



بررسی ساختاری مدل توده‌ای کاتالیست کاتد و مقایسه آن با مدل هموزن در پیل سوختی پلیمری

حسن حسن‌زاده^{1*}، محمود راستی²

1- دانشیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه بیرجند، بیرجند

2- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، مهندسی مکانیک، دانشگاه بیرجند، بیرجند

* h.hassanzadeh@birjand.ac.ir, 97175/376 صندوق پستی

اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی کامل

دریافت: 30 بهمن 1395

پذیرش: 19 فروردین 1396

ارائه در سایت: 16 اردیبهشت 1396

کلید واژگان:

مدل توده‌ای

لایه کاتالیست کاتد

پیل سوختی پلیمری

مقایسه با مدل هموزن

چکیده

کاتالیست یکی از اجزای مهم پیل سوختی است که مدل‌سازی و بهینه‌سازی آن تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر عملکرد و قیمت پیل سوختی پلیمری دارد. با وجود موفقیت‌هایی که در دو دهه گذشته در جهت افزایش عملکرد پیل سوختی به‌دست آمده است، ولی هنوز واکنش کند اکسیژن در لایه کاتالیست کاتد و محدودیت‌های انتقال جرم از عوامل اصلی کاهش راندمان و عملکرد پیل سوختی پلیمری محسوب می‌شوند. هدف از این مقاله مدل‌سازی لایه کاتالیست کاتد پیل سوختی پلیمری به دو صورت هموزن و توده‌ای و مقایسه آن‌ها با هم است. معادلات حاکم شامل معادله نفوذ اکسیژن، معادله نرخ انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی، معادلات انتقال پروتون و الکترون و معادلات کمکی هستند که توسط نرم‌افزار متلب حل شده و با داده‌های آزمایشگاهی و عددی موجود در مقالات اعتبارسنجی شده‌اند. نتایج نشان می‌دهند که در یک ضریب تخلخل ثابت با افزایش شعاع توده‌ها و ضخامت یونیمر اطراف آن‌ها، افت فعال‌سازی افزایش و غلظت اکسیژن در محل‌های واکنش کاهش می‌یابند که این منجر به افت منحنی عملکرد پیل سوختی می‌شود، همچنین با کاهش هرچه بیشتر شعاع توده‌ها ساختار مدل توده‌ای به سمت مدل هموزن میل کرده و منحنی عملکرد پیل سوختی بر مبنای مدل توده‌ای به سمت منحنی عملکرد پیل سوختی بر مبنای مدل هموزن میل می‌کند.

Structural study of agglomerate model of the cathode catalyst layer and comparison with the homogeneous model in the PEM fuel cell

Hassan Hassanzaden^{1*}, Mahmoud Rasti¹

1- Department of Mechanical Engineering, University of Birjand, Birjand, Iran.

* P.O.B. 97175/376, Birjand, Iran, h.hassanzadeh@birjand.ac.ir

ARTICLE INFORMATION

Original Research Paper
Received 18 February 2017
Accepted 08 April 2017
Available Online 06 May 2017

Keywords:

agglomerate model
cathode catalyst layer
PEM fuel cell
comparison with homogeneous model

ABSTRACT

Catalyst layer is one of the important components of PEM fuel cell that its modeling and optimization can have a significant effect on the performance and the price of fuel cell. Despite successes were obtained to improve the fuel cell performance but still the slow reaction of oxygen in the cathode catalyst layer and mass transfer limitations are the main factors that reduce the efficiency and the performance of PEM fuel cell. The aim of this paper is modeling the cathode catalyst layer with homogeneous and agglomerate models and comparison with together. The governing equations are including oxygen diffusion equation, electrochemical reaction rate equation, transport equations of protons and electrons and auxiliary equations that solved by Matlab software and validated with experimental and numerical data available in the literature. The results show that at constant porosity, with increasing the agglomerate radius and thickness of ionomer film around agglomerate, the activation loss is increased and the concentration is reduced therefore the fuel cell performance is reduced. By more decreasing the radius of agglomerate, the fuel cell performance curve base on the agglomerate model approach to the performance curve base on the homogenous model.

1- مقدمه

بررسی محدودیت‌های انتقال جرم در کاتالیست متخلخل پیل سوختی موضوع پیچیده‌ای است که بررسی جامع آن مدل‌سازی دقیقی را می‌طلبد. در همین راستا در یکی دو دهه گذشته مدل‌های مختلف با میزان متفاوتی از دقت و جزئیات جهت ارزیابی کاتالیست کاتد ارائه شده است که می‌توان این مدل‌ها را به سه دسته کلی مدل فصل مشترک¹، هموزن² و توده‌ای³ تقسیم‌بندی کرد. هر کدام از این مدل‌ها دارای مزایا و معایبی است که در ادامه در مورد آن‌ها بحث می‌شود.

با وجود پیشرفت‌های قابل ملاحظه‌ای که در دهه گذشته در مورد بهبود عملکرد، افزایش عمر و کاهش قیمت پیل سوختی پلیمری به‌دست آمده است، ولی هنوز عامل اصلی در افت ولتاژ و کاهش راندمان پیل سوختی پلیمری، سنتیک کند واکنش اکسایش اکسیژن در کاتالیست کاتد و محدودیت‌های انتقال جرم محسوب می‌شوند، همچنین مدل‌سازی کاتالیست در جهت استفاده بهینه از کاتالیزور، عوامل محدودکننده انتقال جرم در کاتالیست کاتد ارزیابی شوند تا ارتباط بین مشخصه‌های ساختاری کاتالیست و مشخصه‌های عملکردی پیل سوختی به درستی مشخص شوند.

¹ Interface

² Homogeneous

³ Agglomerate

Please cite this article using:

H. Hassanzaden, M. Rasti, Structural study of agglomerate model of the cathode catalyst layer and comparison with the homogeneous model in the PEM fuel cell, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 17, No. 5, pp. 243-252, 2017 (in Persian)

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

1-1- مدل فصل مشترک

وجود در چگالی جریان‌های بالا نتایج آن با داده‌های تجربی منطبق نیست، از این‌رو تعدادی از محققین تلاش کردند تا نتایج مدل هموزن را به گونه‌ای اصلاح کنند که نتایج آن با داده‌های تجربی هم‌خوانی مناسبی داشته باشد. در این راستا کیم و همکاران [11] و حاجی [12] در تحقیقات تجربی خود روی کاتالیست کاند نشان دادند که برای پیش‌بینی منحنی عملکرد پیل سوختی در چگالی جریان‌های بالا براساس مدل هموزن لازم است یک عبارت نمایی به افت‌های پیل سوختی اضافه شود، اما اضافه کردن این عبارت نمایی که دارای ثوابت مختلفی است که وابسته به ترکیب و شرایط کارکرد پیل سوختی است ساده نیست؛ لازم بود مدل دیگری برای کاتالیست ابداع شود تا بتواند رفتار پیل سوختی را در همه چگالی جریان‌ها و بدون نیاز به ثوابت تجربی به درستی ارزیابی کند.

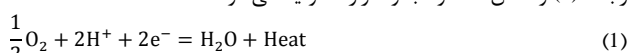
1-3- مدل توده‌ای

در این مدل هر دو عامل ترکیب و ساختار لایه کاتالیست در مدل‌سازی آن در نظر گرفته می‌شود. ترکیب مربوط به اجزای تشکیل‌دهنده لایه کاتالیست است، ولی ساختار چگونگی قرارگیری اجزاء کاتالیست در کنار یکدیگر را نشان می‌دهد. انگیزه اولیه ابداع این مدل مربوط به عکس‌هایی است که توسط روش عکس‌برداری روبشی [13,14] از لایه کاتالیست گرفته شد. در این عکس‌ها لایه کاتالیست به صورت مجموعه‌ای از توده‌های کوچک متشکل از ذرات پلاتین/کربن و یونیم مشاهده شده که به وسیله لایه نازکی از یونیم احاطه شده‌اند. مدل‌سازی پیل سوختی با در نظر گرفتن این ساختار قادر است عملکرد پیل سوختی را در همه چگالی جریان‌ها به خوبی ارزیابی کند. سو و همکاران [15] به طریق تحلیلی کاتالیست پیل سوختی را به دو صورت هموزن و توده‌ای مدل‌سازی کرده‌اند. آن‌ها نشان دادند که در چگالی جریان‌های بالا اثرات مقاومت نفوذ ناشی از انتقال جرم در برابر مقاومت واکنش با اهمیت‌تر است. کوشکی و روشن‌ضمیر [16] با در نظر گرفتن یک لایه میکرو متخلخل در کنار لایه کاتالیست، کاتالیست پیل سوختی را به صورت توده‌ای تحلیل پارامتری و بهینه‌سازی کرده‌اند. معین جهرمی و کرمانی [17] کاتالیست را به صورت توده‌ای مدل‌سازی کرده و ضمن مقایسه منحنی عملکرد پیل سوختی در دو مدل هموزن و توده‌ای تأثیر پارامترهای ساختاری و عملکردی را بر منحنی عملکرد بررسی کرده‌اند.

