ISSN: 2476-6909; Modares Mechanical Engineering. 2019;19(7):1663-1674

1D- 1D Modeling of High Pressure PEM Electrolyzers for Hydrogen Production

ARTICLE INFO

Article Type
Original Research

Authors
Hendooie L.[1] *MSc,*
Shafaghat R.*[1] *PhD,*
Ramiar A.[1] *PhD,*
Dardel M.[1] *PhD,*
Esmaili Q.[2] *PhD*

How to cite this article
Hendooie L, Shafaghat R, Ramiar A, Dardel M, Esmaili Q. 1D- 1D Modeling of High Pressure PEM Electrolyzers for Hydrogen Production. Modares Mechanical Engineering. 2019 ;19(7):1663-1674.

ABSTRACT

One of the most important factors in decreasing the lifetime and inappropriate performance of PEM electrolyzers is the non-uniform current distribution on membrane surface. Since the smoothest distribution of species and water leads to optimal current distribution, in this research, a 1D- 1D model has been developed that explores the distribution of species and water, and finally the current distribution in layers and determines the optimal performance conditions of the high PEM membrane electrolyzers. In this model, the pressure is assumed constant throughout the channel, the cell temperature is constant, and the membrane is fully hydrated. The length of the anode and cathode channels is divided into 20 equal parts. By simultaneously solving the equations along the channel and perpendicular to it in each section, the distribution of species and current are obtained. The result showed that by increasing the average flow density, the flow distribution is smoother along the channel and, with increasing water flow, the current distribution is smoothed, but it has little effect on the polarization curve. Fick's effect on the distribution of species at the interface between the membrane and the gas diffusion layer has been investigated. Finally, the effect of thickness on the polarization curve is determined. By increasing the thickness of the membrane and the electrodes, the function of the system decreases.

Keywords PEM Electrolyzer; 1D- 1D Modeling; Hydrogen Production; Current Distribution

[1]Mechanical Engineering Faculty, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran
[2]Management & Technology Applications School, Amol University of Special Modern Technologies, Amol, Iran

Correspondence
Address: Mechanical Engineering Faculty, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran
Phone: -
Fax: -
rshafaghat @nit.ac.ir

Article History
Received: May 06, 2018
Accepted: December 24, 2018
ePublished: July 01, 2019

CITATION LINKS

[1] An overview of polymer electrolyte membrane electrolyzer for hydrogen production: Modeling and mass transport [2] One-dimensional dynamic modeling of a high-pressure water electrolysis system for hydrogen production [3] Theoretical model and experimental analysis of a high pressure PEM water electrolyser for hydrogen production [4] Identification and monitoring of a PEM electrolyser based on dynamical modelling [5] An experimentally validated steady state polymer electrolyte membrane water electrolyser model [6] PEM electrolysis simulation and validation [7] A simple model for Solid Polymer Electrolyte (SPE) water electrolysis [8] Dynamic modelling of a Proton Exchange Membrane (PEM) electrolyzer [9] Semiempirical model based on thermodynamic principles for determining 6 kW proton exchange membrane electrolyzer stack characteristics [10] Fitting regression model and experimental validation for a high-pressure PEM electrolyzer [11] Dynamic modeling and simulation of a proton exchange membrane electrolyzer for hydrogen production [12] Modelling and simulation of a Proton Exchange Membrane (PEM) electrolyser cell [13] Performance analysis of polymer-electrolyte water electrolysis cell at a small-unit test cell and performance prediction of large stacked cell [14] Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte

Copyright© 2019, TMU Press. This open-access article is published under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License which permits Share (copy and redistribute the material in any medium or format) and Adapt (remix, transform, and build upon the material) under the Attribution-NonCommercial terms.

مدل‌سازی یک‌بعدی- یک‌بعدی الکترولایزرهای غشای تبادل پروتونی فشار بالا برای تولید هیدروژن

لیلا هندویی MSc
دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران
روزبه شفقت* PhD
دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران
عباس رامیار PhD
دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران
مرتضی دردل PhD
دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران
قدیر اسماعیلی PhD
دانشکده مهندسی فناوری های نوین، دانشگاه تخصصی فناوری‌های نوین آمل، آمل، ایران

چکیده
یکی از مهم‌ترین عوامل در کاهش طول عمر و عمکرد نامناسب الکترولایزرهای پلیمری، پخش غیریکنواخت جریان در سطح غشا است. از آنجایی که هموارترین پخش گونه‌ها و آب منجر به رسیدن به پخش بهینه جریان می‌شود بنابراین در پژوهش حاضر مدل یک‌بعدی- یک‌بعدی توسعه داده شده است که پخش گونه‌ها و آب و در نهایت توزیع جریان در لایه‌ها را بررسی کرده و شرایط عملکرد بهینه الکترولایزر غشای تبادل پروتونی فشار بالا را تعیین می‌کند. در این مدل فشار در طول کانال ثابت، دمای سلول ثابت و غشا کاملاً هیدراته فرض شده است. طول کانال‌های آند و کاتد به ۲۰ قسمت مساوی تقسیم شده و با حل هم‌زمان معادلات در راستای کانال و در راستای عمود بر آن در هر قسمت، پخش گونه‌ها و جریان به دست می‌آید. نتایج نشان دادند که با افزایش چگالی جریان متوسط توزیع جریان در راستای کانال هموارتر و با افزایش دبی آب ورودی پخش جریان هموارتر شده، ولی تاثیر چندانی بر منحنی قطبش ندارد. اثر فیک در پخش گونه‌ها در سطح مشترک غشا و لایه نفوذ گاز بررسی و در نهایت با بررسی تاثیر ضخامت بر منحنی قطبش معین شده است. با افزایش ضخامت غشا و الکترودها عملکرد سیستم کاهش می‌یابد.

کلیدواژه‌ها: الکترولایزر پلیمری، مدل‌سازی یک‌بعدی- یک‌بعدی، تولید هیدروژن، توزیع جریان

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۲/۱۶
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۰/۰۳
*نویسنده مسئول: rshafaghat @nit.ac.ir

۱-مقدمه

استفاده از منابع فسیلی آثار زیان‌بخش و جبران‌ناپذیری بر محیط زیست گذاشته و در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی برای یافتن منابع جدید انرژی پاک و تجدیدپذیر صورت گرفته است که از آن جمله می‌توان انرژی باد و خورشید را نام برد. گسترش تکنولوژی پیل‌های سوختی پلیمری و امکان تولید هیدروژن مورد نیاز از منابع انرژی تجدیدپذیر، سوخت هیدروژن را به‌عنوان یکی از مهم‌ترین گزینه‌های جایگزین سوخت‌های فسیلی مطرح نموده است. تاکنون روش‌های مختلفی از قبیل رفرمر گاز، رفرمر بایوگاز، الکترولایزر و غیره برای تولید هیدروژن مورد استفاده قرار گرفته‌اند اما الکترولایزرها با توجه به ابعاد، خلوص بالای هیدروژن تولیدی، تولید هیدروژن در فشار بالا و قابلیت ترکیب‌شدن با منابع انرژی تجدیدپذیر یکی از مهم‌ترین گزینه‌ها برای تولید هیدروژن هستند. در سال‌های اخیر، تحقیقات زیادی روی الکترولایزرهای پلیمری به‌دلیل قابلیت تحمل چگالی جریان بالا و ایمنی بالا صورت گرفته است. در الکترولایزرهای پلیمری طی فرآیندی مشابه پیل‌های سوختی پلیمری، آب به اکسیژن و هیدروژن تبدیل می‌شود[1]. الکترولایزرهای پلیمری به دو دسته فشار بالا و اتمسفریک یا فشار پایین تقسیم‌بندی می‌شوند[2]. مهم‌ترین مزیت الکترولایزرهای فشار بالا در مقایسه با نوع دوم، توانایی تولید هیدروژن با فشار خروجی بالا است که منجر به کاهش هزینه‌های زیاد و عدم نیاز به فشرده‌سازی هیدروژن تولیدی می‌شود[3].

به‌منظور بهبود عملکرد الکترولایزرهای غشای پلیمری شناسایی عوامل تاثیرگذار در عملکرد مهم بوده و توسعه مدل‌های شبیه‌سازی ابزاری قدرتمند در اختیار محققان قرار می‌دهد. از آنجایی که در الکترولایزرهای پلیمری پدیده‌های متعددی- از مقیاس بسیار کوچک در کاتالیست و لایه نفوذ تا مقیاس بزرگ در طول کانال و سری- روی عملکرد آنها تاثیرگذار هستند، بنابراین مدل‌های ارایه‌شده نیز بسته به میزان درنظرگرفتن جزئیات پدیده‌ها دارای تنوع زیادی بوده و هر کدام از این مدل‌ها براساس فرضیات به‌کاررفته در آنها، برای بررسی برخی از این پدیده‌ها مناسب هستند. این مدل‌ها می‌توانند با بررسی ویژگی‌های اساسی الکترولایزر به ارزیابی رفتار آن در شرایط کاری متفاوت پرداخته و در نهایت منجر به طراحی بهینه آن شود[1]. به‌طور کلی دو روش مدل‌سازی عددی و صفر بعدی برای الکترولایزرها می‌توان در نظر گرفت[2]. اگرچه اغلب از دینامیک سیالات محاسباتی در طراحی دقیق تک سل و کانال استفاده می‌شود ولی این مدل‌ها علی‌رغم توانایی در بررسی جزئیات، با توجه به حجم محاسباتی بالا از سرعت پاسخ‌دهی مناسبی برخوردار نبوده، بنابراین در طراحی در سطح سری یا برای کنترل کل مجموعه قابل استفاده نیستند. بنابراین برای شبیه‌سازی عملکرد سری الکترولایزر، مدل‌های صفر بعدی از توانمندی بالایی برخوردار نیستند. این مدل‌ها سرعت پاسخ‌دهی بالایی دارند و معمولاً نتایج با استفاده از ثابت‌های تجربی تصحیح می‌شوند[1].

لبال و همکاران[4] مدل دینامیکی صفر بعدی تحلیلی ترمودینامیکی برای الکترولایزر غشای تبادل پروتونی ارایه داده‌اند که از آن به‌منظور کنترل بهینه و پیشنهاد ابزارهای مونیتورینگ مناسب استفاده نموده‌اند. ولتاژ مدار باز، تلفات فعال‌سازی، تلفات نفوذ و تلفات اهمیک به‌صورت یک مدل مداری الکتریکی استاتیکی با یک مدل گرمایی دینامیکی کوپل شده است.

ددیگاما و همکاران[5] یک مدل صفر بعدی استاتیکی همدما با حذف تلفات غلظتی و همچنین درنظرگرفتن نفوذ آب از غشا در اثر درگ الکترواسمزیک و گرادیان فشار و مدل‌سازی مداری شبکه مقاومت اهمیک الکترولایزر ارایه داده‌اند و منحنی قطبش را استخراج کرده و اعتبارسنجی آن را با نتایج آزمایشگاهی به اثبات رسانده‌اند.

