

بررسی پارامتری جامع لایه کاتالیست کاتدی پیل سوختی غشا تبادل پروتون بر اساس ساختار کلوخه‌ای

باقر کاظمی نسب^۱، سوسن روشن ضمیر^۲، حسین قدمیان^۳

تاریخ دریافت مقاله:

۹۲/۱۰/۱۸

تاریخ پذیرش مقاله:

۹۳/۳/۲۵

چکیده:

لایه کاتالیست اغلب نازک‌ترین لایه در پیل سوختی است، اما به خاطر چند فازگی، تخلخل و واکنش‌های الکتروشیمیایی پیچیده‌ترین قسمت است. عملکرد پیل سوختی غشا تبادل پروتون شدیداً متأثر از عملکرد لایه کاتالیست کاتد است. در این تحقیق یک مدل یک‌بعدی، دما ثابت و پایا با ساختار کلوخه‌ای برای لایه کاتالیست کاتد در نظر گرفته شده و توسعه یافته است. پس از نوشتن معادلات حاکم لایه کاتالیست، معادلات دیفرانسیلی برای متغیرهای مستقل دانسیته جریان، غلظت اکسیژن و افت فعال‌سازی حاصل شده که به همراه شرایط مرزی مربوطه یک دستگاه معادلات دیفرانسیل معمولی مرتبه اول غیرخطی را تشکیل می‌دهند. دستگاه معادلات با کد نویسی در نرم‌افزار Matlab نسخه ۲۰۱۱، به وسیله روش پرتابی و توابع مسئله مقدار مرزی حل شده است. پس از اعتبار سنجی مدل با نتایج تئوری و تجربی، مطالعه پارامتری جامعی از اثر چهارده پارامتر شامل پارامترهای عملیاتی دما، فشار و اشباع آب و پارامترهای ساختاری لایه کاتالیست مانند مقدار پلاتین، جز حجمی یونومر، تخلخل و ضخامت لایه کاتالیست، شعاع و تخلخل کلوخه و غیره بر عملکرد پیل سوختی انجام شده است. مشخص شد که پارامترهای اشباع آب، شعاع کلوخه و جز حجمی یونومر بیشترین تأثیر را بر عملکرد لایه کاتالیست دارند.

کلمات کلیدی:

پیل سوختی غشا تبادل پروتون، مدل کلوخه‌ای، عملکرد پیل سوختی، مدل‌سازی لایه کاتالیست کاتد، مطالعه پارامتری جامع

b.kazeminasab@srbiau.ac.ir
rowshanzamir@iust.ac.ir
h.ghadamian@merc.ac.ir

(۱) دانشجوی دکتری دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران (نویسنده مسئول)
(۲) دانشیار دانشگاه علم و صنعت ایران، آزمایشگاه تحقیقاتی هیدروژن و پیل سوختی
(۳) استادیار پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشگاه انرژی

مقدمه

در لایه کاتالیست کاتد پیل سوختی، سرعت پایین واکنش احیای اکسیژن باعث اتلاف ولتاژ زیاد و در نتیجه، افت عملکرد پیل خواهد شد [۱۰]. لایه کاتالیست اغلب نازک‌ترین لایه در پیل سوختی است، اما به خاطر واکنش‌های الکتروشیمیایی، چند فازی و تخلخل پیچیده‌ترین قسمت است [۱۲]. مدل‌های اولیه لایه کاتالیست به صورت لایه خیلی نازک فرض می‌شد، اما پیشرفت‌های بعدی برای آن ضخامت محدود در نظر گرفت. اخیراً تصاویر میکروسکوپی نشان داد که لایه کاتالیست ترکیبی از ذرات پلاتین روی کربن و احاطه شده با لایه‌ای از یونومر است که کلوخه نامیده می‌شوند [۲]. وانگ^۱ به طور جامع مدل‌های لایه کاتالیست را مرور کرده است [۱۳]. اسحاق نیم‌ور یک مدل شبه هموزن برای مدل‌سازی لایه کاتالیست توسعه داد و اثر پارامترهای ولتاژ اضافی، هدایت الکترولیت، تخلخل لایه کاتالیست و سطح فعال کاتالیست را بر دانسیته جریان، غلظت اکسیژن و ولتاژ اضافی بررسی کرد [۴]. کوشکی یک مدل کلوخه‌ای دو بعدی-دوفازی را برای لایه کاتالیست به کار برد، سپس تأثیر سه پارامتر بارگیری پلاتین، ضخامت لایه کاتالیست و مقدار نفیان را بر عملکرد پیل سوختی بررسی و مقادیر بهینه این پارامترها را برای رسیدن به حداکثر جریان محاسبه نمود [۱]. خواجه حسینی یک مدل کلوخه‌ای یک‌بعدی برای لایه کاتالیست توسعه داد و مقادیر پارامترهای بهینه را به دست آورد [۶]. معین جهرمی با مقایسه مدل‌های کلوخه‌ای و هموزن نشان داد که مدل کلوخه‌ای با نتایج تجربی همخوانی بیشتری دارد [۷].

مدل‌سازی‌های انجام شده تاکنون یا قابلیت بررسی تعداد اندکی از پارامترهای لایه کاتالیست را داشتند یا دارای فرضیاتی بودند که از دقت مدل می‌کاست. بنابراین، نیاز به مدل جامع و دقیق حاوی پارامترهای مقدار پلاتین، مقدار کربن، کسر پلاتین به کربن، جز حجمی یونومر، جز حجمی لایه نفوذ گازی وارد شده به لایه کاتالیست، ضخامت یونومر اطراف کلوخه، شعاع کلوخه، تخلخل لایه نفوذ گاز، تخلخل لایه کاتالیست، ضخامت لایه کاتالیست، تخلخل کلوخه و نیز دما، فشار و اشباع آب احساس می‌شود. در این تحقیق، یک مدل کلوخه‌ای توسعه یافته و سپس مطالعه پارامتری جامع انجام شده است.

مدل‌سازی لایه کاتالیست کاتد

در این تحقیق، یک مدل یک‌بعدی، دما ثابت و پایا با ساختار کلوخه‌ای برای لایه کاتالیست کاتد توسعه یافته است. لایه کاتالیست کلوخه‌ای شامل یونومر نفیان، پلاتین و کربن است (شکل ۱). فرضیات دیگر مدل‌سازی عبارتند از:

- گازها ایده‌آل در نظر گرفته می‌شوند.
- واکنش از درجه یک نسبت به اکسیژن فرض می‌شود.
- کلوخه‌ها کروی شکل فرض می‌شوند.
- حفره‌های بین کلوخه‌ها از آب و اکسیژن اشغال شده‌اند.

