مجله مهندسی مکانیک مدرس، مرداد 1396، دوره 17، شماره 5، ص‌ص 243-452

ماهنامه علمی پژوهشی

مهندسی مکانیک مدرس

mme.modares.ac.ir

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

حسن حسن‌زاده[1*]، محمود راستی[2]

1- دانشیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه بیرجند، بیرجند

2- دانش‌آموخته کارشناسی‌ارشد، مهندسی مکانیک، دانشگاه بیرجند، بیرجند

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

**اطلاعات مقاله**

مقاله پژوهشی کامل

دریافت: 30 بهمن 1395

پذیرش: 19 فروردین 1396

ارائه در سایت: 16 اردیبهشت 1396

*کلید واژگان:*

مدل توده‌ای

لایه کاتالیست کاتد

پیل سوختی پلیمری

مقایسه با مدل هموژن

**چکیده**

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

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

**Hassan Hassanzaden[1*], Mahmoud Rasti[1]**

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

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

**ARTICLE INFORMATION**

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

*Keywords:*
agglomerate model
cathode catalyst layer
PEM fuel cell
comparison with homogeneous model

**ABSTRACT**

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

## 1- مقدمه

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

بررسی محدویت‌های انتقال جرم در کاتالیست متخلخل پیل سوختی موضوع پیچیده‌ای است که بررسی جامع آن مدل‌سازی دقیقی را می‌طلبد. در همین راستا در یکی دو دهه گذشته مدل‌های مختلف با میزان متفاوتی از دقت و جزئیات جهت ارزیابی کاتالیست کاتد ارائه شده است که می‌توان این مدل‌ها را به سه دسته کلی مدل فصل مشترک[1]، هموژن[2] و توده‌ای[3] تقسیم‌بندی کرد. هر کدام از این مدل‌ها دارای مزایا و معایبی است که در ادامه در مورد آن‌ها بحث می‌شود.

[1] Interface
[2] Homogeneous
[3] Agglomerate

**Please cite this article using:**

**برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:**

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

### 1-1- مدل فصل مشترک

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

### 2-1- مدل هموژن

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

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

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

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

### 3-1- مدل توده‌ای

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

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

## 2- توصیف مدل

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

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O + \text{Heat} \qquad (1)$$

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

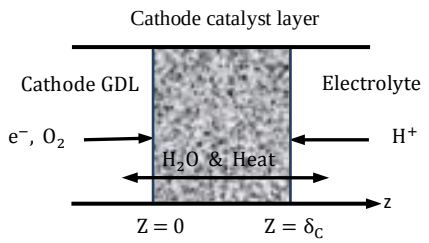


**Fig 1** Schematic of the cathode catalyst layer

**شکل 1** شماتیک لایه کاتالیست کاتد

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

## 3- معادلات حاکم

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

- مدل‌ها یک بعدی و پایا در نظر گرفته شده است.
- گازها از قانون گاز ایده‌ال پیروی می‌کنند.
- کاتالیست در شرایط هم‌دما و هم‌فشار کار می‌کند.
- فضاهای خالی کاتالیست و یونیمر کاملاً پر آب فرض شده‌اند.
- در مدل توده‌ای، توده‌ها به صورت کروی شکل در نظر گرفته شده‌اند.

### 3-1- معادلات پایه

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

#### 3-1-1- نفوذ اکسیژن

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

$$\nabla \cdot N_{O_2} = R_{O_2} \tag{2}$$

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

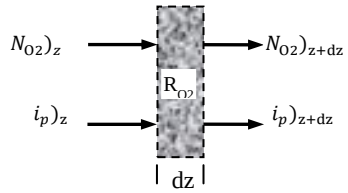


**Fig 2** Control volume in the cathode catalyst layer

**شکل 2** حجم کنترل در لایه کاتالیست کاتد

یکدیگر مرتبط می‌شوند.

$$N_{O_2} = -\frac{i_p}{4F} \tag{3}$$

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

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

$$R_{O_2} = -\frac{1}{4F}\nabla \cdot i_p \tag{4}$$

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

$$N_{O2} = -D_{O_2}\nabla C_{O_2} \tag{5}$$

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

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

$$\nabla \cdot (-D_{O2}^{\text{eff}}\nabla C_{O_2}) = -\frac{1}{4F}\nabla \cdot i_p \tag{6}$$

در رابطه (6) $D_{O2}^{\text{eff}}$ ضریب نفوذ مؤثر اکسیژن در کاتالیست است که با توجه به ترکیب و ساختار کاتالیست در دو مدل محاسبه می‌شود.