همان‌طور که ملاحظه می‌شود مقالات متعددی در مورد مدل‌سازی کاتالیست کاند پیل سوختی به صورت هموزن و توده‌ای ارائه شده است، ولی در این مقالات این دو مدل با جزئیات با یکدیگر مقایسه نشده‌اند. در این مقاله ضمن مدل‌سازی کاتالیست کاند پیل سوختی به دو صورت هموزن و توده‌ای با توجه به ترکیب و ساختار کاتالیست با جزئیات با یکدیگر مورد مقایسه قرار گرفته‌اند.

2- توصیف مدل

شکل 1 شماتیک کاتالیست کاند پیل سوختی پلیمری را نشان می‌دهد. مطابق شکل اکسیژن انتقال‌یافته از طریق لایه نفوذی گاز کاند با پروتون انتقال یافته از طریق غشاء و الکترون انتقال یافته از مدار خارجی به صورت رابطه (1) واکنش داده و آب و حرارت تولید می‌شوند.



جهت کارکرد دائمی پیل سوختی لازم است به طور پیوسته واکنش‌گران به کاتالیست کاند انتقال یافته و آب و حرارت تولیدی از آن خارج شوند. آب تولیدی بسته به شرایط کاری پیل سوختی می‌تواند از طریق لایه نفوذی گاز،

مدل فصل مشترک جزء مدل‌های ساده اولیه که جهت مدل‌سازی تمام و یا قسمتی از پیل سوختی مورد استفاده قرار گرفته است. در این مدل در حقیقت تأثیر پارامترهای غیر از لایه کاتالیست بر منحنی عملکرد پیل سوختی در نظر گرفته می‌شود. لایه کاتالیست در این مدل‌سازی به عنوان یک فصل مشترک در نظر گرفته شده، بدون این‌که به ضخامت، ترکیب و ساختار کاتالیست توجه شود [1-3]. در این مدل از یک معادله برای سنیتک واکنش استفاده می‌شود که به عنوان شرط مرزی در فصل مشترک لایه نفوذی گاز و غشاء مورد استفاده قرار می‌گیرد تا تأثیر وجود لایه کاتالیست بر عملکرد پیل سوختی در نظر گرفته شود. روشن است که به کمک این مدل نمی‌توان افت اهمی و افت انتقال جرم در پیل سوختی را مدل‌سازی کرد، در نتیجه این مدل می‌تواند فقط در چگالی جریان‌های کم که افت‌ها ناچیزند رفتار پیل سوختی را به خوبی ارزیابی کند.

1-2- مدل هموزن

مدل هموزن مدل به نسبت ساده‌ای که به دلیل انطباق خوب نتایج آن با داده‌های تجربی به خصوص در چگالی جریان‌های متوسط و پایین‌تر در دهه قبل در بسیاری از مدل‌های پیل سوختی استفاده شده است [4-10]. در این مدل فرض می‌شود که لایه کاتالیست دارای ضخامتی یکنواخت بوده و دارای توزیع یکنواختی از ذرات خیلی کوچک پلاتین/کربن، یونیم و فضای خالی است که در سراسر لایه کاتالیست به صورت یکنواخت توزیع شده‌اند.

مدل‌های هموزن منتشر شده در یکی دو دهه اخیر را می‌توان به دو دسته کلی تقسیم‌بندی کرد. دسته اول مدل‌هایی که در آن‌ها کاتالیست بدون توجه به ترکیب و فقط با انتخاب مقادیر ثابتی برای ضریب نفوذ مؤثر و ضریب تخلخل مدل‌سازی شده‌اند [4-7]. از آن جمله می‌توان به مدل‌های برناردی و وربوگی [4,5]، مدل جنگ و همکاران [6] و مدل یو و لیو [7] اشاره کرد که کاتالیست بدون توجه به ترکیب کاتالیست و با انتخاب مقادیر ثابتی برای ضرایب تخلخل و نفوذ مدل‌سازی و تحلیل پارامتری شده‌اند.

دسته دوم مدل‌هایی که اثر ترکیب لایه کاتالیست بر ضریب نفوذ مؤثر و ضریب تخلخل در نظر گرفته شده است. یعنی در این مدل‌ها علاوه بر معادلات حاکم، معادلات دیگری برای ضریب نفوذ مؤثر و ضریب تخلخل برحسب ترکیب لایه کاتالیست استخراج شده است [8-10]. مدل‌های مار و لی [8]، قدیری‌مقدم و کرمانی [8] و خواجه‌حسینی و همکاران جزء این مدل‌هاست. مار و لی [8] در مدل هموزن خود اثر ترکیب کاتالیست را در مدل‌سازی در نظر گرفته و روابطی جهت محاسبه ضریب تخلخل و ضریب نفوذ مؤثر کاتالیست به صورت تابعی از پارامترهای کربن/پلاتین، یونیم و فضای خالی به‌دست آورده‌اند، همچنین قدیری‌مقدم و کرمانی [8] مانند مدل پیشین به ترکیب لایه کاتالیست و اثر آن بر ضریب نفوذ مؤثر و ضریب تخلخل توجه کرده‌اند و لایه کاتالیست کاند را با در نظر گرفتن ترکیب لایه کاتالیست مدل‌سازی و معادلاتی با جزئیات بیشتر برای ضریب نفوذ مؤثر و ضریب تخلخل به‌دست آورده‌اند. خواجه‌حسینی و همکاران [10] لایه کاتالیست را با در نظر گرفتن ترکیب به صورت هموزن مدل‌سازی و تأثیر شش پارامتر کسر حجمی یونیم، ضخامت لایه کاتالیست، میزان بارگذاری پلاتین و کربن، ضریب تخلخل لایه نفوذی گاز و میزان نفوذ لایه نفوذی گاز را بر افت فعال‌سازی بررسی کردند. مدل‌سازی دسته دوم دقیق‌تر و بهینه‌سازی کاتالیست امکان‌پذیر است.

هرچند مدل هموزن از مدل فصل مشترک دقیق‌تر است، ولی با این

یکدیگر مرتبط می‌شوند.

$$N_{O_2} = -\frac{i_p}{4F} \quad (3)$$

در رابطه (3) عدد فاراده و i_p چگالی جریان پروتون است. علامت منفی نشان می‌دهد که جهت شار اکسیژن در خلاف جهت چگالی جریان پروتون است.

با قرار دادن رابطه (3) در رابطه (2)، نرخ مصرف اکسیژن R_{O_2} برحسب تغییرات چگالی جریان پروتون طبق رابطه (4) به دست می‌آید.

$$R_{O_2} = -\frac{1}{4F} \nabla \cdot i_p \quad (4)$$

اکسیژن در لایه کاتالیست در اثر گردآبان غلظت انتقال می‌یابد که توسط قانون فیک به صورت رابطه (5) بیان می‌شود.

$$N_{O_2} = -D_{O_2} \nabla C_{O_2} \quad (5)$$

در رابطه (5) C_{O_2} و D_{O_2} به ترتیب نشان‌دهنده غلظت اکسیژن و ضریب نفوذ ظاهری اکسیژن در کاتالیست است.

با قرار دادن روابط (5,4) در رابطه (2) رابطه (6) را خواهیم داشت.

$$\nabla \cdot (-D_{O_2}^{eff} \nabla C_{O_2}) = -\frac{1}{4F} \nabla \cdot i_p \quad (6)$$

در رابطه (6) $D_{O_2}^{eff}$ ضریب نفوذ مؤثر اکسیژن در کاتالیست است که با توجه به ترکیب و ساختار کاتالیست در دو مدل محاسبه می‌شود.