1) Wang, C. Y.

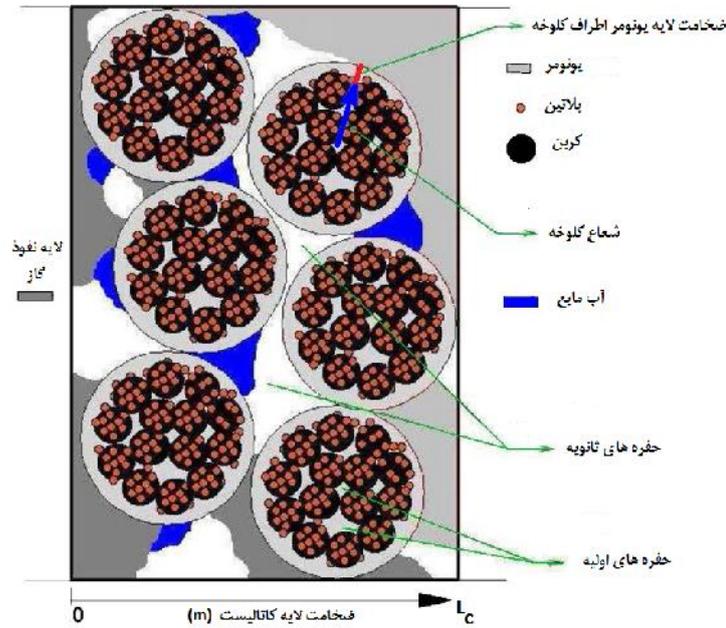
نرخ واکنش الکتروشیمیایی اکسیژن درون کلوخه

موازنه بقای اکسیژن در حالت پایا داخل کلوخه به صورت زیر است [۷]:

$$V \cdot N_{O_2} = R_{O_2} \quad (1)$$

که R_{O_2} سرعت واکنش و N_{O_2} به وسیله قانون فیک بیان می شود [۷]:

$$N_{O_2} = -D_{O_2,agg}^{eff} \nabla C_{O_2} \quad (2)$$



شکل (۱) لایه کاتالیست کاتد پیل سوختی بر مبنای مدل کلوخه‌ای

که $D_{O_2,agg}^{eff}$ ضریب نفوذ مؤثر اکسیژن در کلوخه را نشان می‌دهد و از رابطه بروگمن به دست می‌آید [۸].

از جایگذاری معادلات (۲) و سرعت واکنش در معادله (۱) و بسط معادله حاصل خواهیم داشت [۶]:

$$\frac{D_{O_2,agg}^{eff}}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_{O_2}}{dr} \right) - k_1 \cdot a \cdot C_{O_2} = 0 \quad (3)$$

رابطه (۳) یک معادله دیفرانسیل معمولی مرتبه دوم است که به صورت تحلیلی حل می‌شود [۷]:

$$C^* = \frac{\sinh(3\phi r)}{r \cdot \sinh(3\phi)} \quad \left(\phi = \frac{r_{agg}}{3} \sqrt{\frac{k_1 \cdot a}{D_{O_2,agg}^{eff}}} \right) \quad (4)$$

همچنین فاکتور تأثیر کلوخه به صورت زیر تعریف می شود [۷]:

$$E_r = \frac{\bar{R}_{O_2}}{R_{O_2-\max}} = \left[\frac{1}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right) \right] \quad (5)$$

نرخ مصرف اکسیژن در واحد حجم لایه کاتالیست مرتبط با دانسیته جریان پروتون i به صورت زیر است [۶]:

$$R_{O_2} \frac{A}{a} = - \frac{1}{4F} V \cdot i \quad (6)$$

از آنجایی که مدل یک بعدی انتخاب شده، می توان $\nabla \cdot i$ را با $\frac{di}{dz}$ جایگزین کرد. بنابراین [۶]:

$$\frac{di}{dz} = 4F \left(\frac{1}{E_r k_2 A} + \frac{\delta}{a_{agg} D_{O_2 N}} \frac{r_{agg+\delta}}{r_{agg}} \right)^{-1} \frac{C_{O_2}}{H_{O_2}} \quad (7)$$

نفوذ اکسیژن

نفوذ اکسیژن با استفاده از قانون فیک و بقا مولی اکسیژن به صورت زیر با i مرتبط است [۱۱]:

$$\frac{dC_{O_2}}{dz} = \frac{i - I_5}{4FD_{O_2}^{eff} CL} \quad (8)$$

افت فعال سازی

افت فعال سازی یا مقاومتی که در مقابل انتقال پروتون ها و الکترون ها وجود دارد، توسط قانون اهم بیان می شود [۱۱]:

$$\frac{d\eta}{dz} = \frac{i}{k^{eff}} + \frac{i - I_5}{\sigma^{eff}} \quad (9)$$

شرایط مرزی

با توجه به شکل (۱) و فرض گاز ایده آل، شرط مرزی در $Z=0$ می شود [۶،۷]:

$$C_{O_2}|_{z=0} = \frac{P_{O_2}}{H_{O_2-w}} = \frac{P_{O_2}}{1.33 \exp\left(\frac{-5660}{T}\right)} \quad \text{و} \quad i|_{z=0} = 0 \quad (10)$$

شرط مرزی i در $Z=L_c$ (دانسیته جریان محلی در مرز لایه کاتالیست و غشا به مقدار نهایی دانسیته جریان کل می رسد).

$$i|_{z=L_c} = I_5 \quad (11)$$

روش حل

معادلات (۷) تا (۹) با شرایط مرزی (۱۰) تا (۱۱) یک دستگاه معادلات دیفرانسیل معمولی با شرایط مرزی را تشکیل

می‌دهد. در این تحقیق، با کد نویسی در نرم‌افزار Matlab، دستگاه معادلات به روش پرتابی و مطابق الگوریتم شکل (۲) حل شده است. حدس اولیه برای $Z=0$ برابر 0.1 V و در $Z=Lc$ برابر 0.3 V مناسب است.

