

بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی بر توزیع محتوای آب در غشا بسپاری پیل سوختی

بهاره السادات توکلی، رامین روشندل*

تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی انرژی

پایان‌نگار: roshandel@sharif.edu

چکیده

مدلسازی نقش مهمی در طراحی و توسعه پیل‌های سوختی غشای بسپاری ایفا کرده است. یکی از مهمترین مشکلات در پیل سوختی غشای بسپاری، مدیریت آب است، زیرا غشای بسپاری قلب یک پیل سوختی را تشکیل می‌دهد و هدایت یونی آن وابستگی زیادی به محتوای آب در غشاء دارد. در این مقاله یک مدل پایه، دو بعدی و همدمای یک تک سلول پیل سوختی غشای بسپاری با استفاده از روش حجم محدود ارائه شده است. توجه ویژه در این مدل به پدیده انتقال آب در غشاء می‌باشد. نتایج مدل نشان می‌دهد که کاهش غلظت واکنش‌دهنده‌ها در کانال جریان، اثر زیادی بر واکنش الکتروشیمیایی در لایه کاتالیزگر دارد. نتایج به دست آمده از این مدل برای محتوای آب و منحنی قطبیدگی با اطلاعات موجود در مقالات معتبر مورد مقایسه قرار گرفته و اعتبار بخشی شده است. این مدل می‌تواند برای بررسی عملکرد انواع غشاهای بسپاری در شرایط مختلف عملیاتی به کار رود.

کلمات کلیدی: پیل سوختی، غشای بسپاری، مدلسازی، محتوای آب

۱- مقدمه

در توسعه پیل‌های سوختی غشای بسپاری مدیریت آب در آن‌هاست. زیرا که عدم وجود آب کافی منجر به خشک شدن غشاء گشته و این امر مقاومت اهمی پیل را به سرعت افزایش می‌دهد. از طرف دیگر وجود بیش از اندازه آب منجر به پدیده طغیان در الکترودها می‌شود که نتیجه آن مسدود شدن منافذ لایه نفوذ گازی و از دست رفتن مسیرهای انتقال گاز است [۳]. بنابراین برای دست یابی به کارایی بهینه پیل سوختی غشای بسپاری، تعادل مقدار کافی آب برای اطمینان از هدایت پروتونی مناسب و جلوگیری از پدیده طغیان، امری ضروری است. بدین منظور بررسی انتقال آب در پیل سوختی غشای بسپاری، موضوعی کلیدی جهت بهینه‌سازی کارایی پیل سوختی و توسعه غشاهای جدید می‌باشد [۴]. در دو دهه گذشته مدل‌های مختلفی توسعه یافته اند که

پیل‌های سوختی غشای بسپاری، انرژی شیمیایی هیدروژن و اکسیژن را به طور مستقیم و بدون واسطه به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند. کارایی بالا و عدم نشر آلودگی‌های زیست محیطی، منجر به معرفی پیل سوختی غشای بسپاری به عنوان نسل جدیدی از وسایل مولد توان گشته است [۱]. از جمله مهمترین فواید استفاده از پیل‌های سوختی غشای بسپاری می‌توان به دمای کم عملیات، انعطاف پذیری بالا نسبت به استفاده از منابع تجدید پذیر انرژی و تولید چگالی توان بالا و قابل مقایسه با موتورهای احتراق داخلی اشاره کرد [۲]. با وجود این، مشکلات زیادی در زمینه توسعه پیل‌های سوختی وجود دارد که غلبه بر آن‌ها جهت تسریع در فرایند تجاری شدن، امری ضروری است. یکی از مهمترین مشکلات

و همکارانش^۶ (۲۰۰۶) یک مدل دو بعدی با در نظر گرفتن تأثیر تغییرات دما در پیل سوختی توسعه دادند و توزیع محتوای آب داخل پیل را به دست آوردند، اگرچه مدل آن‌ها تمام قسمت‌های پیل را در نظر می‌گرفت اما تغییرات محتوای آب در غشاء تنها در راستای ضخامت غشاء در نظر گرفته شده و از اثرات فشار صرف نظر شده بود [۹] که این امر از دقت محاسبات مربوط به محتوای آب در غشاء می‌کاست. مدل دوبعدی و همدمای، توسط بائوچنگ و همکارانش^۷ (۲۰۰۶) توسعه یافت که با وجود آنکه تأثیر شرایط عملیاتی و پارامترهای طراحی را بر عملکرد پیل مورد بررسی قرار می‌داد از انتقال آب در مجموعه غشاء-الکتروکود ناشی از پدیده اختلاف فشار بین آند و کاتد صرف نظر می‌کرد و تغییرات غلظت آب را تنها در راستای ضخامت غشاء در نظر می‌گرفت [۱۰]. فالکاو و الیورا^۸ (۲۰۰۹) یک مدل پایا و یک بعدی را که اثر توأم انتقال جرم و حرارت را در نظر می‌گرفت ارائه کردند و کارایی پیل سوختی و ضرایب انتقال آب را به دست آوردند. در مدل آن‌ها تنها پدیده‌های انتقال آب یک بعدی نفوذ و الکترواسمیتیک در نظر گرفته شده است [۴].

با وجود این، در تمام مدل‌های مطرح شده انتقال آب در غشاء به صورت یک بعدی مورد بررسی قرار گرفته و محتوای آب در مرز غشاء الکتروکود به صورت یک عدد ثابت در نظر گرفته شده و از اثر چگالی جریان بر تغییرات محتوای آب در غشاء صرف نظر شده است. همچنین در بسیاری از مدل‌های مطرح شده تمام مکانیسم‌های عبور آب بررسی نشده است. در این مقاله انتقال آب از غشاء با توجه به تأثیر تغییرات چگالی جریان الکتریکی در لایه کاتالیزگری کاتد مورد بررسی قرار گرفته است. و سهم هر کدام از مکانیسم‌های عبور آب محاسبه شده است. در این مدل، افت پتانسیل فعالسازی به عنوان ورودی به مدل وارد می‌گردد و توزیع چگالی جریان عملیاتی، به دست می‌آید و بدنبال آن توزیع محتوای آب و شارهای مختلف انتقال آب از غشاء به عنوان تابعی از چگالی جریان الکتریکی مورد بررسی قرار می‌گیرد. بدین ترتیب فهم فیزیکی بهتری از پدیده‌های انتقال آب در غشاء به دست می‌آید و امکان مقایسه انواع غشاءهای بسیاری از نظر عملکرد و مدیریت آب فراهم می‌شود.

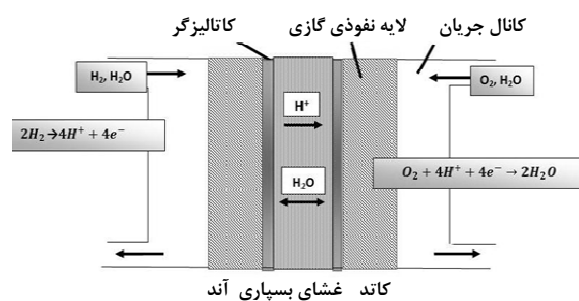
مکانیسم‌های انتقال آب در غشاء را مورد بررسی قرار داده اند. اسپرینگر^۱ (۱۹۹۱) مدل یک بعدی نفوذ را برای انتقال یون هیدروژن و آب در غشاء در نظر گرفت و رابطه پارامترهای ضرایب نفوذ آب و کشش الکترواسمیتیک را به صورت تجربی ارائه کرد [۵]. مدل یک بعدی، پایا و همدمای برناردی و وروگ^۲ (۱۹۹۲) انتقال آب و سایر اجزاء را در پیل سوختی توصیف، و افت‌های اهمی و فعالسازی را نیز محاسبه کرد. به منظور ساده‌سازی در این مدل، غشاء به صورت پر آب در نظر گرفته شده و تنها انتقال هیدرولیکی آب مورد بررسی قرار گرفته و از سایر پدیده‌های انتقال در غشاء صرف نظر شده است [۶]. اگرچه این مدل‌ها به بررسی مدیریت آب در غشاء می‌پردازند اما به دلیل یک بعدی بودن آن‌ها امکان بررسی اثر توزیع واکنش‌دهنده‌ها و محصولات وجود ندارد [۳]. همچنین، با توجه به آن که این مدل‌ها غشاء را پر آب در نظر می‌گیرند بررسی توزیع آب در غشاء مورد بررسی قرار نگرفته است. وای و نگویان^۳ (۱۹۹۸) با توجه به اهمیت مدیریت آب و دما، مدلی دوبعدی به منظور حفظ کارایی بالا در پیل سوختی توسعه دادند و اثر پارامترهای مختلف را بر عملکرد پیل بررسی نمودند اما مدل آن‌ها تنها پدیده نفوذ در غشاء و تولید آب در کاتد را در نظر می‌گرفت و به منظور ساده‌سازی از لایه‌های نفوذ گازی صرف نظر شده بود و اثر تغییر پارامترهای آند مورد بررسی قرار نمی‌گرفت [۱]. لذا این مدل تنها دقت محاسبات در قسمت کاتد را دارا بود و همچنین تمامی پدیده‌های انتقال آب در غشاء را در نظر نمی‌گرفت. مزومدر^۴ (۲۰۰۴) مدل یک بعدی انتقال آب و جریان در طول غشاء را بررسی کرد. در مدل او از روابط مدل اسپرینگر استفاده شده بود با این تفاوت که پدیده جابجایی در غشاء، ناشی از افت فشار نیز در نظر گرفته شده بود [۷]. اگرچه مدل مزومدر کامل تر از مدل اسپرینگر بود اما پدیده‌های انتقال آب در غشاء را یک بعدی در نظر می‌گرفت. مدل دو بعدی و همدمای با روش المان محدود در مدل گلیپ و همکارانش^۵ (۲۰۰۵) توسعه یافت و منحنی‌های کارایی پیل در شرایط عملیاتی مختلف به دست آمد اما در مدل آن‌ها تأثیر تغییرات غلظت واکنش‌دهنده‌ها در کانال دیده نشده بود و غلظت واکنش‌دهنده‌ها به صورت یک بعدی مورد بحث قرار می‌گرفت [۸]. یو

