

مدل سازی سه بعدی عملکرد پیل سوختی غشای تبادل پروتون با هدف کاهش اتلاف هیدروژن

پرویز درویشی^{۱*} و محمدمهدی سبزه میدانی^۲

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۱۲/۱۷	
پذیرش مقاله: ۱۳۹۶/۱۰/۲۵	
واژگان کلیدی:	
پیل سوختی غشای تبادل پروتون، مدل سازی عددی، چگالی جریان، اتلاف هیدروژن.	در پژوهش حاضر، مدل سازی عددی پیل سوختی با الگوی جریان همسو و ناهمسو، به منظور بررسی میزان تأثیر متغیرهای عملیاتی بر عملکرد آن، مورد توجه قرار گرفته است. در مدل در نظر گرفته شده، معادله های پیوستگی، اندازه حرکت، انتقال جرم، سرعت واکنش های الکتروشیمیایی و بار الکتریکی در طول کانال پیل سوختی پلیمری در سه بعد نوشته شده، به صورت هم زمان با استفاده از روش عددی عنصر محدود، حل شده اند. نتایج حاصل از مدل با داده های آزمایشگاهی ارائه شده در منابع پیشین، تعیین اعتبار شدند. در مدل حل شده، تأثیر متغیرهایی همانند دما، فشار و طول کانال بر چگالی جریان الکتریکی الکترودها، میزان مصرف هیدروژن و اتلاف آن مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج به دست آمده نشان می دهند که با افزایش دما از ۶۰ به ۹۰°C تحت شرایط ولتاژ ثابت، چگالی جریان پیل سوختی پلیمری به میزان ۱۹/۴٪ افزایش می یابد. همچنین، با افزایش فشار از ۱ به ۵ atm در ولتاژ ثابت، چگالی جریان ۲۶/۹٪ افزایش پیدا می کند. علاوه بر آن، میزان مصرف هیدروژن در طول کانال با کاهش ولتاژ افزایش می یابد.

۱- مقدمه

غشای تبادل پروتون، متانولی، قلیایی، اسید فسفریک، کربنات مذاب و اکسید جامد هستند. پیل سوختی غشای تبادل پروتون به عنوان یک جایگزین منبع تولید انرژی و قدرت در خودروها مورد توجه قرار گرفته است. این امر به علت دمای عملیاتی پایین، تولید کم گازهای گلخانه ای و بازده بالای تجهیزات شامل این نوع پیل است. با این حال، به دلیل دوام کم، چگالی توان ناکافی و هزینه های بالای الکتروود پلاتین، تجاری سازی این نوع پیل سوختی به کندی انجام شده است [۵-۷]. شناخت تعادل آب و حرارت در پیل سوختی غشای تبادل پروتون به منظور بهبود چگالی جریان باید به صورتی انجام شود که در نهایت، کاهش بیشتر هزینه های جاری را برای تولید چگالی جریان مورد نیاز به دنبال داشته باشد [۸]. در دهه اخیر، مدل های متعددی به منظور تحلیل عملکرد

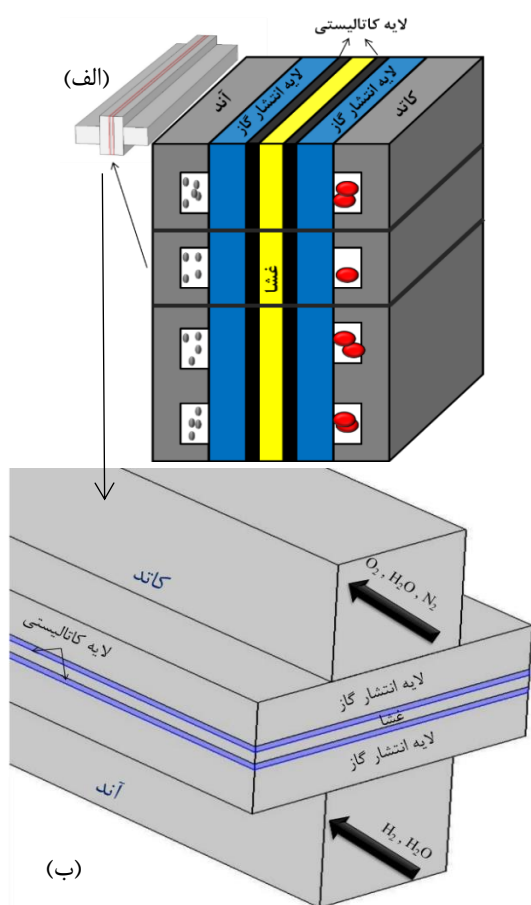
در سال های اخیر، کاهش ذخایر سوخت های فسیلی و مشکلات زیست محیطی ناشی از مصرف آن ها موجب شده است که استفاده از پیل های سوختی و بهبود عملکرد آن ها مورد توجه پژوهشگران کشورهای مختلف قرار گیرد. پیل های سوختی به دلیل بازده بالا در تولید انرژی الکتریکی و عدم ایجاد آلودگی های زیست محیطی، از اهمیتی ویژه برخوردار هستند. در حال حاضر، استفاده ایستگاهی و سیار پیل های سوختی در کشورهای توسعه یافته و در حال توسعه مورد توجه قرار گرفته است [۱-۴]. پیل سوختی یک فرایند الکتروشیمیایی است که انرژی شیمیایی سوخت را به صورت مستقیم به انرژی الکتریکی تبدیل می کند. این مبدل ها بر حسب نوع الکتروولیت به کاررفته در آن ها به شش دسته تقسیم بندی می شوند که شامل پیل سوختی پلیمری یا

* پست الکترونیک نویسنده مسئول: pdarvishi@yu.ac.ir

۱. دانشیار، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه یاسوج

۲. دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه یاسوج

سوختی ایدئال هیدروژن/اکسیژن در حالت منفرد، جریان مستقیمی را تولید می کند که اختلاف پتانسیل تئوری آن ۱/۲۳۷ است [۱۴].



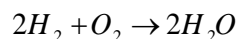
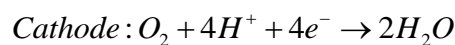
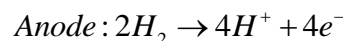
شکل ۱- (الف): طرحواره پیل سوختی پلیمری، (ب): کانال پیل سوختی شبیه سازی شده

اگر یک پیل سوختی شروع به کار کند، ولی مدار الکتریکی آن بسته نباشد، هیچ جریانی تولید نمی کند. می توان انتظار داشت که پتانسیل پیل بسیار نزدیک به پتانسیل تئوری پیل در شرایط مشخص دما، فشار و غلظت واکنش دهنده ها است. این پتانسیل به عنوان پتانسیل مدار باز شناخته می شود که در حالت واقعی معمولاً کمتر از ۱ V است. این امر بدان معنی است که حتی در حالتی که هیچ جریان خارجی از پیل گرفته نمی شود، مقداری افت پتانسیل وجود دارد. زمانی که مدار الکتریکی با قرار گرفتن یک بار در مسیر آن بسته می شود، انتظار می رود متناسب با جریانی که از پیل کشیده می شود، پتانسیل آن به دلیل افت ولتاژ (قطبش) های غیرقابل اجتناب در پیل کاهش یابد [۱۵، ۱۶]. افت ولتاژ به معنی اختلاف بین پتانسیل الکترود و پتانسیل حالت برگشت پذیر پیل است. در یک پیل سوختی، چند نوع

پیل سوختی غشای تبادل پروتون ارائه شده اند. این مدل ها، به عنوان ابزاری مناسب برای طراحی و بهینه سازی سریع و مقرون به صرفه عمل کرده، به درک بهتر از فیزیک مرتبط با انتقال گازهای واکنش دهنده و آب در داخل پیل سوختی کمک می کنند [۹-۱۱].