منحنی عملکرد

پس از حل دستگاه معادلات و محاسبه افت‌ها، از روابط زیر منحنی عملکرد پیل رسم می‌شود [۵،۷،۹].

$$V_{\text{cell}} = V_{\text{ocv}} - \eta_{\text{con.}} - \eta_{\text{act.}} - R_{\text{ohm}} I_{\text{tot}} \quad (12)$$

$$V_{\text{ocv}} = 1.229 - 0.85 \times 10^{-3} (T - 298.15) + 4.31 \times 10^{-5} \times T (\ln(P_{\text{H}_2}) + 0.5 \ln(P_{\text{O}_2})) \quad (13)$$

$$\eta_{\text{con.}} = \frac{RT}{nF} \ln(1 - I_0 / I_{\text{lim}}) \quad (14)$$

اعتبارسنجی مدل

مدل حاضر با داده‌های تجربی چانگ^۱ [۳] و مدل‌سازی سه‌بعدی، دوفازی و دما متغیر ابت^۲ [۸] در شکل (۳) مقایسه شده است. چنانچه دیده می‌شود نتایج حاصل در تمام طول منحنی پلاریزاسیون با نتایج مذکور مطابقت بسیار خوبی دارد. بنابراین، اگر از مدل کلوخه‌ای دارای متغیرهای عملیاتی و ساختاری متعددی استفاده شود، حتی فرض‌های یک‌بعدی، دما ثابت و پایا از دقت نتایج نمی‌کاهد. مقادیر پارامترهای ورودی مدل برای حالت مبنا در جدول (۱) آمده است [۳،۶-۸].

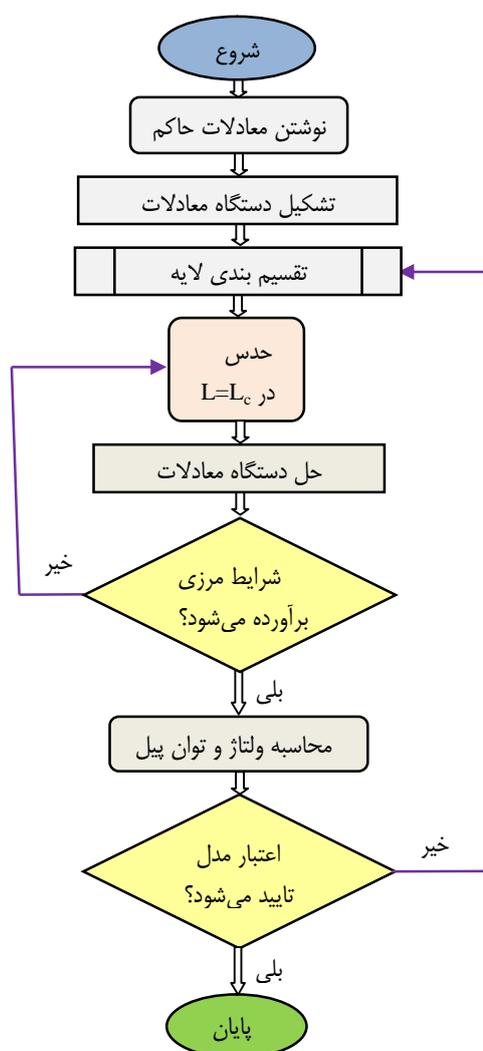
نتایج و بحث

پروفایل متغیرهای مستقل

نتایج مدل‌سازی نشان می‌دهد که دانسیته جریان پیل در مرز مشترک لایه نفوذ گاز/ کاتالیست از صفر شروع شده و در مرز لایه کاتالیست/ غشا به مقدار نهایی و برابر دانسیته کل پیل می‌رسد. افت فعال‌سازی در مرز لایه نفوذ گاز/ کاتالیست به علت پایین بودن دانسیته جریان کمترین مقدار خود را دارد و در طول لایه کاتالیست افزایش یافته تا در مرز لایه کاتالیست/ غشا به بیش‌ترین مقدار خود برسد. غلظت اکسیژن در مرز لایه نفوذ گاز/ لایه کاتالیست از مقدار اولیه و بیشینه خود در طول لایه کاتالیست کاهش می‌یابد و در مرز لایه کاتالیست/ غشا به کمترین حد خود می‌رسد.

1) Chang, W.R.

2) Obut, S.



شکل ۲) الگوریتم حل معادلات دیفرانسیل لایه کاتالیست کاتد

اثر دما و فشار بر عملکرد پیل

افزایش فشار و بالطبع افزایش غلظت واکنشگرها مطابق رابطه نرنست، منجر به افزایش ولتاژ مدار باز و نهایتاً ولتاژ و عملکرد پیل سوختی می شود (شکل ۴ الف). اگرچه بحث دما در پیل سوختی کمی پیچیده است، اما به طور کلی، افزایش دما باعث افزایش هدایت یونی، انتقال جرم، انرژی حرارتی داخل سیستم و نرخ واکنش احیای اکسیژن می شود. (شکل ۴ ب).

اثر پارامترهای ساختاری لایه کاتالیست

پارامترهای زیادی در ساختار لایه کاتالیست وجود دارند از جمله ضخامت لایه یونومر اطراف هر کلوخه، شعاع کلوخه، مقدار پلاتین، مقدار کربن، کسر جرمی پلاتین به کربن، جز حجمی یونومر، جز حجمی لایه نفوذ گازی وارد شده به لایه کاتالیست، تخلخل لایه نفوذ گاز، تخلخل لایه کاتالیست، ضخامت لایه کاتالیست و تخلخل کلوخه. علاوه بر پارامترهای ساختاری، پارامتر عملیاتی اشباع آب مایع (S) نیز بر عملکرد پیل اثرگذار است.