1. Springer
2. Bernardi and Verbrugge
3. Yi and Nguyen
4. Mazumder
5. Galip et al

6. Yu et al
7. Bao Cheng et al
8. Falcao and Oliverira

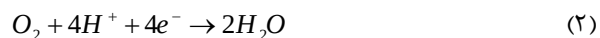
۲- مدل سازی

در شکل (۱) یک تک سلول پیل سوختی به صورت اجمالی نشان داده شده است. یک پیل سوختی غشای بسیاری شامل دو الکترود آند و کاتد و غشاء می باشد. هر الکترود به سه قسمت کانال های عبور جریان، لایه های نفوذ گازی و سطح کاتالیزگر تقسیم می شود. هیدروژن در قسمت آند وارد می گردد و پس از عبور از لایه نفوذ گازی در سطح کاتالیزگر بر اساس واکنش زیر اکسید می گردد.

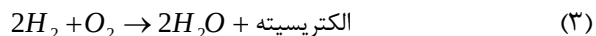


شکل ۱- طرح اجمالی تک سل پیل سوختی

پروتون های تولیدی از غشاء بسیاری عبور می کنند و به سمت کاتد می روند. الکترون ها نیز از مدار خارجی جریان می یابند. گاز اکسیژن در قسمت کاتد وارد می شود و پس از عبور از لایه نفوذ گازی در لایه کاتالیزگری با پروتون های عبوری از غشاء واکنش می دهد و آب تولید می کند.

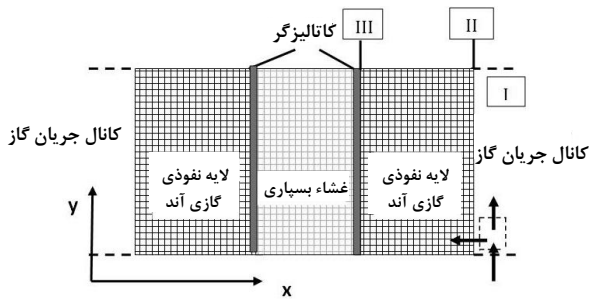


واکنش کلی پیل سوختی به صورت زیر است:



طول و عرض پیل سوختی معمولاً بین ده تا بیست سانتیمتر است در حالی که ضخامت لایه ها در حدود میکرومتر است و اختلاف در ابعاد، در این محدوده اندازه، ساده سازی هندسه پیل را به منظور کاهش تعداد گره ها و بهبود روش حل ممکن می سازد [۱۱]. فضای

محاسباتی دو بعدی در نظر گرفته شده در شکل (۲) نشان داده شده است.



شکل ۲- فضای محاسباتی دو بعدی در نظر گرفته شده

۳- فرضیات مدل

فرضیات مورد استفاده در این مقاله جهت ساده سازی و حل معادلات به صورت زیر می باشد:

- عملکرد پیل سوختی در شرایط پایدار بررسی می شود.
- معادلات به صورت تک فاز و تک جزیی حل می شوند.
- عملکرد پیل در شرایط دمای ثابت فرض می شود [۱۱].
- گازها با توجه به فشار و دمای عملکردی به عنوان گاز کامل تراکم ناپذیر فرض می شوند [۴، ۱۱].
- از ضخامت لایه کاتالیزگر صرف نظر می شود. لایه کاتالیزگر به صورت یک سطح تماس بین غشاء و لایه نفوذ گازی در نظر گرفته می شود [۱۱، ۱۲].
- از نفوذ پذیری غشاء نسبت به گازهای واکنش دهنده صرف نظر می شود [۶، ۱۱، ۱۳].

۴- معادلات

در لایه نفوذ گازی انتقال جرم بر اساس قانون فیک به صورت زیر می باشد:

$$N_i = -D_i^{eff} \nabla C_i \quad (4)$$

i می تواند اکسیژن، هیدروژن و یا آب باشد. D_i^{eff} ضریب نفوذ مؤثر مولکولی در لایه نفوذ گازی برای جزء i است. شرایط مرزی برای حل این معادله در لایه نفوذ گازی (آند/ سطح) کاتالیزگر به صورت زیر می باشد:

$$U = -\frac{k_m}{\mu} \nabla P \quad (14)$$

آب در غشاء، ضریب نفوذ آب و غلظت آب در غشاء می‌باشد و از روابط (۱۵)، (۱۶)، (۱۷) و (۱۸) محاسبه می‌گردند [۱۴ و ۱۵].

$$n_d = 2.5\lambda/22 \quad (15)$$

$$\frac{D_w^{PEM}}{D_r} = \begin{cases} 1 & \lambda < 2 \\ 1+2(\lambda-2) & 2 < \lambda < 3 \\ 3-1.38(\lambda-3) & 3 < \lambda < 4 \\ 2.563-0.33\lambda+0.0264\lambda^2-0.00067\lambda^3 & 4 < \lambda \end{cases} \quad (16)$$

$$D_T = 10^{-10} \exp[2416(1/303 - 1/T)] \quad (17)$$

$$C_w = \frac{\rho_m^{dry\lambda}}{M_m(1+s\lambda)} \quad (18)$$

محتوای آب در غشاء بر اساس روابط (۱۹) و (۲۰) به ضریب فعالیت آب وابسته است [۴].

$$\lambda = 14a_{H_2O} \quad \text{برای } 0 < a_{H_2O} \leq 1 \quad (19)$$

$$\lambda = 12.6 + 1.4a_{H_2O} \quad \text{برای } 1 < a_{H_2O} \leq 3 \quad (20)$$

همچنین ضریب فعالیت آب به صورت رابطه (۲۱) تعریف می‌شود [۴، ۱۴]:

$$a_{H_2O} = X_{H_2O} \frac{P}{P_{sat}} \quad (21)$$

فشار بخار اشباع آب تابعی از دمای پیل است و از رابطه ی (۲۲) به دست می‌آید [۲، ۱۶].

$$\log P_w^{sat} = -2.1794 + 0.02953(T - 273.15) - 9.1837 \times 10^{-5}(T - 273.15)^2 + 1.4454 \times 10^{-7}(T - 273.15)^3 \quad (22)$$

$$N_{H_2}^{ACL} = \frac{j}{2F} \quad (5)$$

$$N_{H_2O}^{ACL} = \frac{\beta j}{2F} \quad (6)$$

و برای لایه نفوذ گازی (کاتد/کاتالیزگر) روابط زیر برقرار است:

$$N_{O_2}^{CCL} = \frac{j}{4F} \quad (7)$$

$$N_{H_2O}^{CCL} = \frac{j(1+\beta)}{2F} \quad (8)$$

F ثابت فارادی و β نسبت شار آب عبوری از غشاء به شار پروتون‌هاست که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\beta = \frac{N_{H_2O}^m}{j/2F} \quad (9)$$

در غشای بسپاری انتقال آب از رابطه (۱۰) به دست می‌آید:

$$\nabla \cdot N_{drag} + \nabla \cdot N_{conv} + \nabla \cdot N_{diff} = 0 \quad (10)$$