با انتگرال‌گیری از رابطه (6) و اعمال شرط مرزی $i_p = I_0$ در فصل مشترک الکترولیت و لایه کاتالیست رابطه (7) به دست می‌آید.

$$\frac{dC_{O_2}}{dz} = \frac{i_p - I_0}{4FD_{O_2}^{eff}} \quad (7)$$

3-1-2- افت فعال‌سازی واکنش‌های الکتروشیمیایی

مقاومت اهمی در کاتالیست مربوط به انتقال پروتون از یونیمر و انتقال الکترون از بخش جامد کاتالیست است. با به کار بردن قانون اهم برای حرکت الکترون و پروتون روابط (9,8) را داریم.

$$\frac{d\phi_s}{dz} = -\frac{i_e}{k} \quad (8)$$

$$\frac{d\phi_m}{dz} = -\frac{i_p}{\sigma} \quad (9)$$

در این روابط ϕ_m و ϕ_s به ترتیب نشان‌دهنده پتانسیل‌های الکترونیکی فاز جامد کاتالیست و فاز یونیمر است که در امتداد z کاهش می‌یابند، همچنین k و σ به ترتیب ضرایب هدایت الکترون و پروتون در فاز جامد و فاز یونیمر کاتالیست است.

افت ولتاژ کاتدی (اضافه پتانسیل کاتدی) η در حقیقت محرک واکنش الکتروشیمیایی در لایه کاتالیست است و به صورت رابطه (10) با پتانسیل‌های الکترونیکی ϕ_m و ϕ_s مرتبط می‌شود.

$$\eta = \phi_s - \phi_m \quad (10)$$

رابطه (11) را با مشتق‌گیری از رابطه (10) و جای‌گذاری روابط (9,8) داریم.

$$\frac{d\eta}{dz} = \frac{I_0}{k^{eff}} - i_p \left(\frac{1}{k^{eff}} + \frac{1}{\sigma^{eff}} \right) \quad (11)$$

در رابطه (11) σ^{eff} و k^{eff} به ترتیب ضرایب هدایت مؤثر پروتون و الکترون در کاتالیست است.

3-2- ترکیب کاتالیست در مدل هموزن

برای به دست آوردن معادلات کمکی فرض می‌شود که لایه کاتالیست از سه

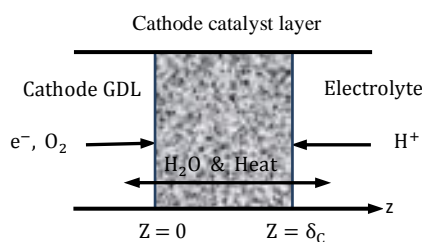


Fig 1 Schematic of the cathode catalyst layer

شکل 1 شماتیک لایه کاتالیست کاتد

یا نفوذ معکوس از غشاء و یا از هر دو طریق از کاتالیست خارج شوند، چرا که در غیر این صورت آب منفذهای الکتروود کاتد را پر کرده و با وقوع غرقاب‌شدگی کارایی پیل سوختی به شدت کاهش می‌یابد.

3- معادلات حاکم

جهت مدل‌سازی کاتالیست لازم است معادلات حاکم استخراج شوند. ابتدا معادلات پایه استخراج و یا معرفی می‌شوند، سپس معادلات کمکی که بیان‌کننده ترکیب و ساختار پیل سوختی در هر دو نوع مدل کاتالیست ارائه خواهند شد. معادلات پایه شامل معادله نفوذ اکسیژن، معادله نرخ انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی و در نهایت معادلات انتقال پروتون و الکترون است که به ترتیب توسط قانون فیک، رابطه باتلر-والمر و قانون اهم بیان می‌شوند. جهت استخراج معادلات این دو مدل از مفروضات زیر استفاده می‌شوند.

- مدل‌ها یک بعدی و پایا در نظر گرفته شده است.

- گازها از قانون گاز ایده‌آل پیروی می‌کنند.

- کاتالیست در شرایط هم‌دما و هم‌فشار کار می‌کند.

- فضاهای خالی کاتالیست و یونیمر کاملاً پر آب فرض شده‌اند.

- در مدل توده‌ای، توده‌ها به صورت کروی شکل در نظر گرفته شده‌اند.

3-1- معادلات پایه

معادله نفوذ اکسیژن در طول لایه کاتالیست و معادله افت فعال‌سازی در دو مدل فرم یکسانی دارند، ولی معادله نرخ انجام واکنش در دو مدل متفاوت است.

3-1-1- نفوذ اکسیژن

مطابق شکل 2 با انتخاب یک حجم کنترل در لایه کاتالیست و نوشتن معادلات موازنه شار اکسیژن و چگالی جریان پروتون به صورت رابطه (2) است.

$$\nabla \cdot N_{O_2} = R_{O_2} \quad (2)$$

در رابطه (2) N_{O_2} شار اکسیژن و R_{O_2} نرخ مصرف اکسیژن بر واحد حجم کاتالیست است. شار اکسیژن با چگالی جریان پروتون به صورت رابطه (3) به

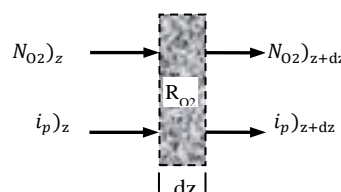


Fig 2 Control volume in the cathode catalyst layer

شکل 2 حجم کنترل در لایه کاتالیست کاتد

در رابطه (21) ضریب انتقال، A_v سطح مؤثر انجام واکنش بر واحد حجم و i_0 چگالی جریان مبادله است که از رابطه (22) به دست می‌آید.

$$i_0 = i_{0,ref} \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2,ref}} \right) \quad (22)$$

در رابطه (22) $i_{0,ref}$ چگالی جریان مبادله، $C_{O_2,ref}$ غلظت در حالت مبنا و C_{O_2} توزیع غلظت در لایه کاتالیست است. $i_{0,ref}$ از رابطه (23) محاسبه می‌شود [10].

$$i_{0,ref} = 10^{0.037417 - 16.96} \quad (23)$$

سطح مؤثر واکنش از رابطه (24) به دست می‌آید [8].

$$A_v = \frac{m_{Pt}}{l_{cl}} A_s \quad (24)$$

در رابطه (24) A_s سطح واکنش واقعی بر واحد حجم جرم پلاتین است [8].

3-4- ترکیب و ساختار کاتالیست در مدل توده‌ای

در مدل توده‌ای هر دو عامل ترکیب و ساختار در مدل‌سازی در نظر گرفته می‌شود. ترکیب کاتالیست در دو مدل هموزن و توده‌ای یک مفهوم دارد، ولی ساختار آن‌ها متفاوت است. ترکیب مربوط به اجزای تشکیل‌دهنده لایه کاتالیست است، ولی ساختار نحوه قرارگیری اجزاء کاتالیست را در کنار یکدیگر نشان می‌دهد. مدل هموزن در حقیقت مدلی بدون ساختار است که در آن فرض می‌شود اجزاء تشکیل‌دهنده کاتالیست یعنی پلاتین/کربن، یونیمر و فضای خالی در سراسر آن به طور یکنواخت توزیع شده‌اند در صورتی که در مدل توده‌ای، توده‌ها به صورت کروی (گاهی استوانه‌ای) فرض می‌شوند که مطابق شکل 3 لایه نازکی از یونیمر اطراف آن‌ها را احاطه کرده است.

در رابطه (14) L_i کسر حجمی یونیمر در لایه کاتالیست است که در مدل توده‌ای مقدار آن از رابطه (25) محاسبه می‌شود [13].

$$L_i = \frac{4}{3} \pi n \left(r_{agg}^3 L_{i,agg} + (r_{agg} + \delta_{agg})^3 - r_{agg}^3 \right) \quad (25)$$

در رابطه (25) r_{agg} شعاع توده، δ_{agg} ضخامت یونیمر اطراف توده، $L_{i,agg}$ کسر حجمی یونیمر درون توده و n تعداد توده‌ها در لایه کاتالیست است که از رابطه (26) محاسبه می‌شود [13].

$$n = \frac{L_{Pt/C}}{V_{agg}(1 - L_{i,agg})} \quad (26)$$

در رابطه (26) V_{agg} حجم توده است که با فرض کروی بودن آن به صورت رابطه (27) محاسبه می‌شود.

$$V_{agg} = \frac{4}{3} \pi r_{agg}^3 \quad (27)$$

مساحت سطح مجموع توده‌ها نیز از رابطه (28) محاسبه می‌شود [17,13].

$$a_{agg} = 4\pi n (r_{agg} + \delta_{agg})^2 \varepsilon_{cl} \quad (28)$$

3-5- نرخ واکنش الکتروشیمیایی مدل توده‌ای

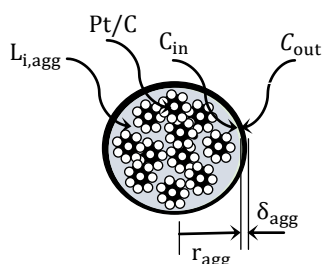


Fig 3 Schematic of an agglomerate structure

شکل 3 شماتیک ساختار یک توده

بخش فضای خالی، یونیمر و ذرات پلاتین/کربن تشکیل شده؛ بنابراین حجم کل لایه کاتالیست برابر با مجموع حجم این سه بخش، رابطه (12)، است.