با انتگرال‌گیری از رابطه (6) و اعمال شرط مرزی $i_p = \mathrm{I}_\delta$ در فصل مشترک الکترولیت و لایه کاتالیست رابطه (7) به‌دست می‌آید.

$$\frac{dC_{O2}}{dz} = \frac{i_p - \mathrm{I}_\delta}{4FD_{O2}^{\text{eff}}} \tag{7}$$

#### 3-1-2- افت فعال‌سازی واکنش‌های الکتروشیمیایی

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

$$\frac{d\phi_s}{dz} = -\frac{i_e}{k} \tag{8}$$

$$\frac{d\phi_m}{dz} = -\frac{i_p}{\sigma} \tag{9}$$

در این روابط $\phi_s$ و $\phi_m$ به ترتیب نشان‌دهنده پتانسیل‌های الکتریکی فاز جامد کاتالیست و فاز یونیمر است که در امتداد z کاهش می‌یابند، همچنین $k$ و $\sigma$ به ترتیب ضرایب هدایت الکترون و پروتون در فاز جامد و فاز یونیمر کاتالیست است.

افت ولتاژ کاتدی (اضافه پتانسیل کاتدی) $\eta$ در حقیقت محرک واکنش الکتروشیمیایی در لایه کاتالیست است و به صورت رابطه (10) با پتانسیل‌های الکتریکی $\phi_s$ و $\phi_m$ مرتبط می‌شود.

$$\eta = \phi_s - \phi_m \tag{10}$$

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

$$\frac{d\eta}{dz} = \frac{\mathrm{I}_\delta}{k^{\text{eff}}} - i_p\left(\frac{1}{k^{\text{eff}}} + \frac{1}{\sigma^{\text{eff}}}\right) \tag{11}$$

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

### 3-2- ترکیب کاتالیست در مدل هموژن

برای به‌دست آوردن معادلات کمکی فرض می‌شود که لایه کاتالیست از سه

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

$$\mathrm{V_{tot}} = V_{cl} + \mathrm{V_{m,c}} + V_{\mathrm{Pt/c}} \tag{12}$$

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

$$\varepsilon_{cl} + \mathrm{L_{m,c}} + L_{\mathrm{Pt/c}} = 1 \tag{13}$$

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

$$\varepsilon_{cl} = 1 - \mathrm{L_i} - L_{\mathrm{Pt/c}} \tag{14}$$

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

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

در رابطه (15) $\rho_{\mathrm{c}}$ و $\rho_{\mathrm{Pt}}$ چگالی کربن و پلاتین، $m_{\mathrm{c}}$ و $m_{\mathrm{Pt}}$ جرم کربن و پلاتین و $\mathrm{l_c}$ ضخامت لایه کاتالیست است.

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

$$D_{\mathrm{O2}}^{\mathrm{eff}} = \frac{\mathrm{L_{m,c}}}{\mathrm{L_{m,c}} + L_{\mathrm{Pt/c}} + \varepsilon_{cl}} D_{\mathrm{O2-m}}^{\mathrm{eff}} + \frac{\varepsilon_{cl}}{\mathrm{L_{m,c}} + L_{\mathrm{Pt/c}} + \varepsilon_{cl}} D_{\mathrm{O2}}^{\mathrm{eff}} \tag{16}$$

در رابطه (16) $D_{\mathrm{O2-m}}^{\mathrm{eff}}$ و $D_{\mathrm{O2-w}}^{\mathrm{eff}}$ و $D_{\mathrm{O2}}^{\mathrm{eff}}$ به ترتیب ضرایب نفوذ اکسیژن در یونیمر، آب و ضریب نفوذ مؤثر در کاتالیست است. ضرایب نفوذ اکسیژن در یونیمر و آب از طریق رابطه بروگمن به صورت روابط (18,17) اصلاح می‌شوند.