N_{drag} شار مولی آب در غشاء ناشی از پدیده کشش الکترو اسمتیک است و از رابطه (۱۱) به دست می‌آید. N_{diff} شار مولی آب ناشی از نفوذ است و همان طور که در رابطه (۱۲) نشان داده شده است از قانون فیک تبعیت می‌کند. N_{conv} شار مولی آب در اثر پدیده جابجایی است که از رابطه (۱۳) محاسبه می‌گردد:

$$\nabla \cdot N_{drag} = \frac{n_d j}{F} \quad (11)$$

$$\nabla \cdot N_{diff} = -D_w^{PEM} \nabla C_w^{PEM} \quad (12)$$

$$\nabla \cdot N_{conv} = U C_w^{PEM} \quad (13)$$

U سرعت توده سیال است و از قانون دارسی به دست می‌آید:

$$N_{O_2}^{conv} = -h_m(C_{II}^{O_2}(y) - \bar{C}_I^{O_2}(y)) \quad (26)$$

$\bar{C}_I^{O_2}$ متوسط غلظت اکسیژن در کانال جریان، و h_m ضریب انتقال جرم جابجایی است که از رابطه (۲۷) محاسبه می‌گردد [۱۸]. غلظت اکسیژن در لایه مرزی (لایه نفوذ گازی-کانال جریان) و (لایه نفوذ گازی- لایه کاتالیزگر) به ترتیب از روابط (۲۸) و (۲۹) به دست می‌آیند.

$$h_m = \frac{Sh_F D_{O_2}}{H_c} \quad (27)$$

$$C_{III}^{O_2}(y) = C_{II}^{O_2}(y) - \frac{\delta_{GDL} J(y)}{4FD_{O_2}} \quad (28)$$

$$C_{II}^{O_2}(y) = \bar{C}_I^{O_2}(y) - \frac{J(y)}{4FH_m} \quad (29)$$

با در نظر گرفتن موازنه شارهای ورودی و خروجی به حجم کنترل در نظر گرفته شده در شکل (۲) انتقال جرم راستای X با انتقال جرم راستای Y به یکدیگر مرتبط می‌شوند. روابط (۳۰) و (۳۱) این مطلب را نشان می‌دهند.

$$u_{in} H_c \bar{C}_{I,y=0}^{O_2} - u_{in} H_c \bar{C}_{I,y}^{O_2} = \int_0^y N_{O_2}^{conv} dy \quad (30)$$

$$\int_0^y N_{O_2}^{conv} dy = \int_0^y \frac{j(y)}{4F} dy \quad (31)$$

غلظت اکسیژن در لایه کاتالیزگر از رابطه زیر به دست می‌آید.

$$C_{III}^{O_2}(y) = \bar{C}_{I,y=0}^{O_2} - \frac{1}{4F} \left(\frac{j(y)}{h_m} + \frac{\delta_{GDL} j(y)}{D_{O_2}} + \int_0^y \frac{j(y)}{u_{in} H_c} dy \right) \quad (32)$$

شکل منحنی (ولتاژ-جریان) تابعی از سه افت پتانسیل مهم است: اتلافات فعالسازی که انرژی لازم برای شروع واکنش گازها می‌باشد. اتلافات اهمی، ناشی از مقاومت‌های داخلی پیل سوختی و اتلافات

به منظور محاسبه هدایت پروتونی در غشاء رابطه زیر را در نظر می‌گیریم [۱۱]:

$$\sigma(\lambda, T) = (0.005139\lambda - 0.00326) \exp[1268(\frac{1}{303} - \frac{1}{T})] \quad (23)$$

با توجه به تغییرات غلظت اکسیژن در طول کانال، چگالی جریان تولید شده در راستای Y متفاوت خواهد بود. لایه کاتالیزگر در این مقاله به صورت یک سطح نازک در نظر گرفته شده است و چگالی جریان تولیدی بر روی لایه کاتالیزگر از رابطه (باتلر-والمر) به دست می‌آید. از آنجا که سرعت واکنش هیدروژن در آند بسیار سریع می‌باشد و بنابراین، افت اهمی در واکنش آند بسیار ناچیز است، از واژه واکنش آند در معادله (باتلر-والمر) صرف نظر می‌گردد [۱۷].

$$j(y) = j_0^{ref} \frac{C_{O_2}^{ccl}(y)}{C_{O_2}^{ref}} \exp\left(\frac{4\alpha F \eta_c}{RT}\right) \quad (24)$$

در این معادله عبارت j_c چگالی جریان الکتریکی محلی تولیدی در کاتد می‌باشد. پارامتر j_0^{ref} به عنوان چگالی جریان تبدیلی شناخته می‌شود. تعبیر فیزیکی پارامتر چگالی جریان تبدیلی، جریان الکتریکی واکنشگرها بر روی الکتروود در وضعیت تعادل واکنش شیمیایی است. $C_{O_2}^{CCL}(y)$ غلظت محلی اکسیژن بر روی لایه کاتالیزگر است.

میزان اکسیژن مصرف شده بر اثر واکنش الکتروشیمیایی باید از طریق نفوذ از لایه نفوذ گازی فراهم گردد. شار اکسیژن عبوری از لایه نفوذ گازی برابر شار اکسیژنی است که توسط مکانیسم جابجایی بین کانال جریان و سطح لایه نفوذ گازی انتقال می‌یابد. معادله (۲۵) این امر را نشان می‌دهد.

$$N_{O_2}^{conv} = N_{O_2}^{CCL} = N_{O_2}^{GDL} \quad (25)$$

برای سادگی مدل، کانال جریان با سطح مقطع مربع در نظر گرفته شده است. فرایند انتقال جرم جابجایی بین کانال جریان و لایه نفوذ گازی به صورت زیر است:

j_L حد نهایی جریان الکتریکی است و از رابطه (۳۹) به دست می آید.

$$j_L = \frac{2FD_{O_2}C_{O_2}}{\delta_{GDL}} \quad (39)$$

۵- روش حل

در شروع حل معادلات غلظت گازهای واکنش دهنده و انتقال آب همراه آن‌ها، دمای عملیاتی و فشار گازهای ورودی به آند و کاتد به عنوان ورودی وارد مدل می گردد و مقدار غلظت اکسیژن بر روی لایه کاتالیزگر برابر مقدار غلظت اکسیژن ورودی به کانال در نظر گرفته می شود. برای به دست آوردن منحنی پلاریزاسیون (قطبش) در هر مرحله پتانسیل فعالسازی به صورت ورودی به کد داده می شود. هدف از این مراحل، محاسبه چگالی جریان الکتریکی است. ابتدا مدل با توجه به معادله (باتلر-ولمر) (معادله (۲۴)) بر اساس غلظت اکسیژن ورودی چگالی جریان را محاسبه می کند و سپس بر اساس معادلات مربوط به مرز مشترک کانال و لایه نفوذ گازی، معادلات مربوط به غلظت اکسیژن در لایه کاتالیزگر محاسبه می شود و بر اساس مقادیر غلظت جدید، چگالی جریان الکتریکی جدید محاسبه می گردد و در صورت وجود اختلاف کمتر از 10^{-4} شرط همگرایی حاصل شده و در غیر این صورت مجدداً مقدار غلظت اکسیژن جدید برای لایه کاتالیزگر در نظر گرفته می شود و تکرار روش حل صورت می گیرد. پس از به دست آمدن چگالی جریان الکتریکی محلی مقادیر چشمه جرمی در مرز (لایه کاتالیزگر / لایه نفوذ گازی) محاسبه می گردد و بدین ترتیب معادلات مربوط به انتقال جرم اکسیژن و هیدروژن در لایه نفوذ گازی حل می شوند. برای انجام محاسبات مربوط به آب ابتدا مقدار نسبت شار مولی آب به شار پروتون‌های تولیدی (β) حدس زده می شود و بر اساس چگالی جریان محاسبه شده در قسمت قبل، مقدار غلظت آب در دو طرف غشا به دست می آید. در نتیجه، محتوای آب در آند و کاتد محاسبه شده و سپس معادلات مربوط به آب در لایه‌های نفوذ گازی و در غشای بسپاری حل می شوند. در نهایت شار مولی عبوری از غشا محاسبه شده و مقدار (β) جدید به دست می آید. در صورتی که اختلاف دو مقدار کمتر از 10^{-4} باشد شرط همگرایی حاصل شده و در غیر این صورت با مقدار جدید (β) روند حل تکرار می شود. بعد از تکرار حل و به دست آمدن

ناشی از غلظت به طور عمده مربوط به اکسیژن است. افت پتانسیل فعالسازی و افت ناشی از غلظت در آند بسیار کمتر از کاتد، و قابل صرف نظر کردن است [۱۱]. ولتاژ پیل سوختی از رابطه (۳۳) به دست می آید [۱۹].

$$V = V_{oc} - \eta_{act} - \eta_{conc} - \eta_{ohm} \quad (33)$$

V_{oc} ولتاژ مدار باز سیستم است و بر اساس معادله نرنست^۱ محاسبه می شود [۱۶].

$$V_{oc} = 1.229 - 0.9 \times (10^{-3})(T - 298) + \frac{RT}{4F} \ln(P_{H_2}^2 P_{O_2}) \quad (34)$$