اثر تخلخل کلوخه

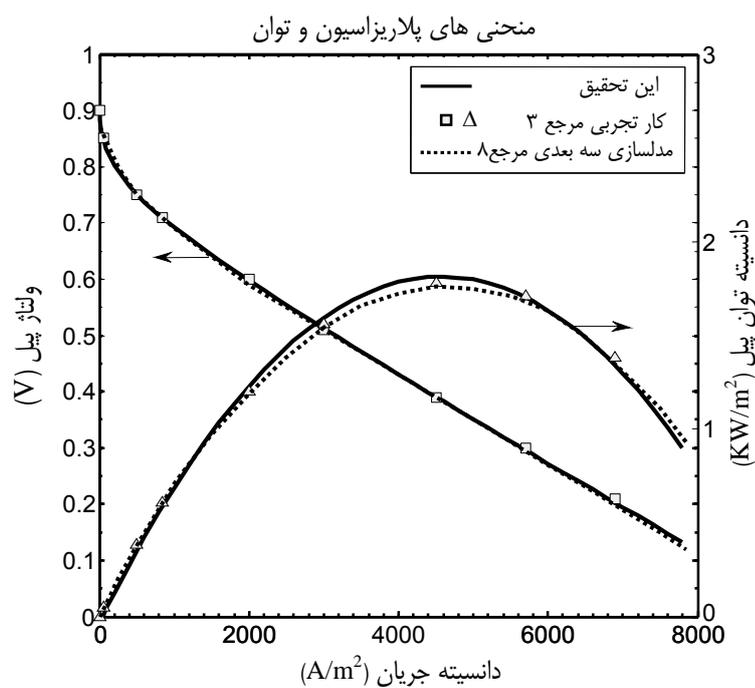
طبق رابطه بروگمن، با افزایش تخلخل، ضریب نفوذ مؤثر اکسیژن در کلوخه افزایش می‌یابد. با افزایش تخلخل، یونومر آن افزایش یافته و در نتیجه، رسانایی پروتون نیز افزایش می‌یابد و نهایتاً دانسیته جریان و توان افزایش می‌یابد (شکل ۵ الف).

جدول (۱) مقادیر پارامترهای ورودی مدل (شرایط حالت مبنا) [۳،۶-۸]

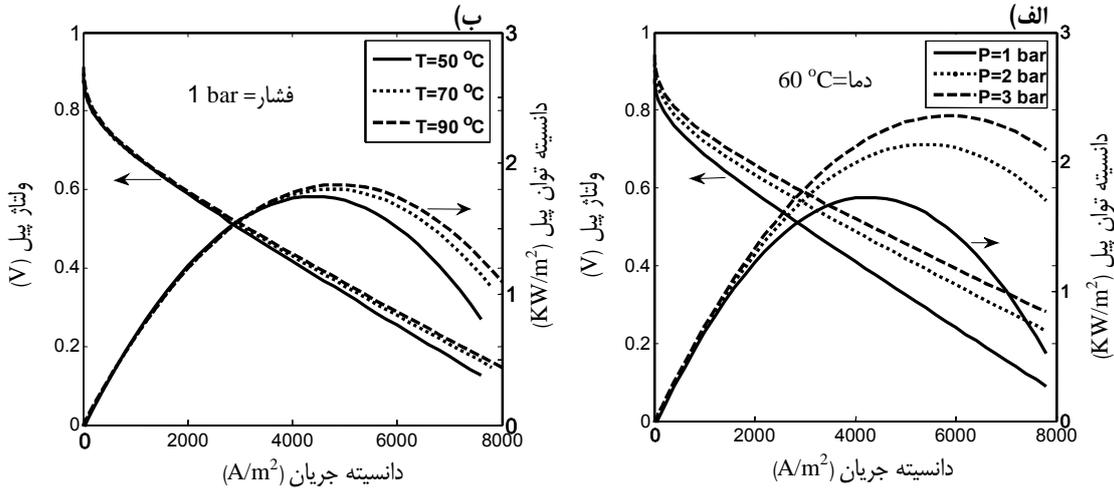
واحد / نشانه	مقدار	کمیت
T / °C	۶۰	دما
P / bar	۱/۱	فشار
x _{O2} / %	۲۱	کسر مولی اکسیژن در کاتد
s	۰/۵	اشباع آب مایع
L _{CL} / μm	۳۰	ضخامت لایه کاتالیست
R _{ohmic} / m ²	۰/۴۷*۱۰ ^{-۴}	مقاومت اهمی
m _{Pt} / kg m ⁻²	۰/۰۰۳	بارگیری پلاتین در واحد سطح کاتد
p _t / kg m ⁻³	۲۱۴۰۰	چگالی پلاتین
c / kg m ⁻³	۱۸۰۰	چگالی کربن
r _{Pt/c}	۰/۲	کسر جرمی پلاتین به کربن
C _{O2, ref} / mol m ⁻³	۲/۲۸	غلظت اکسیژن مرجع
c	۱	ضریب انتقال کاتدی
a	۰/۵	ضریب انتقال آندی
/ m ⁻¹	۳۰۰	هدایت پروتونی توده
/ m ⁻¹	۷۲۰۰۰	هدایت الکترونی توده
r _{agg} / μm	۱/۵	پیچش لایه کاتالیست
r _{agg}	۰/۳	شعاع کلوخه
r _{agg}	۰/۴۵	تخلخل کلوخه کروی
r _{agg} / nm	۳۰	ضخامت لایه یونومر اطراف کلوخه
CL	۰/۲	تخلخل لایه کاتالیست
g	۰/۷۴	تخلخل لایه نفوذ گاز
L _{mc}	۰/۳	کسر حجمی یونومر لایه کاتالیست
L _{gc}	۰/۱	کسر حجمی لایه نفوذ وارد شده به لایه کاتالیست
ap	اگر ۳ < i < ۲۰۰۰ اگر ۰/۳ < i < ۲۰۰۰	پارامتر تطبیق

اثر ضخامت لایه کاتالیست

اثر اصلی ضخامت بر بارگیری پلاتین است، هنگامی که L_c افزایش می‌یابد در m_{Pt} ثابت، m_c نیز افزایش یافته و باعث کاهش عملکرد در اثر مقاومت‌های اهمی می‌شود. به‌طور خلاصه، لایه‌های ضخیم‌تر کاتالیست دارای دانسیته جریان و توان بیشتری به واحد سطح کاتالیست است اما لایه‌های نازک‌تر دارای بهره‌وری مؤثرتری هستند (شکل ۵ ب).