$$V_{tot} = V_{cl} + V_{m,c} + V_{Pt/c} \quad (12)$$

در رابطه (12) V_{tot} حجم کل لایه کاتالیست و V_{cl} ، $V_{m,c}$ و $V_{Pt/c}$ به ترتیب برابر با حجم فضای خالی، حجم یونیمر و حجم پلاتین/کربن در لایه کاتالیست است. با تقسیم کردن طرفین بر حجم کل لایه کاتالیست رابطه (12) به رابطه (13) تبدیل خواهد شد:

$$\varepsilon_{cl} + L_{m,c} + L_{Pt/c} = 1 \quad (13)$$

کمیت‌های موجود در این رابطه از سمت چپ به راست به ترتیب نشان‌دهنده کسر حجمی فضای خالی (ضریب تخلخل کاتالیست)، کسر حجمی یونیمر و کسر حجمی پلاتین/کربن است. ضریب تخلخل لایه کاتالیست از رابطه (14) به دست می‌آید.

$$\varepsilon_{cl} = 1 - L_i - L_{Pt/c} \quad (14)$$

در رابطه (14) کسر حجمی پلاتین از رابطه (15) به دست می‌آید [8].

$$L_{Pt/c} = \frac{1}{l_c} \left(\frac{m_{Pt}}{\rho_{Pt}} + \frac{m_c}{\rho_c} \right) \quad (15)$$

در رابطه (15) ρ_{Pt} و ρ_c چگالی کربن و پلاتین، m_c و m_{Pt} جرم کربن و پلاتین و l_c ضخامت لایه کاتالیست است.

فرض می‌شود که اکسیژن هم‌زمان از دو طریق یونیمر آبدار و فضاهای خالی پر آب موجود در لایه کاتالیست نفوذ کرده و به محل انجام واکنش می‌رسد. با معلوم بودن کسر حجمی پلاتین/کربن، کسر حجمی یونیمر و ضریب تخلخل کاتالیست، ضریب نفوذ مؤثر اکسیژن به صورت رابطه (16) به دست می‌آید [10].

$$D_{O_2}^{eff} = \frac{L_{m,c}}{L_{m,c} + L_{Pt/c} + \varepsilon_{cl}} D_{O_2-m}^{eff} + \frac{\varepsilon_{cl}}{L_{m,c} + L_{Pt/c} + \varepsilon_{cl}} D_{O_2}^{eff} \quad (16)$$

در رابطه (16) $D_{O_2}^{eff}$ و $D_{O_2-w}^{eff}$ و $D_{O_2-m}^{eff}$ به ترتیب ضرایب نفوذ اکسیژن در یونیمر، آب و ضریب نفوذ مؤثر در کاتالیست است. ضرایب نفوذ اکسیژن در یونیمر و آب از طریق رابطه بروگمن به صورت روابط (17,18) اصلاح می‌شوند.

$$D_{O_2-m}^{eff} = L_i^{\frac{2}{3}} \times D_{O_2-m} \quad (17)$$

$$D_{O_2-w}^{eff} = \varepsilon_{cl}^2 \times D_{O_2-w} \quad (18)$$

با معلوم بودن کسر حجمی یونیمر و ضریب تخلخل، ضرایب هدایت مؤثر پروتون و الکترون در کاتالیست توسط رابطه بروگمن به صورت روابط (19,20) اصلاح می‌شوند.

$$k^{eff} = (L_{m,c})^{\frac{3}{2}} \times k \quad (19)$$

$$\sigma^{eff} = (1 - L_{m,c} - \varepsilon_{cl})^{\frac{3}{2}} \times \sigma \quad (20)$$

3-3- نرخ واکنش الکترو شیمیایی در مدل هموزن

نرخ انجام واکنش الکتروشیمیایی در محل‌های واکنش بر طبق رابطه باتلر-ولمر (21) انجام می‌شود.

$$\frac{di_p}{dz} = A_v i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_a F}{RT} \eta\right) \right] \quad (21)$$

در رابطه (34) فشار جزئی اکسیژن است که با توجه به فشار گاز و کسر مولی اکسیژن در لبه کاتالیست به صورت رابطه (35) محاسبه می‌شود.

$$P_{O_2} = x_{O_2} P \quad (35)$$

H_{O_2} ثابت هنری که رابطه (36) چگونگی وابستگی آن به دما نشان می‌دهد.

$$H_{O_2} = 1.33 \exp\left(-\frac{666}{T}\right) \quad (36)$$

در فصل مشترک کاتالیست و لایه نفوذی گاز، چگالی جریان پروتون صفر به صورت رابطه (37) است.

$$i|_{z=0} = 0 \quad (37)$$

در انتهای لایه کاتالیست چگالی جریان پروتون برابر I_8 به صورت رابطه (38) است.

$$i|_{z=l_c} = I_8 \quad (38)$$

روابط (21,11,17) در مدل هموزن و معادلات (29,11,7) در مدل توده‌ای یک دستگاه معادلات دیفرانسیل را تشکیل می‌دهند که با توجه شرایط مرزی (38,37,34) با استفاده از نرم‌افزار متلب و از طریق روش تیراندازی حل شده‌اند.

افت فعال‌سازی در کاتالیست کاند با حل معادلات دیفرانسیل در هر چگالی جریان محاسبه می‌شود که ولتاژ واقعی با محاسبه سایر افت‌ها و کم کردن آن‌ها از ولتاژ برگشت‌پذیر پیل سوختی به صورت رابطه (39) محاسبه می‌شود.

$$V_{cell} = E_{rev} - \eta - R_{ohmic} i \quad (39)$$

E_{rev} ولتاژ بازگشت‌پذیر پیل سوختی که از رابطه نرنست به صورت رابطه (40) محاسبه می‌شود.

$$E_{rev} = 1.229 - 0.85 \times 10^{-3} \times (T - 298.5) - 4.31 \times 10^{-5} \times T \times \ln(P_{O_2}^{0.5} \times P_{H_2}) \quad (40)$$

در رابطه (40) $T(K)$ درجه حرارت عملکرد پیل سوختی، P_{H_2} (bar) و P_{O_2} (bar) به ترتیب فشارهای جزئی هیدروژن و اکسیژن در کانال‌های پیل سوختی است.

5- اعتبارسنجی مدل و نتایج مدل‌سازی

در این قسمت به بررسی اعتبارسنجی دو مدل هموزن و توده‌ای و نتایج مدل‌سازی می‌پردازیم. مقدار داده‌های مورد استفاده در حالت پایه در جدول 1 آورده شده است. در شکل 5 منحنی‌های تغییرات غلظت بدون بعد و چگالی جریان بدون بعد در طول لایه کاتالیست در مدل هموزن با نتایج مار و لی [8] مقایسه شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود نتایج از دقت خوبی برخوردار است.

جهت مقایسه دو مدل لازم است که توزیع غلظت در مدل هموزن نیز ترسیم شود، بنابراین در شکل 6 منحنی‌های توزیع غلظت در لایه کاتالیست با ضخامت 10 میکرومتر در مدل هموزن ترسیم شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش چگالی جریان نرخ انجام واکنش افزایش یافته و غلظت اکسیژن در طول لایه کاتالیست به سرعت کاهش می‌یابد. اکسیژن در چگالی جریان‌های متوسط به بالا در ابتدای لایه کاتالیست مصرف شده؛ بنابراین ضخامت کمی از لایه کاتالیست مورد استفاده قرار می‌گیرد، از این‌رو در محدوده چگالی جریان‌های عملی فقط بخش بسیار کوچکی از لایه کاتالیست مورد استفاده قرار می‌گیرد. از این‌رو بهینه‌سازی لایه کاتالیست با توجه به شرایط کارکردی آن می‌تواند در مقدار پلاتین مصرف شده و در قیمت پیل سوختی تأثیر قابل ملاحظه‌ای داشته باشد.

همان‌طور که پیشتر اشاره شد در مدل توده‌ای مطابق شکل 4 لایه کاتالیست به صورت مجموعه‌ای از توده‌های کوچک متشکل از ذرات پلاتین/کربن و یونیم تشکیل شده‌اند. توده‌ها به شکل کروی (گاهی استوانه‌ای) فرض می‌شوند که به وسیله لایه نازکی از یونیم احاطه شده‌اند. توده‌ها توسط یونیم به یکدیگر متصل شده و در حد فاصل آن‌ها ممکن است فضاهای خالی وجود داشته باشند. مولکول‌های اکسیژن پس از رسیدن به فصل مشترک لایه نفوذی گاز و کاتالیست، ابتدا در یونیم آبدار و آب موجود در فضاهای بین توده‌ها حل شده و سپس به صورت یک گونه حل شده به طرف سطح توده‌ها نفوذ می‌کنند. در مرحله بعد اکسیژن در لایه یونیم اطراف توده‌ها نفوذ کرده و خود را به محل‌های واکنش در داخل توده‌ها می‌رسانند.