چگالی جریان الکتریکی متوسط پیل از انتگرال گیری بر روی چگالی جریان‌های محلی در سطح الکترود به دست می آید.

$$I_{ave} = \left(\frac{1}{L} \right) \int_0^L j(y) dy \quad (35)$$

افت پتانسیل اهمی در غشاء به دلیل مقاومت غشاء در برابر عبور یون هاست و از رابطه زیر به دست می آید [۱۱].

$$\nabla \cdot (\sigma(\lambda) \cdot \nabla \varphi) = 0 \quad (36)$$

برای حل توزیع پتانسیل در غشاء، پتانسیل یونی در مرز (غشاء/ کاتالیزگر) آند به صورت یکنواخت برابر صفر در نظر گرفته شده و در لایه مرزی (غشاء/ کاتالیزگر) کاتد یک شار منفی برابر مصرف پروتون‌ها در لایه کاتالیزگر مشخص شده است [۲۰]. در سطح (غشاء/ کاتالیزگر) کاتد بر اساس قانون اهم، رابطه (۳۷) برقرار است [۱۴].

$$\frac{d\varphi}{dy} = \left(\frac{j(y)}{\sigma_c} \right) \quad (37)$$

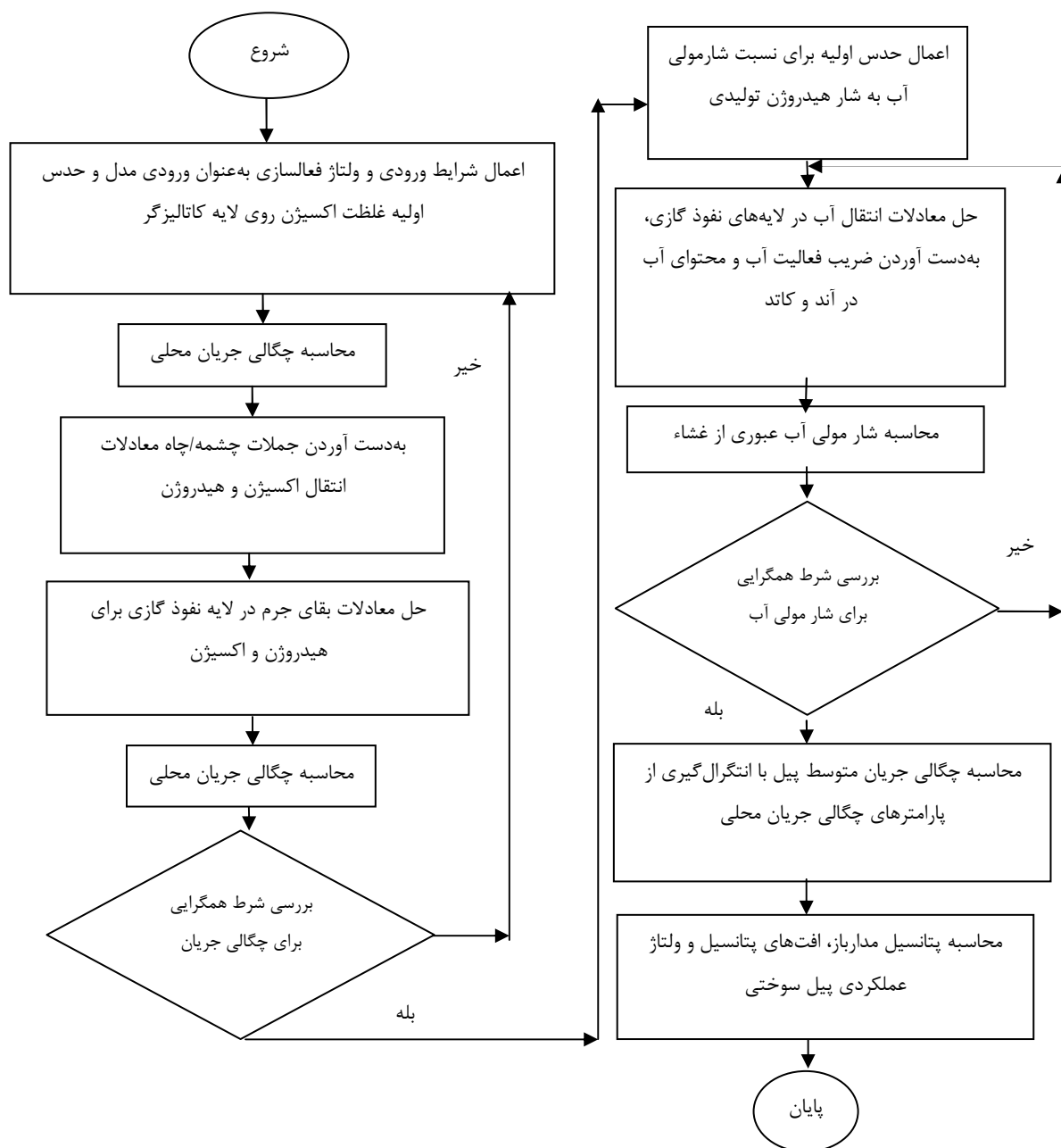
افت پتانسیل ناشی از غلظت از رابطه (۳۸) به دست می آید [۲۱].

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{2F} \ln\left(1 - \frac{j}{j_L}\right) \quad (38)$$

1. Nernst Equation

قطبش مدل را رسم کرد. فلوجارت حل مدل برای ترسیم منحنی (ولتاژ- جریان) در شکل (۳) نشان داده شده است. شرایط و پارامترهای هندسی مدل در جدول (۱) آمده است.

چگالی جریان الکتریکی، افت پتانسیل ناشی از غلظت، افت پتانسیل اهمی و همچنین ولتاژ سیستم محاسبه می‌شود. فرایند فوق یک نقطه (ولتاژ- جریان) را از منحنی قطبش به دست می‌دهد و با داشتن تعداد کافی از نقاط (ولتاژ- جریان) می‌توان منحنی



شکل ۳- روش حل

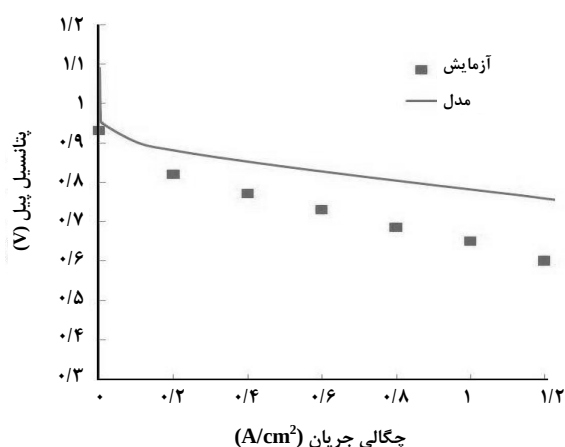
جدول ۱- شرایط و پارامترهای هندسی مدل

پارامتر	مقدار	مرجع
دما (درجه سلسیوس)	۳۵۳	
فشار در سمت آند (اتمسفر)	۳	
فشار در سمت کاتد (اتمسفر)	۵	
طول کانال (متر)	5×10^{-2}	
عرض کانال (متر)	1×10^{-3}	
ضخامت لایه نفوذ گازی (متر)	3×10^{-4}	
ضخامت غشاء (متر)	175×10^{-6}	[۷]
عبور پذیر ی هیدرولیکی غشاء (متر مربع)	$1/6 \times 10^{-18}$	[۷]
ضریب انتقال ^۱	۰/۵	[۲۰]
تخلخل لایه نفوذ گازی	۰/۳	
چگالی غشاء در حالت خشک (کیلو گرم بر متر مکعب)	۱۸۰۰	[۷]
غلظت اکسیژن در حالت مرجع (مول بر متر مکعب)	۴۰/۸۸	[۹]
چگالی جریان حالت مرجع (آمپر بر متر مربع)	۱	[۱۹]
نفوذ هیدروژن در لایه نفوذ گازی آند (متر مربع بر ثانیه)	$1/1028 \times 10^{-4}$	[۹]
نفوذ اکسیژن در لایه نفوذ گازی کاتد (متر مربع بر ثانیه)	$3/2348 \times 10^{-5}$	[۹]
نفوذ آب در لایه نفوذ گازی آند (متر مربع بر ثانیه)	$1/1028 \times 10^{-4}$	[۹]
نفوذ آب در لایه نفوذ گازی کاتد (متر مربع بر ثانیه)	$7/35 \times 10^{-5}$	[۹]