شکل ۳) مقایسه نتایج مدل با داده‌های تئوری [۸] و تجربی [۳]



شکل ۴) الف - اثر فشار بر عملکرد پیل در دمای ثابت ب - اثر دما بر عملکرد پیل در فشار ثابت

اثر ضخامت لایه یونومر اطراف کلوخه

لایه یونومر اطراف کلوخه دو نقش متفاوت انتقال پروتون‌ها و اکسیژن را بر عهده دارد. با افزایش آن، هدایت پروتونی افزایش یافته اما مقاومت در مقابل نفوذ اکسیژن نیز افزایش می‌یابد. در دانسیته‌های پایین جریان، ضخامت لایه یونومر اثر محسوسی بر عملکرد پیل ندارد، اما در دانسیته‌های بالای جریان، هنگام افزایش ضخامت لایه یونومر اثر افزایش مقاومت در مقابل نفوذ اکسیژن بر اثر هدایت یونی غلبه می‌کند و برآیند آن باعث کاهش عملکرد پیل می‌گردد (شکل ۵ ج).

اثر تخلخل لایه کاتالیست

تخلخل لایه کاتالیست دو اثر متفاوت بر عملکرد پیل دارد. با افزایش تخلخل، نفوذ اکسیژن افزایش می‌یابد، از طرفی، با ثابت بودن ضخامت لایه کاتالیست، جز حجمی یونومر و جامد لایه کاتالیست کاهش می‌یابد که منجر به کاهش انتقال الکترون و پروتون می‌شود. برآیند این دو اثر باعث کاهش دانسیته جریان و توان به ازای واحد سطح پیل می‌شود (شکل ۵ د).

اثر تخلخل لایه نفوذ گازی

اثر سه مقدار تخلخل لایه نفوذ گازی بر عملکرد لایه کاتالیست در شکل ۶ الف) نشان داده شده است. به طوری که مشاهده می‌شود، تخلخل لایه نفوذ گازی تغییر محسوسی بر عملکرد لایه کاتالیست ندارد.

اثر بارگیری پلاتین

با توجه به ارتباط کسر جرمی و بارگیری پلاتین با تغییر m_{Pt} ، یکی از عوامل $\Gamma_{Pt/C}$ یا m_c نیز تغییر می‌کند. با فرض

ثبات m_c ، وقتی m_{Pt} افزایش یابد، $\Gamma_{Pt/c}$ زیاد شده، دو اثر متفاوت بر روی AS و a می‌گذارد به طوری که AS کاهش و a افزایش می‌یابد. برآیند این دو اثر متقابل نشان می‌دهد که سطح فعال کل در واحد حجم لایه کاتالیست با $\Gamma_{Pt/c}$ نسبت مستقیم دارد. در نتیجه، انتظار می‌رود با افزایش m_{Pt} و در نتیجه $\Gamma_{Pt/c}$ عملکرد پیل بهبود یابد (شکل ۶ ب).

اثر کسر جرمی پلاتین

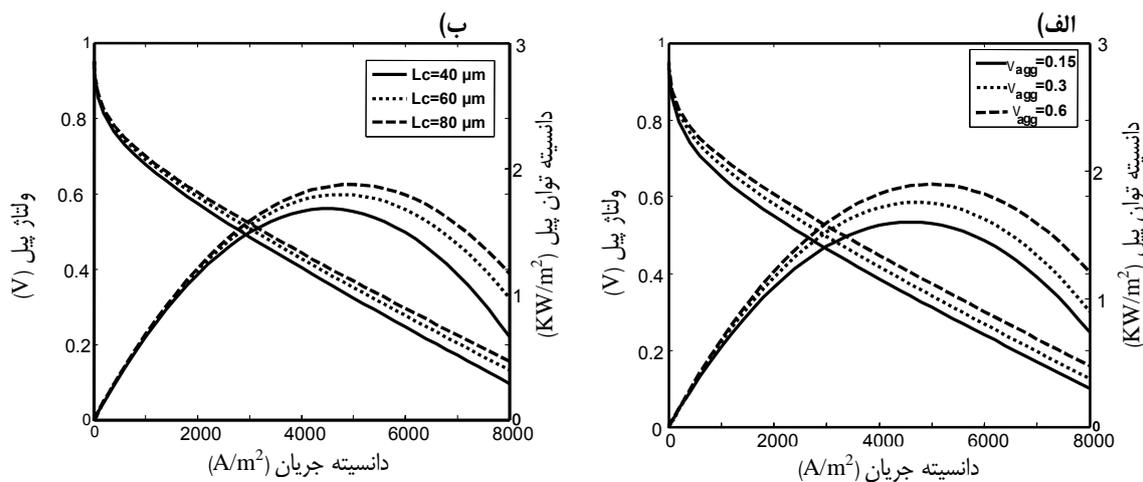
کسر جرمی پلاتین، مقدار بارگیری پلاتین لایه کاتالیست را به ازای مقادیر ثابت پارامترهای دیگر بیان می‌کند. افزایش $\Gamma_{Pt/c}$ مقدار بارگیری پلاتین را افزایش و سطح فعال مخصوص ذرات کاتالیست را کاهش می‌دهد. برآیند این دو اثر متقابل نشان می‌دهد که سطح فعال کل در واحد حجم لایه کاتالیست، با $\Gamma_{Pt/c}$ متناسب است (شکل ۶ ج).

