.
- [2] Genevey, D.B., "Transient model of heat ,mass and charge transfer as well as electrochemistry in cathode catalyst layer of a PEMFC," MS thesis, University of Virginia, 2001.
- [3] Bernardi, D.M. and Verbrugge, M.W., "Mathematical Model of a Gas Diffusion Electrode Bonded to a polymer Electrolyte," AIChE Journal, 37(8), 1151-1162 1991.
- [4] Bernardi, D.M. and Verbrugge, M.W., "A Mathematical Model of the Solid - Polymer-Electrolyte Fuel Cell," J. ElectroChem. Soc., 139(9), pp. 2477-2491, 1992.