

# بهینه‌سازی لایه کاتالیست کاتی در پیل‌های سوختی غشای تبادل پروتون

عماد کوشکی

تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۳۱۱۴ - ۱۶۸۴۶

سوسن روشن ضمیر\*<sup>+</sup>

تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، پژوهشکده سبز، آزمایشگاه پیل سوختی، صندوق پستی ۱۳۱۱۴ - ۱۶۸۴۶

**چکیده:** واکنش احیای اکسیژن در سمت کاتد پیل‌های سوختنی غشا تبادل پروتون واکنشی کند است و بیش‌تر تلفات به این بخش از پیل مربوط می‌شود. به علت فرایندهای محدودکننده بسیاری که در این لایه واکنش رخ می‌دهد، مدل کردن این لایه اهمیت به‌سزایی دارد. مدل ارایه شده مدلی دوبعدی - دوفازی است که در آن کانال عبوری جریان، لایه نفوذگازی، لایه ماکرو حفره‌ها و لایه کاتالیست مدنظر قرار گرفته است. غلظت اجزای گازی، درصد اشباع آب مایع در طول کاتد و پتانسیل محلی یونومر در لایه کاتالیست با استفاده از حل معادله‌های مربوطه توسط نرم‌افزار متلب (Matlab) در تمام نقاط محاسبه شده است. پس از مقایسه‌ی نتیجه‌های به دست آمده از مدل و داده‌های آزمایشگاهی، تأثیر پارامترهای طراحی شامل میزان بارگذاری پلاتین، ضخامت لایه کاتالیست و کسر وزنی یونومر، برای رسیدن به بیش‌ترین جریان تولیدی بررسی شد. در ولتاژهای بالا مقادیرهای بهینه برای میزان بارگذاری پلاتین، ضخامت لایه کاتالیست و کسر وزنی یونومر به ترتیب  $0.9 \text{ mg/cm}^2$ ،  $15 \text{ }\mu\text{m}$  و  $55\%$  و در ولتاژهای پایین مقادیرها به ترتیب  $0.5 \text{ mg/cm}^2$ ،  $30 \text{ }\mu\text{m}$  و  $45\%$  وزنی گزارش شد.

**واژه‌های کلیدی:** پیل سوختی غشای تبادل پروتون؛ لایه کاتالیست کاتد؛ مدل‌سازی؛ بهینه‌سازی.

**KEY WORDS:** Proton exchange membrane fuel cell; Cathode catalyst layer; Modeling, Optimization.

## مقدمه

بازده تبدیل انرژی بالا و دمای عملکرد پایین این نوع پیل، از جمله مشخصه‌هایی است که این فناوری را محبوب کرده است. پیل‌های سوختی غشا پلیمری به عنوان یک انتخاب امیدوارکننده برای کاربردهای حمل و نقلی، سیستم‌های

بیش از دو دهه گذشته است که پیل‌های سوختی دارای غشای تبادل پروتون (PEMFCs)<sup>(۱)</sup> مورد توجه قرار گرفته‌اند. علت این موضوع را می‌توان در افزایش قیمت انرژی و نگرانی‌های موجود در برابر آلودگی محیط زیست جستجو کرد. انتشار آلودگی اندک،

+E-mail: rowshanzamir@iust.ac.ir

\*عده دار مکاتبات

(۱) Proton Exchange Membrane Fuel Cells

پیل داشتند، که توسط این مدل تعیین می‌شدند. ونگ<sup>(۲)</sup> لایه‌ی کاتالیست کاند را بر مبنای کلوخه‌های کروی غرق شده<sup>(۳)</sup> فرض کرد و نیز سینتیک واکنش اکسیژن در سطح مشترک لایه کاتالیست - غشا، انتقال پروتون از درون شبکه پلیمری الکترولیت، نفوذ اکسیژن از درون حفره‌های گازی و نفوذ اکسیژن محلول از میان الکترولیت را در نظر گرفتند. مدل ارائه شده به صورت تک بعدی و با فرض پایداری و شرایط هم‌دما آماده شد. آن‌ها معادله‌های مربوط به مدل خویش را در شرایط محدود متفاوتی حل کردند. این محدودیت‌ها شامل کنترل نفوذ اکسیژن، کنترل هدایت پروتون و مخلوط آن‌ها بود که انتخاب آن‌ها بستگی به شرایط عملیاتی و ساختار لایه کاتالیست داشت. به این ترتیب تأثیر پارامترهای مربوط به ساختار مانند اندازه و ضخامت کلوخه‌ها مورد بررسی قرار گرفت [۳].

سانگ<sup>(۴)</sup> و همکاران بهینه‌سازی عددی تک پارامتری و دو پارامتری روی لایه کاتالیست سمت کاتد پیل سوختی، با هدف یافتن چگالی جریان بهینه، انجام دادند. پارامترهای طراحی شامل کسر حجمی نفیان، بارگذاری پلاتین، ضخامت و تخلخل لایه کاتالیست بود. آن‌ها مدل خود را بر پایه نظریه‌ی ماکرو - همگن<sup>(۵)</sup> ارائه دادند و آب موجود را به صورت تک فاز و مایع در نظر گرفتند. در بهینه‌سازی تک پارامتری، بیش‌ترین جریان در ولتاژ داده شده چنان محاسبه شد که سه پارامتر دیگر ثابت بمانند و در حالت دو پارامتری مقدار بهینه بین دو پارامتر در حالتی که دو پارامتر دیگر ثابت بمانند، به دست آمد. آن‌ها نشان دادند که در بهینه‌سازی تک پارامتری و دو پارامتری همیشه یک نقطه بهینه‌ی کلی وجود خواهد داشت [۴]. لین<sup>(۶)</sup> برای بهینه‌سازی خود از مدلی دوبعدی که شامل صفحه‌های کربنی، کانال جریان، لایه‌ی نفوذ گاز و لایه‌ی کاتالیست بود استفاده کرد. او برای بهینه‌سازی از روش گرادیان مزدوج ساده شده<sup>(۷)</sup> با پارامترهای نسبت عرض کانال ( $\lambda$ )، تخلخل لایه نفوذ گاز ( $\varepsilon_{GDL}$ ) و تخلخل لایه کاتالیست ( $\varepsilon_{CL}$ ) استفاده کرد. هدف از بهینه‌سازی چند متغیره به دست آوردن بهترین عملکردی بود که تحت هندسه و شرایط خاصی می‌توانست به دست آید. نتیجه‌های لین نشان داد در شرایطی که  $\lambda=0/55$ ،  $\varepsilon_{CDL}=0/5913$  و  $\varepsilon_{CL}=0/307$  باشد

قابل حمل و ثابت به حساب می‌آیند. به هر حال برای رسیدن این فناوری به موفقیت‌های تجاری، نیاز به کاهش بیشتر قیمت و اصلاح عملکرد آن است [۱].