نرخ انجام واکنش به صورت رابطه (29) محاسبه می‌شود [17,13].

$$\frac{di_p}{dz} = 4FC_{O_2,out} \left(\frac{1}{E_r k_c (1 - \epsilon_{cl})} + \frac{(r_{agg} + \delta_{agg}) \delta_{agg}}{a_{agg} r_{agg} D_{O_2,m}} \right)^{-1} \quad (29)$$

جملات داخل پرانتز منعکس‌کننده ساختار کاتالیست و هندسه توده‌ها در معادله نرخ واکنش است. در رابطه (29) $C_{O_2,out}$ غلظت در خارج از توده‌ها، k_c ثابت نیم واکنش کاتدی و E_r ضریب مؤثر اکسیژن در توده‌ها است که براساس معادله (30) به دست می‌آید [17,2].

$$E_r = \frac{1}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right) \quad (30)$$

ϕ عدد تایلری نامیده می‌شود که از رابطه (31) به دست می‌آید [17,2].

$$\phi = \frac{r_{agg}}{3} \sqrt{\frac{k_c}{D_{O_2,agg}^{eff}}} \quad (31)$$

همچنین k_c ثابت نیم واکنش است که از رابطه (32) محاسبه می‌شود [13].

$$k_c = \frac{A_v i_{0,ref}}{4F(1 - \epsilon_{cl})} \left(\exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_{act}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_{act}\right) \right) \quad (32)$$

توزیع غلظت اکسیژن در توده‌ها کروی شکل به صورت معادله (33) بیان می‌شود [13].

$$C^* = \frac{\sinh(3\phi r^*)}{r^* \sinh(3\phi)} \quad (33)$$

در رابطه (33) C^* نسبت غلظت خارج توده به غلظت سطح داخلی توده و r^* نیز نسبت شعاع به شعاع توده است.

4- شرایط مرزی و روش حل

غلظت اکسیژن در ابتدای لایه کاتالیست برابر با رابطه (34) است.

$$C_{O_2}|_{z=0} = \frac{P_{O_2}}{H_{O_2}} \quad (34)$$

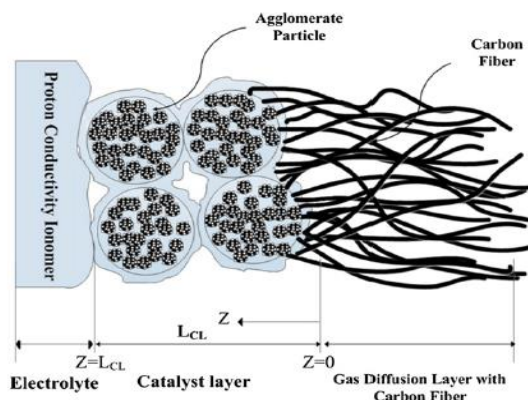


Fig 4 Schematic agglomerate model catalyst layer with membrane and gas diffusion layer [13]

شکل 4 شماتیک لایه کاتالیست مدل توده‌ای با غشاء و لایه نفوذی گاز [13]

جدول 1 پارامترهای پایه در مدل‌سازی حاضر

Table 1 Basic parameters in the present model

مقادیر	پارامترها
50	دما (°C)
5	فشار (atm)
1	کسر مولی اکسیژن
50	ضخامت لایه کاتالیست (μm)
0.0035	جرم پلاتین (mg/cm ²)
0.045	جرم کربن (mg/cm ²)
21800	چگالی پلاتین (kg/m ³)
500	چگالی جریان (mA/cm ²)
1800	چگالی کربن (kg/m ³)
1.2	غلظت اکسیژن در حالت مینا (mol/m ³)
1	ضریب انتقال کاتد
0.5	ضریب انتقال آند
17	ضریب هدایت پروتون (1/Ωm)
72700	ضریب هدایت الکترون (1/Ωm)
4.25×10 ⁻⁹	ضریب نفوذ اکسیژن در آب (m ² /s)
3.93×10 ⁻¹⁰	ضریب نفوذ اکسیژن در یونیمر (m ² /s)

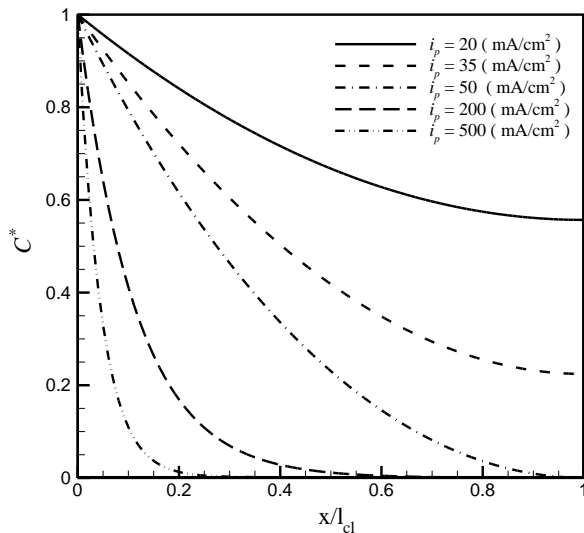


Fig 6 Concentration distribution homogeneous model in catalyst layer

شکل 6 توزیع غلظت مدل هموزن در لایه کاتالیست

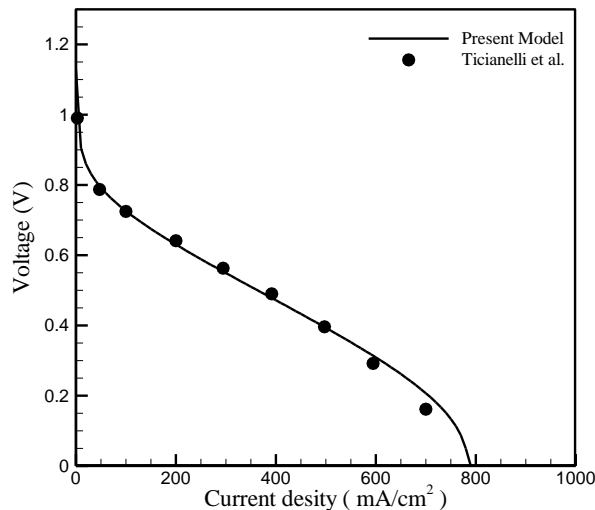


Fig 7 Comparison the results of agglomerate model with experimental data of Ticianelli et al [18]

شکل 7 مقایسه مدل توده‌ای با نتایج تجربی تسیانلی و همکاران [18]

در مدل توده‌ای افزایش می‌یابد به طوری که در چگالی جریان حدی که در آن غلظت واکنش‌گران در محل‌های واکنش به صفر میل می‌کند، افت فعال‌سازی به شدت افزایش یافته و ولتاژ خروجی پیل سوختی به شدت کاهش می‌یابد.

اختلاف نتایج در دو مدل کاتالیست از آن‌جا ناشی می‌شود که در مدل توده‌ای تأثیر ساختار کاتالیست در مدل‌سازی منظور شده است که این منجر به در نظر گرفتن یک مقاومت اضافی (یونیمر اطراف توده‌ها) در معادله واکنش می‌شود که در چگالی جریان‌های بالا محدودیت جدی در مقابل انتقال جرم ایجاد کرده و سبب می‌شود که ولتاژ خروجی پیل سوختی مطابق شکل 9 به طور ناگهانی کاهش یابد و با مقایسه با نتایج تجربی شکل 7 مشاهده می‌شود که مدل توده‌ای در چگالی جریان‌های بالا سازگاری بیشتری با نتایج تجربی دارد.