در پیل های سوختی غشای تبادل پروتون، هیدروژن به عنوان سوخت و اکسیژن به عنوان عامل اکسیدکننده برای تولید انرژی الکتریکی عمل می کند. آب و گرما، عمده محصولات واکنش الکتروشیمیایی یک پیل سوختی هستند. پیل سوختی غشای تبادل پروتون از الکترولیت پلیمری استفاده می کند. هسته اصلی پیل، پلیمر هدایت کننده پروتون است و معمولاً در الکترودها از کربن متخلخل همراه با پلاتین کاتالیستی برای اتصال به دو طرف الکترولیت استفاده می شود. همچنین، جریان گازهای ورودی به منظور افزایش رسانایی پروتون باید مرطوب باشند. گازهای واکنش دهنده در کانال های انتقال از طریق لایه انتشار گاز به لایه کاتالیستی منتقل شده، پس از آن در حفره های لایه کاتالیستی، واکنش الکتروشیمیایی انجام می شود [۱۰]. از جمله مزایای پیل سوختی پلیمری، دمای عملیاتی پایین، چگالی قدرت بالا، وزن و حجم کم، طول عمر بالا و زمان آغاز به کار پایین است. از این رو، پیل های سوختی برای حمل و نقل و تولید هم زمان برق و حرارت مناسب هستند [۱۲].

یک واحد پیل سوختی از دو لایه الکترود و غشا بین آنها تشکیل شده است. در الکترودها، واکنش های الکتروشیمیایی زیر انجام می شوند:



در پیل سوختی پلیمری، سرعت واکنش احیای اکسیژن حدود سه برابر کمتر از واکنش اکسیدشدن هیدروژن است. بنابراین، دستیابی به فعالیت الکتروکاتالیستی مناسب در کاتد، مسئله عمده بهبود عملکرد پیل سوختی است [۲]. طرحواره ای از پیل سوختی پلیمری در شکل (۱) نشان داده شده است.

عملکرد یک پیل سوختی، عموماً با منحنی چگالی جریان برحسب ولتاژ نمایش داده می شود. بیشترین مقدار انرژی الکتریکی تولید شده در یک پیل سوختی، با انرژی آزاد گیبس هیدروژن و اکسیژن متناسب است [۱۳]. یک پیل

و سرعت را در لایه انتشار گاز به دست آوردند. فوتوکرو و هسینگ به روش عنصر محدود معادله‌های پیوستگی، اندازه حرکت و پتانسیل شیمیایی را در لایه انتشار گاز و کانال‌ها حل کردند [۲۲]. کومار و ردی ابعاد کانال جریان پیل سوختی را با استفاده از مدل سه‌بعدی و هم‌دما بهینه‌سازی کردند [۲۳]. همچنین تأثیر جریان مارپیچی کانال مورد بررسی قرار گرفت. سیورتن و دیجیلالی [۲۴] یک مدل سه‌بعدی غیرهم‌دما برای پیل سوختی ارائه دادند. وانگ و همکاران [۲۵] پارامتر عملیاتی مختلف (دما، فشار و رطوبت) را در پیل سوختی غشای تبادل پروتون مورد مطالعه تئوری و آزمایشگاهی قرار داده، تأثیر پارامترهای مختلف را بررسی کردند. در بخش مدل‌سازی، از میان قطبش‌های موجود، سه قطبش فعال‌سازی، اهمی و غلظتی در نظر گرفته شدند و مدل ارائه شده با نتایج آزمایشگاهی مقایسه گردید. در مدل ارائه شده تسط وانگ و همکاران، امکان نمایش توزیع فشار، سرعت و چگالی جریان بر روی لایه توزیع گاز و لایه کاتالیستی وجود ندارد و تأثیر طول کانال و اتلاف هیدروژن مورد مطالعه قرار نگرفته است. هیدروژن به علت عدم آلاینده‌گی محیط‌زیست، عدم تولید دی‌اکسید کربن و در نتیجه، عدم تأثیر در گرم شدن کره زمین، چگالی انرژی بالا، در دسترس بودن برخلاف سوخت‌های فسیلی و امکان استفاده از آن در مصارف گوناگون، به‌عنوان سوخت نهایی مورد توجه است. بنابراین، استفاده درست و توجه به عدم اتلاف آن، مسئله‌ای حائز اهمیت است. در فعالیت‌های گزارش شده پیشین به‌ندرت اثر سه‌بعدی تغییرات دما، فشار و طول کانال بر عملکرد پیل سوختی و میزان اتلاف هیدروژن خروجی مورد توجه قرار گرفته است [۲۶-۲۸]. اخیراً، دینامیک سیالات محاسباتی به‌عنوان ابزاری بسیار کارآمد در مدل‌سازی فرایند مورد توجه قرار گرفته، داده‌های ارزشمندی را به‌منظور توسعه فرایندهای پیل سوختی در اختیار پژوهشگران قرار می‌دهد. دینامیک سیالات محاسباتی، امکان مطالعه فرایندها را تحت شرایط مختلف فراهم کرده، تأثیر هندسه دستگاه را بر توزیع سرعت، فشار و چگالی جریان امکان‌پذیر می‌سازد. این امر شرایط را برای بررسی کامل‌تر و دقیق‌تر پیل سوختی مهیا می‌کند. به همین علت، استفاده از دینامیک سیالات محاسباتی برای شبیه‌سازی شرایط عملیاتی پیل سوختی بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته است. در پژوهش حاضر، هدف آن است که با استفاده از دینامیک

افت ولتاژ وجود دارد که افت ولتاژ فعال‌سازی، اهمی، غلظتی، جریان داخلی و عبور واکنش‌دهنده‌ها از غشا را شامل می‌شود. افت ولتاژ فعال‌سازی با سینتیک الکتروود رابطه دارد و تأثیرگذارترین افت در تمام چگالی‌های جریان است. هرچه چگالی جریان تبادل بزرگ‌تر باشد، افت ولتاژ فعال‌سازی کمتر است. افت ولتاژ اهمی در اثر مقاومت الکتروولیت در برابر عبور پروتون‌ها و همچنین مقاومت اجزای رسانای پیل در برابر عبور الکترون‌ها ایجاد می‌شود. افت ولتاژ غلظتی زمانی رخ می‌دهد که واکنش‌دهنده‌ها به‌سرعت توسط واکنش‌های الکتروشیمیایی الکتروود مصرف شده، گرادیان غلظت ایجاد می‌شود [۱۷].