کارایی پیل‌های سوختی تبادل پروتون به طور چشم‌گیری از عملکرد لایه‌ی کاتالیست سمت کاتد آن تأثیر پذیر است. برای شناسایی این بخش از پیل نیاز به داشتن فهم اساسی نسبت به فرایندهای گوناگون موجود در این لایه است و این که هر کدام چه تأثیری بر عملکرد کلی پیل خواهند گذاشت. پلاتین مصرفی در لایه‌های کاتالیست پیل بیشتر صرف سمت کاتد آن می‌شود و علت آن به واسطه‌ی افزایش سرعت واکنش کاهش اکسیژن است که دارای طبیعتی کند است. بیشتر تلفات پیل مربوط به لایه‌ی کاتالیست کاتد است، به این منظور برای افزایش عملکرد پیل، سرمایه‌گذاری اصلی روی این بخش از پیل صورت می‌گیرد. لیکن بیش‌تر، مطالعه‌ی تمامی فرایندها به صورت آزمایشگاهی بسیار پرهزینه و زمان‌بر دنبال می‌شود؛ بنابراین ارائه مدلی که فرایندهای موجود را به صورت ریاضی شبیه‌سازی و مورد ارزیابی قرار دهد بسیار کارا و مؤثر خواهد بود.

مطالعه‌ی پارامترهای تأثیرگذار بر عملکرد پیل و سرانجام یافتن مقدارهای بهینه برای داشتن بهترین عملکرد، می‌تواند با استفاده از مدلی قابل اعتماد پژوهشگر شود. تاکنون در این زمینه مدل‌های بسیاری ارائه شده است که هر کدام دارای برتری‌ها و عیب‌هایی می‌باشند. مدل‌هایی که تنها روی بخش لایه کاتالیست متمرکز شده‌اند، از نظر اندازه، تعدد فاز، لایه‌های موجود و فرضیه‌ها به کار رفته در ارائه‌ی مدل، متفاوت هستند.

سای<sup>(۱)</sup> و همکاران [۲] بخشی از لایه کاتالیست کاتد را در شرایط هم‌دما و به صورت یک‌بعدی مورد ارزیابی قرار دادند. آن‌ها به مقایسه‌ی دو مدل شبه همگن و توده‌ای لایه کاتالیست پرداختند و حساسیت مدل به پارامترهای فیزیکی را مورد بررسی قرار دادند. با توجه به نتیجه‌هایی که به دست آوردند، در مدل شبه همگن برای یکی شدن نتیجه‌ها با داده‌های تجربی، به یک جریان حدی خارجی (به عنوان پیچ تنظیم) نیاز است و نیز مدل توده‌ای نسبت به مدل شبه همگن به پارامترهای فیزیکی بیشتری نیاز دارد. بعضی از این پارامترها تأثیر زیادی بر عملکرد

(۱) Sui

(۲) QianpuWang

(۳) Sphericalflooded-agglomerate

(۴) DatongSong

(۵) Macro-homogeneous

(۶) Hung-HsiangLin

(۷) Simplifiedconjugate-gradientmethod(SCGM)

و لایه کاتالیست مدل شد. سرینیو/سار/ (۶) و همکاران مدل راتو را بهبود بخشیدند و یک مطالعه‌ی پارامتری روی کاتد پیل سوختی و نقش آب اشباع در عملکرد پیل‌هایی سوختی پلیمری انجام دادند. در این مدل غشا نیز وارد مدل پیشین شد به این معنی که آن‌ها مدلی دو بعدی، دو فازی و شامل مناطق کانال جریان گاز، لایه نفوذ گاز، لایه میکرو حفره‌ها، لایه کاتالیست و غشا ارائه دادند [۹].

خواجه حسینی و همکاران مدلی ریاضی برای کاتد پیل‌های سوختی پلیمری ارائه دادند تا با تعیین افت پتانسیل فعال‌سازی، کارایی پیل را بهبود بخشند. آن‌ها پارامترهای بسیاری از لایه کاتالیست را مورد ارزیابی قرار دادند پارامترهایی هم‌چون اشباعیت و هشت پارامتر ساختاری یعنی ضخامت فیلم یونومر پوشیده شده روی کلوخه‌ها، شعاع کلوخه، بارگذاری پلاتین، کسر حجمی یونومر، مقدار لایه گازی نفوذ کرده به درون لایه کاتالیست و تخلخل آن و ضخامت لایه کاتالیست. تأثیر هر از این پارامترها و نیز تعامل آن‌ها با یکدیگر به ترتیب با استفاده از آنالیز معنایی (۷) و نمودارهای تعاملی بررسی شده است [۱].

در پژوهش حاضر هدف بر ارائه‌ی مدلی موثر و کارا بنا نهاده شده تا توسط این مدل مطالعه‌ای بر پارامترهای لایه‌ی کاتالیست، که بر عملکرد کاتد و در نتیجه بر عملکرد پیل تأثیر گذار هستند، انجام شود. مدل ارائه شده مدلی دو بعدی و دو فازی همانند مدل راتو [۷] انتخاب شده است. پارامترهای بهینه‌سازی در کار حاضر میزان بارگذاری پلاتین، ضخامت لایه‌ی کاتالیست و کسر وزنی یونومر می‌باشد. سرانجام مقادارهای بهینه برای این پارامترها به دست آمده، که به ازای این مقادارها بیش‌تر دانسیته جریان تولیدی به دست می‌آید.