۶- بحث و نتیجه گیری

به منظور اعتبارسنجی مدل، نتایج به دست آمده از مدل با داده های تجربی ارائه شده توسط گوالیگو^۲ مورد ارزیابی قرار گرفته است [۱۱]. همان طور که در شکل (۴) نشان داده شده است. نتایج مدل در چگالی جریان های کم با داده های تجربی تطابق قابل قبولی دارد. با افزایش چگالی جریان، اختلاف بین حل عددی و داده های تجربی زیاد می شود. در نظر گرفتن آب به صورت تک فاز یکی از دلایل عمده این تفاوت است. از طرف دیگر در این مقاله از مقاومت های تماسی صرف نظر شده است که می تواند تأثیر بسزایی در منحنی قطبیدگی داشته باشد. پارامترهای مورد استفاده جهت اعتبار بخشی به مدل در جدول (۲) آورده شده است. همچنین نتایج مدل با

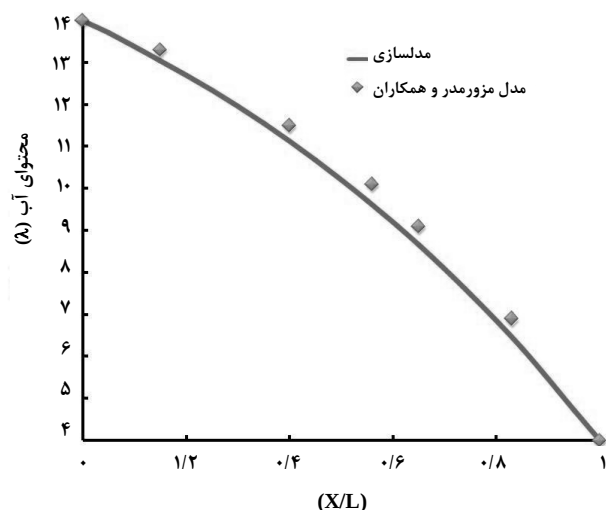
داده های تجربی فراهم شده توسط وانگ [۲۲] مورد مقایسه قرار گرفته است. نتایج این مقایسه در شکل (۵) نشان داده شده است.



شکل ۴- اعتبار بخشی به مدل

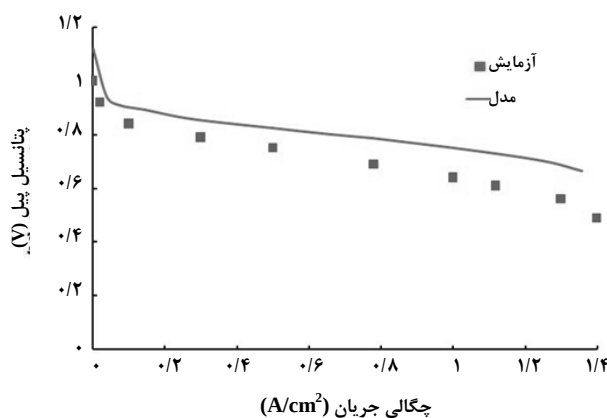
1. Cathodic transfer Coefficient
2. Guveliglu

داده شده است توزیع جزء مولی آب در آند برای هر سه چگالی جریان به صورت یکنواخت است و تغییرات آن قابل صرف نظر کردن می باشد. در غشای بسپاری، همان طور که در شکل ((۷-ب)) نشان داده شده است، حداکثر محتوای آب در مرز کاتد اتفاق می افتد زیرا تولید آب در این قسمت صورت می گیرد. مقدار محتوای آب از کاتد به سمت آند کاهش می یابد. در چگالی جریان های کم (۰/۲۱) محتوای آب در مرز کاتد کمترین مقدار را دارد اما کاهش آن به سمت آند با شیب کمتری صورت می گیرد که این امر منجر می گردد که محتوای آب متوسط در این حالت بیشتر از حالت های دیگر باشد. در مقابل، در چگالی جریان های بالا، محتوای آب در مرز (غشاء/ کاتد) بیشتر از دو حالت دیگر است اما کاهش سریع تری دارد. دلیل این امر آن است که هنگامی که پیل در چگالی جریان های کم کار می کند جریان ناشی از فرایند نفوذ غالب است و در نتیجه میزان آب در مرز آند بیشتر می گردد اما با افزایش چگالی جریان، اثر الکترواسمیتیک زیاد می شود و در نتیجه از میزان آب در مرز آند کاسته می گردد.



شکل ۶- اعتبار بخشی به مدل

همان طور که ذکر گردید سه پدیده انتقال آب که در غشاء صورت می گیرد عبارتند از نفوذ، کشش الکترواسمیتیک و جابجایی. شکل ((۸)) توزیع شارهای مولی را در سه چگالی جریان مختلف نشان می دهد. در چگالی جریان های کم، شکل ((۸-الف)) حرکت آب به دلیل جریان پروتون ها و پدیده نفوذ کمتر از شار ناشی از پدیده



شکل ۵- اعتبار بخشی به مدل

جدول ۲- پارامترهای مورد استفاده جهت اعتبار بخشی به مدل

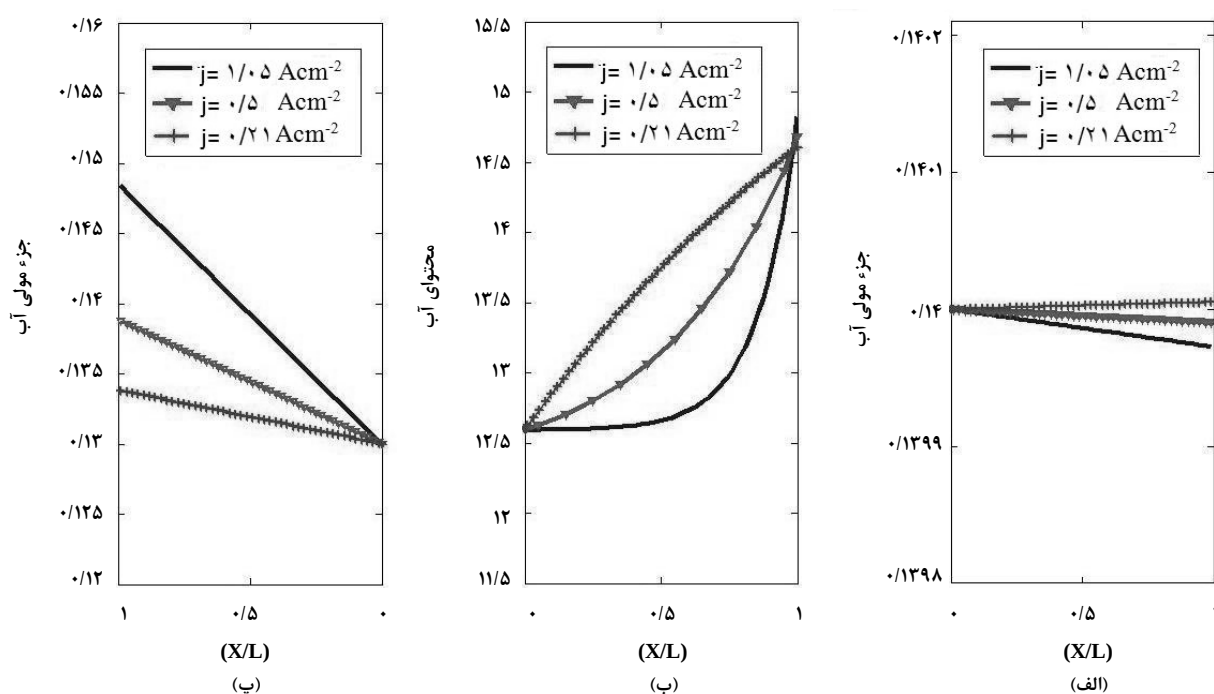
پارامتر	مقدار
دما (کلوین)	۳۵۳
فشار در سمت آند (اتمسفر)	۳
فشار در سمت کاتد (اتمسفر)	۵
طول کانال (متر)	7×10^{-2}
عرض کانال (متر)	1×10^{-3}
ضخامت لایه نفوذ گازی (متر)	$2/6 \times 10^{-4}$
ضخامت غشاء (متر)	$2/3 \times 10^{-4}$
ضریب تخلخل لایه نفوذ گازی	۰/۶

با توجه به اهمیت محتوای آب در غشاءهای خانواده نافینون و نقش اساسی آن ها در کارایی پیل سوختی برای بررسی اعتبار کد تدوین شده نتایج به دست آمده برای محتوای آب در غشاء با نتایج ارائه شده توسط مزورمدر مورد مقایسه قرار گرفته است [۷]. شکل ((۶)) این نتایج را نشان می دهد. با توجه به نمودار، نتایج به دست آمده از کد نوشته شده همخوانی مناسبی را با نتایج مقاله معرفی شده نشان می دهد.