عملکرد یک پیل سوختی به نوع شکل‌گیری حد مرزی بین سه فاز گاز، الکتروولیت و کاتالیزور جامد (با هدایت یونی) بستگی دارد. در پیل سوختی پلیمری، وجود آب اضافی، مانع دسترسی آسان گاز اکسیژن به ساختمان متخلخل الکتروود کاتد می‌شود و به علت محدود شدن انتقال جرم گاز اکسیدکننده، عملکرد پیل، افت پیدا می‌کند. این شرایط با انتقال آب از الکتروود آند به کاتد تشدید می‌شود. پروتونی که از اکسید شدن هیدروژن به وجود می‌آید، در حرکت خود باعث انتقال آب از آند به کاتد می‌شود. با انتقال آب از آند به کاتد، غشای پلیمری در نزدیکی الکتروود آند، رطوبت از دست می‌دهد و این امر باعث به‌وجود آمدن مقاومت اهمی در مرز مشترک می‌گردد. بنابراین، یکی از مهم‌ترین پارامترها در کارکرد بهینه پیل سوختی پلیمری، دستیابی به روش مناسب برای مدیریت آب ورودی و نیز آب تولید شده در دستگاه است [۱۸].

به‌منظور افزایش عملکرد این دستگاه‌ها، مطالعات نظری در مورد مدل‌سازی پیل سوختی پلیمری انجام گرفته است [۱۹-۲۱]. تمام مطالعات، بر روی مدل‌سازی پدیده‌های انتقال و سرعت واکنش‌های الکتروشیمیایی متمرکز شده‌اند. اولین مدل‌سازی به‌صورت یک‌بعدی، هم‌دما و پایا توسط اسپرینگر و همکاران [۱۹] صورت گرفت. نگوین و وایت مدل دو‌بعدی و هم‌دمای پیل سوختی پلیمری و همچنین اثر انتقال آب از طریق غشا را بررسی کردند [۲۰]. در این مدل‌های ارائه شده اولیه، تأثیر ابعاد هندسی پیل سوختی و دمای عملیاتی فرایند، مورد بررسی قرار نگرفت. دوتا و همکاران [۲۱] اولین شبیه‌سازی سه‌بعدی را انجام دادند که در آن معادلات حاکم را به روش حجم محدود حل کرده، همچنین کانتورهای فشار، چگالی

سیال گازی (kg/m^3) و Q_{br} ترم چشمه لایه کاتالیست ($\text{kg/m}^3\text{s}$) است. مقدار ترم چشمه در معادله (۴) به سرعت واکنش الکتروشیمیایی وابسته است که از طریق رابطه زیر، قابل محاسبه است:

$$Q_{br} = \sum_m \sum_i R_{i,m} M_i \quad (5)$$

که در معادله فوق، M_i جرم مولکولی گاز i (kg/kmol) و $R_{i,m}$ سرعت واکنش الکتروشیمیایی i در لایه کاتالیستی است. سرعت واکنش الکتروشیمیایی از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$R_{i,m} = \frac{v_{i,m} i_v}{n_m F} \quad (6)$$

که $v_{i,m}$ ضریب استوکیومتری، i_v جریان محلی منبع (A/m^2) ، n_m تعداد الکترون های شرکت کننده در واکنش الکتروشیمیایی و F ثابت فارادی است. پارامترهای ترم چشمه برای معادله (۶) در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱ - پارامترهای ترم چشمه در معادله (۶)

H_2O	H_2	O_2
$\frac{i_v}{2F}$	$-\frac{i_v}{2F}$	$-\frac{i_v}{4F}$

معادله اندازه حرکت در کانالی پیل سوختی به صورت زیر است:

$$\nabla \cdot [-p + \mu((\nabla \vec{u}) + (\nabla \vec{u})^T)] = 0 \quad (7)$$

که p فشار (Pa) و μ ویسکوزیته دینامیکی مخلوط سیال گازی (kg/m.s) است.

معادله اندازه حرکت در لایه کاتالیستی و لایه پخش گاز پیل سوختی به صورت زیر است:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot [-p + \frac{\mu}{\varepsilon_p} ((\nabla \vec{u}) + (\nabla \vec{u})^T)] \\ - \frac{2\mu}{3\varepsilon_p} (\nabla \vec{u}) - (\frac{\mu}{k_{br}} + \frac{Q_{br}}{\varepsilon_p^2}) \vec{u} = 0 \end{aligned} \quad (8)$$

که ε_p تخلخل و k_{br} نفوذپذیری (m^2) لایه انتشار گاز است.

۲-۲- معادله انتقال جرم

با حل معادله انتقال جرم، توزیع غلظت اجزا در کانال، لایه انتشار گاز و لایه کاتالیستی به دست می آید. معادله بقای

سیالات محاسباتی، توزیع جریان گاز در کاند و آند پیل سوختی غشای تبادل پروتون به صورت سه بعدی و با تأثیر قطبش فعال سازی مورد تجزیه و تحلیل قرار گیرد تا از طریق آن بتوان تأثیر فشار، دما و طول کانال را بر توزیع غیریکنواخت چگالی جریان در لایه انتشار گاز و لایه کاتالیستی بررسی کرد. در نتیجه این امر، تنظیم شرایط مناسب عملیاتی به منظور بهبود عملکرد پیل سوختی، بهینه سازی میزان مصرف هیدروژن و کاهش اتلاف آن، دقیق تر و سریع تر حاصل می شود.

۲- مدل سازی

برای انجام مدل سازی پیل سوختی، نیاز است که معادله های پیوستگی، اندازه حرکت، جرم، بار الکتریکی و همچنین سرعت واکنش های الکتروشیمیایی به صورت هم زمان حل شوند. فرض های در نظر گرفته شده برای مدل حاضر، عبارت اند از:

- مخلوط گازها ایدئال است.
- عملیات به صورت پایا است.
- برای گازهای واکنشگر، رژیم جریان آرام در نظر گرفته شده است.
- خواص غشا و الکتروود در سه بعد ثابت باقی می ماند.
- از مقاومت سطحی اتصال دهنده جریان و مجموعه الکتروود و غشا صرف نظر می شود.
- جریان تراکم ناپذیر است.
- سیال تک فاز (فاز گاز) است.
- غشا کاملاً مرطوب بوده، هدایت پروتون آن ثابت است.
- با توجه به اینکه در یک پیل سوختی، تأثیر قطبش فعال سازی بر چگالی جریان بسیار بیشتر از قطبش های دیگر است، تنها اثر این قطبش در نظر گرفته شده است.