## بخش نظری

### توصیف مدل

مدل به صورت دوبعدی و شامل صفحه‌های دو قطبی در لایه نفوذ گاز، لایه ماکرو حفره‌ها و لایه کاتالیست قرار گرفته در انتهای این لایه‌ها، ارائه شده است. صفحه‌های دو قطبی تشکیل شده‌اند از کانال‌های مستقیم (۸) و با سطح مقطع ثابت. ورودی سمت کاتد در این پژوهش، هوای مرطوب در نظر گرفته شده است که هوا در طول کانال حرکت کرده و به درون لایه‌ی نفوذ گاز

کارایی بهینه‌ی پیل به صورت توان  $W.m^{-2}$  ۶۸۶۶/۵۳ است [۵]. راتو (۱) و رینگاسوامی (۲) بهینه‌سازی لایه کاتالیست کاتد را در سه حالت بررسی کردند. در دو حالت اول هدف کمینه کردن مقدار پلاتین و بیش‌تر کردن جریان تولید شده در ولتاژهای داده شده و در حالت سوم فرمول بندی چنان ارائه شد که جریان به صورت هم‌زمان در تمام نقاط منحنی  $i-v$  بیش‌تر شود. مدل تک بعدی برای کلوخه‌های کروی که دارای یونومر، کربن و پلاتین بود استفاده شد. تأثیر آب نیز در جمله‌ای به عنوان میزان آب داخل یونومر که هدایت یونومر تابعی از آن بود، لحاظ شده بود. آن‌ها در بهینه‌سازی خود نشان دادند که مقدار پلاتین به جای آن‌که به صورت یکنواخت در کلوخه توزیع شود می‌تواند به صورت درجه‌بندی شده توزیع شود، در این حالت میزان مصرف پلاتین با توجه به ثابت ماندن جریان و ولتاژ داده شده کاهش خواهد یافت [۶].

سکنل (۳) و همکاران در سال ۲۰۰۶ میلادی مدلی دو بعدی و تک فازی برای الکتروکاتد پیل سوختی پلیمری ارائه دادند که توسط آن میزان افت ولتاژ از میان الکترولیت و فاز جامد و نیز غلظت‌های اکسیژن و بخار آب در طول لایه کاتالیست و لایه نفوذ گازی را محاسبه کردند. آن‌ها با استفاده از مدلشان یک بهینه‌سازی چند متغیره برای بیش‌تر نمودن جریان انجام دادند که در آن پارامترهای ترکیب الکتروکاتد را لحاظ نمودند. ونگ (۴) و همکاران شبیه‌سازی عددی مستقیمی (۵) را ارائه دادند و با استفاده از مدلی سه بعدی، تأثیر پارامترهای کسر حجمی خالی و کسر حجمی یونومر لایه کاتالیست را برای یافتن ترکیب بهینه‌ی لایه‌ی کاتالیست برای دستیابی به بهترین بازده، بررسی کردند. آن‌ها همچنین تأثیر رطوبت نسبی ورودی و انتقال خالص آب از آند، که بستگی به شرایط عملیاتی و ترکیب لایه کاتالیست داشت را بر روی عملکرد پیل ارزیابی کردند.

یکی از مدل‌های جامعی که در چند سال اخیر ارائه شد مربوط به راتو و همکاران بود [۷] که در ادامه این کار بهینه‌سازی خود را بر اصلاحیه‌ای از این مدل بنا کردند [۸]. مدل ابتدایی آن‌ها یک مدل دوبعدی و دو فازی بود و در آن لایه کاتالیست سمت کاتد شامل کانال جریان گاز، لایه‌ی نفوذ گاز، لایه میکرو حفره‌ها

(۱) R. Madhusudana Rao

(۲) R. Rengaswamy

(۳) M. Secanell

(۴) Guoqing Wang

(۵) Direct numerical simulation (DNS) model

(۶) M. Srinivasarao

(۷) Analysis of means (ANOM)

(۸) Straight channels

در نظر گرفته شده که بیانگر تبخیر یا چگالش مربوط به جزء آب است.

$$-\frac{\partial}{\partial y}(C_{H_2O,gc} U_{inlet}) - \nabla \cdot J_{H_2O} - R_W = 0 \quad (3)$$

#### لایه نفوذ

انتقال گونه‌های گازی توسط نفوذ به دست آمده از گردایان غلظت اتفاق می‌افتد. همچنین جهت ساده سازی محاسبات، برای انتقال نفوذی به جای استفاده از قانون استفان - ماکسول<sup>(۳)</sup> از قانون فیک<sup>(۴)</sup> با نفوذ مؤثر استفاده شده است.

$$-\nabla \cdot (-D_{eff} \nabla C_{i,d}) - R_W = 0 \quad (4)$$

نفوذ مؤثر اجزا در محیط متخلخل با استفاده از معادله‌ی براگمن به صورت زیر بیان می‌شود:

$$D_{i,eff} = \epsilon_k^{3/2} (1-S)^{3/2} D_{im} \quad (5)$$

شار مولی آب مایع به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$N_W = -\frac{\rho_W K_W(s)}{M_W \mu_W} \left( -\frac{dP_c}{ds} \right) \nabla_S N_W = \quad (6)$$

$$-\frac{\rho_W K_W(s)}{M_W \mu_W} \nabla(-P_c)$$

با توجه به اینکه هیچ واکنشی در لایه‌ی نفوذ گاز اتفاق نمی‌افتد، معادله‌ی حاکم برای آب مایع به صورت زیر خواهد بود:

$$-\nabla \cdot N_W + R_W = 0 \quad (7)$$

#### لایه‌ی ماکروحفره‌ها

مدل کردن لایه‌ی ماکروحفره‌های مشابه لایه نفوذ گازی است و تنها تفاوت آن‌ها در پارامترهای فیزیکی نظیر کسر تهی، ساختار حفره‌ها و ضخامت لایه است. بنابراین بر اساس فرضیه‌های یکسانی که برای لایه نفوذ در نظر گرفته شد، معادله‌های فاز گاز و آب مایع در لایه‌ی ماکروحفره‌ها به این صورت نوشته می‌شود:

$$-\nabla \cdot (-D_{i,eff} \nabla C_{i,m}) - R_W = 0 \quad (8)$$

$$-\nabla \cdot N_W + R_W = 0 \quad (9)$$

و ماکروحفره‌ها نفوذ کرده و سپس به لایه کاتالیست می‌رسد. لایه کاتالیست دارای دسته‌ای از کلوخه‌های سیر شده با فضای آزاد در بین آن‌هاست که گاز پس از عبور از این فضا به سطح کلوخه می‌رسد. فرض شده سطح هر کدام از این کلوخه‌ها با لایه نازکی از یونومر پوشیده شده است. اکسیژنی که به سطح کلوخه می‌رسد باید ابتدا در فیلم یونومر حل شده و سپس با نفوذ به درون یونومر سیر شده داخل کلوخه به مکان‌های فعال کاتالیست برسد و واکنش کاهش اکسیژن رخ دهد.