فریتز و همکاران[6] یک شبیه‌سازی صفر بعدی به‌منظور بهینه‌سازی شرایط کاری و هندسی سلول الکترولایزر ارایه داده‌اند. این شبیه‌سازی الکترولایزر را در شرایط چگالی جریان بالاتر در محدوده ۲ تا $۴ A/cm^2$ با درنظرگرفتن انتقال جرم در غشا و تلفات اهمی برای انتقال الکترون و پروتون که در این شرایط غالب است، مدل کرده‌اند. نتایج این شبیه‌سازی با یک سلول الکترولایزر به اثبات رسیده است. طبق نتایج این تحقیق با افزایش دما شرایط عملکردی ولتاژ- جریان بهبود می‌یابد.

چوی و همکاران[7] مدل تحلیلی ساده صفر بعدی به‌منظور به‌دست‌آوردن منحنی قطبش ارایه داده‌اند. تلفات فعال‌سازی و اهمیک و همچنین انتقال جرم در غشا در نظر گرفته شده است. درستی اعتبار مدل با انجام کار آزمایشگاهی به اثبات رسیده و به این نتیجه رسیده‌اند اگرچه تلفات فعال‌سازی در کاتد نسبتاً سریع

است ولی تلفات آندیک عمده‌ترین دلیل افت ولتاژ سلول است و این تلفات در چگالی جریان پایین‌تر شیب بیشتری دارد.

گرگون[8] یک مدل دینامیکی صفر بعدی همدما ارایه داده‌اند که تولید هیدروژن به‌صورت یک زیرمدل دینامیکی به دست آمده است. درستی اعتبار مدل با انجام کار آزمایشگاهی تحت رفتار دینامیکی به اثبات رسیده است. فشار مخزن ذخیره‌سازی هیدروژن در هر لحظه به‌منظور درنظرگرفتن ملاحظات ایمنی محاسبه شده است. زیرمدل دینامیکی تولید هیدروژن برای طراحی سیستم‌های کنترلی به هنگام کوپلینگ الکترولایزر با منابع تجدیدپذیر انرژی می‌تواند به کار رود.

دیل و همکاران[9] یک مدل نیمه‌تجربی صفر بعدی استاتیکی غیرهمدما به دست آورده‌اند که با درنظرگرفتن تلفات فعال‌سازی و اهمیک نتایج آن با یک الکترولایزر ۶ سلولی اعتبارسنجی شده است. مشخص شده ولتاژ برگشت‌پذیر بدون تاثیر از فشار با افزایش دما طی یک روند خطی کاهش می‌یابد. رسانایی غشا با افزایش دما افزایش می‌یابد. به‌منظور افزایش بازده باید مقاومت اهمیک و همچنین ضخامت غشا و تلفات فعال‌سازی را کاهش دهیم.

سانترالی و همکاران[10] یک مدل آزمایشگاهی صفر بعدی استاتیکی غیرهمدما برای یک سلول الکترولایزر فشار بالا (۷۰بار) ارایه داده‌اند. آنها به این نتیجه رسیده‌اند؛ مهم‌ترین فاکتورهایی که خروجی سیستم را تغییر می‌دهند دمای آب ورودی به مجموعه الکترولایزر و فشار کانال کاتدی است و بیشترین کار مصرفی سلول در بالاترین فشار و کمترین دما به دست می‌آید.

مارانجیو و همکاران[3] یک مدل تحلیلی صفر بعدی استاتیکی غیرهمدما را ارایه دادند که با انجام آزمایش‌هایی بر یک الکترولایزر فشار بالای غشا پروتونی اعتبار آن به اثبات رسیده است. در این مدل تاثیر دما و فشار بر منحنی قطبش به‌صورت آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار گرفته است.

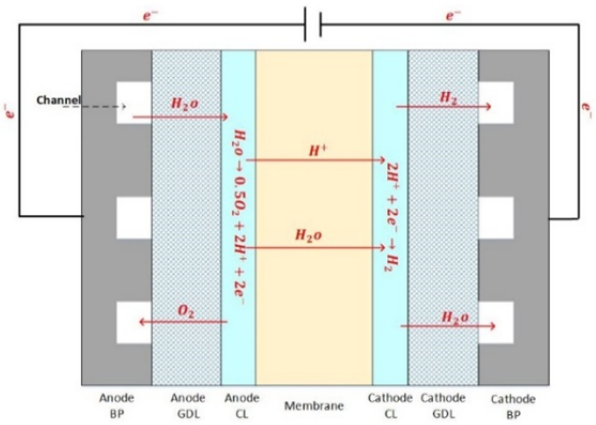
آواشی و همکاران[11] یک مدل شبیه‌سازی صفر بعدی دینامیکی غیرهمدما که به‌منظور تحقیق در رابطه با تاثیر شرایط کاری و تاثیر اجزای الکترولایزر بر عملکرد آن طراحی شده است را ارایه داده‌اند. آنها به این نتیجه رسیده‌اند که با افزایش فشار ولتاژ کلی سلول افزایش و در نتیجه بازده سیستم کاهش می‌یابد و با افزایش چگالی جریان نرخ انتقال آب از طریق غشا افزایش می‌یابد.

کیم و همکاران[2] نخستین مدل دینامیکی یک‌بعدی در امتداد طول کانال‌های آند و کاتد را ارایه دادند که به‌منظور پیشگویی رفتار نفوذ عرضی گاز، انتقال آب از طریق غشا، تراکم‌پذیری گاز و تبخیر آب به کار رفته است. توازن جرم مولی در کانال‌های آند و کاتد و همچنین تلفات فعال‌سازی و اهمیک و نفوذ و توازن انرژی در کانال‌های آند و کاتد و غشا در نظر گرفته شده است. نرخ تبخیر آب با تعریف یک تابع هدف به دست آمده است. محدوده وسیعی از تاثیرات پارامترها هم در حالت دینامیکی و هم در حالت استاتیکی بر عملکرد سلول در این تحقیق بررسی شده‌اند. کسر حجمی هیدروژن در کانال آند در چگالی‌های جریان پایین و نرخ پایین جریان آب ورودی به‌طور ناگهانی افزایش می‌یابد. به‌دلیل ملاحظات ایمنی بهترین شرایط کاری برای الکترولایزرهای فشار بالا نرخ جریان آب ورودی بالاتر و چگالی جریان بالا است.

به‌منظور افزایش دقت مدل‌های صفر بعدی و همچنین، بهره‌گرفتن از مزیت سرعت پاسخ‌دهی بالای آنها، مدل‌های یک‌بعدی- یک‌بعدی مطرح شده است. پخش گونه‌ها در کانال‌ها، غشا و الکترود از طریق تاثیر بر پخش جریان، در عملکرد بهینه و طول عمر الکترولایزر موثر است. بنابراین بررسی پخش گونه‌ها در هر لایه در راستای کانال و در جهت عمود بر آن حایز اهمیت است. در این پژوهش مدل یک‌بعدی- یک‌بعدی توسعه داده شده که توانایی بررسی عملکرد الکترولایزر فشار بالا تحت تاثیر جریان‌های دوفازی گازهای تولید شده و آب در کانال و غشا برخوردار است، همچنین پخش گونه‌ها و پخش جریان در هر لایه در راستای کانال و عمود بر آن دیده شده است. مزیت این مدل در مقایسه با مدل *کیم* و همکاران[2] این است که اثر لایه انتقال گاز در آند و کاتد را در نظر گرفته و درستی نتایج به‌دست‌آمده با نتایج آزمایشگاهی محقق شده است. همچنین در مقایسه با مدل *مارانجیو* و همکاران[3]، در مدل حاضر غلظت آب و گونه‌های دیگر در طول کانال‌ها متغیر در نظر گرفته شده است.