۲-۱- معادله های پیوستگی و اندازه حرکت

از معادله های پیوستگی و اندازه حرکت برای محاسبه توزیع فشار و سرعت استفاده می شود. معادله پیوستگی به صورت زیر است:

$$\rho \nabla \cdot \vec{u} = Q_{br} \quad (9)$$

که در این معادله، \vec{u} بردار سرعت (m/s)، ρ چگالی مخلوط

جرم جزئی اجزا به صورت زیر است:

$$\nabla \cdot \vec{j}_i + \rho(\vec{u} \cdot \nabla) \omega_i = R_i \quad (۹)$$

که در این معادله، \vec{j}_i شار مولی جزء i ($\text{kg/m}^2\text{s}$) و ω_i کسر جرمی جزء i است. برای محاسبه شار انتقال اجزا از معادله استفان-ماکسول^۱ استفاده می‌شود:

$$\vec{j}_i = -(\rho \omega_i \sum_k D_{ik}^{eff} (\nabla x_k + \frac{1}{P_A} [(x_k - \omega_k) \nabla P_A])) \quad (۱۰)$$

D_i^m ضریب نفوذپذیری سیال (m^2/s) در مخلوط گازی و M_n جرم مولکولی مخلوط گازها است. ضریب نفوذ در دمای عملیاتی با استفاده از معادله (۱۱) [۲۹] و ضریب نفوذ مؤثر از رابطه برگمن (معادله ۱۲) [۳۰] محاسبه می‌شود:

$$D_{ik} = D_{ik-0} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1.5} \left(\frac{P_0}{P}\right) \quad (۱۱)$$

$$D_{ik}^{eff} = \varepsilon^{1.5} D_{ik} \quad (۱۲)$$

$$\rho = \frac{P_A M_n}{RT} \quad (۱۳)$$

در مخلوط‌های چندجزئی، قانون فیک، دقت کافی برای تعیین شار نفوذ ندارد و برای تعیین شار نفوذ در این مخلوط‌ها از معادله استفان-ماکسول استفاده می‌شود.

۲-۳- معادله بار الکتریکی

در پیل سوختی تبادل غشای پروتونی، واکنش الکتروشیمیایی بر سطح لایه کاتالیزوری کاتد و آند رخ می‌دهد. برای انجام این امر، پروتون از میان غشا انتقال می‌یابد و الکترون‌هایی که به جریان کاتد می‌رسند، از مدار خارجی عبور می‌کنند. تعادل بار الکتریکی در اتصال‌دهنده‌ها در سمت آند و کاتد، مطابق معادله (۱۴) است:

$$\nabla \cdot (\sigma_s^{eff} \nabla \phi_s) = +i_{v,total} \quad (۱۴)$$

که در این معادله، σ_s^{eff} هدایت الکتریکی مؤثر الکتروود ϕ_s ، پتانسیل الکتریکی الکتروود و $i_{v,total}$ جریان تولیدشده حاصل از واکنش الکتروشیمیایی روی لایه کاتالیزوری (جریان ترم چشمه) است. تعادل بار الکتریکی

بر روی غشا به صورت زیر است:

$$\nabla \cdot (\sigma_l^{eff} \nabla \phi_l) = -i_{v,total} \quad (۱۵)$$

در معادله فوق، σ_l^{eff} هدایت الکتریکی مؤثر الکتروودیت ϕ_l و (S/m) پتانسیل الکتریکی الکتروودیت است. در محیط متخلخل، هدایت الکتریکی مؤثر الکتروود و غشا از رابطه برگمن^۲ محاسبه می‌شود [۳۱].

$$\sigma_l^{eff} = \sigma_l \times \varepsilon_l^{1.5} \quad (۱۶)$$

$$\sigma_s^{eff} = \sigma_s \times \varepsilon_s^{1.5} \quad (۱۷)$$

جریان ترم چشمه از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

که در این معادله، i_{loc} چگالی جریان بار و a_v سطح فعال لایه کاتالیستی است. چگالی جریان بار توسط رابطه خطی باتلر-ولمر بیان می‌شود. در آند، هیدروژن کاهش می‌یابد و آب تولید می‌شود. معادله سینتیک انتقال بار از رابطه زیر تعیین می‌گردد [۳۲]:

$$i_a = i_{0,a} \left(\frac{Y_{H_2}}{Y_{H_2}^{ref}}\right)^{0.5} \left(\exp\left(\frac{\alpha_{a,a} F \eta_{act}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_{a,c} F \eta_{act}}{RT}\right)\right) \quad (۱۹)$$

که $i_{0,a}$ چگالی جریان تبادل آند در فشار و دمای مرجع (فشار ۱ atm و دمای 25°C) است. $\alpha_{a,c}$ و $\alpha_{a,a}$ به ترتیب، ضریب انتقال کاتدیک و آندیک واکنش آند هستند. $Y_{H_2}^{ref}$ جزء مولی هیدروژن در دما و فشار مرجع، R ثابت جهانی گازها (8.314 J/mol K)، T دمای انجام واکنش (K)، F ثابت فارادی (C/mol) و η افت پتانسیل فعال سازی است.

سینتیک انتقال بار کاتد از معادله زیر تعیین می‌شود:

$$i_c = i_{0,c} \left(\frac{Y_{O_2}}{Y_{O_2}^{ref}}\right) \left(\exp\left(\frac{\alpha_{c,a} F \eta_{act}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_{c,c} F \eta_{act}}{RT}\right)\right) \quad (۲۰)$$

$i_{0,c}$ چگالی جریان تبادل کاتد در فشار و دمای مرجع است. $\alpha_{c,c}$ و $\alpha_{c,a}$ به ترتیب، ضریب انتقال کاتدیک و آندیک واکنش کاتد و $Y_{O_2}^{ref}$ جزء مولی هیدروژن در دما و فشار مرجع است. در طول واکنش شیمیایی، نیروی محرکه، پتانسیل بین فاز الکتریکی جامد و فاز یونی است که به عنوان افت فعال سازی شناخته می‌شود:

$$\eta = \phi_s - \phi_l - E_{eq} \quad (۲۱)$$

^۲. Bruggemann equation

^۱. Maxwell-Stefan

اجزا محدود و به کمک نرم‌افزار کامسول^۱ حل شدند. برای شبکه‌بندی پیل سوختی پلیمری، از عنصر مثلثی استفاده شد. به دلیل وجود تغییرات زیاد گرادیان جریان الکتریکی در اطراف لایه کاتالیست، تعداد سلول‌ها^۲ زیاد انتخاب گردید. با انتخاب تعداد سلول بیشتر از ۱۳۰۰۰ مشاهده شد که نتایج از تعداد سلول‌های شبکه‌بندی در نظر گرفته شده مستقل می‌شوند.