یون هیدروژن تولیدی در سمت آند از میان غشا عبور کرده و از شبکه‌ی یونومر به مکان‌های فعال لایه کاتالیست می‌رسد. فرضیه‌های استفاده شده در این کار به این ترتیب است:

● در تمامی ناحیه‌ها شرایط به صورت پایدار و همدمای فرض شده است.

● در تمامی منطقه‌ها از اختلاف فشار در جهت X صرف‌نظر و بنابراین سرعت در این جهت صفر در نظر گرفته شده است.

● برای واکنش کاهش اکسیژن از سینتیک باتلر - ولمر<sup>(۱)</sup> استفاده شده است.

● از افت پتانسیل به دست آمده از انتقال الکترون در فاز جامد صرف‌نظر شده است.

● رفتار مخلوط گازی در مناطق مورد نظر به صورت گاز ایده‌آل فرض شده است.

در ادامه روابط و معادله‌های استفاده شده برای هر کدام از مناطق به صورت مختصر گفته شده و جزئیات بیشتر در کار راتو [۷] قابل دیدن است.

#### معادله‌های حاکم

##### کانال جریان گاز

جریان گاز و انتقال آب مایع به عنوان جریان پلاگی<sup>(۲)</sup> در نظر گرفته شده که در مرز مشترک کانال و لایه‌ی نفوذ، با اجزای لایه‌های زیرین تبادل هم‌زمان دارند. معادله‌ی موازنه مول در کانال جریان برای اجزا را می‌توان به این صورت نوشت:

$$-\frac{\partial}{\partial Y}(C_{i,gc} U_{inlet}) - \nabla \cdot J_i = 0 \quad (1)$$

$$J_i = -D_{i,eff} \nabla C_{i,d} \Big|_{x=0} \quad (2)$$

برای بخار آب در معادله‌ی بالا یک جمله اضافی به صورت زیر

(۱) Butler-Volmer kinetics

(۲) Plug flow

(۳) Stefan-Maxwell equation

(۴) Fick's law

## لایه کاتالیست

معادله‌ی حاکم در لایه کاتالیست را می‌توان با افزودن جمله مربوط به واکنش اکسیژن برای جزء گازی  $i$  به صورت زیر نوشت:

$$-\nabla \cdot (-D_{I,effr} \nabla C_{I,r}) + R_{O_2} - R_W = 0 \quad (10)$$

$$R_{O_2} = -\frac{a_a i_o}{n_e F} \frac{C_{O_2,mem}}{C_{O_2}^s} \exp\left(-\frac{\alpha \eta_r F}{RT_{cell}}\right) \quad (11)$$

روشی که برای به‌دست آوردن  $C_{O_2,mem}$  ارایه شده، روش شاخص تیل و ضریب تأثیر با استفاده از مشخصه سازی کلوخه‌های کروی است.

با توجه به استوکیومتری واکنش کلی، میزان آب تولیدی در لایه‌ی کاتالیست کاتد دو برابر مقدار اکسیژن مصرفی است. بنابراین معادله‌ی بقا برای آب مایع را می‌توان به این صورت نوشت:

$$-\nabla \cdot N_W - 2R_{O_2} + R_W = 0 \quad (12)$$

یون‌های تولیدی در لایه‌ی کاتالیستی آند، از میان غشا عبور کرده و به قسمت‌های فعال کاتالیست در لایه‌ی کاتالیست کاتد می‌رسند. با نوشتن معادله‌ی بقای بار برای المانی از لایه کاتالیست معادله‌ی زیر را خواهد داد:

$$\epsilon_{mem}^{3/2} \kappa_{mem} \nabla_{\phi_r}^2 + nFR_{O_2} = 0 \quad (13)$$

دانسیته جریان پیل با انتگرال‌گیری از فلاکس یون هیدروژن در سطح مشترک لایه‌ی کاتالیست کاتد و غشا محاسبه می‌شود. بنابراین:

$$i_{cell} = \frac{1}{W_{cell} L} \int_{y=0}^{y=L} \left\{ -\epsilon_{mem}^{3/2} \kappa_{mem} \frac{\partial \phi_r}{\partial x} \Big|_{x=C} \right\} W_{cell} dy \quad (14)$$

## روش حل مدل

معادله‌های مدل به صورت دیفرانسیل جزئی<sup>(۱)</sup> و از نوع غیر خطی می‌باشند، بنابراین استفاده از یک روش تحلیلی غیر ممکن است و معادله‌ها باید به صورت عددی حل شوند.

برای حل مسأله، معادله‌های دیفرانسیل جزئی و شرایط مرزی متناظر با هر کدام توسط روش اختلافات محدود<sup>(۲)</sup> به صورت

گسسته نوشته شد. با توجه به اینکه معادله‌ها به صورت دیفرانسیل جزئی غیر خطی بود، پس از گسسته سازی این معادله‌ها در لایه‌های متفاوت دسته‌ای از معادله‌های جبری غیر خطی<sup>(۳)</sup> به دست آمد. برای حل دستگاه معادله‌های غیر خطی به‌دست آمده ابتدا تمامی معادله‌ها را به صورت یک تابع در آورده و با استفاده از دستور fsolve در نرم‌افزار Matlab دستگاه معادله‌ها حل می‌شود.

## بهینه‌سازی

با توجه به مدل و رویکردی که برای لایه‌ی کاتالیست در این کار انتخاب شده، پارامترهای متفاوتی از این بخش از کاتد پیل را می‌توان به عنوان متغیرهای تصمیم‌گیری برگزید. پس از بررسی‌های به عمل آمده میزان بارگذاری پلاتین، کسر وزنی یونومر و ضخامت لایه‌ی کاتالیست از جمله پارامترهایی هستند که افزون بر تأثیر بارزشان روی عملکرد پیل، دارای این برتری می‌باشند که به نوعی در آماده‌سازی مجموعه‌ی غشا و الکتروود می‌توانند قابل تغییر و تنظیم باشند.

روش حل به این صورت انتخاب شده است که ابتدا تأثیر هر کدام از پارامترها بر سراسر نمودار پلاریزاسیون بررسی می‌شود. مقدرهای متفاوتی از پارامتر مورد نظر در حالتی که سایر پارامترها ثابت هستند انتخاب می‌شود، خروجی برنامه به ازای هر مقدار، یک نمودار پلاریزاسیون است. به این ترتیب تأثیر پارامتر مربوطه در تمامی دانسیته جریان‌ها مشخص می‌شود. در مرحله‌ی بعد برای مقایسه تأثیر پارامتر در دانسیته جریان‌های بالا و پایین و همچنین بررسی این نکته که آیا بازه‌ی بهینه‌ای برای این پارامتر وجود دارد یا خیر، خروجی برنامه به ازای یک ولتاژ بالا و یک ولتاژ پایین برای بازه‌ای از تغییرهای پارامتر مورد نظر آماده می‌شود. به این ترتیب بازه‌ای از مقدار پارامتر که به ازای آن مقدار، دانسیته جریان کاتد بیش‌تر می‌شود، مشخص خواهد شد.