$$D_{\mathrm{O2-m}}^{\mathrm{eff}} = \mathrm{L_i}^{\frac{3}{2}} \times D_{\mathrm{O2-m}} \tag{17}$$

$$D_{\mathrm{O2-w}}^{\mathrm{eff}} = \varepsilon_{cl}^{\frac{3}{2}} \times D_{\mathrm{O2-w}} \tag{18}$$

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

$$k^{\mathrm{eff}} = (\mathrm{L_{mc}})^{\frac{3}{2}} \times k \tag{19}$$

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

### 3-3- نرخ واکنش الکترو شیمیایی در مدل هموژن

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

$$\frac{di_p}{\mathrm{dz}} = \mathrm{A_v} i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_{\mathrm{c}}\mathrm{F}}{\mathrm{R}T}\eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_{\mathrm{a}}\mathrm{F}}{\mathrm{R}T}\eta\right)\right] \tag{21}$$

در رابطه (21) α ضریب انتقال، $\mathrm{A_v}$ سطح مؤثر انجام واکنش بر واحد حجم و $i_0$ چگالی جریان مبادله است که از رابطه (22) به‌دست می‌آید.

$$i_0 = i_{0,\mathrm{ref}}\left(\frac{C_{\mathrm{O2}}}{C_{\mathrm{O2,ref}}}\right) \tag{22}$$

در رابطه (22) $i_{0,\mathrm{ref}}$، چگالی جریان مبادله، $C_{\mathrm{O2,ref}}$ غلظت در حالت مبنا و $C_{\mathrm{O2}}$ توزیع غلظت در لایه کاتالیست است. $i_{0,\mathrm{ref}}$ از رابطه (23) محاسبه می‌شود [10].

$$i_{0,\mathrm{ref}} = 10^{0.03741T - 16.96} \tag{23}$$

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

$$\mathrm{A_v} = \frac{\mathrm{m_{pt}}}{\mathrm{l_{cl}}}\mathrm{A_s} \tag{24}$$

در رابطه (24) $\mathrm{A_s}$ سطح واکنش واقعی بر واحد حجم جرم پلاتین است [8].

### 3-4- ترکیب و ساختار کاتالیست در مدل توده‌ای

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

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

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

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

$$n = \frac{L_{\mathrm{Pt/c}}}{\mathrm{V_{agg}}(1 - \mathrm{L_{i,agg}})} \tag{26}$$

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

$$\mathrm{V_{agg}} = \frac{4}{3}\pi \mathrm{r_{agg}^3} \tag{27}$$

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

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

### 3-5- نرخ واکنش الکتروشیمیایی مدل توده‌ای

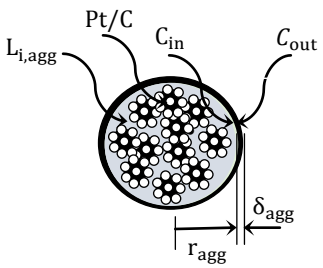


**Fig 3** Schematic of an agglomerate structure

**شکل 3** شماتیک ساختار یک توده

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

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

$$\frac{di_p}{dz} = 4FC_{O2,out}\left(\frac{1}{E_r k_c(1-\varepsilon_{cl})} + \frac{(r_{agg}+\delta_{agg})\delta_{agg}}{a_{agg} r_{agg} D_{O2,m}}\right)^{-1} \quad (29)$$

جملات داخل پرانتز منعکس‌کننده ساختار کاتالیست و هندسه توده‌ها در معادله نرخ واکنش است. در رابطه (29) $C_{O2,out}$ غلظت در خارج از توده‌ها، $k_c$ ثابت نیم واکنش کاتدی و $E_r$ ضریب مؤثر اکسیژن در توده‌ها است که براساس معادله (30) به‌دست می‌آید [17,2].