جدول ۳- پارامترهای هندسی پیل سوختی مدل شده [۲۵]

مقادیر	ویژگی‌ها
۲۰	طول کانال (mm)
۱	عرض کانال (mm)
۱	عمق کانال (mm)
۰/۱۰۸	ضخامت غشا (mm)
۰/۰۱۲۹	ضخامت لایه کاتالیستی (mm)
۰/۳	ضخامت لایه انتشار گاز (mm)

۳- نتایج و بحث

پس از حل عددی دستگاه معادله‌های حاکم بر مدل، میزان اعتبار آن از طریق مقایسه با داده آزمایشگاهی ارائه شده توسط وانگ و همکاران [۲۵] تعیین شد. پس از تعیین اعتبار مدل نیز تأثیر متغیرهای فشار، دما و طول کانال بر عملکرد پیل سوختی غشای تبادل پروتونی مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۱- اعتبارسنجی مدل

نتایج شبیه‌سازی برای جریان همسو و ناهمسو گاز ورودی و خروجی با داده‌های آزمایشگاهی وانگ و همکاران در شکل (۲) مقایسه شده است که میزان تطابق خوبی را نشان می‌دهند. با توجه به اینکه قطبش غلظت و اهمی در مدل لحاظ نشده، در نظر گرفتن تنها قطبش فعال‌سازی، باعث انحراف نتایج مدل از داده‌های آزمایشگاهی شده است. بنابراین، برای بررسی تأثیر ولتاژ، محدوده ولتاژ معمولاً از V ۰/۸ به بالاتر در نظر گرفته می‌شود [۳۴]. به همین علت، بررسی پارامترهای دیگر در محدوده ولتاژ V ۰/۸ انجام گرفته است.

۳-۲- توزیع سرعت و فشار در کانال

توزیع سرعت سیال در شکل (۳) ارائه شده است. همان طور که در شکل (۳-الف) نشان داده شده، میزان چگالی جریان با افزایش سرعت سیال، افزایش می‌یابد. توزیع سرعت

پتانسیل بازگشت‌پذیر از رابطه زیر به دست می‌آید [۱۴]:

$$E_{eq} = 0.0025T + 0.2329 \quad (22)$$

میزان چگالی جریان متوسط، برابر کل چگالی جریان تولیدشده در پیل سوختی، تقسیم بر سطح هندسه ترسیم‌شده است که از رابطه (۲۳) محاسبه می‌شود [۱۳]:

$$i_{ave} = \frac{1}{A_{V_a}} \int i_a dV = \frac{1}{A_{V_c}} \int i_c dV \quad (23)$$

پارامترهای هندسی و شرایط عملیاتی برای این مطالعه در جداول ۲ و ۳ نشان داده شده‌اند.

جدول ۲- شرایط عملیاتی پیل سوختی شبیه‌سازی شده [۲۵، ۳۳]

مقادیر	پارامترها
۸۰	دما ورودی کاتد و آنود (°C)
۳	فشار ورودی کاتد و آنود (atm)
۲	سرعت ورودی جریان آنود و کاتد (m/s)
۱۰۰	رطوبت نسبی گاز ورودی (%)
۰/۲۱/۰/۷۹	نسبت مول اکسیژن به نیتروژن
۰/۷	جزء جرمی بخار آب ورودی (آنود)
۰/۳	جزء جرمی هیدروژن ورودی (آنود)
۰/۱۴	جزء جرمی بخار آب ورودی (کاتد)
۰/۲	جزء جرمی اکسیژن ورودی (کاتد)
۰/۶۶	جزء جرمی نیتروژن ورودی (کاتد)
۰/۰۰۰۸۶	غلظت ورودی اکسیژن (کیلومول بر متر مکعب)
۰/۰۴	غلظت ورودی هیدروژن (کیلومول بر متر مکعب)
۰/۰۰۰۰۱	ویسکوزیته کاتد (Pa.s)
۰/۰۰۰۰۲	ویسکوزیته آنود (Pa.s)
۱	چگالی تبادل جریان مرجع آنود (A/m^2)
۱۰۰۰۰۰	چگالی تبادل جریان مرجع کاتد (A/m^2)
۰/۵	ضریب انتقال آندیک
۱	ضریب انتقال کاتدیک
۹۶۴۸۷	ثابت فارادی (C/mol)

۲-۴- روش حل مدل

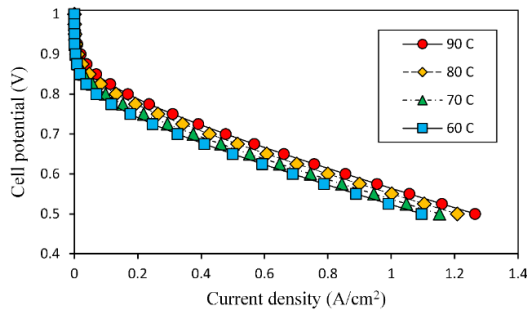
دستگاه معادله‌های حاکم بر مدل، شامل معادله پیوستگی، اندازه حرکت، جرم، بار الکتریکی و سرعت واکنش الکتروشیمیایی به صورت هم‌زمان با استفاده از روش عددی

^۲.Mesh

^۱.Comsol Multiphysics 5.0

۳-۳- تأثیر دما بر چگالی جریان

همان طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، با افزایش دما در سرعت ثابت، میزان چگالی جریان، افزایش می‌یابد؛ به صورتی که در ولتاژ ۰/۶V و دمای ۶۰°C، چگالی جریان برابر ۰/۶۸۹۴۳ A/cm² است. همچنین در دمای ۸۰°C، چگالی جریان به ۰/۸۵۵۳۹ A/cm² می‌رسد. با افزایش دما از ۶۰ به ۹۰°C، چگالی جریان کانال پیل سوختی پلیمری ۱۹/۴٪ افزایش یافته است. با افزایش دما، ضریب نفوذ گازهای واکنش‌دهنده (اکسیژن، هیدروژن و بخار آب) افزایش می‌یابد که این امر موجب نفوذ سریع‌تر و بیشتر گازها از لایه انتشار گاز به لایه کاتالیستی می‌شود. علاوه بر آن، افزایش دما باعث بالا رفتن سرعت واکنش الکتروشیمیایی در سطح کاتالیست و افزایش انتقال پروتون از الکترولیت بین دو الکتروآند و کاتد می‌گردد.