## نتیجه‌ها و بحث

خروجی برنامه افزون بر دانسیته جریان، غلظت اجزا گازی، درصد اشباع آب مایع و پتانسیل محلی یونومر در تمامی نقاط تفکیک شده‌ی سیستم نیز می‌باشد. برای بررسی صحت نتیجه‌ها، خروجی مدل با نتیجه‌های تجربی کار راتو و همکاران [۷] در شکل ۱ مقایسه شده است.

(۱) Partial Differential Equations (PDEs)

(۲) Finite difference

(۳) Non-linear Algebraic Equations (NAEs)

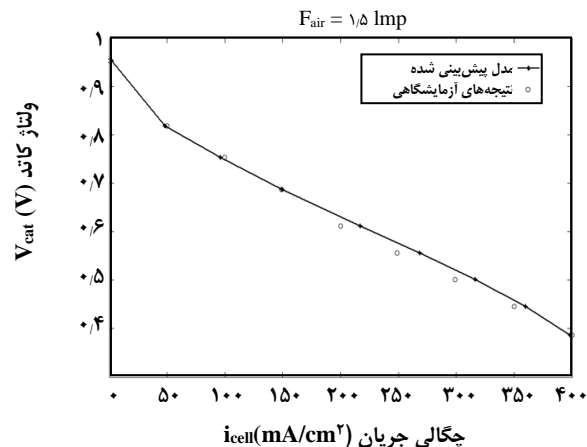


برای مقایسه‌ی چگونگی تغییر غلظت اکسیژن با ولتاژهای ورودی، پروفیل غلظت در سه ولتاژ متفاوت بررسی شده است. نتیجه‌های این بررسی در نمودار شکل ۲ آورده شده است. روند تغییرهای پتانسیل محلی یونومر که با توجه به غلظت یون پروتون در لایه‌ی کاتالیست به وجود می‌آید، در سه ولتاژ عملیاتی مطابق شکل ۳ مورد مقایسه قرار گرفته است. همانگونه که اشاره شد، هدف بهینه‌سازی بر افزایش دانسیته جریان خروجی در ولتاژ عملیاتی داده شده قرار گرفته و پارامترهایی که برای رسیدن به این هدف انتخاب شده‌اند میزان بارگذاری پلاتین، کسر وزنی یونومر و ضخامت لایه کاتالیست هستند. در ادامه به بررسی تأثیر هر کدام از پارامترها و تحلیل نتیجه‌های به دست آمده از آن‌ها پرداخته شده است.

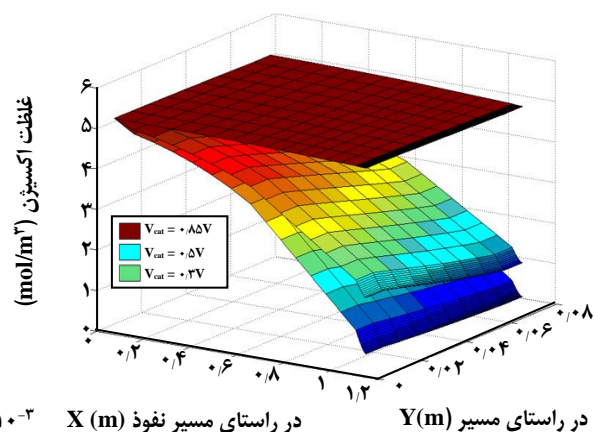
### میزان بارگذاری پلاتین

با افزایش میزان بارگذاری پلاتین سطح مؤثر پلاتین بر واحد حجم لایه‌ی کاتالیست افزایش می‌یابد بنابراین سرعت واکنش کاهش اکسیژن نیز افزایش خواهد یافت. از سوی افزایش کسر وزنی جامد (پلاتین و کربن) و یونومر و کاهش کسر تهی را نیز نتیجه می‌دهد. در این حالت مقاومت انتقال جرم اجزای گازی افزایش می‌یابد. با توجه به نمودار شکل ۴ دیده می‌شود که با افزایش میزان بارگذاری پلاتین افزایش جریان پیل در ولتاژهای بالاتر رخ داده، اما در ولتاژهای پایین افزایش میزان پلاتین نتیجه‌ی وارون نشان داده و میزان جریان پیل نسبت به شرایطی که مقدار پلاتین کمتر بوده، کاهش یافته است. مطابق با شکل ۴، جریان پیل در ولتاژ ۰/۴ ولت در شرایط بارگذاری ۰/۴ mg/cm<sup>2</sup> بیشتر از جریان در شرایط بارگذاری ۰/۶ mg/cm<sup>2</sup> است. در نتیجه می‌توان نتیجه گرفت تأثیر میزان بارگذاری بر بهبود عملکرد پیل در شرایط ولتاژ پایین و بالا به‌طور کامل متفاوت است.

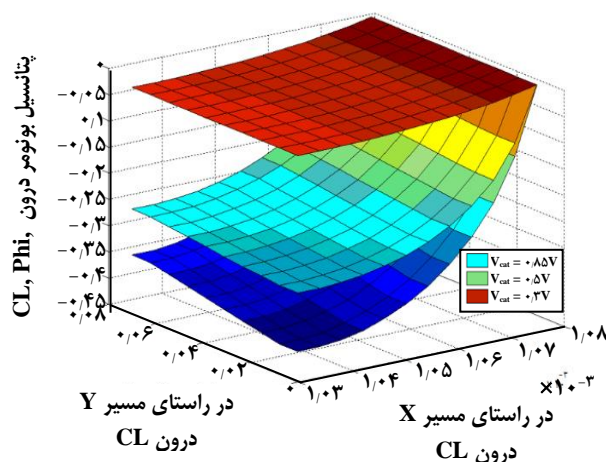
برای بررسی و یافتن مقداری بهینه برای میزان بارگذاری پلاتین، دانسیته جریان پیل در تعداد بیش‌تری از مقدارهای بارگذاری پلاتین در دو حالت ولتاژ عملیاتی بالا و ولتاژ عملیاتی پایین محاسبه شده و نتیجه‌ها در شکل‌های ۵ و ۶ دیده می‌شود. برای هر ولتاژ عملیاتی مقدار بهینه‌ای برای میزان بارگذاری پلاتین وجود دارد. به عنوان مثال برای ولتاژ ۰/۸ V میزان بهینه‌ی پلاتین برای دست‌یابی به دانسیته جریان بیش‌تر، مقدار ۰/۹ mg/cm<sup>2</sup> و برای ولتاژ ۰/۴ V مقدار بهینه در بازه ۰/۴۵-۰/۵۵ mg/cm<sup>2</sup> دیده می‌شود.