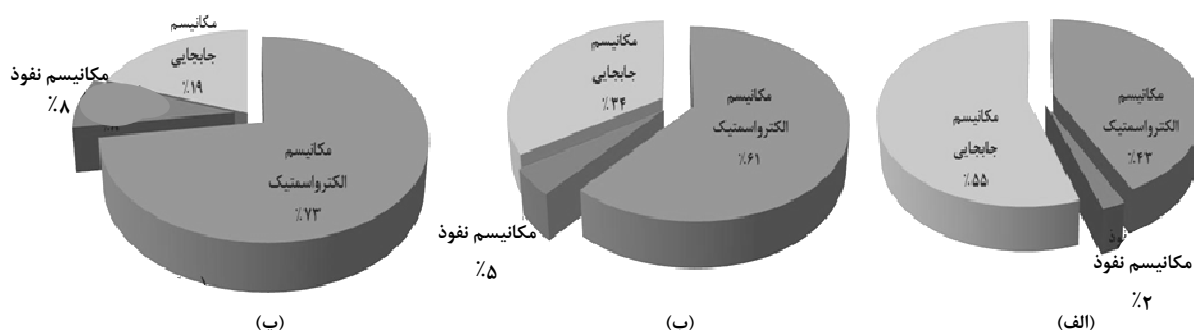
شکل ((۷)) توزیع محتوای آب (H) در غشاء و جزء مولی آب در لایه نفوذ گازی آند و کاتد را نشان می دهد. در شکل ((۷-الف)) جزء مولی آب در لایه نفوذ گازی آند برای سه چگالی جریان مختلف ۰/۰۵، ۰/۲۱ و ۰/۵ (Acm^{-2}) ارائه شده است. همان طور که در شکل نشان

شکل (۹) کانترهای جزء مولی اکسیژن را برای سه چگالی جریان مختلف در لایه نفوذ گازی نشان می‌دهد. در تمام نمودارها جزء مولی اکسیژن در جهت X ، از کانال به سمت کاتالیزگر که محل مصرف آنها است کاهش می‌یابد. همچنین جزء مولی اکسیژن به دلیل مصرف در راستای کاتالیزگر در جهت Y کاهش می‌یابد. با افزایش چگالی جریان شیب کاهش جزء مولی اکسیژن در جهت X افزایش می‌یابد زیرا اکسیژن بیشتری برای واکنش الکتروشیمیایی لازم است.

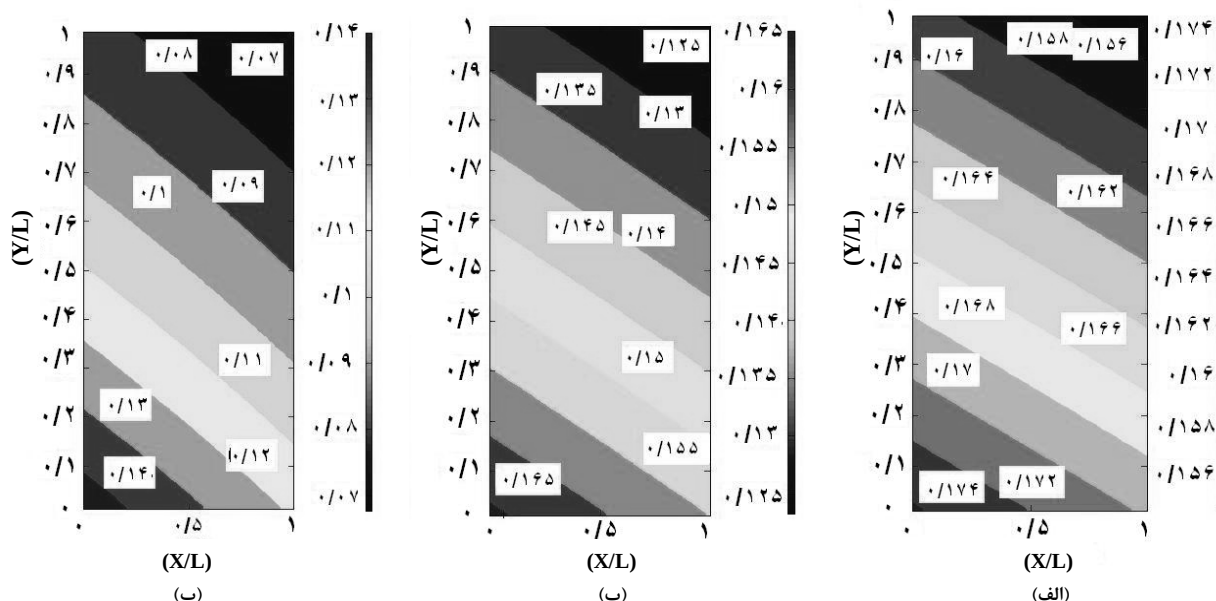
جابجایی است بنابراین جریان خالص آب به اختلاف فشار دو سمت آند و کاتد وابسته است و در این مقاله با توجه به بیشتر بودن فشار کاتد نسبت به آند از کاتد به سمت آند، می‌باشد. با افزایش چگالی، جریان آب بیشتری در کاتد تولید شده و در نتیجه پدیده الکترواسمتیک، آب بیشتری را از آند به سمت کاتد انتقال می‌دهد بنابراین جهت شار آب عبوری از غشاء تغییر کرده و از آند به سمت کاتد می‌رود. مشخص است که شار آب ناشی از پدیده جابجایی تنها به اختلاف فشار در دو سمت غشاء وابسته است و به تغییر چگالی جریان ارتباطی ندارد.



شکل ۷- توزیع محتوای آب (۸) در غشاء و جزء مولی آب در لایه نفوذ گازی آند و کاتد



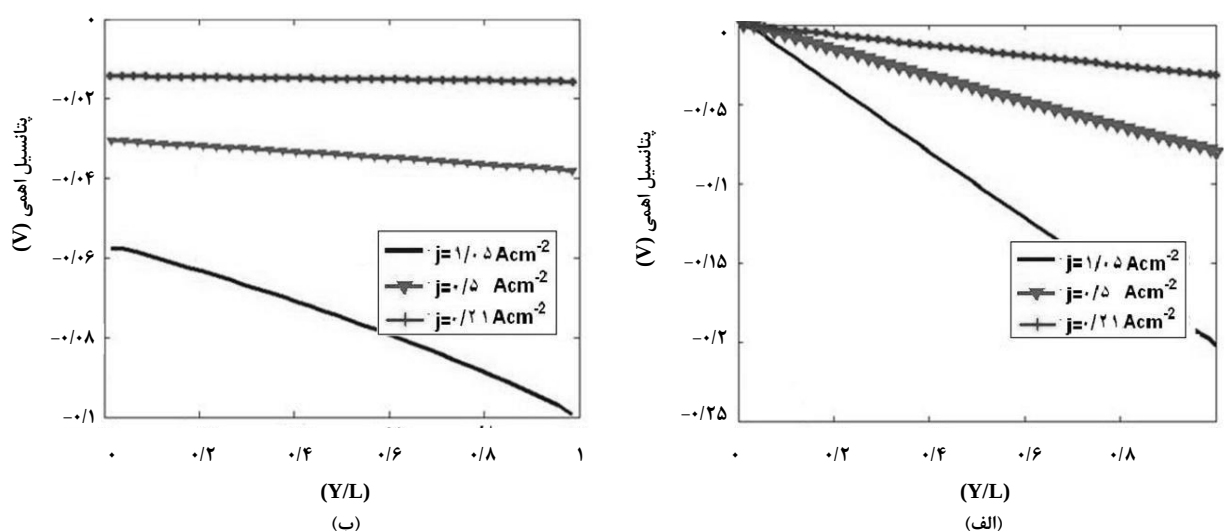
شکل ۸- توزیع شارهای مولی آب عبوری از غشاء



شکل ۹- کانتورهای جزء مولی اکسیژن در لایه نفوذ گازی در (الف) چگالی جریان 0.21 Acm^{-2} ، (ب) چگالی جریان الکتریکی 0.5 Acm^{-2} ، (پ) چگالی جریان 1.05 Acm^{-2}

شکل (۱۰) توزیع پتانسیل در غشاء را برای سه چگالی جریان الکتریکی مختلف نشان می‌دهد. همان طور که قبلاً ذکر شد پتانسیل در مرز (غشاء/آند) صفر در نظر گرفته شده و در سمت (غشاء/کاتد) عبارت (η) به عنوان چاه عمل می‌کند. چگالی جریان، تابعی از جزء مولی اکسیژن است. یکی از مواردی که شکل (۱۰) نشان می‌دهد این است که در راستای X با افزایش چگالی جریان از

شکل (۱۰) توزیع پتانسیل در غشاء را برای سه چگالی جریان الکتریکی مختلف نشان می‌دهد. همان طور که قبلاً ذکر شد پتانسیل در مرز (غشاء/آند) صفر در نظر گرفته شده و در سمت (غشاء/کاتد) عبارت (η) به عنوان چاه عمل می‌کند. چگالی جریان، تابعی از جزء مولی اکسیژن است. یکی از مواردی که شکل (۱۰) نشان می‌دهد این است که در راستای X با افزایش چگالی جریان از