شکل ۴- اثر دما بر منحنی قطبش کانال پیل سوختی در سرعت ۲m/s و فشار ۱atm

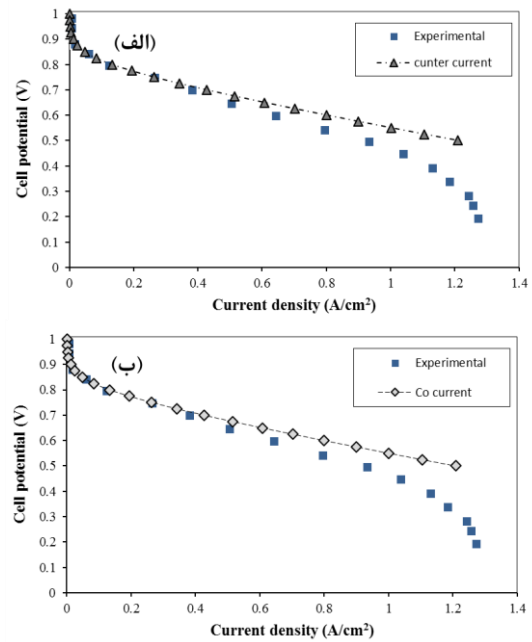
۴-۳- تأثیر فشار بر چگالی جریان

تأثیر فشار عملیاتی بر چگالی جریان در شکل (۵) نشان داده شده است. با افزایش فشار در یک سرعت ثابت، میزان چگالی جریان افزایش می‌یابد. در فشار ۱ atm چگالی جریان برابر ۰/۶۳۹۲۱ A/cm² و در فشار ۵ atm چگالی جریان برابر ۰/۸۷۵۱۱ A/cm² است. با افزایش فشار از ۱ به ۵ atm، چگالی جریان پیل سوختی ۲۶/۹٪ افزایش می‌یابد. علت این امر، حضور تعداد بیشتر مولکول‌های واکنش‌دهنده (اکسیژن، هیدروژن و بخار آب) بر سطح و حفرات لایه کاتالیستی است که سبب افزایش چگالی جریان می‌شوند. در فشارهای بالا، افزایش فشار، تأثیر کمتری بر چگالی جریان دارد.

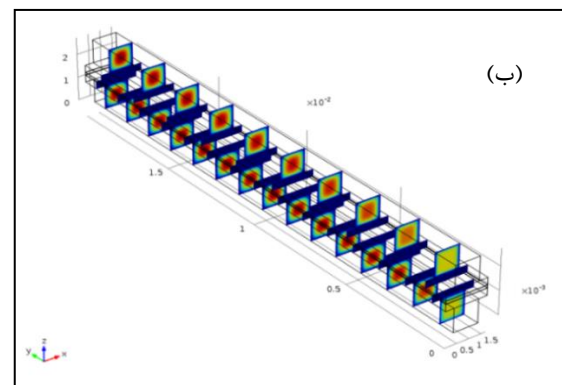
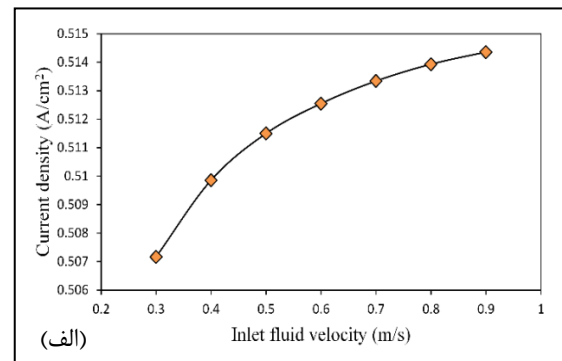
۵-۳- تأثیر ولتاژ بر جزء مولی هیدروژن در طول کانال

کاهش جزء مولی هیدروژن در طول کانال پیل سوختی، در شکل (۶) نشان داده شده است. با کاهش ولتاژ، میزان

در طول کانال در شکل (۳-ب) به تصویر کشیده شده است. در مرکز کانال، سرعت سیال، زیاد و در دیواره‌ها به صفر می‌رسد.

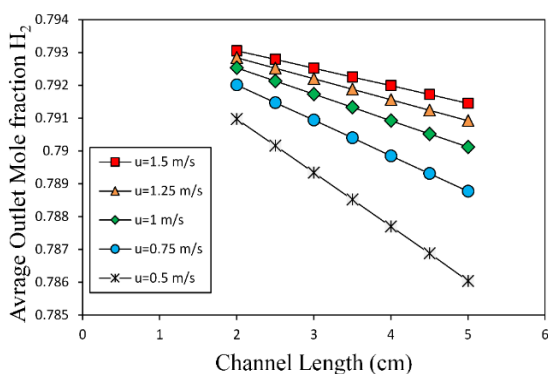


شکل ۲- مقایسه مدل آزمایشگاهی وانگ و همکاران و مدل ارائه شده در پژوهش حاضر؛ (الف) جریان ناهمسو، (ب) جریان همسو

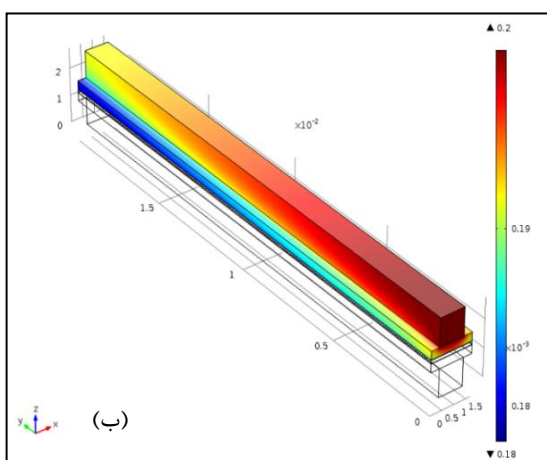
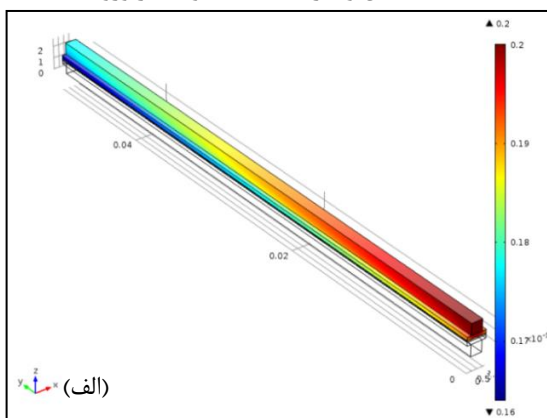


شکل ۳- (الف) تأثیر سرعت سیال ورودی بر چگالی جریان پیل سوختی، (ب) توزیع سرعت در آند و کاتد پیل سوختی

هیدروژن در خروجی کانال های به طول ۲ و ۵ سانتی متر به ترتیب برابر ۰/۷۹۰۷۹ و ۰/۷۸۶۰۴ است. همچنین، در سرعت های پایین، شیب مصرف هیدروژن با افزایش طول کانال تندتر می شود. با افزایش طول کانال، گازهای واکنش دهنده، زمان بیشتری در بستر متخلخل کانال حضور دارند. میزان مصرف گازهای واکنش دهنده افزایش یافته، در نتیجه میزان آن در خروجی کانال کاهش می یابد.