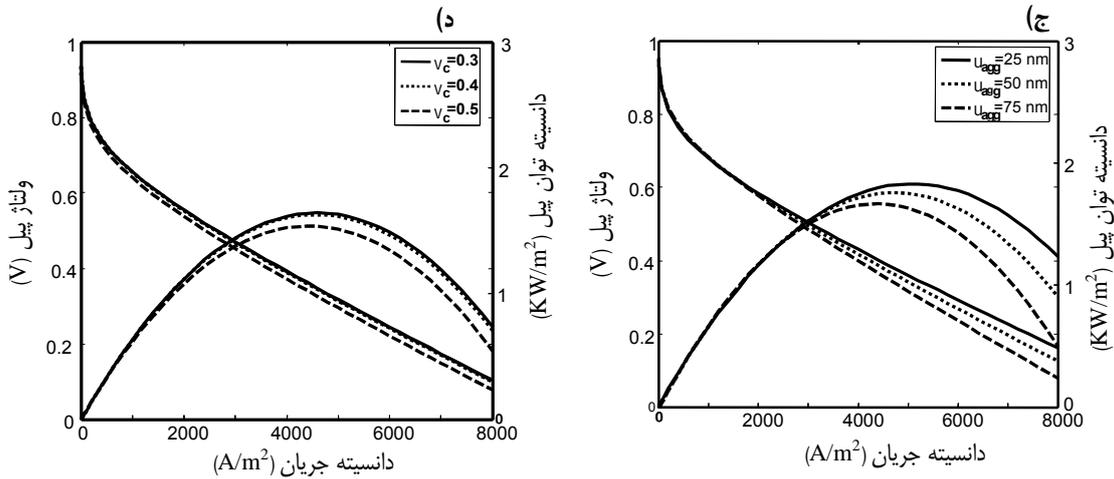
شعاع کلوخه

با افزایش شعاع کلوخه، حجم جامد افزایش و حجم یونومر کاهش می‌یابد. افزایش جز جامد باعث افزایش هدایت الکتریکی شده اما به خاطر کاهش یونومر هدایت پروتونی کاهش می‌یابد. در مجموع، با افزایش شعاع کلوخه، عملکرد پیل خصوصاً در دانسیته‌های بالا جریان کاهش یافته که بیانگر غلبه هدایت یونی بر هدایت الکتریکی است (شکل ۶ د).

اثر جز حجمی یونومر

با افزایش L_{mc} تا ۳۰٪، عملکرد پیل به طور قابل توجهی افزایش یافته، سپس ثابت شده و در مقادیر بزرگتر بویژه در دانسیته‌های بالا کاهش می‌یابد. به طور کلی، L_{mc} دو اثر متفاوت بر عملکرد پیل دارد؛ با افزایش آن، مقادیر c و D_{O_2} کاهش اما رسانایی مؤثر پروتون افزایش می‌یابد. برآیند این دو اثر متفاوت، در شکل (الف) نشان داده شده است.





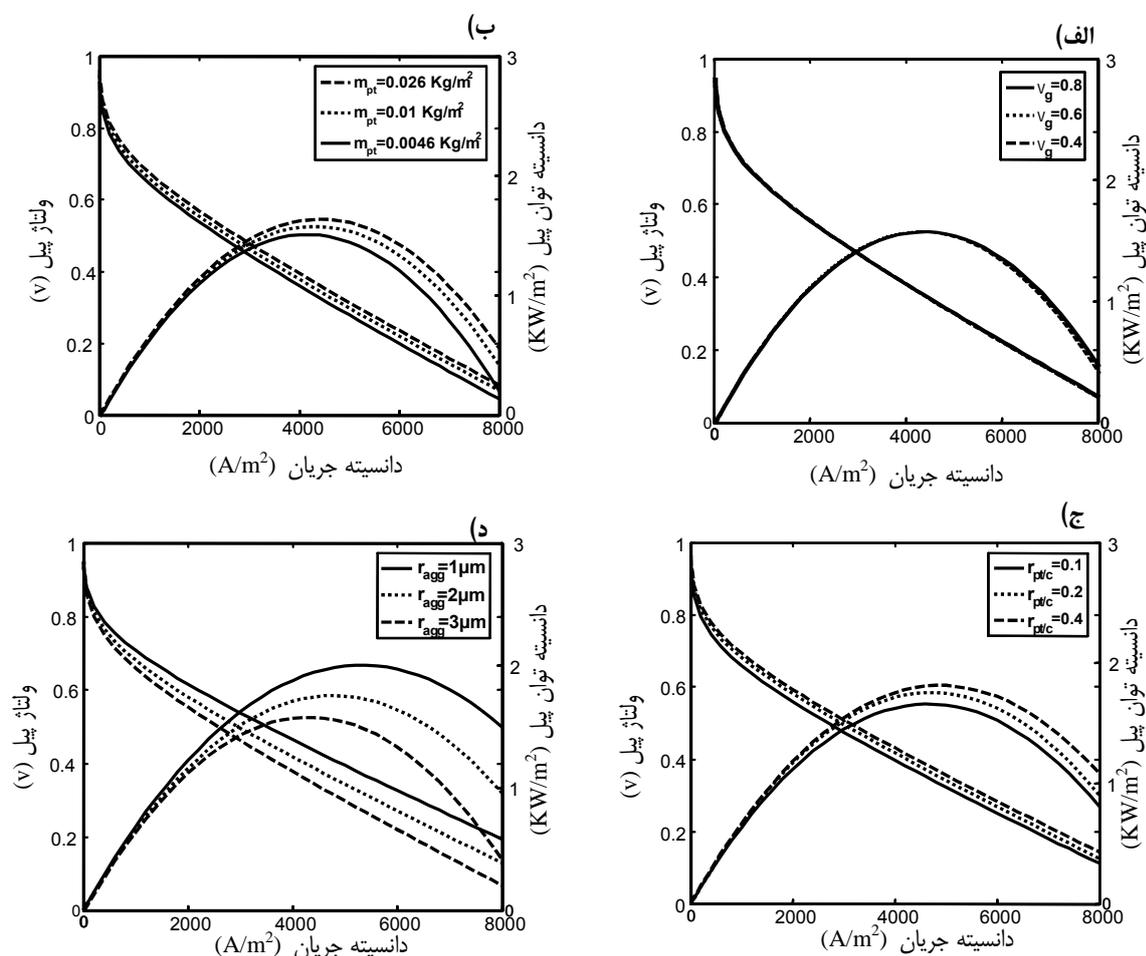
شکل ۵) اثر پارامترهای ساختاری لایه کاتالیست بر عملکرد آن: الف - تخلخل کلوخه ب - ضخامت لایه کاتالیست ج - لایه یونومر اطراف کلوخه د - تخلخل لایه کاتالیست

اثر بارگیری کربن

طبق رابطه کسر جرمی و بارگیری پلاتین، چنانچه m_c افزایش یابد، با ثابت بودن $\Gamma_{Pt/c}$ مقدار m_{Pt} افزایش می‌یابد. از طرفی، هنگامی که m_c افزایش می‌یابد، سهم ذرات کربن افزایش یافته، c و D_{O_2} کاهش می‌یابد که باعث افت عملکرد خواهد شد. به عبارتی، افزایش m_c دو اثر متقابل بر عملکرد دارد که برآیند آنها باعث کاهش عملکرد پیل می‌گردد (شکل ۷ ب).

اثر اشباع آب

اشباع آب یکی از پارامترهای عملیاتی لایه کاتالیست است که با افزایش آن، به دلیل افزایش مقاومت در برابر نفوذ اکسیژن، ضریب نفوذ مؤثر اکسیژن کاهش می‌یابد که افت عملکرد را سبب می‌شود. اشباع آب جز مؤثرترین پارامترهای لایه کاتالیست است و زمانی که مقدار آن از ۰/۵ بزرگتر شود، باعث افت شدید عملکرد پیل خواهد شد (شکل ۷ ج).