در شکل 10 منحنی تغییرات غلظت اکسیژن حل شده در طول لایه کاتالیست در دو مدل هموزن و توده‌ای با ضخامت 10 میکرومتر در ضریب تخلخل 0.11 با یکدیگر مقایسه شده‌اند. خط پر منحنی تغییرات غلظت

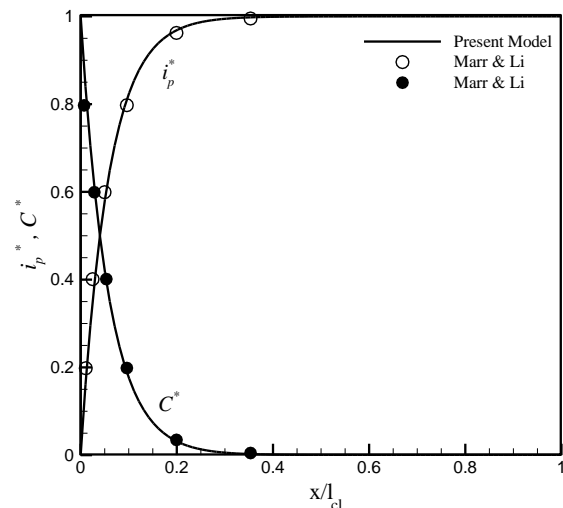


Fig 5 Comparison the results of present homogeneous model with modeling results of Marr & Li [8]

شکل 5 مقایسه نتایج مدل هموزن حاضر با نتایج مدل‌سازی مار و لی [8]

در شکل 7 منحنی عملکرد پیل سوختی بر پایه مدل توده‌ای با نتایج تجربی تسیانلی و همکاران [18] مقایسه شده که نتایج آن از دقت قابل قبولی برخوردار است. نتایج در چگالی جریان‌های متوسط و کمتر با نتایج تجربی انطباق بسیار خوبی دارند، ولی با افزایش چگالی جریان مقدار خطا اندکی افزایش می‌یابد که دلیل آن می‌تواند مفروضات ساده‌کننده‌ای باشد که در مدل‌سازی کاتالیست و دیگر اجزاء پیل سوختی به کار رفته است.

در شکل 8 منحنی‌های تغییرات افت فعال‌سازی در هر دو مدل هموزن و توده‌ای برحسب چگالی جریان ترسیم شده است. خط پر نشان‌دهنده منحنی افت فعال‌سازی مدل هموزن است که به جز در چگالی جریان‌های خیلی کم، در باقی چگالی جریان‌ها دارای تغییرات تقریباً ثابتی است، همچنین منحنی خط‌چین نشان‌دهنده منحنی تغییرات افت فعال‌سازی در مدل توده‌ای است. در چگالی جریان‌های متوسط و کمتر افت فعال‌سازی پیش‌بینی شده توسط دو مدل یکسان است، ولی رفته‌رفته با افزایش چگالی جریان افت فعال‌سازی

δ مدل توده‌ای به مدل هموژن ($r \rightarrow 0$ و δ نزدیک شده و مقدار افت فعال‌سازی به افت فعال‌سازی مدل هموژن میل می‌کند.

در شکل 12 تأثیر اندازه توده بر منحنی عملکرد پیل سوختی را نشان می‌دهد. نسبت اندازه توده‌ها به گونه‌ای انتخاب شده‌اند که ضریب تخلخل ثابت بماند؛ بنابراین با افزایش اندازه توده و یونیم اطراف آن مقاومت در مقابل واکنش افزایش یافته و غلظت اکسیژن در محل‌های واکنش کاهش می‌یابد که این منجر به افت عملکرد پیل سوختی می‌شود. با کاهش شعاع توده و یونیم اطراف آن، منحنی عملکرد بهبود یافته و منحنی عملکرد مدل کاتالیست توده‌ای به منحنی عملکرد مدل هموژن نزدیک می‌شود، زیرا مدل هموژن در حقیقت همان مدل توده‌ای است که در آن اندازه توده‌های بسیار کوچک شده‌اند.

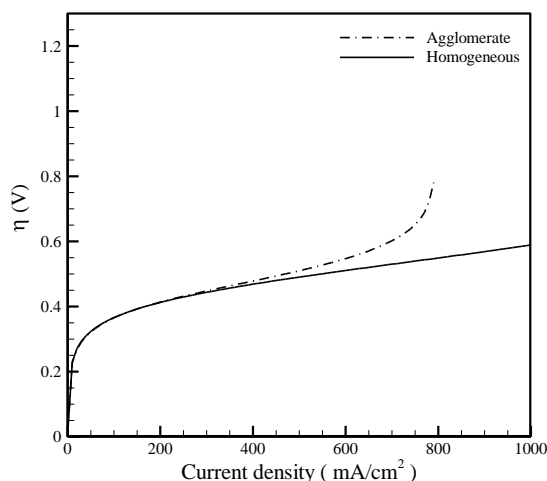


Fig 8 Comparison activation loss homogeneous & agglomerate model

شکل 8 مقایسه افت فعال‌سازی مدل هموژن و توده‌ای

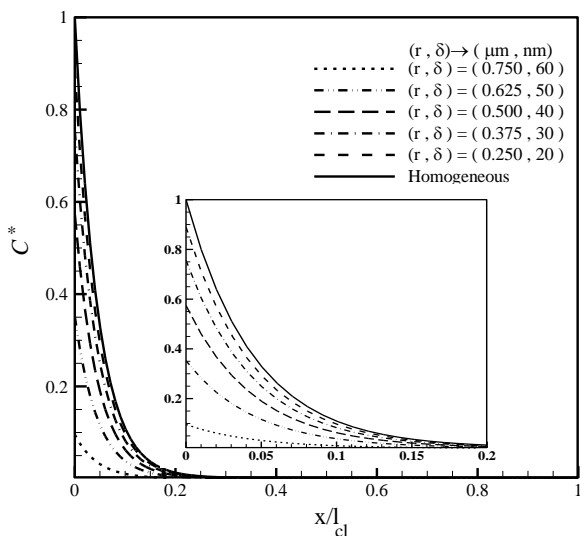


Fig 10 Comparison the oxygen concentration distribution in the homogeneous model with the agglomerate model for different value of r and δ

شکل 10 مقایسه توزیع غلظت اکسیژن در مدل هموژن و توزیع غلظت در سطح داخلی توده در مدل توده‌ای به ازای مقادیر مختلف r و δ

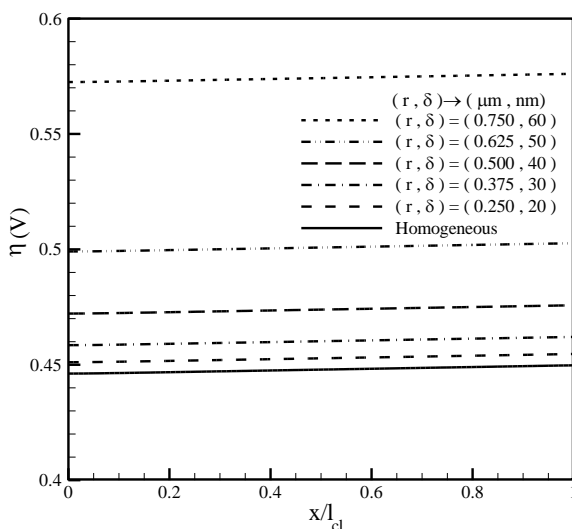


Fig 11 The variation of activation loss along of catalyst layer at different value of r and δ

شکل 11 تغییرات افت فعال‌سازی در طول لایه کاتالیست برای مقادیر مختلف r و δ

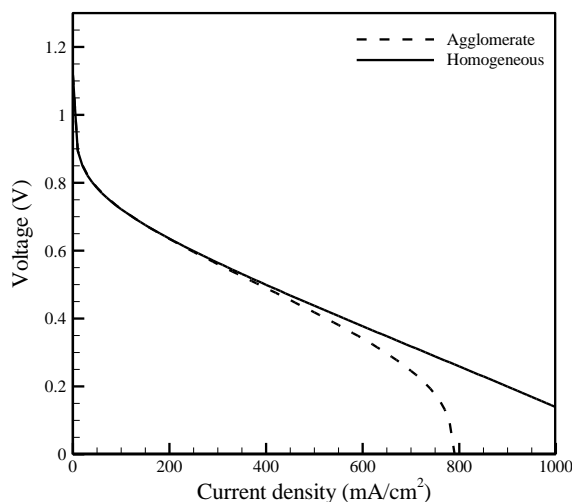


Fig 9 Comparison performance curve of fuel cell for homogeneous and agglomerate models

شکل 9 مقایسه منحنی عملکرد پیل سوختی برای مدل‌های هموژن و توده‌ای

اکسیژن در مدل هموژن را نشان می‌دهد و منحنی‌های خط‌چین تغییرات غلظت در داخل توده‌ها را به ازای مقادیر مختلف شعاع توده و ضخامت یونیم اطراف توده را نشان می‌دهند. به دلیل وجود یونیم اطراف توده‌ها مقاومت در مقابل واکنش در مقایسه با مدل هموژن بیشتر و در نتیجه غلظت اکسیژن در داخل توده‌ها از غلظت مدل هموژن کمتر است.