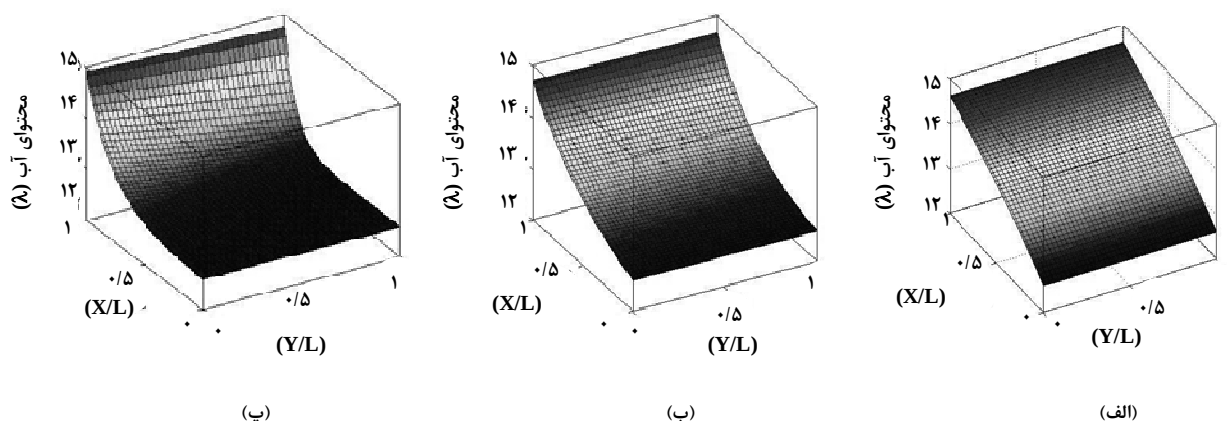


شکل ۱۰- توزیع پتانسیل در غشاء برای سه چگالی جریان مختلف

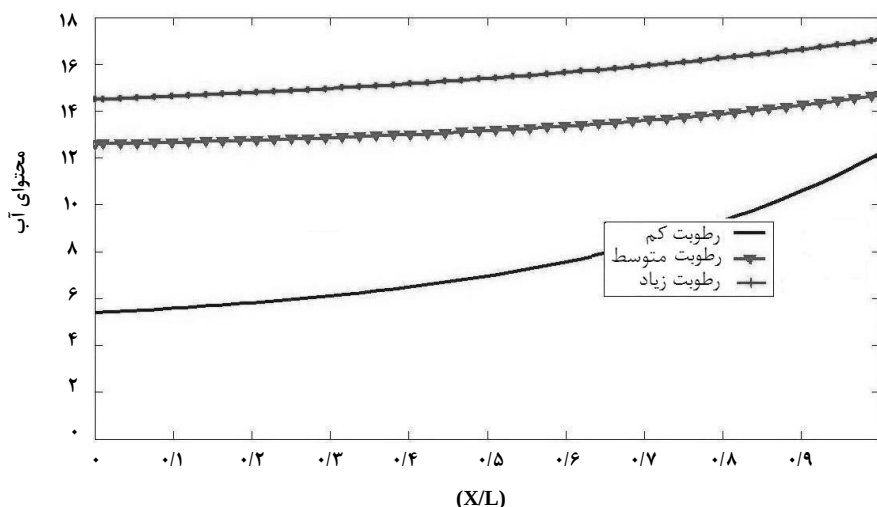
آب در غشاء به منظور آگاهی از مقاومت غشاء در برابر عبور پروتون‌ها و چگونگی مدیریت آب امری ضروری است. مقادیر به‌دست آمده برای محتوای آب در طول غشاء برای سه میزان متفاوت رطوبت اولیه در شکل (۱۲) نشان داده شده است. پارامترهای مورد استفاده در جدول (۳) موجود است. همان‌طور که قابل انتظار است میزان آب در جهت کاتد به دلیل پدیده الکترواسمتیک و تولید آب بیشتر از سمت آند است. با افزایش میزان رطوبت، تغییرات محتوای آب در سمت کاتد به آرامی افزایش می‌یابد در حالی که این تغییرات در سمت آند بیشتر است. در رطوبت‌های کم، تغییرات محتوای آب به صورت ناخطی است در حالی که در رطوبت‌های بالا، توزیع آب یکنواخت تر و تغییرات آن خطی است.

شکل (۱۱) محتوای آب در غشاء را برای سه چگالی جریان مختلف 0.5 ، $1/0.5$ و $21/0$ (Acm^{-2}) نشان می‌دهد. در چگالی جریان کم، توزیع آب یکنواخت است و به صورت خطی از آند به سمت کاتد کاهش می‌یابد. با افزایش چگالی جریان تغییرات محتوای آب به صورت ناخطی تغییر می‌کند. همچنین شکل (۱۱) نشان می‌دهد که محتوای آب در راستای Y با افزایش چگالی جریان کاهش می‌یابد (شکل (۱۱-پ)) و دلیل این امر کاهش غلظت اکسیژن در طول کانال است.

محتوای آب در غشاء ارتباط مستقیمی با هدایت یونی غشاء دارد و تابعی از ضریب فعالیت بخار آب است. در محتوای آب بالاتر، مقاومت کمتری در غشاء در برابر عبور پروتون‌ها وجود دارد و در نتیجه کارایی بهتری برای پیل پیش بینی می‌شود. دانستن توزیع محتوای



شکل ۱۱- محتوای آب در غشاء در چگالی جریان (الف) $21/0 \text{ Acm}^{-2}$ ، (ب) $1/0.5 \text{ Acm}^{-2}$ ، (پ) 0.5 Acm^{-2}



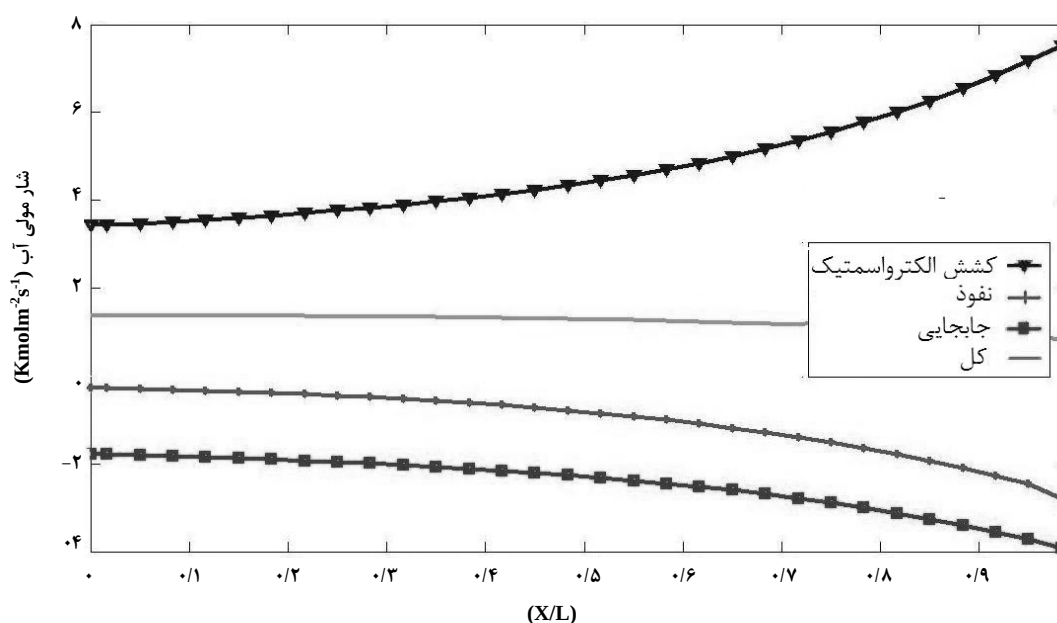
شکل ۱۲- محتوای آب در غشاء برای مقادیر مختلف رطوبت ورودی

جدول ۳- مقادیر رطوبت گازهای ورودی [۱۸]

رطوبت زیاد	رطوبت متوسط	رطوبت کم	ترکیبات
آند			
هیدروژن	۰/۹۴	۰/۸۶	۰/۷۹
آب	۰/۰۶	۰/۱۴	۰/۲۱
کاتد			
اکسیژن	۰/۱۹۳	۰/۱۸	۰/۱۵
آب	۰/۰۷۲	۰/۱۳	۰/۲۹
نیتروژن	۰/۷۳۵	۰/۶۹	۰/۰۷۲

آند باشد. همان طور که مشخص است انتقال جرم ناشی از جابجایی اثر قابل توجهی بر انتقال جرم کلی دارد و قابل صرف نظر کردن نمی باشد. در این چگالی جریان، میزان آب ناشی از نفوذ بیشتر از مجموع میزان آب ناشی از جابجایی و کشش الکترواسمتیک است لذا شار خالص آب از آند به سمت کاتد است.