شکل ۶) اثر پارامترهای ساختاری لایه کاتالیست بر عملکرد آن: الف - تخلخل لایه نفوذ گازی ب - بارگیری پلاتین

ج - کسر جرمی پلاتین به کربن د - شعاع کلوخه

جز حجمی لایه نفوذ گازی^۱ وارد شده به لایه کاتالیست

هنگام پرس کردن مجموعه الکترو-غشا، مقداری کمی از ماده لایه نفوذ گازی به داخل لایه کاتالیست نفوذ می کند. با افزایش L_{gc} عملکرد پیل به علت کاهش ضریب نفوذ اکسیژن به طور جزئی کاهش می یابد (شکل ۷ د).

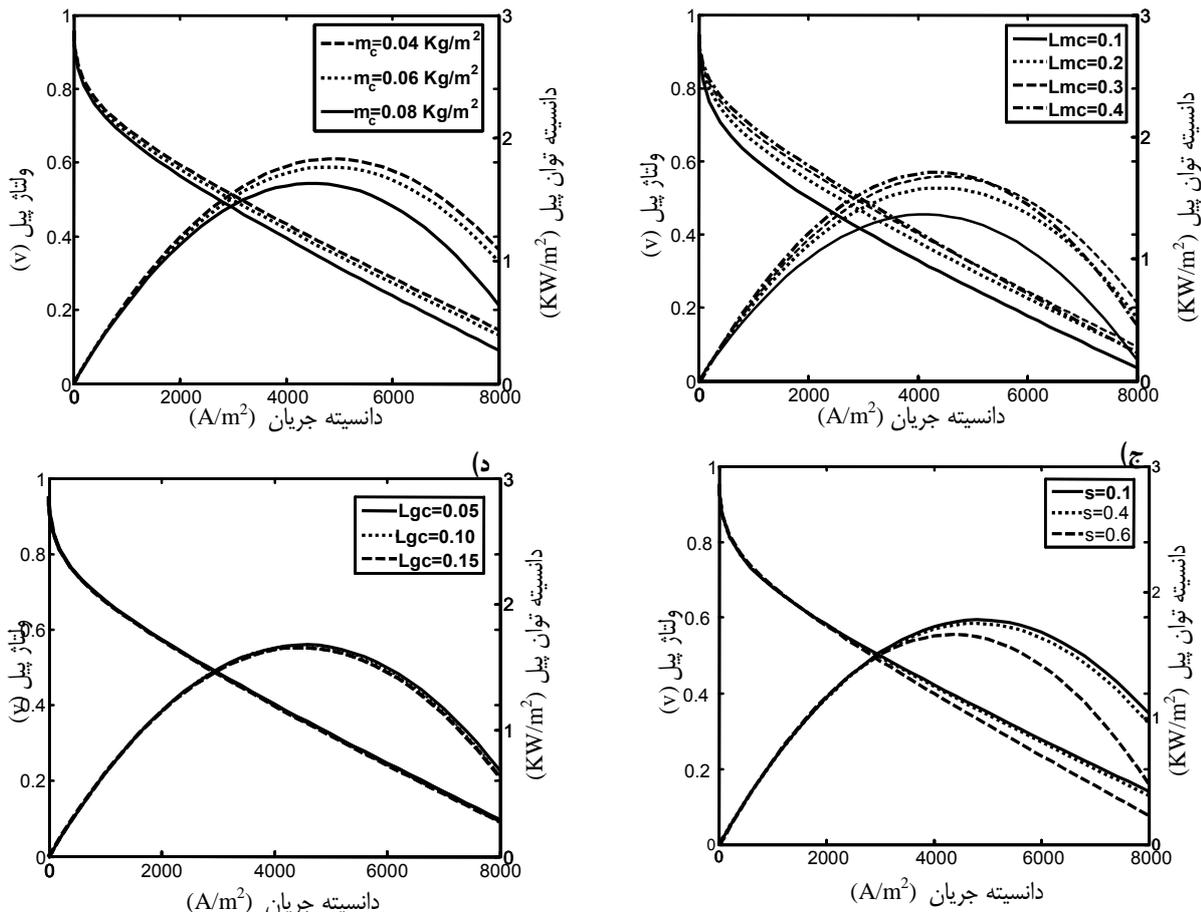
نتیجه گیری

به طوری که مشاهده شد، نتایج حاصل از مدل سازی لایه کاتالیست در تمام طول منحنی پلاریزاسیون با نتایج تجربی و

1) Gas Diffusion Layer (GDL)

2) Membrane Electrode Assembly (MEA)

تئوری مطابقت بسیار خوبی دارد که علت آن در نظر گرفتن ساختار کلوخه‌ای و تعدد پارامترهای عملیاتی و ساختاری لایه کاتالیست است. همچنین فرض‌های یک‌بعدی، دما ثابت و پایا نه تنها دقت نتایج را کاهش نداده، بلکه باعث کاهش حجم و زمان محاسبات نیز شده است. اثر چهارده پارامتر شامل سه پارامتر عملیاتی و یازده پارامتر ساختاری لایه کاتالیست بر عملکرد پیل بررسی گردید. افزایش دما و فشار باعث افزایش عملکرد پیل شده در صورتی که با افزایش اشباع آب بویژه در دانسیته‌های جریان بالا عملکرد پیل کاهش یافته است. افزایش ضخامت لایه کاتالیست در مقدار ثابت پلاتین تا مقدار مشخصی و نیز تخلخل کلوخه‌ها باعث بهبود عملکرد شده است در صورتی که افزایش تخلخل لایه کاتالیست در مقدار ثابت ضخامت لایه کاتالیست و ضخامت لایه یونومر اطراف کلوخه عملکرد را کاهش داده است. افزایش مقدار پلاتین و نیز کسر جرمی پلاتین عملکرد پیل را بهبود بخشید. از طرفی، افزایش مقدار کربن و قطر کلوخه‌ها باعث افت عملکرد پیل شده است. با افزایش جز حجمی یونومر تا ۳۰٪ حجمی، عملکرد پیل افزایش یافته است. نهایتاً مشخص شد پارامترهای تخلخل لایه نفوذ گاز و مقدار ماده لایه نفوذ گازی وارد شده به لایه کاتالیست تأثیر محسوسی بر عملکرد پیل ندارند.