شکل ۱- مقایسه نتیجه‌های به دست آمده از مدل با نتیجه‌های آزمایشگاهی در F<sub>air</sub>=۱/۵lpm.



شکل ۲- تغییر پروفیل غلظت اکسیژن در ولتاژهای متفاوت.



شکل ۳- تغییر پتانسیل یونومر در لایه‌ی کاتالیست.

### ضخامت لایه کاتالیست

افزایش ضخامت یک عامل کاهنده در بحث عملکرد پیل به حساب می‌آید چرا که با افزایش آن، نمودارها تلفات بیشتری را نشان می‌دهند (شکل ۷).

افزایش ضخامت لایه دارای دو تأثیر مثبت و منفی بر روی عملکرد پیل می‌باشد. در ولتاژهای بالا تا متوسط افزایش ضخامت باعث کاهش عملکرد خواهد شد چرا که طول مسیر نفوذ و مقاومت انتقال جرم افزایش می‌یابد. اما در ولتاژهای پایین‌تر که بحث افت غلظتی نمود پیدا می‌کند، افزایش تخلخل لایه‌ی کاتالیست، باعث بهبود عملکرد خواهد شد. خروجی مدل در دو حالت ولتاژ بالا و پایین برای مقدارهای متفاوتی از ضخامت لایه‌ی کاتالیست محاسبه شده و نتیجه‌ها در شکل‌های ۸ و ۹ نشان داده شده است.

### کسر وزنی یونومر

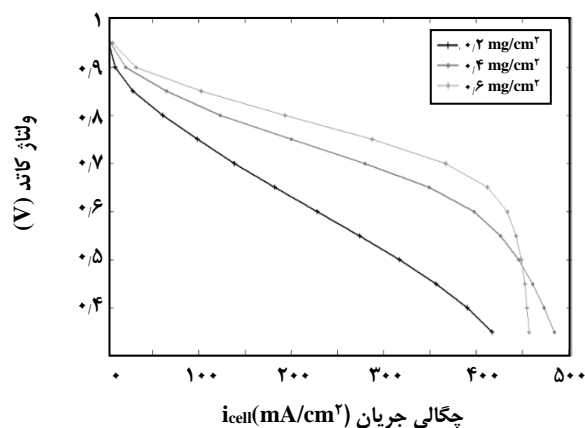
افزایش کسر وزنی یونومر کاهش تخلخل و کاهش مقاومت یونی را در پی دارد. با کاهش تخلخل لایه‌ی کاتالیست مقاومت این لایه در برابر انتقال و نفوذ اجزا افزایش می‌یابد. از سویی افزایش هدایت پروتونی در لایه کاتالیست باعث بهبود عملکرد پیل خواهد شد. برآیند این دو تأثیر در سراسر نمودار پلاریزاسیون در شکل ۱۰ دیده می‌شود.

شکل ۱۱ عملکرد بهینه‌ی پیل را در ولتاژ  $0.8\text{ V}$  با مقدار  $50-60\%$  درصد وزنی از یونومر نشان می‌دهد و شکل ۱۲ در ولتاژ عملیاتی  $0.35\text{ V}$  کسر وزنی یونومر را در بازه‌ی  $40-50\%$  درصدی، برای رسیدن به بهترین عملکرد پیشنهاد می‌کند.

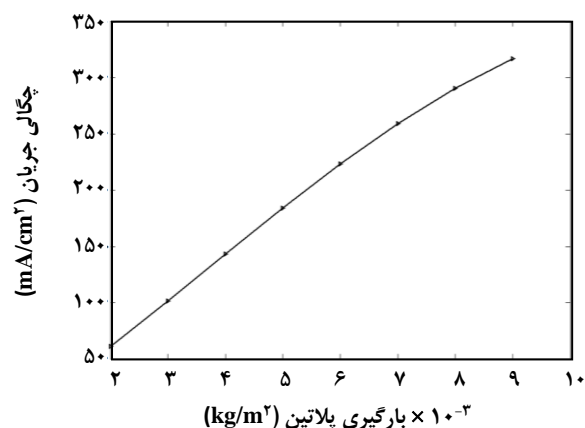
### نتیجه‌گیری

با مقایسه‌ی نتیجه‌های به دست آمده‌ها مدل و داده‌های تجربی دیده شد که پیشگویی مدل در سراسر نمودار پلاریزاسیون تخمینی قابل قبول از دانسیته جریان را در اختیار می‌گذارد. بنابراین می‌توان به نتیجه‌هایی که در بحث بهینه‌سازی در اختیار قرار دهد نیز اعتماد کرد.

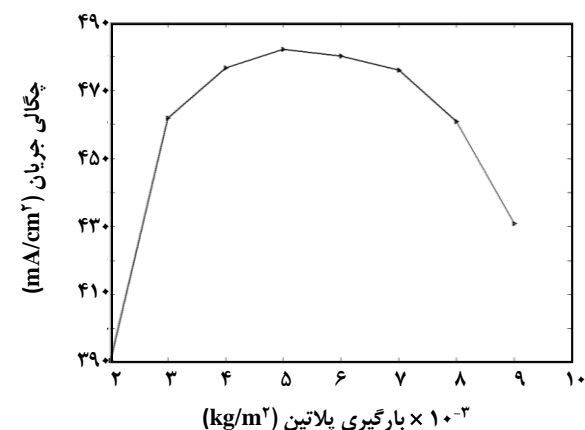
اولین پارامتر مورد بررسی برای رسیدن به بیش‌ترین دانسیته‌ی جریان، میزان بارگذاری پلاتین بود. مشاهده‌ی نمودارهای پلاریزاسیون برای مقدارهای متفاوت پلاتین در ابتدا این موضوع برداشت می‌شود که افزایش پلاتین در هر حال سرعت مصرف اکسیژن را افزایش داده و این مساله باعث تولید جریان بیش‌تر در پیل می‌شود.