هر چه ضخامت لایه اطراف توده‌ها افزایش می‌یابد غلظت اکسیژن در سطح توده‌ها (محل وقوع واکنش) کاهش یافته و اکسیژن کمتری به سطح واکنش می‌رسد در نتیجه در چگالی جریان کمتری به چگالی جریان حدی می‌رسیم.

در شکل 11 منحنی‌های افت فعال‌سازی برحسب اندازه‌های مختلف r و δ در چگالی جریان پایه نشان داده شده است. خط پر نشان‌دهنده تغییرات افت فعال‌سازی برای مدل هموژن و خطوط خط‌چین برای مدل توده‌ای به ازای مقادیر مختلف r و δ در ضریب تخلخل 0.11 ترسیم شده است. نخست تغییرات افت فعال‌سازی در طول لایه کاتالیست برای هر دو مدل ناچیز است که می‌تواند به دلیل کوچک بودن ضخامت کاتالیست باشد، دوم مقدار افت فعال‌سازی برای مدل هموژن از مدل توده‌ای کمتر است و با کاهش اندازه r و

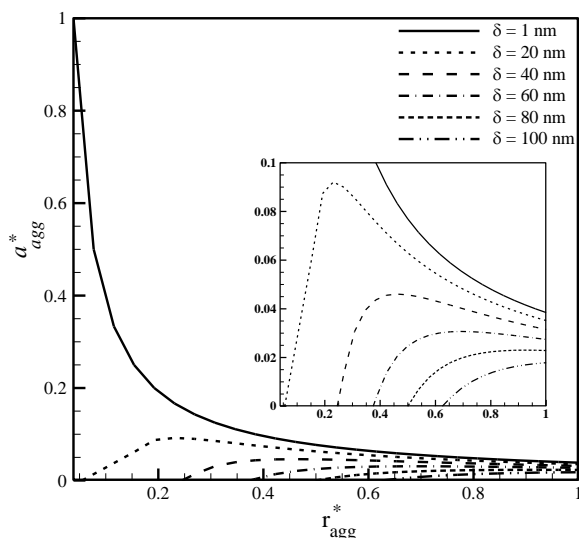


Fig 14 Agglomerate total surface variation to agglomerate radius at thickness of ionomer film around agglomerate

شکل 14 تغییرات سطح کل توده برحسب شعاع توده به ازای ضخامت‌های مختلف یونیمر اطراف توده

در شکل 15 تأثیر ضخامت یونیمر اطراف توده بر منحنی عملکرد پیل سوختی در یک شعاع توده نشان داده شده است. منحنی عملکرد با افزایش ضخامت یونیمر اطراف توده کاهش می‌یابد، زیرا ضریب تخلخل مطابق شکل 16 با افزایش ضخامت یونیمر کاهش می‌یابد و با کاهش ضریب تخلخل غلظت اکسیژن در سطح واکنش کاهش می‌یابد. از سویی دیگر در یک شعاع ثابت با افزایش ضخامت یونیمر مطابق شکل 14 سطح کل توده‌ها کاهش یافته و در نتیجه غلظت اکسیژن در سطح واکنش کاهش می‌یابد و این منجر به افت منحنی عملکرد می‌شود.

6-جمع بندی نتایج

در این مقاله کاتالیست کاند پیل سوختی پلیمری به صورت هموزن و توده‌ای مدل‌سازی شده و با یکدیگر مقایسه شده‌اند. معادلات حاکم همراه با معادلات

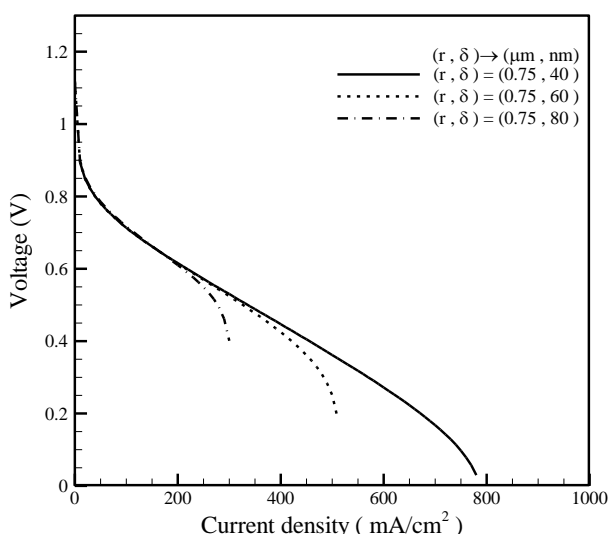


Fig 15 Effect of thickness of ionomer film around agglomerate on performance curve

شکل 15 تأثیر ضخامت یونیمر اطراف توده روی منحنی عملکرد

اثر تغییر شعاع توده بر منحنی عملکرد پیل سوختی در شکل 13 در یک ضخامت ثابت بررسی شده است. در یک δ ثابت، با افزایش شعاع توده ضریب تخلخل افزایش می‌یابد، بنابراین انتظار می‌رود که منحنی عملکرد پیل سوختی بهبود یابد، ولی بهبود نیافته است که دلیل آن را می‌توان با توجه به شکل 14 توضیح داد. شکل 14 منحنی تغییرات سطح کل توده‌ها برحسب شعاع بدون بعد توده‌ها در ضخامت‌های مختلف یونیمر اطراف توده نشان داده شده است. سطح کل توده‌ها با کاهش ضخامت توده افزایش می‌یابد؛ بنابراین اکسیژن بیشتری به سطح واکنش می‌رسند و منحنی عملکرد بهبود می‌یابد. در ضخامت ثابت با افزایش شعاع توده ابتدا سطح کل توده‌ها افزایش یافته و سپس با شیب بسیار کمی کاهش می‌یابد، به طوری که مقدار سطح توده‌ها به ازای شعاع‌های 0.75 و 1 تقریباً برابرند به این دلیل منحنی عملکرد تغییر چندانی نکرده است.

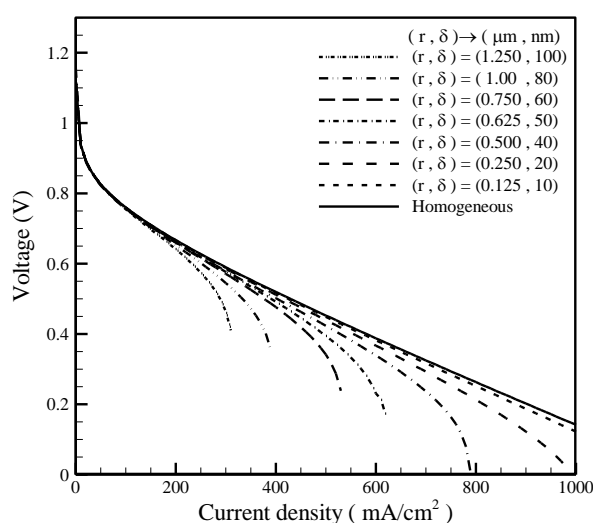


Fig 12 Comparison the performance curve of homogeneous model with agglomerate model at different values of r and δ

شکل 12 مقایسه منحنی عملکرد مدل هموزن با مدل توده‌ای در مقادیر مختلف r و δ

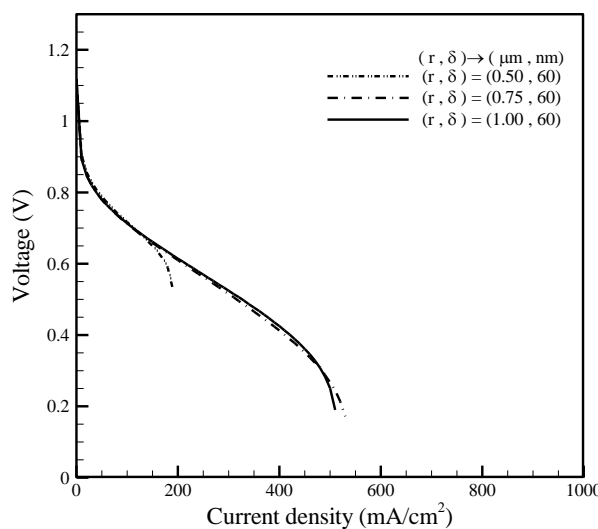


Fig 13 Effect of agglomerate radius on performance curve

شکل 13 تأثیر شعاع توده روی منحنی عملکرد

k_c	ثابت نیم واکنش کاتدی (s^{-1})
L	کسر حجمی
l_c	طول لایه کاتالیست (μm)
n	تعداد توده‌ها
P	فشار ($kgm^{-1}s^{-2}$)
R	نرخ مصرف ($molm^{-3}s^{-1}$)
r	شعاع (μm)
T	دما (K)
v	حجم (m^3)