شکل ۷ اثر پارامترهای لایه کاتالیست بر عملکرد آن: الف - اثر بارگیری کربن ب - اثر کسر حجمی یونومر ج - اثر اشباع آب د - اثر لایه نفوذ گاز وارد شده به لایه کاتالیست

منابع

- [۱] کوشکی، عماد. (۱۳۹۱)، "مطالعه بهسازی لایه کاتالیست کاتدی در پیل های سوختی غشا تبادل پروتون"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.
- [2] Castagne, D., (2008) "Mathematical modeling of PEM Fuel Cell cathodes", *MS Thesis, Department of Chemical Eng. Queen's Univ., Kingston, Ontario, Canada.*
- [3] Chang, W.R., et. al., (2007) "Effect of clamping pressure on the performance of a PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, Vol.166, pp. 149-154.
- [4] Eshagh Nimvar, T., et. al., (2004) "Modeling of the cathode catalyst layer in PEM fuel cell", *9th Iranian Ch. Eng. Congress*, 23-25 November.
- [5] Gao, F., et. al., (2012) *Proton Exchange Membrane Fuel cell Modeling*, John Wiley & Sons, USA., pp. 30-36,72-83.
- [6] Khajeh-Hosseini-Dalasm, N., et.al., (2012) "A study of the agglomerate catalyst for the cathode side of a proton exchange membrane fuel cell: Modeling and optimization", *Electrochimica Acta*, pp. 6055-6065.
- [7] Moein-Jahromi, M., Kermani M.J., (2012) "Performance prediction of fuel cell cathode catalyst layer using agglomerate model", *International journal of hydrogen energy*, Vol.37, pp. 17954-17966.
- [8] Obut, S., Alper E., (2011) "Numerical assessment of dependence of polymer electrolyte membrane fuel cell performance on cathode catalyst layer parameters", *Journal of power sources*, Vol. 196, pp.1920-1931.
- [9] O'hyre, R.P., et. al., (2006) *Fuel Cell Fundamentals*, John Wiley & Sons, New York.
- [10] Othman, R., et al., (2012) "Review of Non precious metal catalysts for the PEM fuel cell cathode", *International journal of hydrogen energy*, Vol.37, pp. 357-372.
- [11] Song, D., et. al., (2005) "A method for optimizing distributions of Nafion and Pt in cathode catalyst layers of PEM fuel cells", *Electrochimica Acta*, Vol. 50, pp. 3347-3358.
- [12] Spiegel, C., (2008) *PEM fuel cell modeling and simulation using Matlab*. Elsevier Inc.
- [13] Wang, C.Y., (2004) "Fundamental models for fuel cell engineering", *Chem. Rev.* Vol. 104, pp. 4727-4766

حروف یونانی		نشانه ها	
ضریب انتقال	A	مساحت سطح فعال کلوخه، m^{-1}	a
ضخامت لایه یونومر، m	agg	کل مساحت سطح فعال جانبی کلوخه در واحد حجم لایه کاتالیست، m^{-1}	a_{agg}
تخلخل کلوخه	agg	کل مساحت سطح فعال کلوخه در واحد حجم لایه کاتالیست، m^{-1}	A
تخلخل لایه کاتالیست	c	مساحت سطح واکنش در واحد جرم پلاتین، $m^2 Kg^{-1}$	As
تخلخل لایه نفوذ	g	غلظت، $mol m^{-3}$	c
افت فعال سازی، V		لایه کاتالیست	CL
دانسیته کربن، $Kg m^{-3}$	c	ضریب نفوذ، $m^2 s^{-1}$	D_{O_2}
دانسیته پلاتین، $Kg m^{-3}$	Pt	ضریب نفوذ نودسن، $m^2 s^{-1}$	D_{Kn}
هدایت الکترونی، $S m^{-1}$		فاکتور تأثیر	Er
هدایت پروتونی، $S m^{-1}$		کسر جرمی پلاتین به کربن	$r_{Pt/c}$
مدول تیل		ثابت فارادی، $coulombs mol^{-1}$	F
پیچش لایه کاتالیست		لایه نفوذ گازی	GDL
ویسکوزیته آب، cP	μ_{H_2O}	ثابت بدون بعد هنری	H_{O_2}
پارامتر تجمع آب		دانسیته جریان محلی، $A m^{-2}$	i
زیرنویس ها		دانسیته جریان تبدیلی، $A m^{-2}$	i_0
		دانسیته جریان کل، $A m^{-2}$	I
آند	a	ثابت سرعت واکنش، $m s^{-1}$	k_1
کلوخه	agg	ضخامت لایه کاتالیست، m	lc
اکسیژن	O2	کسر حجمی لایه نفوذ وارد شده به لایه کاتالیست	Lg,c

حروف یونانی		نشانه ها	
نفیان	N	کسر حجمی یونومر لایه کاتالیست	Lm,c
شعاع	r	جرم مولکولی، kg mol^{-1}	M
واکنش درجه اول	l	مجموعه الکتروُد-غشا	MEA
شرایط مرجع	ref	بارگیری پلاتین، kg m^{-2}	mp _t
لایه کاتالیست	CL	بارگیری کربن، kg m^{-2}	m _c
کاتد	c	شار مولی اکسیژن حل شده در یونومر کلوخه	N _{O2}
گاز	g	معادله دیفرانسیل معمولی	ODE
آب	w	تعداد کلوخه‌ها در واحد حجم لایه کاتالیست، m^{-3}	n _{agg}
کل	tot.	فشار، Pa	P
مقاومت اهمی	ohm.	توان پیل، W	P _{cell}
ولتاژ مدار باز	ocv.	شعاع کلوخه، m	r _{agg}
غلظت	con.	نرخ مولی اکسیژن حل شده در واحد کلوخه، $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$	R
فعال سازی غلظت	act.	ثابت جهانی گاز، $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	\bar{R}
بالانویس ها		اشباع آب مایع	s
موثر	eff	دما، K	T
شعاع یا غلظت نسبی	*	حجم، m^3	V
مرجع	ref	ولتاژ پیل، V	V _{cell}
		مختصات، m	r, z