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

$\varphi$ عدد تایلی نامیده می‌شود که از رابطه (31) به‌دست می‌آید [17,2].

$$\varphi = \frac{r_{agg}}{3}\sqrt{\frac{k_c}{D_{O2,agg}^{eff}}} \quad (31)$$

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

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

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

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

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

## 4-شرایط مرزی و روش حل

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

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

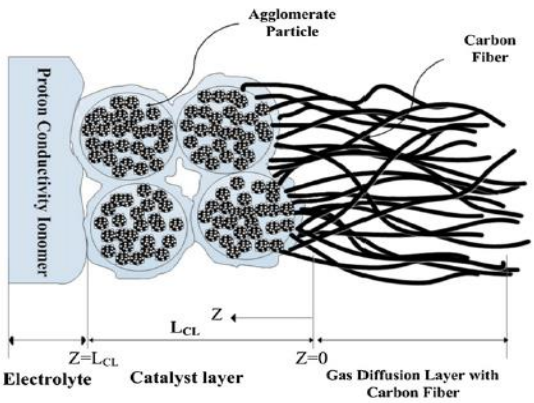


**Fig 4** Schematic agglomerate model catalyst layer with membrane and gas diffusion layer [13]

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

در رابطه (34) $P_{O_2}$ فشار جزئی اکسیژن است که با توجه به فشار گاز و کسر مولی اکسیژن در لبه کاتالیست به صورت رابطه (35) محاسبه می‌شود.

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

$H_{O2}$ ثابت هنری که رابطه (36) چگونگی وابستگی آن به دما نشان می‌دهد.

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

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

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

در انتهای لایه کاتالیست چگالی جریان پروتون برابر $I_\delta$ به صورت رابطه (38) است.

$$i|_{z=lc} = I_\delta \quad (38)$$

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

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

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

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

$$E_{rev} = 1.229 - 0.85\times10^{-3}\times(T-298.5) - 4.31\times10^{-5}\times T\times\ln(P_{O_2}^{0.5}\times P_{H2}) \quad (40)$$

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

## 5- اعتبارسنجی مدل و نتایج مدل‌سازی

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

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

**جدول 1** پارامترهای پایه در مدل‌سازی حاضر

**Table 1** Basic parameters in the present model

| پارامترها | مقادیر |
|---|---|
| دما (°C) | 50 |
| فشار (atm) | 5 |
| کسر مولی اکسیژن | 1 |
| ضخامت لایه کاتالیست (μm) | 50 |
| جرم پلاتین ($mg/cm^2$) | 0.0035 |
| جرم کربن ($mg/cm^2$) | 0.045 |
| چگالی پلاتین ($kg/m^3$) | 21800 |
| چگالی جریان ($mA/cm^2$) | 500 |
| چگالی کربن ($kg/m^3$) | 1800 |
| غلظت اکسیژن در حالت مبنا ($mol/m^3$) | 1.2 |
| ضریب انتقال کاتد | 1 |
| ضریب انتقال آند | 0.5 |
| ضریب هدایت پروتون ($1/\Omega m$) | 17 |
| ضریب هدایت الکترون ($1/\Omega m$) | 72700 |
| ضریب نفوذ اکسیژن در آب ($m^2/s$) | $4.25\times10^{-9}$ |
| ضریب نفوذ اکسیژن در یونیمر ($m^2/s$) | $3.93\times10^{-10}$ |