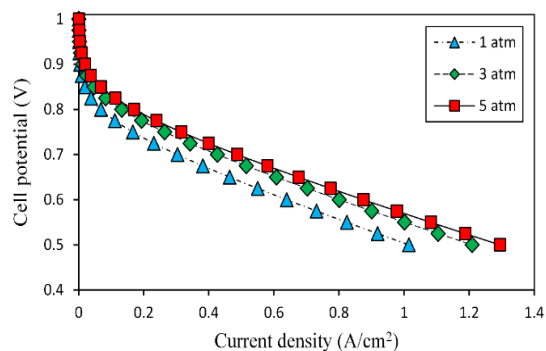


شکل ۷- جزء مولی متوسط خروجی هیدروژن در طول های مختلف کانال و سرعت های متفاوت گاز ورودی



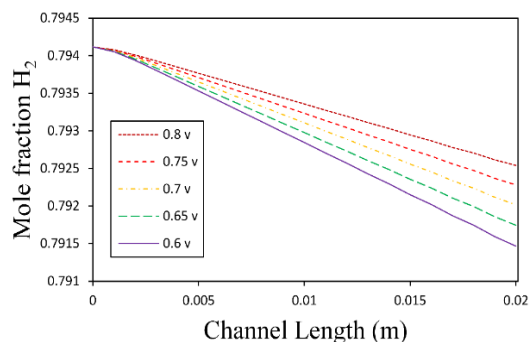
شکل ۸- جزء مولی اکسیژن در طول آند و لایه انتشار گاز در (الف) کانال به طول ۵cm، (ب) کانال به طول ۲ cm

مصرف هیدروژن افزایش می یابد. میزان جزء مولی هیدروژن در خروجی کانال پیل سوختی در $V = 0.8$ برابر ۰/۷۹۲۵۳ است و در $V = 0.6$ به ۰/۷۹۱۴۶ می رسد. علت این امر آن است که با کاهش ولتاژ دو سر پیل، میزان چگالی جریان، افزایش می یابد (شکل ۱).



شکل ۵- اثر فشار بر منحنی قطبش پیل سوختی در سرعت ۲m/s و دمای ۸۰°C

افزایش سرعت واکنش الکتروشیمیایی منجر به افزایش مصرف واکنش دهنده ها (اکسیژن، هیدروژن و بخار آب) و کاهش میزان هیدروژن در طول راکتور می شود. بنابراین، افزایش سرعت واکنش الکتروشیمیایی باعث افزایش چگالی جریان می شود.



شکل ۶- جزء مولی هیدروژن در طول کانال در پتانسیل های مختلف پیل سوختی

۳-۵- تأثیر طول کانال بر چگالی جریان و جزء مولی هیدروژن

با توجه به شکل (۷)، با افزایش طول کانال، میزان متوسط جزء مولی هیدروژن در خروجی کانال کاهش می یابد که این پدیده به دلیل مصرف بیشتر هیدروژن در لایه های کاتالیستی است. در سرعت $1/5 \text{ m/s}$ گاز ورودی، میزان متوسط جزء مولی هیدروژن در خروجی کانال های به طول ۲ و ۵ سانتی متر به ترتیب، برابر ۰/۷۹۳۰۵ و ۰/۷۹۱۴۵ است. در سرعت 0.5 m/s ، میزان متوسط جزء مولی

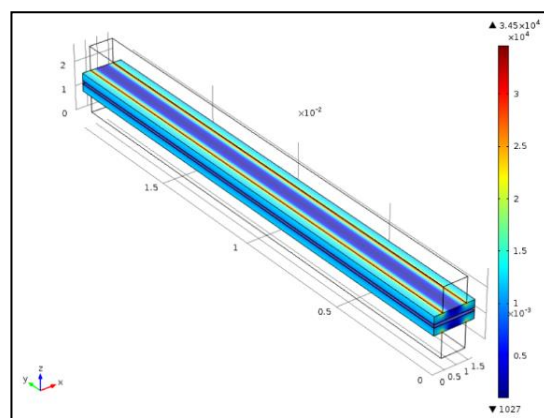
نتیجه‌گیری

در کار تحقیقی حاضر، شبیه‌سازی دینامیک سیالات محاسباتی سه‌بعدی یک کانال پیل سوختی پلیمری بر اساس روش عددی عنصر محدود انجام شد و تأثیر متغیرهای دما، فشار و طول کانال بر چگالی جریان، میزان مصرف هیدروژن و اتلاف آن، مورد بررسی قرار گرفت. در ولتاژهای کمتر از ۰/۸V، منحنی قطبش حاصل از مدل‌سازی کانال پیل سوختی، تطابق خوبی با داده‌های آزمایشگاهی نشان داد. نتایج به‌دست‌آمده نشان دادند که با افزایش دما در ولتاژ ثابت، میزان چگالی جریان، افزایش می‌یابد. با افزایش دما از ۶۰ به ۹۰°C، چگالی جریان کانال پیل سوختی پلیمری ۱۹/۴٪ افزایش یافت. با افزایش فشار از ۱ به ۵ atm، چگالی جریان پیل سوختی ۲۶/۹٪ افزایش پیدا کرد. همچنین در طول کانال با کاهش ولتاژ، میزان مصرف هیدروژن افزایش یافت. با افزایش طول کانال، میزان متوسط جزء مولی هیدروژن در خروجی کانال کاهش می‌یابد. این تحقیق، تأثیر بسزایی در کاهش زمان و هزینه ساخت و طراحی پیل سوختی پلیمری خواهد داشت. شبیه‌سازی سه‌بعدی پیل سوختی بررسی کمیت‌های سرعت، فشار و چگالی جریان را در نقاط مختلف کانال امکان‌پذیر می‌کند و علاوه بر اینکه دیدی جامع و عمیق‌تر نسبت به عملکرد پیل ارائه می‌دهد، قادر است شرایط فشار و دمایی حاد را نیز مورد مطالعه قرار دهد.

توزیع جزء مولی اکسیژن در کانال به طول‌های ۲ و ۵ سانتی‌متر در شکل (۸) نشان داده شده است. میزان غلظت از ورودی به سمت خروجی کاهش می‌یابد.

همچنین، در یک مقطع از لوله، میزان جزء مولی اکسیژن در لایه انتشار گاز، کمتر از کانال پیل سوختی پلیمری است. علت این امر، بیشتر بودن سرعت انتقال گاز در کانال، نسبت به لایه انتشار گاز است.

شکل (۹) چگالی جریان در طول پیل را تحت ولتاژ V ۰/۶ و شرایط عملیاتی جدول ۲ نشان می‌دهد. به دلیل حضور بیشتر مواد واکنش‌دهنده، جریان تولیدشده در گوشه‌های کانال، چگالی بیشتری دارد.