علائم یونانی

α	ضریب انتقال
δ	ضخامت یونیمر (nm)
ε	ضریب تخلخل
η	اضافه پتانسیل (v)
σ	ضریب هدایت پروتون ($\Omega^{-1}m^{-1}$)
φ	عدد تاپلی
ϕ	پتانسیل الکتریکی (v)

بالانویس‌ها

eff	مؤثر
-----	------

زیرنویس‌ها

a	آند
agg	توده
c	کاند
cl	لایه کاتالیست
m	فاز الکترولیت
O	اکسیژن
O_2	اکسیژن
out	بیرونی
pt/c	پلاتین/کربن
ref	در حالت مبنا
s	فاز جامد
tot	کل

8- مراجع

- [1] K. W. Luma, J. J. McGuirkb, Three-dimensional model of a complete polymer electrolyte membrane fuel cell-model formulation, Validation and parametric studies, *Power Sources*, Vol. 143, No. 1-2, pp. 103-124, 2005.
- [2] D. Singh, D. M. Lu, N. Djilali, A Two-Dimensional Analysis of Mass Transport in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Engineering Society*, Vol. 37, No. 4, pp. 431-452, 1999.
- [3] N. Djilali, Computational modelling of polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells: Challenges and opportunities, *Energy*, Vol. 32, No. 4, pp. 269-280, 2007.
- [4] D. M. Bernardi, M. W. Verbrugge, Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte, *AIChE J*, Vol. 37, No. 8, pp. 1151-1163, 1991.
- [5] D. M. Bernardi, M. W. Verbrugge, A mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell, *Electrochemical Society*, Vol. 139, No. 9, pp. 2477-2491, 1992.
- [6] K. T. Jeng, C. P. Kuo, S. F. Lee, Modeling the catalyst layer of a PEM fuel cell cathode using a dimensionless approach, *Power*

¹ American Institute of Chemical Engineers

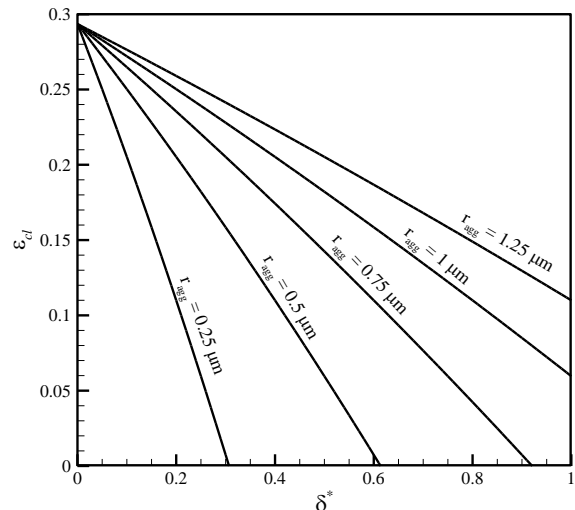


Fig 16 The effect of thickness of ionomer film around agglomerate to porosity variation at agglomerate radius

شکل 16 تأثیر ضخامت یونیمر اطراف توده بر حسب ضریب تخلخل به ازای شعاع‌های مختلف توده کمکی بیان‌کننده ترکیب و ساختار کاتالیست به همراه شرایط مرزی توسط نرم‌افزار متلب و روش تیراندازی حل و با نتایج عددی و تجربی موجود در مقالات معتبر اعتبارسنجی شده‌اند.

منحنی تغییرات غلظت در مدل هموژن نشان می‌دهد که با افزایش چگالی جریان ضخامت کمی از لایه کاتالیست مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ بنابراین بهینه‌سازی کاتالیست بسته به محدوده چگالی جریان کاری امری لازم و اقتصادی است.

مقایسه منحنی‌های افت فعال‌سازی دو مدل نشان می‌دهند که دو مدل در چگالی جریان‌های متوسط و کمتر افت‌های فعال‌سازی یکسانی را دارند، ولی در چگالی جریان‌های بالا در مدل توده‌ای به دلیل در نظر گرفتن مقاومت ناشی از ساختار، افت فعال‌سازی ناشی از انتقال جرم آن بیشتر است. با کاهش اندازه توده‌ها منحنی عملکرد پیل سوختی با مدل توده‌ای به سمت مدل هموژن میل می‌کند، چرا که در حقیقت مدل هموژن همان مدل توده‌ای که در آن اندازه توده‌ها بسیار کوچک شده است.

بررسی تأثیر اندازه شعاع توده‌ها و اندازه یونیمر اطراف آن بر منحنی عملکرد نشان می‌دهد که اگر نسبت شعاع به ضخامت به گونه‌ای انتخاب شود که ضریب تخلخل ثابت بماند با کاهش شعاع و ضخامت اطراف توده مقاومت در برابر واکنش کاهش یابد، ولی از طرف دیگر سطح کل توده‌ها افزایش می‌یابد، در نتیجه تأثیر این دو عامل غلظت اکسیژن در محل‌های واکنش افزایش یافته و منحنی عملکرد بهبود پیدا می‌کند.

7- فهرست علائم

A_s	سطح واکنش (m^2kg^{-1})
C	غلظت ($molm^{-3}$)
D	ضریب نفوذ (m^2s^{-1})
E_r	ضریب مؤثر توده
F	عدد فاراده ($Cmol^{-1}$)
H	ثابت هنری ($atmm^3mol^{-1}$)
i	چگالی جریان ($mAc m^{-2}$)
k	ضریب هدایت الکترون ($\Omega^{-1}m^{-1}$)

- [13] J. Kim, S. Lee, S. Srinivasan, Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance with an Empirical Equation, *Electrochemical Society*, Vol. 142, No. 8, pp.2670-2674, 1995.
- [14] Sh. Haji, Analytical modeling of PEM fuel cell i-V curve, *Renewable Energy*, Vol. 36, No. 2, pp 451-458, 2011.
- [15] P. C. Sui, L. D. Chen, J. P. Seaba, Y. Wariishi, Modeling and Optimization of a PEMFC Catalyst Layer, *SAE Technical paper*, 0148-7191, 1999.
- [16] E. Kooshki, S. Rowshanzamir, Parametric study and optimization of the cathode catalyst layer in PEM fuel cells, *6th Fuel Cell Seminar*, Shahid Rajaei Teacher Training University, Tehran, Iran, March 12 & 13, 2013.
- [17] M. Moein-Jahromi, M. J. Kermani, Performance prediction of fuel cell cathode catalyst layer using agglomerate model, *Hydrogen Energy*, Vol. 37, No. 23, pp. 17954-17966, 2012.
- [18] M. Secanell, K. Karan, A. Suleman, N. Djilali, Multi-variable optimization of PEMFC cathodes using an agglomerate model, *Electrochimica Acta*, Vol. 52, No. 22, pp. 6318-6337, 2007.
- [19] E. Ticianelli, C. Derouin, A. Redondo, S. Srinivasan, Methods to advance technology of proton exchange membrane fuel cells, *the Electrochemical Society*, Vol. 135, pp. 2209-2214, 1988.
- Sources*, Vol. 128, No. 2, pp. 145-151, 2004.
- [7] L. You, H. Liu, A parametric study of the cathode catalyst layer of PEM fuel cells using a pseudo-homogeneous model, *Hydrogen Energy*, Vol. 26, No. 9, pp. 991-999, 2001.
- [8] M. Curtis, X. Li, Composition and performance modeling of catalyst layer in a proton exchange membrane fuel cell, *Power Sources*, Vol. 77, No. 1, pp. 17-27, 1998.
- [9] D. Ghadiri Moghaddam, M. J. Kermani, The effect study of cathode catalyst layer structural parameters on the performance of a PEM fuel cell using numerical modeling, *3th fuel cell seminar*, 29 & 30 October, Tehran, Iran, 2009. (In Persian فارسی)
- [10] N. Khajeh-Hosseini-Dalasm, M. J. Kermani, D. Ghadiri Moghaddam, J. M. Stockie, A parametric study of cathode catalyst layer structural parameters on the performance of a PEM fuel cell, *Hydrogen Energy*, Vol. 35, No. 6, pp. 2417-2427, 2010.
- [11] K. Broka, P. Ekdunge, modelling the PEM fuel cell cathode, *Electrochemistry*, Vol. 27, No. 3, pp. 281-289, 1997.
- [12] N. P. Siegel, M. W. Ellis, D. J. Nelson, M. R. Von Spakovsky, Single domain PEMFC model based on agglomerate catalyst geometry, *Power Sources*, Vol. 115, No. 1, pp. 81-89, 2003.