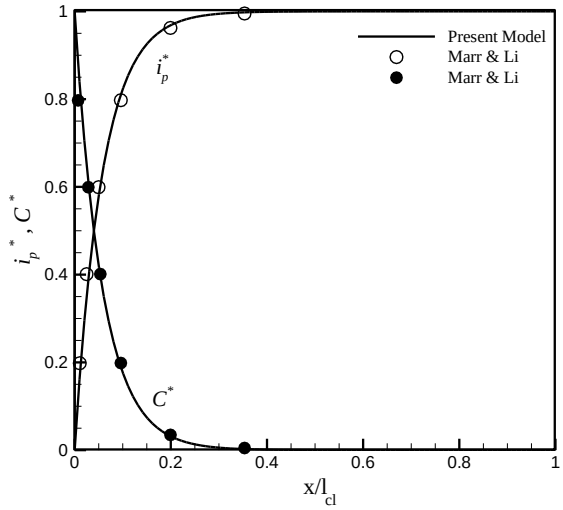


**Fig 5** Comparison the results of present homogeneous model with modeling results of Marr & Li [8]

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

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

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

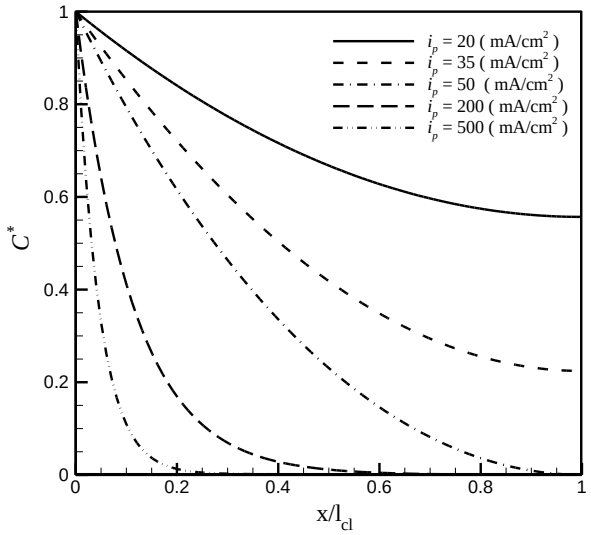


**Fig 6** Concentration distribution homogeneous model in catalyst layer

**شکل 6** توزیع غلظت مدل هموژن در لایه کاتالیست

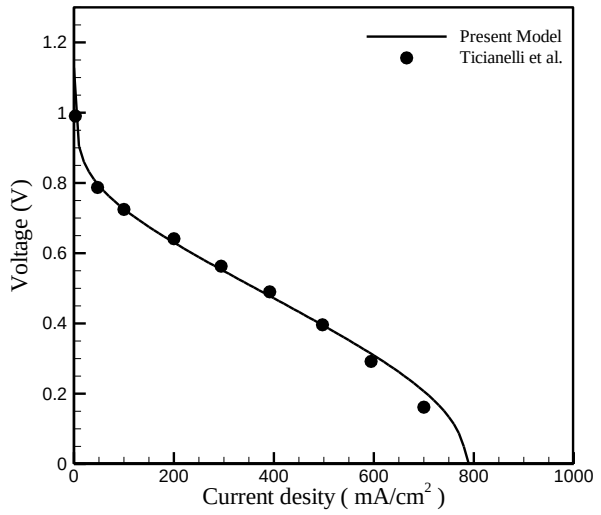


**Fig 7** Comparison the results of agglomerate model with experimental data of Ticianelli et al [18]

**شکل7** مقایسه مدل توده‌ای با نتایج تجربی تسیانلی و همکاران [18]

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

اختلاف نتایج در دو مدل کاتالیست از آن‌جا ناشی می‌شود که در مدل توده‌ای تأثیر ساختار کاتالیست در مدل‌سازی منظور شده است که این منجر به درنظر گرفتن یک مقاومت اضافی (یونیمر اطراف توده‌ها) در معادله واکنش می‌شود که در چگالی جریان‌های بالا محدودیت جدی در مقابل انتقال جرم ایجاد کرده و سبب می‌شود که ولتار خروجی پیل سوختی مطابق شکل9 به طور ناگهانی کاهش یابد و با مقایسه با نتایج تجربی شکل 7 مشاهده می‌شود که مدل توده‌ای در چگالی جریان‌های بالا سازگاری بیشتری با نتایج تجربی دارد.