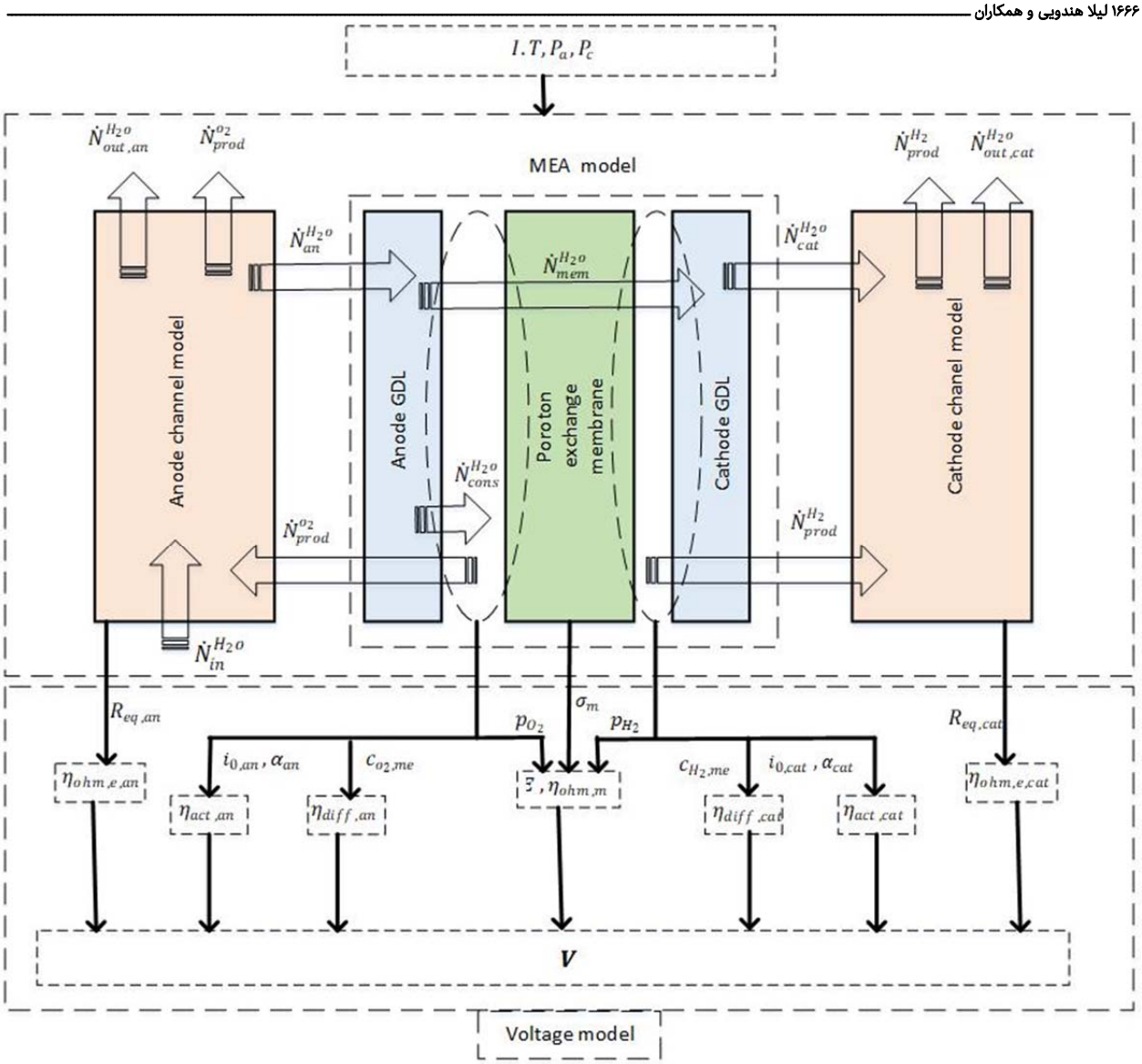
۲- توصیف مدل

الکترولایزرهای پلیمری شامل دو بخش آند و کاتد هستند که توسط غشای پلیمری از یکدیگر جدا می‌شوند. آب در سمت آند از طریق کانال‌های ایجادشده روی صفحه دوقطبی آند در تماس با غشای پلیمری قرار می‌گیرد. آب پس از عبور از لایه نفوذ غشا، به سطح لایه کاتالیستی رسیده و با انجام واکنش الکتروشیمیایی به اکسیژن و پروتون تجزیه می‌شود. پروتون‌های تولیدشده از طریق غشا به لایه کاتالیستی در سمت کاتد منتقل شده و با الکترون‌های تامین‌شده از لایه نفوذ و صفحه دوقطبی سمت کاتد واکنش داده و هیدورژن تولید می‌شود. هیدروژن تولیدی همراه با آب نفوذی عبور نموده از سمت آند به کاتد از طریق کانال‌های صفحه دوقطبی در سمت کاتد به بیرون منتقل می‌شوند تا در جداساز، از یکدیگر جدا شوند. همچنین، آب واکنش نداده و اکسیژن تولیدی در کانال آند به سمت جداکننده اکسیژن و آب فرستاده می‌شوند[1]. در شکل ۱ بخش‌های مختلف الکترولایزر و واکنش‌های انجام‌شونده در هر بخش نشان داده شده است.



شکل ۱) شماتیک اجزای الکترولایزر و واکنش‌های شیمیایی در سلول

عملکرد الکترولایزر علاوه بر جنس و ویژگی مواد استفاده‌شده در بخش‌های مختلف، به‌نحوه توزیع آب و همچنین، انتقال گازهای تولیدشده به بیرون وابسته است. به‌منظور بررسی عملکرد الکترولایزر در مدل توسعه داده‌شده، الکترولایزر به بخش‌های یکسان در امتداد کانال تقسیم‌بندی و سپس، عملکرد الکترولایزر در هر بخش محاسبه شده و از خروجی هر بخش به‌عنوان ورودی بخش بعدی استفاده خواهد شد. هر بخش شامل چهار زیرمدل کانال و لایه نفوذ در دو سمت آند و کاتد، غشا و ولتاژ است که ارتباط میان هر یک از زیرمدل‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است. در ادامه معادلات حاکم بر هر زیرمدل معرفی شده و سپس نحوه ارتباط میان آنها و الگوریتم حل اشاره خواهد شد.



شکل ۲) جریان‌های جرمی کلی در لایه‌های سلول-زیرمدل‌های مدل حاضر- الگوریتم میان زیرمدل‌ها

۳- معادلات حاکم بر هر بخش

الگوی جریان در یک سیستم واقعی به‌دلیل توزیع سه‌بعدی، مصرف پیوسته آب و تشکیل ترکیب‌های گازی به‌شدت پیچیده است[2]. فرضیات در نظر گرفته‌شده در این مدل به‌منظور ساده‌سازی این الگوی پیچیده به قرار زیر است:

۱) جریان گاز و آب در هر کانال یک جریان یک‌بعدی پیوسته با سرعت یکسان است.

۲) در طول کانال‌ها فشار ثابت فرض شده است.

۳) غشا کاملاً از آب اشباع شده است.

۴) سلول به شکل مربع فرض شده است تا امکان ایجاد جریان یک‌بعدی وجود داشته باشد.

۵) دمای درونی سلول در طول کانال‌های آند و کاتد و همچنین در راستای عمود بر آن در لایه‌های انتشار گاز و غشا ثابت فرض شده است.

۶) گازهای اکسیژن و هیدروژن گاز کامل در نظر گرفته می‌شوند.

۷) فشار در کانال آند فشار اتمسفر و در کانال کاتد متغیر تا ۷۰بار در نظر گرفته شده است.

۸) شرایط پایا است.

۹) واکنش‌های شیمیایی در سراسر هر بخش یکنواخت است.

۳-۱- زیرمدل کانال

در سمت آند، در هر قسمت آب مورد نیاز وارد شده ($\dot{N}^{H_2O}_{in,an,seg}$) و کسری از آن وارد لایه نفوذ گاز آند می‌شود ($\dot{N}^{H_2O}_{an,seg}$) و در نهایت، باقی‌مانده از سمت دیگر خارج می‌شود ($\dot{N}^{H_2O}_{out,an,seg}$). با استفاده از قانون بقا جرم برای کل کانال آند به‌عنوان حجم کنترل داریم:

$$\dot{N}^{H_2O}_{out,an,seg} = \dot{N}^{H_2O}_{in,an,seg} - \dot{N}^{H_2O}_{an,seg} \quad (۱)$$

همچنین اکسیژن تولیدی در هر قسمت ($\dot{N}^{O_2}_{prod,seg}$) از سطح مشترک لایه نفوذ گاز و کانال در طول کانال وارد آند شده و از سمت دیگر آن خارج می‌شود.

در سمت کاتد، در هر قسمت آب در سمت آند از غشا عبور نموده ($\dot{N}^{H_2O}_{cat,seg}$) و وارد کانال کاتد می‌شود ($\dot{N}^{H_2O}_{in,cat,seg}$) و از انتهای آن خارج می‌شود ($\dot{N}^{H_2O}_{out,cat,seg}$). با استفاده از قانون بقای جرم برای کل کانال کاتد به‌عنوان حجم کنترل داریم:

$$\dot{N}^{H_2O}_{out,cat,seg} = \dot{N}^{H_2O}_{in,cat,seg} - \dot{N}^{H_2O}_{cat,seg} \quad (۲)$$

هیدروژن تولیدشده از سطح مشترک لایه نفوذ گاز و کانال در طول

کانال وارد کاتد شده ($\dot{N}_{\mathrm{prod}}^{H_2}$) و از سمت دیگر خارج می‌شود.
با درنظرگرفتن یک المان بسیارنازک با ضخامت dx در راستای کانال معادلات بقای جرم گونه‌ها در راستای کانال آند به‌صورت زیر نوشته می‌شود[2]:

$$-\frac{\partial(u_a C_{H_2o,ch,an,seg})}{\partial z}-\frac{1}{Ah_{\mathrm{ch}}}\dot{N}_{\mathrm{an,seg}}^{\mathrm{H_2o}}=0 \qquad (۳)$$

$$-\frac{\partial(u_{\mathrm{a}}C_{\mathrm{O_2,ch,seg}})}{\partial z}+\frac{1}{Ah_{\mathrm{ch}}}\dot{N}_{\mathrm{prod,seg}}^{\mathrm{o_2}}=0 \qquad (۴)$$

همچنین در طول کانال کاتد داریم:

$$-\frac{\partial(u_{\mathrm{c}}C_{\mathrm{H_2o,ch,cat,seg}})}{\partial z}+\frac{1}{Ah_{\mathrm{ch}}}\dot{N}_{\mathrm{cat,seg}}^{\mathrm{H_2o}}=0 \qquad (۵)$$

$$-\frac{\partial(u_{\mathrm{c}}C_{\mathrm{H_2,ch,seg}})}{\partial z}+\frac{1}{Ah_{\mathrm{ch}}}\dot{N}_{\mathrm{prod,seg}}^{\mathrm{H_2}}=0 \qquad (۶)$$

که $C_{\mathrm{H_2o,ch,an,seg}}$، $C_{\mathrm{O_2,ch,seg}}$، $C_{\mathrm{H_2o,ch,cat,seg}}$ و $C_{\mathrm{H_2,ch,seg}}$ در هر قسمت به‌ترتیب غلظت آب و اکسیژن در طول کانال آند و غلظت آب و هیدروژن در طول کانال کاتد هستند. u_{a} و u_{c} سرعت جریان در کانال آند و سرعت جریان در کانال کاتد است. $\dot{N}_{an,seg}^{\mathrm{H_2o}}$، $\dot{N}_{\mathrm{prod,seg}}^{\mathrm{o_2}}$، $\dot{N}_{\mathrm{cat,seg}}^{\mathrm{H_2o}}$ و $\dot{N}_{\mathrm{prod,seg}}^{\mathrm{H_2}}$ به‌ترتیب نرخ مولی جریان آب آند، نرخ مولی اکسیژن در امتداد کانال آند، نرخ مولی جریان آب کاتد و نرخ مولی هیدروژن در امتداد کانال کاتد هستند.
در سطح مشترک لایه‌های انتقال گاز و غشا نرخ‌های مولی هیدروژن و اکسیژن تولیدی و آب مصرفی با جریان اعمالی به سلول از طریق قانون فاراده به دست می‌آید:

$$\dot{N}_{\mathrm{cons,seg}}^{\mathrm{H_2o}}=\frac{I_{\mathrm{seg}}}{2F} \qquad (۷)$$

$$\dot{N}_{\mathrm{prod,seg}}^{\mathrm{o_2}}=\frac{I_{\mathrm{seg}}}{4F} \qquad (۸)$$

$$\dot{N}_{\mathrm{prod,seg}}^{\mathrm{H_2}}=\frac{I_{\mathrm{seg}}}{2F} \qquad (۹)$$

همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است در امتداد محور طولی کانال‌ها آب وارد شده به لایه نفوذ گاز آند، کسری در واکنش الکتروشیمیایی تجزیه ($\dot{N}_{\mathrm{cons,seg}}^{\mathrm{H_2o}}$) و باقی‌مانده از غشا عبور می‌کند ($\dot{N}_{\mathrm{mem,seg}}^{\mathrm{H_2o}}$). آب عبوری از غشا وارد کانال کاتد می‌شود ($\dot{N}_{\mathrm{cat,seg}}^{\mathrm{H_2o}}$). بنابراین طبق قانون بقای جرم در هر مکان در طول کانال‌ها داریم:

$$\dot{N}_{\mathrm{an,seg}}^{\mathrm{H_2o}}=\dot{N}_{\mathrm{mem,seg}}^{\mathrm{H_2o}}+\dot{N}_{\mathrm{cons,seg}}^{\mathrm{H_2o}} \qquad (۱۰)$$

$$\dot{N}_{\mathrm{cat,seg}}^{\mathrm{H_2o}}=\dot{N}_{\mathrm{mem,seg}}^{\mathrm{H_2o}} \qquad (۱۱)$$