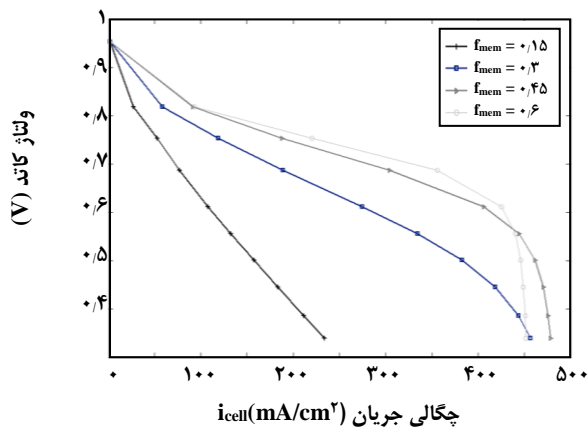
شکل ۴- منحنی پلاریزاسیون در مقدارهای متفاوتی از بارگذاری پلاتین.



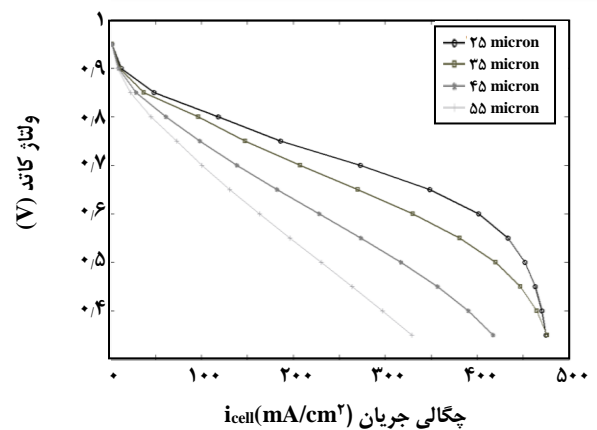
شکل ۵ - دانسیته جریان در مقدارهای متفاوتی از میزان بارگذاری پلاتین در ولتاژ عملیاتی بالا ( $0.8\text{ V}$ ).



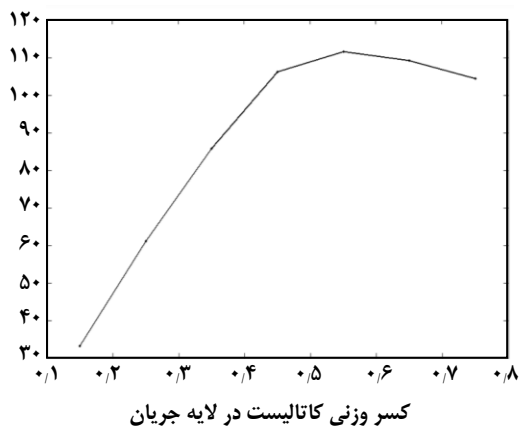
شکل ۶ - دانسیته جریان در مقدارهای متفاوتی از میزان بارگذاری پلاتین در ولتاژ عملیاتی پایین ( $0.4\text{ V}$ ).



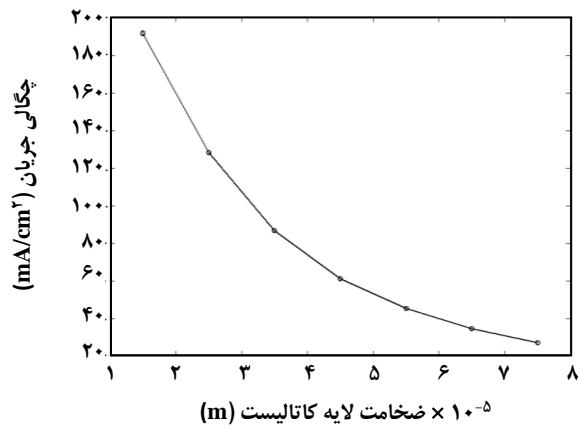
شکل ۱۰- منحنی‌های پلاریزاسیون در مقدارهای متفاوتی از کسر وزنی یونومر درون لایه کاتالیست.



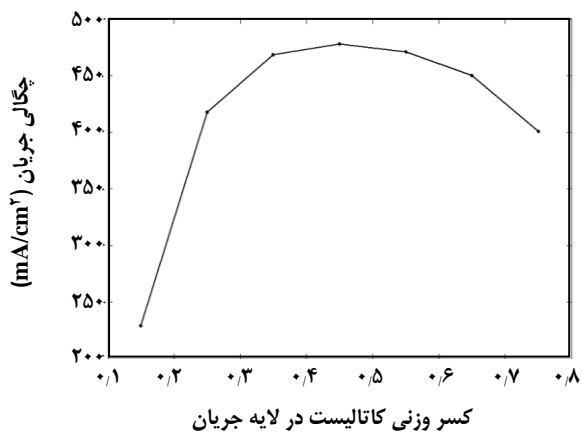
شکل ۷- منحنی پلاریزاسیون در مقدارهای متفاوتی از ضخامت لایه کاتالیست.



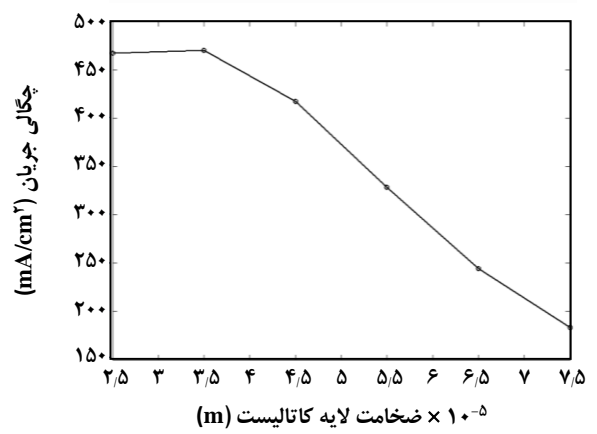
شکل ۱۱- دانسیته جریان در مقدارهای متفاوتی از کسر وزنی یونومر در ولتاژ عملیاتی بالا (۰/۸ v).



شکل ۸- دانسیته جریان در مقدارهای متفاوتی از ضخامت لایه کاتالیست در ولتاژ عملیاتی بالا (۰/۸۷ v).



شکل ۱۲- دانسیته جریان در مقدارهای متفاوتی از کسر وزنی یونومر در ولتاژ عملیاتی پایین (۰/۳۵۷ v).