شکل (۱۳) توزیع شارهای مختلف آب در غشاء را برای چگالی جریان 0.5 Acm^{-2} نشان می دهد. همان طور که قبلاً بحث شد شار کلی آب ترکیبی از سه مکانیسم نفوذ، جابجایی و کشش الکترواسمتیک است. بر اساس آن که چه مکانیسمی غالب است مولکول های آب می توانند از سمت آند به سمت کاتد حرکت کنند (در این مقاله جهت مثبت) و یا حرکت آن ها از کاتد به سمت



شکل ۱۳- توزیع شارهای مختلف آب در غشاء

۷- نتیجه گیری

غشای بسپاری نقش اساسی در کارایی پیل سوختی ایفا می کند. در حالی که هدایت یونی غشاء وابستگی زیادی به میزان آب در غشاء دارد. بنابراین مدیریت آب یکی از موارد اساسی در طراحی و کاربرد پیل سوختی غشاء بسپاری است. در این مقاله یک مدل پایا، همدم و دو بعدی به منظور شبیه سازی محاسبات تعادل آب در غشاء برای شرایط عملیاتی ذکر شده توسعه داده شده است. منحنی قطبیدگی پیش بینی شده با نتایج تجربی ذکر شده قابل مقایسه است. در این مدل تغییرات محتوای آب در مرز مشترک غشاء الکتروود با توجه به تغییرات غلظت اکسیژن در کانال به دست آمده است. همچنین مدل قادر است که جزء مولی اکسیژن و محتوای آب را در چگالی جریان های مختلف محاسبه کند. نتایج مدل نشان می دهند که در چگالی جریان های کم مکانیسم جابجایی نسبت به کشش الکترواستمیک غالب است و با افزایش چگالی جریان اثر کشش الکترواستمیک بر جابجایی غلبه می کند. همچنین نتایج نشان می دهند که اثر تغییرات توزیع چگالی جریان بر روی محتوای آب در مرز غشاء الکتروود به ویژه در چگالی جریان های بالا قابل ملاحظه است و باید مورد توجه قرار گیرد. مدل حاضر بر پایه فرضیات محدودی استوار است و نتایج قابل توجهی به منظور بررسی مدیریت آب برای پیش بینی کارایی پیل سوختی در شرایط مختلف عملیاتی به دست می دهد. مدل ارائه شده قادر است که اثر استفاده از انواع غشاء های بسپاری را بر عملکرد پیل سوختی مورد بررسی قرار دهد. در این مدل، اثرات تغییرات دما و دوفازی بودن جریان آب در پیل سوختی نادیده گرفته شده است که در کارهای بعدی مورد نظر می باشد.

۸- فهرست علائم اختصاری

α_{H_2O}	فعالیت آب
C	غلظت
D_i	ثابت نفوذ گونه i
F	ثابت فارادی
H_F	ضخامت کانال
I	چگالی جریان

j	چگالی جریان تبادل
K_m	نفوذپذیری مطلق
L	طول
M_m	جرم مولی مؤثر غشاء
N	شار مولی
n_d	ضریب کشش
P	فشار
R	ثابت گاز
S	ضریب بلع
Sh_F	عدد شرود برای جریان های لامینار در سه
T	کانال مستطیل بسته
u_{in}	دمای سلول
U	سرعت جریان اکسیژن در محل ورود کانال
V	سرعت همرفتی در غشاء
V_{oc}	پتانسیل سلول
x	پتانسیل سلول باز
	کسر مولی

حروف یونانی

α	ضریب انتقال
ε	تخلخل
β	شار آب خالص به ازای شار پروتون
η	پتانسیل اضافی
λ	آب موجود
μ	گرانروی دینامیکی
ρ	چگالی خشک
Φ	پتانسیل
σ	رسانندگی
δ	ضخامت GDL

زیروندها

act	فعالسازی
ave	متوسط
conc	غلظت
i	مؤلفه های H_2O و O_2 ، H_2

- [9] S. S. Yu, Y. D. Lee, K. Y. Ahn, "A Numerical Model of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell with Large Active Area", International Journal of Transport Phenomena 10,261-276(2006).
- [10] Cheng Bao; Minggao Ouyang; Baolian Yi, "Analysis of Water Management in Proton Exchange Membrane Fuel Cells Journal of Fuel Cell Science and Technology", 11,54-64(2006).
- [11] G.H. Guvelioglu, H.G. Stenger, "Computational fluid dynamics modeling of polymer electrolyte membrane fuel cells", J. power sources. 147,95-106(2005).
- [12] V. Gurau, H. Liu, S. Kakac, Two-dimensional model for proton exchange membrane fuel cells, AIChE Journal, Vol. 44, No. 11, (1998).
- [13] M. J. Martinez, S. Shimpalee, J.W. Van Zee, Comparing predictions of PEM fuel cell behavior using Maxwell-Stefan and CFD approximation equations, Computers and Chemical Engineering 32,2958-2965(2008).
- [14] L. You, Ho. Liu. "A two phase flow and transport model for PEM fuel cells", J. Power Sources. 155,219-230(2006).
- [15] B.P.M. Rajani, A.K. Kolar, "A model for a vertical planner air breating PEM fuel cell", J. Power Sources. 164,210-221(2007).
- [16] M.V. Moreira, G.E. Silva, "A practical model for evaluating the performance of proton exchange membrane fuel cells", J.Renewable Energy 34,1734-1741(2009).
- [17] H. Ju, H. Meng, C. Wang, A single-phase, non-isothermal model for PEM fuel cells, International Journal of Heat and Mass Transfer, 48,1303-1315(2005).
- [18] U. Pasaogullari, C.Y. Wang, "Liquid Water Transport in Gas diffusion Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cell", J. Electrochemical Society. 151 (3) A399-A406(2004).
- [19] W.Q. Tao, C.H. Min, X.L. Liu, Y.L. He, B.H. Yin, W. Jiang, "Parameter sensitivity examination and discussion of PEM fuel cell simulation model validation", J.Power Sources. 160,359-373(2006).
- [20] B.R. Sivertsen, N. Djilali, "CFD-based modeling of proton exchange membrane fuel cells", J. Power Sources. 141,65-78(2005).
- [21] M.G. Stantarelli, M.F. Torchio, P. Cochis, "Parameters estimation of a PEM fuel cell", J.Power Sources. 159,824-835 (2006).
- [22] L. Wang, A. Husar, T. Zhou, H. Liu, A parametric study of PEM fuel cell performances, International Journal of Hydrogen Energy., 28,1263-1272(2003).

غشاء m

اهمی ohm

آب در غشاء w

بالاوندها

مؤثر eff

غشای الکترولیتی بسپار PEM

مراجع

- [1] Wehrspohn R.B "Ordered Porous Nanostructures and Applications Structural features of oxide coatings on aluminum", 1st ed., New York, USA, p. 218 (2005). J. Electrochem. Soc. 100, 411-415, (1953).
- [1] L.J. Yu, G. Ren, M. Qin, X. Jiang, "Transport mechanisms and performance simulations of a PEM fuel cell with interdigitated flow field", J. Renewable Energy. 34,530-543(2009).
- [2] M. Miansari, K. sedighi, M. Amidpour, E. Alizadeh, Mo. Miansari, "Experimental and thermodynamic approach on proton exchange membrane fuel cell performance", J.Power Sources. 190,356-361(2009).
- [3] L. You, H. Liu, "A two phase flow and transport model for the cathode of PEM fuel cells", International Journal of Heat and Mass Transfer 45,2277-2287(2002).
- [4] D.S. Falcao, V.B. Oliveira, C.M. Rangel, C. Pinho, A.M.F.R Pinto, "Water transport through a PEM fuel cell: A one -dimensional model with heat transfer effects", J.Chemical engineering Science 64,2216-2225(2009).
- [5] T.E Springer, M.S Wilson, S Gottesfeld, "Modeling and Experimental Diagnostics in Polymer Electrolyte Fuel Cells", J.Electrochem.Soc. 140 (12) 3513-3526(1993).
- [6] D.M. Bernardi, M.W. Verbrunge, "A mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell", J. Electrochem. Soc. 139 (9) 2477-2491(1992).
- [7] S. Mazumder, "A generalized Phenomenological Model and Database for the Transport of Water and Current in Polymer Electrolyte Membranes", J.Electrochemical Society. 152 (8) A1633-A1644(2005).
- [8] Galip H. Guvelioglu, Harvey G. Stenger, "Computational fluid dynamics modeling of polymer electrolyte membrane fuel cells", Journal of Power Sources 147 95-106(2005).