حجم کانال آند و کاتد ثابت و برابر مجموع حجم مایع و حجم گاز است. بنابراین در هر مکان و زمان داریم:

$$\mathrm{k=an,cat},\ V_{\mathrm{ch,k}}=V_{\mathrm{g,k}}+V_{\mathrm{l,k}} \qquad (۱۲\text{- الف})$$

(۱۲- ب)

$$\mathrm{k=an,cat,\ j=O_2,H_2},\ V_{\mathrm{g,k}}=\frac{C_{\mathrm{j,ch}}V_{\mathrm{ch,k}}RT_{\mathrm{k}}}{P_{\mathrm{k}}}$$

(۱۲- ج)

$$\mathrm{k=an,cat},\ V_{\mathrm{l,k}}=\frac{C_{\mathrm{H_2o,ch,k}}M_{\mathrm{H_2o}}V_{\mathrm{ch,k}}}{\rho_{\mathrm{H_2o}}}$$

که $V_{\mathrm{ch,k}}$، $V_{\mathrm{g,k}}$ و $V_{\mathrm{l,k}}$ به‌ترتیب حجم کانال، حجم گاز و حجم آب و $M_{\mathrm{H_2o}}$ و $\rho_{\mathrm{H_2o}}$ به‌ترتیب برابر با جرم مولکولی و چگالی آب هستند.

۲-۳- زیرمدل لایه نفوذ گاز (الکترود)

غلظت آب در هر دو طرف غشا می‌تواند به‌صورت تابعی از غلظت آب در کانال الکترود بیان شود (شکل ۳). در حقیقت براساس قانون نفوذ فیک که در لایه‌های انتقال گاز اعمال می‌شوند:

$$\dot{n}_{\mathrm{an,seg}}^{\mathrm{H_2o}}=\frac{\dot{N}_{\mathrm{an,seg}}^{\mathrm{H_2o}}}{A}=D_{\mathrm{eff,an}}\frac{C_{\mathrm{H_2o,ch,an,seg}}-C_{\mathrm{H_2ome,an,seg}}}{\delta_{\mathrm{e,an}}} \qquad (۱۳)$$

$$\dot{n}_{\mathrm{cat,seg}}^{\mathrm{H_2o}}=\frac{\dot{N}_{\mathrm{cat,seg}}^{\mathrm{H_2o}}}{A}=D_{\mathrm{eff,cat}}\frac{C_{\mathrm{H_2o,me,cat,seg}}-C_{\mathrm{H_2o,ch,cat,seg}}}{\delta_{\mathrm{e,cat}}} \qquad (۱۴)$$

که در آن $D_{eff,an}$ و $D_{eff,cat}$ ضریب نفوذ دوتایی موثر O_2/H_2O و H_2/H_2O هستند و با اعمال تاثیر تخلخل در ضرایب نفوذ محاسبه می‌شوند:

$$D_{\mathrm{eff,A-B}}=D_{A-\mathrm{B}}\times\varepsilon\times\left(\frac{\varepsilon-\varepsilon_{\mathrm{p}}}{1-\varepsilon_{\mathrm{p}}}\right)^{\alpha} \qquad (۱۵)$$

که ε تخلخل الکترودها بوده و مقدار آن برابر ۰/۳ است. همچنین، مقدار ضرایب آستانه نفوذ، ε_p وضریب تجربی α به‌ترتیب برابر ۰/۱۱ و ۰/۷۸۵ است. ضریب نفوذ دوتایی برای هر مخلوط داده‌شده با ترکیب دوتایی A و B می‌تواند به‌صورت زیر ارزیابی شود:

$$PD_{\mathrm{A-B}}=a\left(\frac{T}{\sqrt{T_{\mathrm{c,A}}T_{\mathrm{c,B}}}}\right)^{b}\left(P_{\mathrm{c,A}}P_{\mathrm{c,B}}\right)^{1/3}\left(T_{\mathrm{c,A}}T_{\mathrm{c,B}}\right)^{5/12}\left(\frac{1}{M_{\mathrm{m,A}}}+\frac{1}{M_{\mathrm{m,B}}}\right)^{1/2} \qquad (۱۶)$$

که $P(\mathrm{atm})$ فشار و $T(\mathrm{K})$ دما، $D_{\mathrm{A-B}}(\mathrm{cm^2/s})$ ضریب نفوذ دوتایی برای هر مخلوط a و b ضرایب بی‌بعد تجربی، Tc، Pc و $M\mathrm{m}$ به‌ترتیب دمای بحرانی و فشار بحرانی و جرم مولی هستند[3].

۳-۳- زیرمدل لایه غشای پلیمری

به‌طور ایده‌آل آب تنها در آند جریان دارد، اما در عمل مقداری از آب از طریق غشا از آند به کاتد می‌رود. سه مکانیزم اصلی در این انتقال نقش دارند که شامل انتقال آب از آند به کاتد در اثر گرادیان غلظت و در اثر نیروی درگ الکترواسمزیک و انتقال آب از کاتد به آند در اثر گرادیان فشار در الکترولایزرهای فشار بالا هستند[2]. جریان آب در غشا $\dot{N}_{\mathrm{mem}}^{\mathrm{H_2o}}$ به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\dot{N}_{\mathrm{mem,seg}}^{\mathrm{H_2o}}=\dot{N}_{\mathrm{dd,seg}}^{\mathrm{H_2o}}+\dot{N}_{\mathrm{eo,seg}}^{\mathrm{H_2o}}-\dot{N}_{\mathrm{pe,seg}}^{\mathrm{H_2o}} \qquad (۱۷)$$

که $\dot{N}_{\mathrm{dd,seg}}^{\mathrm{H_2o}}$، $\dot{N}_{\mathrm{eo,seg}}^{\mathrm{H_2o}}$ و $\dot{N}_{\mathrm{pe,seg}}^{\mathrm{H_2o}}$ در هر قسمت به‌ترتیب نشان‌دهنده نرخ انتقال آب دیفیوژن، نرخ انتقال آب الکترواسمزیک و نرخ انتقال آب فشاری هستند.

انتقال آب دیفیوژن در غشای تحت تاثیر اختلاف غلظت آب در دو سمت آن ایجاد شده و مقدار آن با معادله زیر برابر است[12]:

$$\dot{N}_{\mathrm{dd,seg}}^{\mathrm{H_2o}} = \frac{AD_{\mathrm{W}}}{\delta_{\mathrm{m}}}(C_{\mathrm{H_2o,me,cat,seg}} - C_{\mathrm{H_2o,me,an,seg}}) \quad (۱۸)$$

که Dw ضریب نفوذ آب در غشا، δ_{m} ضخامت غشا، $C_{\mathrm{H_2o,me,cat}}$ و $C_{\mathrm{H_2o,me,an}}$ غلظت‌های آب در سطح مشترک غشا و لایه‌های انتقال گاز در دو طرف است.

درگ الکتروآسمزیک آب به‌علت عبور یون‌های $\mathrm{H^+}$ از غشا، از سمت آند به کاتد و درگ بعضی از مولکول‌های آب با خودشان، به وجود می‌آید[12].

$$\dot{N}_{\mathrm{eo}}^{\mathrm{H_2o}} = n_{\mathrm{d}}\frac{I_{\mathrm{seg}}}{F} \quad (۱۹)$$

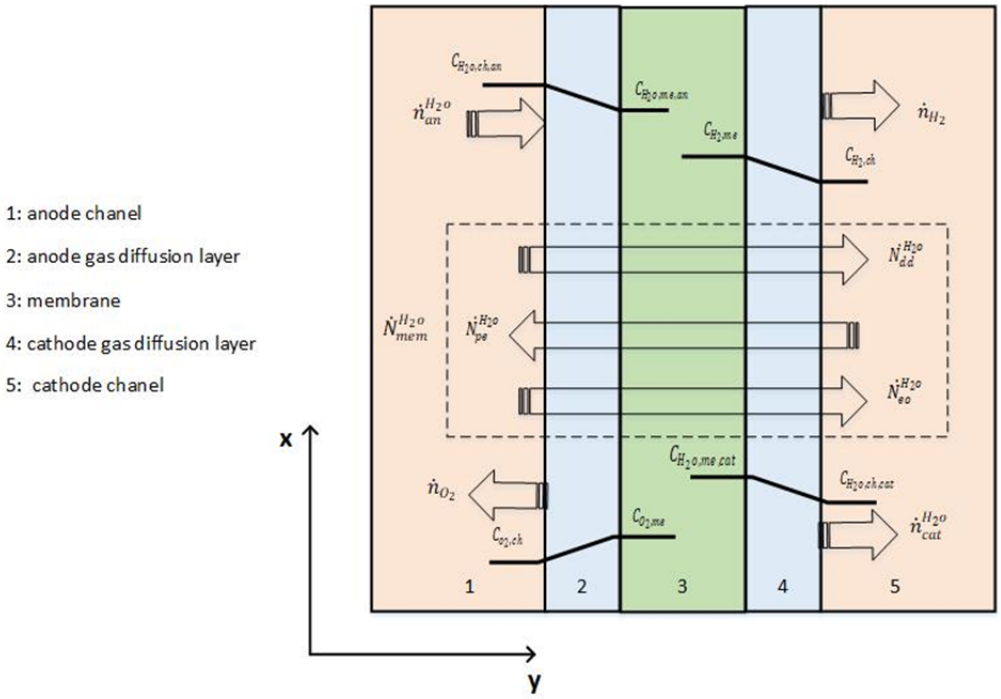
n_{d} ضریب الکتروآسمزیک است. *اوند* و همکاران به این نتیجه رسیده‌اند که در شرایط کاری الکترولایزر، که غشا به‌طور کامل هیدراته است، ضریب درگ الکتروآسمزیک تنها به دما وابسته بوده و با معادله زیر بیان می‌شود[13]:

$$n_{\mathrm{d}} = 0.0134 \times T_{\mathrm{m}} + .03 \quad (۲۰)$$

Tm دمای غشا بر حسب کلوین است. قسمت دیگری از انتقال آب به‌دلیل گرادیان فشار آب در کانال‌ها از کاتد به سمت آند است.

$$\dot{N}_{\mathrm{pe,seg}}^{\mathrm{H_2o}} = K_{\mathrm{darcy}}\frac{A\rho_{\mathrm{H_2o}}\Delta P}{\delta_{\mathrm{m}}\mu_{\mathrm{H_2o}}M_{\mathrm{H_2o}}} \quad (۲۱)$$

که K_{darcy} ضریب دارسی بوده و معرف نفوذپذیری غشا نسبت به آب است. $\rho_{\mathrm{H_2o}}$، $\mu_{\mathrm{H_2o}}$ و $M_{\mathrm{H_2o}}$ به‌ترتیب چگالی آب، ویسکوزیته آب و جرم مولکولی آب هستند[12].