شکل ۹- توزیع چگالی جریان در سطح الکتروود آند و کاتد پیل سوختی

مراجع

- [1] R.E. Rosli, A.B. Sulong, W.R.W. Daud, M.A. Zulkifley, T. Husaini, M.I. Rosli and et al., "A review of high-temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMFC) system", International Journal of Hydrogen Energy, 42, 2017, pp. 9293–9314.
- [2] M.R. Arasti and N. Bagheri Moghaddam, "Use of technology mapping in identification of fuel cell sub-technologies", International Journal of Hydrogen Energy, 35, 2010, pp. 9516–9525.
- [3] M.R. Ashraf Khorasani, S. Asghari, A. Mokmeli, M.H. Shahsamandi and B. Faghih Imani, "A diagnosis method for identification of the defected cell(s) in the PEM fuel cells", International Journal of Hydrogen Energy, 35, 2010, pp. 9269–9275.
- [4] W.R.W. Daud, R.E. Rosli, E.H. Majlan, S.A.A. Hamid and R. Mohamed, "PEM fuel cell system control: A review", Renewable Energy, 113, 2017, pp. 620–638.
- [5] V. Mehta and J.S. Cooper, "Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing", Journal of Power Sources, 114, 2003, pp. 32–53.
- [6] V. Das, S. Padmanaban, K. Venkitesamy, R. Selvamuthukumar, F. Blaabjerg and P. Siano, "Recent advances and challenges of fuel cell based power system architectures and control—A review", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 73, 2017, pp. 10–18.

- [7] A. Kraytsberg and Y. Ein-Eli, "Review of advanced materials for proton exchange membrane fuel cells", *Energy & Fuels*, 28, 2014, pp.7303–7330.
- [8] C.-Y. Jung, H.-S. Shim, S.-M. Koo, S.-H. Lee and S.-C. Yi, "Investigations of the temperature distribution in proton exchange membrane fuel cells", *Applied Energy*, 93, 2012, pp.733–741.
- [9] M.S. Ismail, K.J. Hughes, D.B. Ingham, L. Ma and M. Pourkashanian, "Effects of anisotropic permeability and electrical conductivity of gas diffusion layers on the performance of proton exchange membrane fuel cells", *Applied Energy*, 95, 2012, pp.50–63.
- [10] J.-H. Jang, W.-M. Yan and C.-C. Shih, "Numerical study of reactant gas transport phenomena and cell performance of proton exchange membrane fuel cells", *Journal of Power Sources*, 156, 2006, pp. 244–252.
- [11] B. ZareNezhad and M.M. Sabzemeidani, "Predicting the effect of cell geometry and fluid velocity on pem fuel cell performance by CFD simulation", *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 50, 2015, pp.176–182.
- [12] E. Hontañón, M.J. Escudero, C. Bautista, P.L. García-Ybarra and L. Daza, "Optimisation of flow-field in polymer electrolyte membrane fuel cells using computational fluid dynamics techniques", *Journal of Power Sources*, 86, 2000, pp.363–368.
- [13] F. Barbir, *Fuel Cell Modeling*, in: F.B.T.-P.E.M.F.C. Barbir (Ed.), Academic Press, Burlington, 2005.
- [14] V. Gurau, H. Liu and S. Kakaç, "Two-dimensional model for proton exchange membrane fuel cells", *AIChE Journal*, 44, 1998, pp. 2410–2422.
- [15] X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song and et al., "A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation", *Journal of Power Sources*, 165, 2007, pp. 739–756.
- [16] R.F. Mann, J.C. Amphlett, M.A.I. Hooper, H.M. Jensen, B.A. Peppley and P.R. Roberge, "Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell", *Journal of Power Sources*, 86, 2000, pp. 173–180.
- [17] S. Litster and G. McLean, "PEM fuel cell electrodes", *Journal of Power Sources*, 130, 2004, pp. 61–76.
- [18] J.E. Dawes, N.S. Hanspal, O.A. Family and A. Turan, "Three-dimensional CFD modelling of PEM fuel cells: An investigation into the effects of water flooding", *Chemical Engineering Science*, 64, 2009, pp. 2781–2794.
- [19] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski and S. Gottesfeld, "Polymer Electrolyte Fuel Cell Model", *Journal of The Electrochemical Society*, 138, 1991, pp. 2334–2342.
- [20] T. V Nguyen and R.E. White, "A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells", *Journal of The Electrochemical Society*, 140, 1993, pp.2178–2186.
- [21] S. Dutta, S. Shimpalee and J.W. Van Zee, "Numerical prediction of mass-exchange between cathode and anode channels in a PEM fuel cell", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 44, 2001, pp. 2029–2042.
- [22] P. Futerko and I.-M. Hsing, "Two-dimensional finite-element method study of the resistance of membranes in polymer electrolyte fuel cells", *Electrochimica Acta*, 45, 2000, pp.1741–1751.
- [23] A. Kumar and R.G. Reddy, "Effect of channel dimensions and shape in the flow-field distributor on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells", *Journal of Power Sources*, 113, 2003, pp. 11–18.
- [24] B.R. Sivertsen and N. Djilali, "CFD-based modelling of proton exchange membrane fuel cells", *Journal of Power Sources*, 141, 2005, pp. 65–78.

- [25] L. Wang, A. Husar, T. Zhou and H. Liu, "A parametric study of {PEM} fuel cell performances", *International Journal of Hydrogen Energy*, 28, 2003, pp. 1263–1272.
- [26] F. Hashemi, S. Rowshanzamir and M. Rezakazemi, "CFD simulation of PEM fuel cell performance: Effect of straight and serpentine flow fields", *Mathematical and Computer Modelling*, 55, 2012, pp.1540–1557.
- [27] A. Iranzo, M. Muñoz, F. Rosa and J. Pino, "Numerical model for the performance prediction of a PEM fuel cell. Model results and experimental validation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 2010, pp. 11533–11550.
- [28] A. Iranzo, P. Boillat and F. Rosa, "Validation of a three dimensional PEM fuel cell CFD model using local liquid water distributions measured with neutron imaging", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 2014, pp. 7089–7099.
- [29] W.E.S. R. B. Bird and E. N. Lightfoot, John Wiley and Sons, Inc., *Transport phenomena*, New York 1960.
- [30] R. O'Hayre, S.-W. Cha, W. Colella and F.B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*, 2nd ed., 2009.
- [31] P.T. Nguyen, T. Berning and N. Djilali, "Computational model of a PEM fuel cell with serpentine gas flow channels", *Journal of Power Sources*, 130, 2004, pp. 149–157.
- [32] F. Barbir, *PEM fuel cells: theory and practice*, Academic Press, 2012.
- [33] N.P. Siegel, M.W. Ellis, D.J. Nelson and M.R. von Spakovsky, "A two-dimensional computational model of a PEMFC with liquid water transport", *Journal of Power Sources*, 128, 2004, pp. 173–184.
- [34] R.L. Borup, J.R. Davey, F.H. Garzon, D.L. Wood and M.A. Inbody, "PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements", *Journal of Power Sources*, 163, 2006, pp. 76–81.