شکل ۹- دانسیته جریان در مقدارهای متفاوتی از ضخامت لایه کاتالیست در ولتاژ عملیاتی پایین (۰/۳۵ v).



افزایش ضخامت عنوان کرد. با افزایش ضخامت و به ازای ثابت ماندن سایر مقادیر، تخلخل لایه کاتالیست افزایش می‌یابد و بنابراین در بازه‌هایی که افت غلظتی وجود دارد می‌تواند مؤثر واقع شود. مقدار بهینه‌ی ضخامت برای ولتاژهای بالای میزان ۱۵ میکرون و در ولتاژهای پایینی ۳۰ میکرون محاسبه شد. کسر وزنی یونومر نیز پارامتری از لایه‌ی کاتالیست است که مورد بررسی قرار گرفت. افزایش مقدار یونومر، انتقال پروتون در لایه‌ی کاتالیست را آسان می‌کند. بنابراین تلفات ناشی از انتقال یون از میان می‌رود. اما این افزایش تا اندازه‌ای عملکرد پیل را بهبود می‌بخشد که باعث افزایش سایر تلفات موجود در این لایه نشود. افزایش کسر وزنی یونومر می‌تواند به نوعی کاهش تخلخل لایه‌ی کاتالیست را نیز نتیجه دهد. در این حالت مسیر رسیدن اجزای گازی به مکان‌های فعال لایه کاتالیست مشکل‌تر می‌شود، بنابراین تلفات غلظتی دیده خواهد شد. مقادیر بهینه برای این پارامتر در ولتاژ بالا به مقدار  $0.8 \text{ V}$  برابر با  $55\%$  و در ولتاژ پایین به مقدار  $0.35 \text{ V}$  برابر با  $45\%$  گزارش شد. به طور کلی یافتن نقاط بهینه به شدت وابسته به شرایط عملیاتی و هدف مربوطه بستگی دارد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۳/۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۶/۹

اما با توجه به قسمتی از نمودار که نشان‌دهنده‌ی دانسیته جریان‌های بالاست، برای یکی از مقادیر پلاتین تأثیر وارونی نسبت به مقدار مورد انتظار داشت. افزایش میزان پلاتین در منطقه‌هایی که تلفات غلظتی رخ می‌دهد، با کاهش تخلخل آن ناحیه، تأثیر منفی بر عملکرد می‌گذارد. نمودارهایی که در یک ولتاژ عملیاتی برای مقادیر متفاوتی از پلاتین رسم شد این موضوع را تصدیق می‌کند. برای ولتاژهای بالا مقدار پلاتین بهینه برای بیش‌ترین دانسیته جریان پیل، به اندازه‌ی بیش‌ترین مقدار خود است چرا که در این حالت تلفات غلظتی وجود ندارد و افزایش هر چه بیشتر (صرف نظر از بحث اقتصادی آن که عاملی منفی است) عملکرد پیل را افزایش می‌دهد. اما در ولتاژهای پایین (دانسیته جریان‌های بالا) مقداری بهینه برای پلاتین وجود دارد. در ولتاژ  $0.4 \text{ V}$  مقدار بهینه  $0.5 \text{ mg/cm}^2$  به دست آمد.

ضخامت لایه‌ی کاتالیست پارامتر دیگری بود که مورد بررسی قرار گرفت. افزایش ضخامت لایه‌ی کاتالیست به‌طور مشخص تأثیر منفی چشمگیری دارد، چرا که با افزایش طول مسیر نفوذ اجزا باعث افزایش مقاومت نفوذی در این لایه می‌شود. نتیجه‌ها نشان داد که با افزایش ضخامت عملکرد پیل در طول نمودار پلاریزاسیون کاهش خواهد یافت. اما با توجه به این که سایر پارامترها ثابت در نظر گرفته شده‌اند، می‌توان تأثیر مثبتی برای

## مراجع

- [1] Khajeh-Hosseini-Dalasm N., Fesanghar M., Fushinobu K., Okazak K.i, A Study of the Agglomerate Catalyst Layer for the Cathode Side of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell: Modeling and Optimization, *J. Electrochimica Acta*, **60**: 55-65 (2012).
- [2] Sui P.C., Chen L.D., Seaba J.P., Wariishi Y., Modeling and Optimization of a PEMFC Catalyst Layer, In: "SAE Congress", 1999-01-0539, pp. 61-70 (1999).
- [3] QianpuWanga, Datong Song, Titichai Navessin, Steven Holdcroft, Zhongsheng Liu, A Mathematical Model and Optimization of the Cathode Catalyst Layer Structure in PEM Fuel Cells, *J. Electrochimica Acta*, **50**: 725-730 (2004).
- [4] Datong Song, Qianpu Wang, Zhongsheng Liu, Titichai Navessin, Michael Eikerling, Steven Holdcroft, Numerical Optimization Study of the Catalyst Layer of PEM Fuel Cell Cathode, *J. Power Sources*, **126**: 104-111 (2004).
- [5] Hung-Hsiang Lin, Chin-Hsiang Cheng, Chyi-Yeou Soong, Falin Chen, Wei-Mon Yan, Optimization of Key Parameters in the Proton Exchange Membrane Fuel Cell, *J. Power Sources*, **162**: 246-254 (2006).

- [6] Madhusudana Rao R., Rengswamay R., Optimization Study of an Agglomerate Model for Platinum Reduction and Performance in PEM Fuel Cell Cathode, *J. Chemical Engineering Research and Design*, **84**(A10): 952-964.
- [7] R. Madhusudana Rao, D. Bhattacharyya, R. Rengaswamy, S.R. Choudhury, A Two-Dimensional Steady State Model Including the Effect of Liquid Water for a PEM Fuel Cell Cathode, *J. Power Sources*, **173**: 375-393 (2007).
- [8] Weisbrod K.R., Grot S.A., Vanderborgh N.E., Through the Electrode Model of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell, In: "Proceedings of the First International Symposium on Proton Conducting Membrane Fuel Cells", S. Gottesfeld editor, New Jersey, *The Electrochemical Society Proceedings*, **95-23**: 152-66 (1995).
- [9] Srinivasarao M., Bhattacharyya D., Rengaswamy D. R., Narasimhan S., Parametric Study of the Cathode and the Role of Liquid Saturation on the Performance of a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell-A numerical Approach, *J. Power Sources*, **195**: 6782-6794 (2010).