شکل ۳) جریان‌های جرمی در غشا- اثر قانون نفوذ فیک در لایه‌های انتقال گاز

۴-۳- زیرمدل ولتاژ هر قسمت

در این زیرمدل رابطه بین ولتاژ و جریان سلول الکترولایزر ارایه شده است که به‌صورت کلی زیر بیان می‌شود[3]. در شرایط برگشت‌پذیر ولتاژ مورد نیاز الکترولایزر تابعی از دما و فشار گازهای اکسیژن و هیدروژن بوده و مقدار آن از معادله نرست محاسبه می‌شود.

$$E = E^0{}_{\mathrm{rev}} + \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{p_{\mathrm{H_2}}p_{\mathrm{O_2}}^{1/2}}{p_{\mathrm{H_2o}}}\right) \quad (۲۲)$$

$\mathrm{E^0{}_{rev}}$ یا ولتاژ برگشت‌پذیر سلول در بسیاری از مراجع برابر با مقدار ثابت ۱/۲۳ در نظر گرفته شده است. ولی در مطالعه حاضر از معادله زیر که وابسته به دما است، استفاده می‌شود[11]:

$$E^0{}_{\mathrm{rev}} = 1.229 - 0.9 \times (T_{\mathrm{el}} - 298) \quad (۱۲)$$

اما در شرایط واقعی، میزان ولتاژ مصرفی در الکترولایزر به‌واسطه برگشت‌ناپذیری بیشتر از مقدار تئوری است. دلایل افزایش ولتاژ مصرفی الکترولایزر به سه عامل اضافه ولتاژ فعال‌سازی، اضافه ولتاژ اهمی و اضافه ولتاژ نفوذ شناخته می‌شوند. بنابراین ولتاژ واقعی مورد نیاز برابر است با:

$$V = E + \eta_{\mathrm{act}} + \eta_{\mathrm{ohm}} + \eta_{\mathrm{diff}} \quad (۲۴)$$

که η_{act}، η_{ohm} و η_{diff} به‌ترتیب اضافه پتانسیل فعال‌سازی، اضافه پتانسیل نفوذ و اضافه پتانسیل اهمی هستند که در ذیل تعریف می‌شوند[3].

اضافه پتانسیل فعال‌سازی به سینیتیک الکترودها بستگی داشته و نشان‌دهنده سرعت واکنش در سطح مشترک الکترود و غشا است و با استفاده از معادله بالتر-ولمر به‌صورت جداگانه برای آند و کاتد به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\eta_{\mathrm{act,an}} = \frac{RT_{\mathrm{an}}}{\alpha_{an}F}\operatorname{arcsinh}\frac{i}{2i_{0,\mathrm{an}}} \quad (۲۵)$$

$$\eta_{\mathrm{act,cat}} = \frac{RT_{\mathrm{cat}}}{\alpha_{\mathrm{cat}}F}\operatorname{arcsinh}\frac{i}{2i_{0,\mathrm{cat}}} \quad (۲۶)$$

$i_{0,\mathrm{an}}$ و $i_{0,\mathrm{cat}}$ به‌ترتیب چگالی جریان تبادلی آند و چگالی جریان تبادلی کاتد هستند. در مراجع چگالی جریان تبادلی آند در محدوده $۱۰^{-۶}$ تا $۱۰^{-۱۳}\mathrm{A/cm^2}$ [3] و چگالی جریان تبادلی کاتد در محدوده $۱۰^{-۳}$ تا $۰/۲\mathrm{A/cm^2}$ در نظر گرفته شده‌اند. α_{an} و α_{cat} به‌ترتیب ضریب انتقال بار آند و ضریب انتقال بار کاتد هستند. ضریب انتقال بار آند در محدوده صفر تا ۲ و ضریب انتقال بار کاتد در محدوده صفر تا ۱ گزارش شده‌اند.

تلفات نفوذ به‌دلیل تغییر غلظت واکنش‌دهنده‌ها در سطح الکترود هنگامی که الکترولایزر در حال انجام واکنش است، رخ می‌دهد. در یک سیستم الکترولایزر هنگامی که واکنش‌های الکتروشیمیایی رخ می‌دهد به آب نیاز دارد تا به سطح مشترک الکترود- غشا برسد، زیرا باید هیدروژن و اکسیژن از آب تولید شوند. بنابراین جریان‌های جرمی از طریق الکترود متخلخل براساس اثر طبیعی نفوذ، تعریف‌شده توسط قانون فیک، منتقل می‌شود. اگر هیدروژن و اکسیژن تولیدی در یک الکترولایزر با همان سرعتی که تولید می‌شود، خارج نشوند، یک تلفات به‌علت محدودیت‌های انتقال جرم وجود خواهد داشت. این تلفات هنگامی که چگالی جریان به اندازه کافی بالا است اهمیت دارد، زیرا در این مواقع واکنش با پرشدن سطح غشا از حباب‌های گاز اکسیژن به عقب می‌افتد، بنابراین نرخ واکنش کاهش می‌یابد[5].
تلفات نفوذ با استفاده از معادله نرست به‌صورت زیر برای آند و کاتد تعریف می‌شود:

$$\eta_{\mathrm{diff,an}} = \frac{RT_{\mathrm{an}}}{4F}\ln\frac{c_{\mathrm{o_2,me}}}{c_{\mathrm{o_2,me,0}}} \quad (۲۷)$$

$$\eta_{\mathrm{diff,cat}} = \frac{RT_{\mathrm{cat}}}{4F}\ln\frac{c_{\mathrm{H_2,me}}}{c_{\mathrm{H_2,me,0}}} \quad (۲۸)$$

$c_{\mathrm{o_2,me,0}}$ و $c_{\mathrm{H_2,me,0}}$ به‌ترتیب غلظت اکسیژن و هیدروژن در سطح مشترک الکترود و غشا در شرایط کاری مرجع را نشان می‌دهند. $c_{\mathrm{o_2,me}}$ و $c_{\mathrm{H_2,me}}$ به‌ترتیب غلظت اکسیژن و هیدروژن هستند.
تلفات اهمی عبوری از هر سلول را می‌توان به‌صورت زیر بیان کرد:

$$\eta_{\mathrm{ohm}} = R_{\mathrm{cell}}I \quad (۲۹)$$

که R_{cell} مقاومت اهمی هر سلول در مجموعه و I جریان مجموعه سلول‌ها است. سلول از مجموعه الکترودها، صفحات و غشا ساخته شده است و تلفات اهمی به‌وسیله هر کدام از این المان‌ها باید ارزیابی شود، اگرچه مقاومت غشا معمولاً غالب است.

$$\begin{aligned}\eta_{\mathrm{ohm}} &= \eta_{\mathrm{ohm,m}} + \eta_{\mathrm{ohm,e}}\\ &= R_{\mathrm{mem}}I + \left(R_{\mathrm{eq,an}} + R_{\mathrm{eq,cat}}\right)I\end{aligned} \quad (۳۰)$$

R_{mem}، $R_{\mathrm{eq,an}}$ و $R_{\mathrm{eq,cat}}$ به‌ترتیب مقاومت غشا، مقاومت اهمی الکترودها و صفحات دوقطبی آند و کاتد هستند. در محاسبه مقاومت اهمی الکترودها و صفحات دوقطبی از مدل *مارانجیو* و همکاران[3] استفاده شده است.
مقاومت اهمی غشا، که به‌علت مقاومت یون‌هایی است که در غشا جریان دارند، بیشتر از مقاومت اهمی هادی‌های الکترونیکی است و با معادله زیر به دست می‌آید[7]:

$$\eta_{\mathrm{ohm,m}} = \frac{I}{A\sigma_{\mathrm{m}}}\delta_{\mathrm{m}} \quad (۳۱)$$

که:

$$\sigma_{\mathrm{m}} = \frac{F^2 C^{\mathrm{H^+}} D^{\mathrm{H^+}}}{RT_{\mathrm{cell}}} \quad (۳۲)$$

که $C^{\mathrm{H^+}}$ غلظت یون هیدروژن در غشا که مقدار ۱۰۰۰مول بر مترمکعب[4] بوده و $D^{\mathrm{H^+}}$ نفوذ یون هیدروژن در غشا است[14].

۵-۳- ارتباط بین زیرمدل‌ها

با حل معادله (۱۵) با توجه به $\dot{N}_{dd}^{H_2o}$ و جایگزین‌کردن معادله (۱۶) در آن معادله زیر را داریم:

$$\begin{aligned}\dot{N}_{\mathrm{mem,seg}}^{\mathrm{H_2o}} - \dot{N}_{\mathrm{eo,seg}}^{\mathrm{H_2o}} + \dot{N}_{\mathrm{pe,seg}}^{\mathrm{H_2o}} &= \frac{AD_{\mathrm{W}}}{\delta_{\mathrm{m}}}\left(C_{\mathrm{H_2o,me,cat,seg}} - C_{\mathrm{H_2o,me,an,seg}}\right)\end{aligned} \quad (۳۳)$$

با بازنویسی معادلات (۱۱) و (۱۲) بر حسب غلظت‌های آب در دو طرف غشا و جای‌گذاری آنها در معادله (۳۱) $\dot{N}_{\mathrm{mem,seg}}^{\mathrm{H_2o}}$ به دست می‌آید.
تمام جریان‌های دیگر را می‌توان با استفاده از معادلات نشان داده‌شده محاسبه کرد. به‌طور خاص:

$$\dot{n}_{\mathrm{O_2,seg}} = \frac{\dot{N}_{\mathrm{prod,seg}}^{\mathrm{O_2}}}{A} \quad (۳۴\text{- الف})$$

$$\dot{n}_{\mathrm{H_2,seg}} = \frac{\dot{N}_{\mathrm{prod,seg}}^{\mathrm{H_2}}}{A} \quad (۳۴\text{- ب})$$

نرخ‌های مولی بر واحد سطح در الکترودها اجازه محاسبه غلظت و فشار جزیی مورد نیاز برای تعیین ولتاژ مدار باز و اضافه ولتاژهای فعال‌سازی و غلظت را می‌دهد. در واقع:

$$y_{\mathrm{ch,seg}}^{\mathrm{H_2}} = \frac{\dot{n}_{\mathrm{H_2,seg}}}{\dot{n}_{\mathrm{H_2,seg}} + \dot{n}_{\mathrm{cat,seg}}^{\mathrm{H_2o}}} \quad (۳۵\text{- الف})$$

$$y_{\mathrm{ch,seg}}^{\mathrm{O_2}} = \frac{\dot{n}_{\mathrm{O_2,seg}}}{\dot{n}_{\mathrm{O_2,seg}} + \dot{n}_{\mathrm{an,seg}}^{\mathrm{H_2o}}} \quad (۳۵\text{- ب})$$

$$y_{\mathrm{ch,an,seg}}^{\mathrm{H_2o}} = \frac{\dot{n}_{\mathrm{an,seg}}^{\mathrm{H_2o}}}{\dot{n}_{\mathrm{O_2,seg}} + \dot{n}_{\mathrm{an,seg}}^{\mathrm{H_2o}}} \quad (۳۵\text{- ج})$$

$$y_{\mathrm{ch,cat,seg}}^{\mathrm{H_2o}} = \frac{\dot{n}_{\mathrm{cat,seg}}^{\mathrm{H_2o}}}{\dot{n}_{H_2,seg} + \dot{n}_{\mathrm{cat,seg}}^{\mathrm{H_2o}}} \quad (۳۵\text{- د})$$

کسر مولی هرکدام از گونه‌ها در کانال تعریف شده است و محاسبه غلظت‌ها در کانال آسان است:

$$C_{\mathrm{O_2,ch,seg}} = \frac{P_{\mathrm{an}}y_{\mathrm{ch,seg}}^{\mathrm{O_2}}}{RT_{\mathrm{an}}} \quad (۳۶\text{- الف})$$

$$C_{\mathrm{H_2,ch,seg}} = \frac{P_{\mathrm{cat}}y_{\mathrm{ch,seg}}^{\mathrm{H_2}}}{RT_{\mathrm{cat}}} \quad (۳۶\text{- ب})$$

با اعمال دوباره قانون فیک در سطح مشترک غشا- الکترود داریم:

$$C_{\mathrm{H_2,me,seg}} = C_{\mathrm{H_2,ch,seg}} + \frac{\delta_{\mathrm{e,cat}}}{D_{\mathrm{eff,cat}}}\dot{n}_{\mathrm{H_2,seg}} \quad (۳۷\text{- الف})$$

$$C_{\mathrm{O_2,me,seg}} = C_{\mathrm{O_2,ch,seg}} + \frac{\delta_{\mathrm{e,an}}}{D_{\mathrm{eff,an}}}\dot{n}_{\mathrm{O_2,seg}} \quad (۳۷\text{- ب})$$

$$C_{\mathrm{H_2o,me,cat,seg}} = C_{\mathrm{H_2o,ch,cat,seg}} + \frac{\delta_{\mathrm{e,cat}}}{D_{\mathrm{eff,cat}}}\dot{n}^{\mathrm{H_2o}}_{\mathrm{cat,seg}} \quad (۳۷\text{- ج})$$

$$C_{\mathrm{H_2ome,an,seg}} = C_{\mathrm{H_2o,ch,an,seg}} - \frac{\delta_{\mathrm{e,an}}}{D_{\mathrm{eff,an}}}\dot{n}^{\mathrm{H_2o}}_{\mathrm{an,seg}} \quad (۳۷\text{- د})$$

پس کسر مولی در سطح مشترک غشا- الکترود می‌تواند از غلظت‌ها به دست آید:

$$y^{\mathrm{H_2o}}_{\mathrm{me,an,seg}} = \frac{C_{\mathrm{H_2ome,an,seg}}}{C_{\mathrm{H_2ome,an,seg}} + C_{\mathrm{O_2,me,seg}}} \quad (۳۸\text{- الف})$$

$$y^{\mathrm{O_2}}_{\mathrm{me,seg}} = \frac{RT_{\mathrm{an}}}{P_{\mathrm{an}}} C_{\mathrm{O_2,me,seg}} \quad (۳۸\text{- ب})$$

$$y^{\mathrm{H_2}}_{\mathrm{me,seg}} = \frac{RT_{\mathrm{cat}}}{P_{\mathrm{cat}}} C_{\mathrm{H_2,me,seg}} \quad (۳۸\text{- ج})$$

و همچنین فشار جزیی گونه‌ها:

$$P^{\mathrm{O_2}}_{me,\mathrm{seg}} = y^{\mathrm{O_2}}_{\mathrm{me,seg}} P_{\mathrm{an}} \quad (۳۹\text{- الف})$$

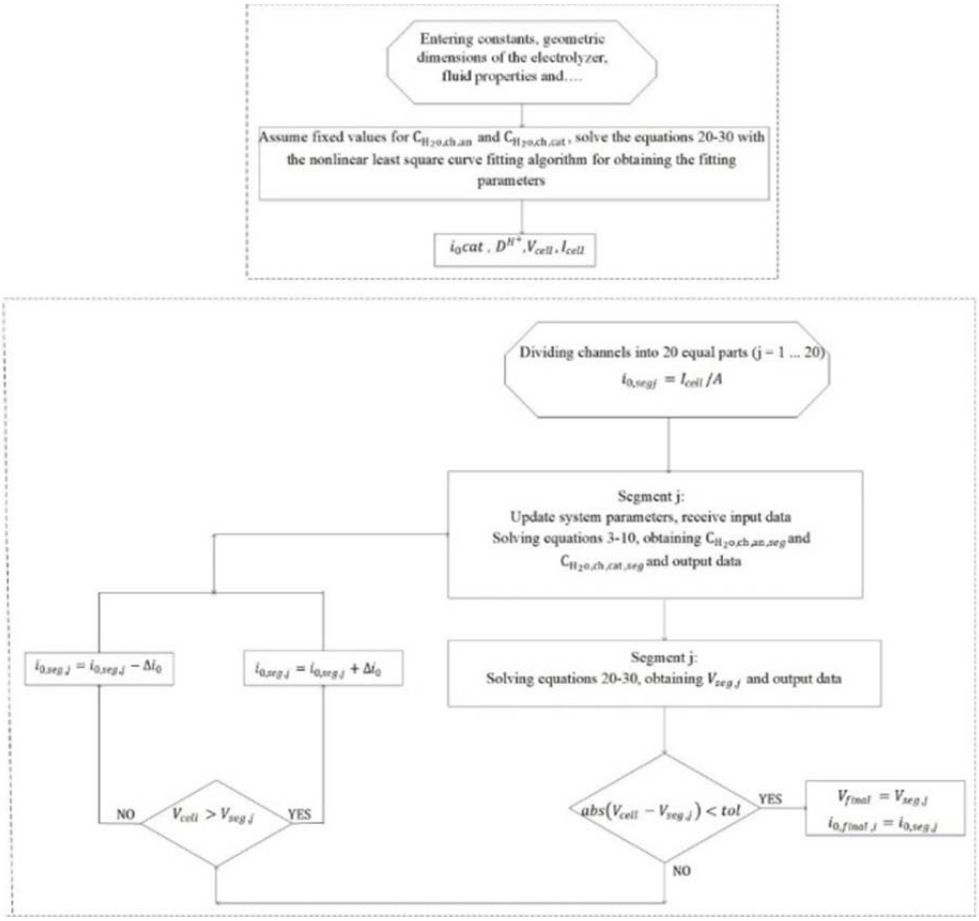
$$P^{\mathrm{H_2o}}_{\mathrm{me,an,seg}} = y^{\mathrm{H_2o}}_{\mathrm{me,an,seg}} P_{\mathrm{an}} \quad (۳۹\text{- ب})$$

$$P^{\mathrm{H_2}}_{\mathrm{me,seg}} = y^{\mathrm{H_2}}_{\mathrm{me,seg}} P_{\mathrm{cat}} \quad (۳۹\text{- ج})$$

همه کمیت‌های مورد نیاز برای محاسبه ولتاژ مدار باز و اضافه ولتاژهای فعال‌سازی و غلظت موجود است. مهم است که بر این نکته تاکید شود که فشار جزیی آب در آند محاسبه شده است نه در کاتد، زیرا آب در سمت آندیک سلول در یک فرآیند الکتروشیمیایی است[3].

۴- الگوریتم حل

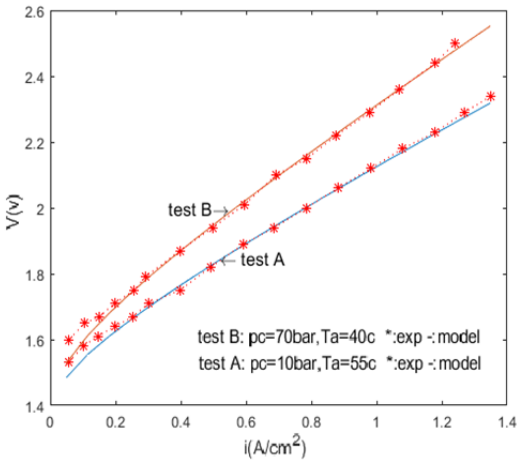
برای دست‌یابی به پارامترهای مورد نیاز باید مدل الکتروشیمیایی حاضر با داده‌های یک نمونه آزمایشگاهی برازش داده شود. بدین‌منظور با فرض غلظت ثابت گونه‌ها در طول کانال و با استفاده از برازش منحنی با الگوریتم حداقل مربعات غیرخطی با داده‌های آزمایشگاهی گزارش شده توسط *مارانجیو* و همکاران i_{0cat} و D^{H^+} به دست آمده‌اند[3]. سپس در زیرمدل کانال‌های آند و کاتد، کانال به ۲۰ قسمت مساوی تقسیم شده[1]، در هر قسمت با حل معادلات دیفرانسیل بقای جرم در راستای کانال (جهت x؛ معادلات ۳ تا ۶) و معادلات ثابت‌بودن حجم کانال‌ها (معادله ۱۰) به‌وسیله ابزار حل دستگاه معادلات دیفرانسیل در نرم‌افزار متلب غلظت آب در طول کانال آند و کاتد به دست می‌آید. در مرحله بعد با قراردادن غلظت‌های به‌دست‌آمده در هر قسمت در معادلات زیرمدل لایه انتقال گاز- غشا (در راستای عمود بر کانال جهت y)، زیرمدل ولتاژ و با توجه به ثابت‌بودن مقدار اختلاف پتانسیل سلول در طول کانال می‌توان نمودار ولتاژ جریان حاصله را مطابق الگوریتم شکل ۴ به دست آورد.



شکل ۴) الگوریتم مدل

۵- اعتبارسنجی

مدل حاضر با منحنی‌های قطبش حاصل از داده‌های آزمایشگاهی گزارش‌شده توسط *مارانجیو* و همکاران[3] اعتبارسنجی شده است. الکترولایزر آزمایشگاهی از ۱۲ سلول که به‌صورت سری به هم متصل شده‌اند، ساخته شده است که سطح فعال هر کدام ۱۶۰سانتی‌مترمربع است. هر سلول از دو بخش مجاور هم تشکیل شده است، یک بخش آندی و یک بخش کاتدی که توسط یک غشا جدا شده‌اند و در طرف مقابل غشا، الکترودها با یک لایه مناسب کاتالیزور به‌منظور کاهش اضافه ولتاژ قرار دارند[3]. نتیجه اعتبارسنجی در نمودار ۱ نشان داده شده است. i_{0cat} و D^{H^+} به‌دست‌آمده در این قسمت در محدوده‌های مجاز گزارش‌شده در یک مطالعه[3] هستند. در این مدل برخلاف مدل ارایه‌شده در مدل *مارانجیو* و همکاران[3] غلظت آب در طول کانال آند و کاتد ثابت در نظر گرفته نشده و علی‌رغم متغیربودن آن به‌خوبی بر داده‌های آزمایشگاهی منطبق است. این مدل اثر لایه انتقال گاز در سمت آند و کاتد را در نظر گرفته و نتایج به‌دست‌آمده نهایی با داده‌های آزمایشگاهی اعتبارسنجی شده که این موارد در مدل *کیم* و همکاران[2] لحاظ نشده است.

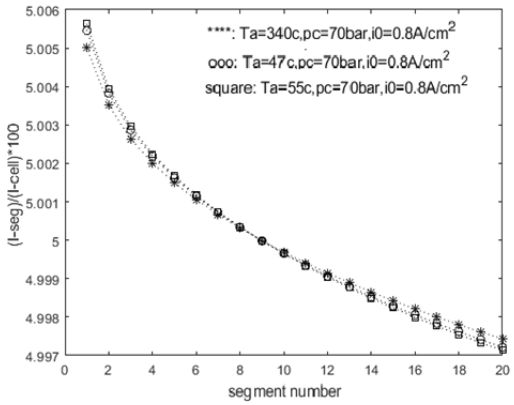


نمودار ۱) مقایسه منحنی‌های قطبش حاصل از مدل با نتایج آزمایشگاهی[3]

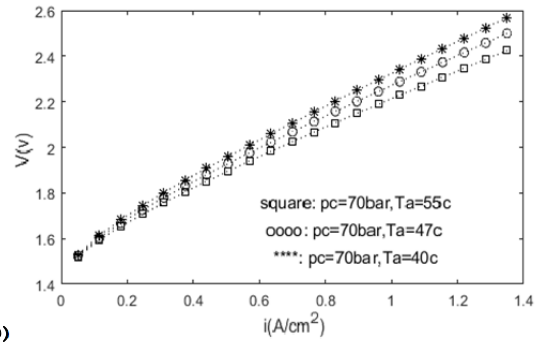
۶- بحث

نمودار ۲ تاثیر دما بر توزیع جریان در طول کانال در چگالی جریان متوسط $۰/۸A/cm^2$ و همچنین بر منحنی قطبش در فشار کاتد ۷۰بار را نشان می‌دهد. توزیع دما تاثیر چشم‌گیری در بهبود توزیع جریان در طول کانال ندارد. در هر چگالی جریان افزایش دما به‌دلیل کاهش ولتاژ منجر به بهبود عملکرد سلول می‌شود. با افزایش دما سرعت انتقال بار ناشی از واکنش شیمیایی در سطح مشترک غشا و الکترود افزایش می‌یابد که منجر به کاهش ولتاژ کلی سلول می‌شود. همچنین به‌دلیل افزایش رسانایی غشا با افزایش دما افت پتانسیل اهمیک و متعاقب آن ولتاژ کلی سلول کاهش می‌یابد[3].

تاثیر فشار بر توزیع جریان در طول کانال در چگالی جریان متوسط $۰/۸A/cm^2$ و همچنین بر منحنی قطبش در دمای ۵۵°C، در نمودار ۳ نشان داده شده است. با کاهش فشار توزیع جریان در طول کانال بهبود می‌یابد که به همین دلیل منجر به بهبود عملکرد کلی سلول می‌شود. با افزایش فشار عملکرد سلول بهبود نمی‌یابد زیرا ولتاژ در هر چگالی جریان افزایش می‌یابد. افزایش فشار کاتد موجب افزایش فشار مخالف در جهت عبور یون‌های پروتون از غشا می‌شود که این امر مانع از توزیع هموار جریان در طول کانال شده و متعاقب آن ولتاژ کلی سلول افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش فشار کاتدی به‌دلیل افزایش فشار جزئی گونه‌ها، ولتاژ مدار باز حاصل از معادله (۵) افزایش می‌یابد[3].

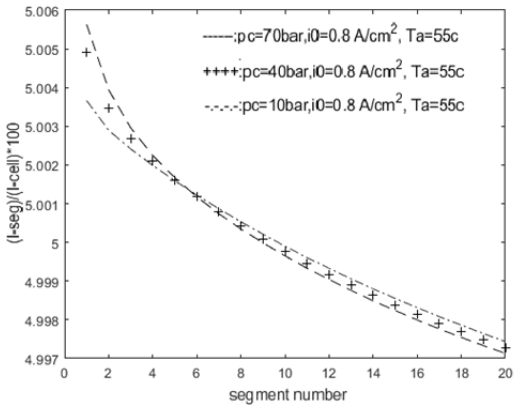


(الف)

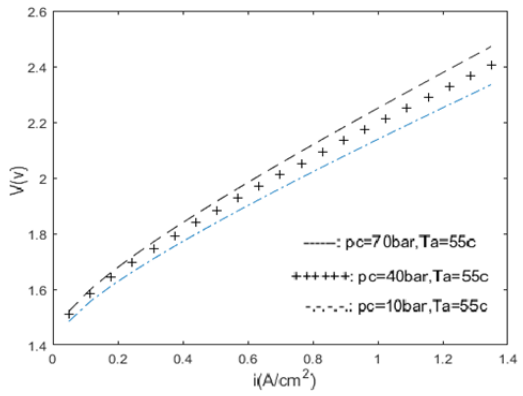


(ب)

نمودار ۲) تاثیر دما بر **(الف)** توزیع جریان در طول کانال و **(ب)** منحنی قطبش



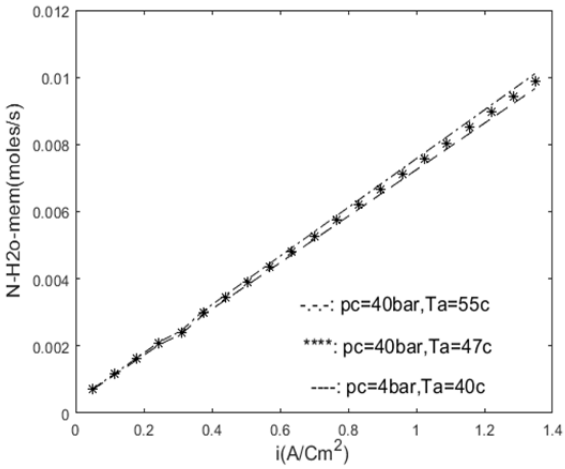
(الف)



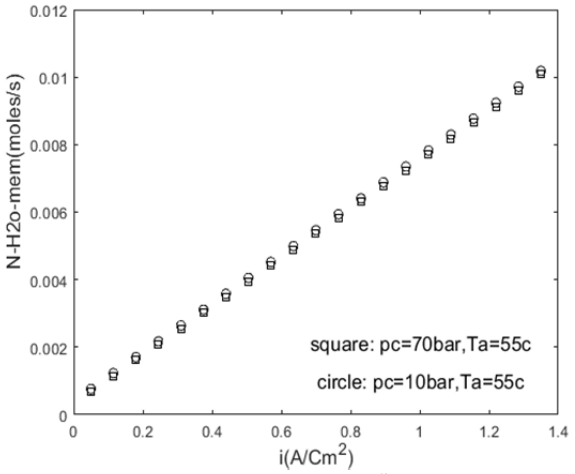
ب)

نمودار ۳) تاثیر فشار بر **(الف)** توزیع جریان در طول کانال و **(ب)** منحنی قطبش

تاثیر دما و فشار بر جریان آب عبوری از غشا نمودارهای ٤ و ٥ نشان داده شده است. به‌دلیل اینکه مکانیزم غالب بر انتقال آب از غشا درگ الکترواسمزیک است و مطابق با معادله (۱۹) این مکانیزم به‌طور مستقیم با ضریب درگ الکترواسمزیک وابسته است. در این مدل در غشای کاملاً هیدراته که در الکترولایزر به کار می‌رود این ضریب تنها به دما وابسته است، بنابراین تغییرات نرخ عبوری آب از غشا با دما بیشتر از فشار است.



نمودار ۴) تاثیر دما بر نرخ آب عبوری از غشا

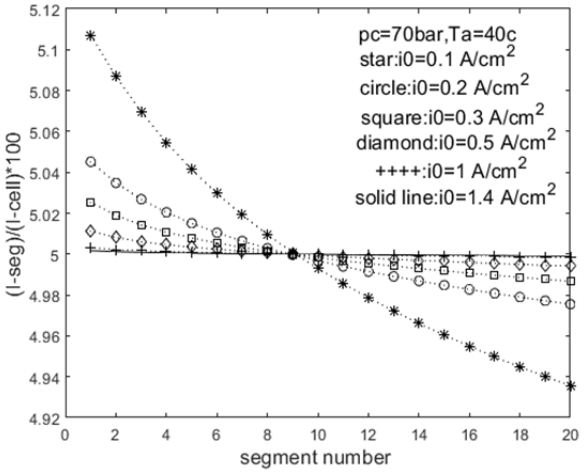


نمودار ۵) تاثیر فشار بر نرخ آب عبوری از غشا

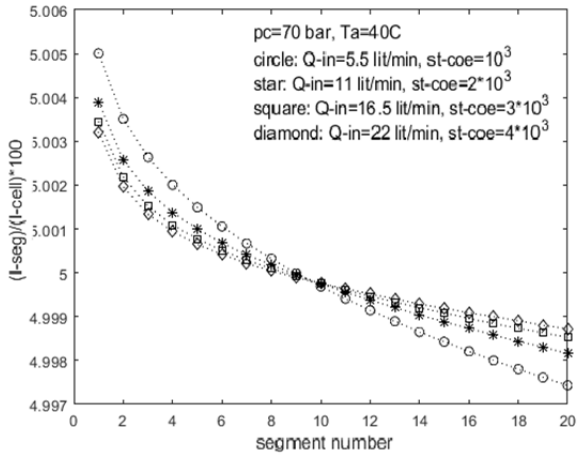
همچنین این مدل امکان به‌دست‌آوردن توزیع جریان در راستای کانال را می‌دهد. این امر منجر به یافتن عوامل تاثیرگذار بر توزیع بهینه جریان در سلول و متعاقب آن دسترسی به طول عمر بیشتر و بهبود عملکرد الکترولایزر می‌شود. نمودار ۶ توزیع جریان برای ۶ مقدار از چگالی جریان متوسط را برای فشار کاتد ۷۰بار و دمای ۴۰°C نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود اختلاف بین مقادیر بیشینه چگالی جریان در ورودی کانال و کمینه چگالی جریان در خروجی کانال با افزایش مقدار آن کاهش می‌یابد[2]. به بیان دیگر افزایش مقدار چگالی جریان متوسط منجر به توزیع هموارتر جریان در طول کانال می‌شود به‌گونه‌ای که هموارترین توزیع جریان در محدوده چگالی جریان متوسط ۰/۵ تا $۱/۴A/cm^2$ رخ می‌دهد. چگالی جریان نامی این الکترولایزر برابر با $۰/۸A/cm^2$ است[3]، که در محدوده ذکرشده قرار دارد.

تغییرات توزیع جریان در راستای کانال با تغییر دبی آب ورودی به مجموعه الکترولایزر برای فشار کاتد ۷۰بار و دمای ۴۰°C در نمودار ۷ نشان داده شده است. با افزایش دبی آب ورودی به سلول توزیع جریان در راستای کانال هموارتر می‌شود. به بیان دیگر با افزایش عدد استوکیومتریک تا ۳۰۰۰ مقدار بین بیشینه و کمینه جریان در هر قسمت از طول کانال کاهش یافته، توزیع جریان هموارتر می‌شود. افزایش بیشتر عدد استوکیومتریک تاثیر چندانی بر توزیع جریان ندارد. همچنین تغییرات دبی آب ورودی به مجموعه الکترولایزر روی منحنی قطبش تاثیری ندارد. این امر ناشی از این حقیقت است که غشای پلیمری کاملاً هیدراته بوده و افزایش مقدار آب ورودی تاثیری بر میزان محتوای آب غشا که به‌طور مستقیم بر میزان رسانایی آن و ولتاژ کل تاثیر می‌گذارد، ندارد[3].

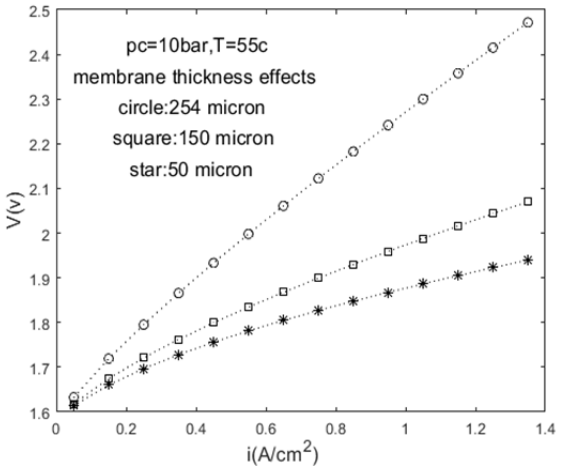
همان‌طور که در نمودار ۸ نشان داده شده است تغییر در ضخامت غشا تاثیر چشم‌گیری بر عملکرد الکترولایزر دارد. افزایش ضخامت غشا منجر به افت اهمیک و افت غلظتی بزرگ‌تر شده و در نتیجه بازده سلول کاهش می‌یابد (منجر به ولتاژهای بالاتر می‌شود). تاثیر تغییر ضخامت الکترود بر عملکرد سلول در نمودار ۹ نشان داده شده است. افزایش ضخامت الکترود به‌واسطه تاثیر بر فرآیند انتقال جرم و افت اهمیک سبب افزایش ولتاژ کلی سلول و متعاقب آن کاهش بازده آن می‌شود.



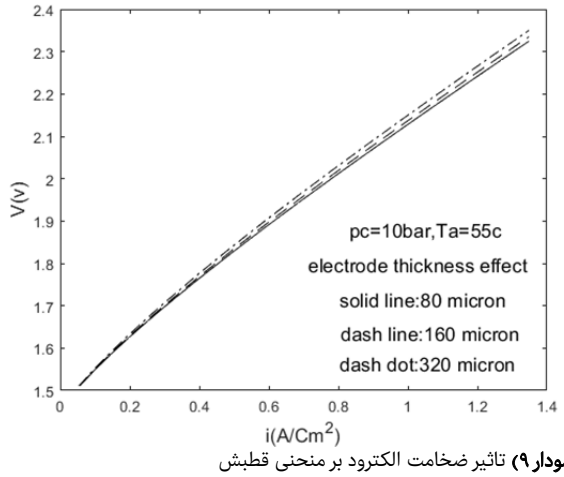
نمودار ۶) توزیع جریان در طول کانال برای ۶ نرخ چگالی جریان متوسط



نمودار ۷) توزیع جریان در راستای کانال برای ٤ مقدار مختلف دبی آب ورودی به مجموعه الکترولایزر



نمودار ۸) تاثیر ضخامت غشا بر منحنی قطبش



نمودار ۹) تاثیر ضخامت الکترود بر منحنی قطبش

جدول ۱) پارامترهای استفاده‌شده در شبیه‌سازی

پارامتر	واحد	مقدار
سطح فعال سل، A_{cell}	سانتی‌مترمربع	۱۶۰
عمق کانال، h_{ch}	میلی‌متر	۲
ضخامت الکترود، δ_e	میلی‌متر	۰/۰۸
ضخامت الکترود، δ_m	میلی‌متر	۰/۲۵۴
ثابت فاراده، F	C/mol	۹۶۴۸۵
ضریب دارسی، K_{darcy}	مترمربع	۱/۵۸×۱۰^(-۱۸)
ضریب نفوذ آب در غشا، D_W	m^2/sl	۱/۲۸×۱۰^(-۱۰)
چگالی آب، ρ_{H_2O}	کیلوگرم بر مترمکعب	۱۰۰۰
ویسکوزیته آب، μ_{H_2O}	Pa. s	۱/۱×۱۰^(-۳)
چگالی جریان تبادلی آند، $i_{o,an}$	A/cm^2	۱×۱۰^(-۱۲)
ضریب انتقال بار آند، α_{an}	---	۲
ضریب انتقال بار کاتد، α_{cat}	---	۰/۵

۷- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، با توسعه مدل یک‌بعدی- یک‌بعدی و حل آن در نرم‌افزار متلب پخش گونه‌ها و جریان در طول کانال و عمود بر آن برای الکترولایزر غشا پلیمری فشار بالا مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل از مدل با داده‌های آزمایشگاهی اعتبارسنجی شده است. تاثیر پارامترهای مختلف کاری بررسی شد. نتایج مهم به‌دست‌آمده موارد زیر را نشان می‌دهد:

۱) با افزایش دما و کاهش فشار عملکرد سلول بهبود می‌یابد. بیشترین بازده در دمای کاری بیشینه و فشار کاری کمینه حاصل می‌شود.

۲) نرخ آب عبوری از غشا با افزایش دما افزایش می‌یابد ولی تاثیر فشار روی آن چشمگیر نیست.

۳) با افزایش چگالی جریان توزیع جریان در طول کانال هموارتر می‌شود.

۴) افزایش دبی آب ورودی به مجموعه الکترولایزر موجب توزیع هموارتر جریان در طول کانال شده، ولی بر نمودار قطبش بدون اثر است.

۵) با افزایش چگالی جریان تاثیر قانون فیک در توزیع گونه‌ها در دو طرف لایه نفوذ گاز مشهودتر است.

۶) با کاهش ضخامت غشا و الکترودها عملکرد سلول بهبود می‌یابد.

تشکر و قدردانی: موردی از سوی نویسندگان بیان نشد.
تاییدیه‌اخلاقی: موردی از سوی نویسندگان بیان نشد.
تعارض منافع: موردی از سوی نویسندگان بیان نشد.
سهم نویسندگان: موردی از سوی نویسندگان بیان نشد.
منابع مالی: موردی از سوی نویسندگان بیان نشد.

منابع

1- Abdol Rahim AH, Salami Tijani A, Kamarudin SK, Hanapi S. An overview of polymer electrolyte membrane electrolyzer for hydrogen production: Modeling and mass transport. Journal of Power Sources. 2016;309:56-65.
2- Kim H, Park M, Lee KS. One-dimensional dynamic modeling of a high-pressure water electrolysis system for hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy. 2013;38(6):2596-2609.
3- Marangio F, Santarelli M, Calì M. Theoretical model and experimental analysis of a high pressure PEM water electrolyser for hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy. 2009;34(3):1143-1158.
4- Lebbal ME, Lecœuche S. Identification and monitoring of a PEM electrolyser based on dynamical modelling. International Journal of Hydrogen Energy. 2009;34(14):5992-5999.
5- Dedigama I, Ayers K, Shearing PR, Brett DJL. An experimentally validated steady state polymer electrolyte membrane water electrolyser model. International Journal of Electrochemical Science. 2014;9(5):2662-2681.
6- Fritz III DL, Mergel J, Stolten D. PEM electrolysis simulation and validation. ECS Transactions. 2014;58(19):1-9.
7- Choi P, Bessarabov DG, Datta R. A simple model for Solid Polymer Electrolyte (SPE) water electrolysis. Solid State Ionics. 2004;175(1-4):535-539.
8- Görgün H. Dynamic modelling of a Proton Exchange Membrane (PEM) electrolyzer. International Journal of Hydrogen Energy. 2006;31(1):29-38.
9- Dale NV, Mann MD, Salehfar H. Semiempirical model based on thermodynamic principles for determining 6 kW proton exchange membrane electrolyzer stack characteristics. Journal of Power Sources. 2008;185(2):1348-1353.
10- Santarelli M, Medina P, Calì M. Fitting regression model and experimental validation for a high-pressure PEM electrolyzer. International Journal of Hydrogen Energy. 2009;34(6):2519-2530.
11- Awasthi A, Scott K, Basu S. Dynamic modeling and simulation of a proton exchange membrane electrolyzer for hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy. 2011;36(22):14779-14786.

12- Abdin Z, Webb CJ, Gray EM. Modelling and simulation of a Proton Exchange Membrane (PEM) electrolyser cell. International Journal of Hydrogen Energy. 2015;40(39):13243-13257.
13- Onda K, Murakami T, Hikosaka T, Kobayashi M, Notu R, Ito K. Performance analysis of polymer-electrolyte water electrolysis cell at a small-unit test cell and performance prediction of large stacked cell. Journal of The Electrochemical Society. 2002;149(8):A1069-A1078.
14- Bernardi DM, Verbrugge MW. Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte. AIChE Journal. 1991;37(8):1151-1163.