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

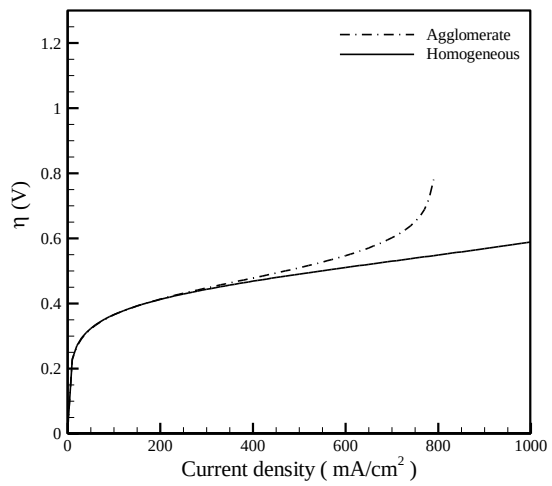


**Fig 8** Comparison activation loss homogeneous & agglomerate model

**شکل 8** مقایسه افت فعال‌سازی مدل هموژن و توده‌ای

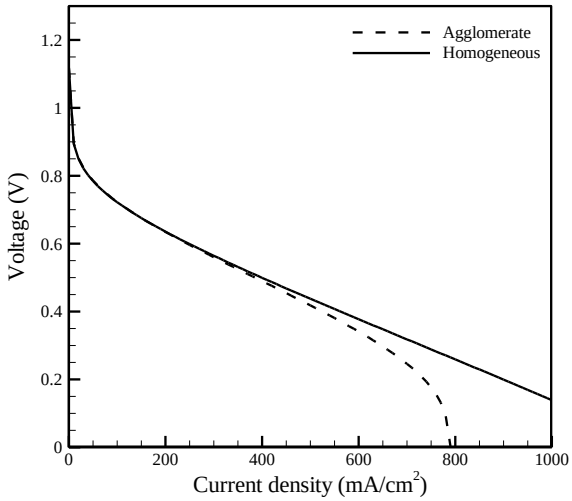


**Fig 9** Comparison performace curve of fuel cell for homogeneous and agglomerate models

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

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

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

در شکل 11 منحنی‌های افت فعال‌سازی برحسب اندازه‌های مختلف r و δ در چگالی جریان پایه نشان داده شده است. خط پر نشان‌دهنده تغییرات افت فعال‌سازی برای مدل هموژن و خطوط خط‌چین برای مدل توده‌ای به ازای مقادیر مختلف r و δ در ضریب تخلخل 0.11 ترسیم شده است. نخست تغییرات افت فعال‌سازی در طول لایه کاتالیست برای هر دو مدل ناچیز است که می‌تواند به دلیل کوچک بودن ضخامت کاتالیست باشد، دوم مقدار افت فعال‌سازی برای مدل هموژن از مدل توده‌ای کمتر است و با کاهش اندازه r و δ مدل توده‌ای به مدل هموژن (r → 0 و δ) نزدیک شده و مقدار افت فعال‌سازی به افت فعال‌سازی مدل هموژن میل می‌کند.

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

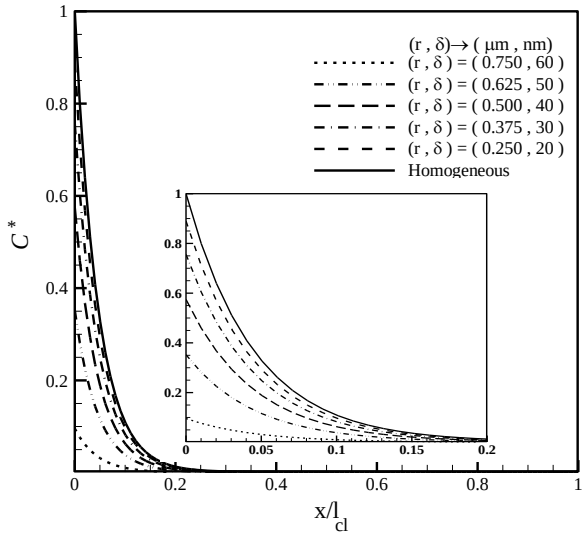


**Fig 10** Comparison the oxygen concentration distribution in the homogeneous model with the agglomerate model at the surface of agglomerate for different value of r and δ

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

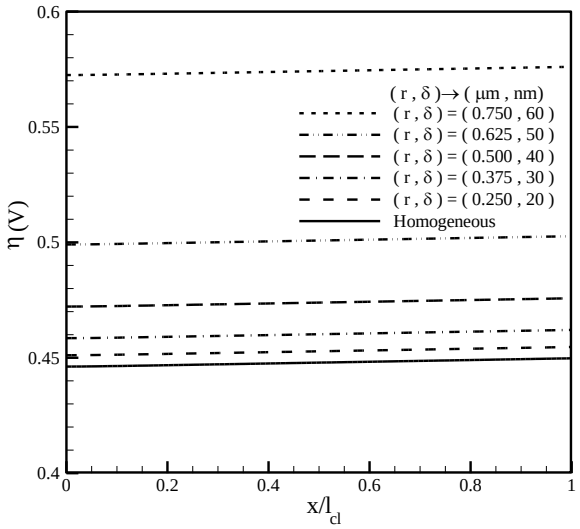


**Fig 11** The variation of activation loss along of catalyst layer at different value of r and δ

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

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

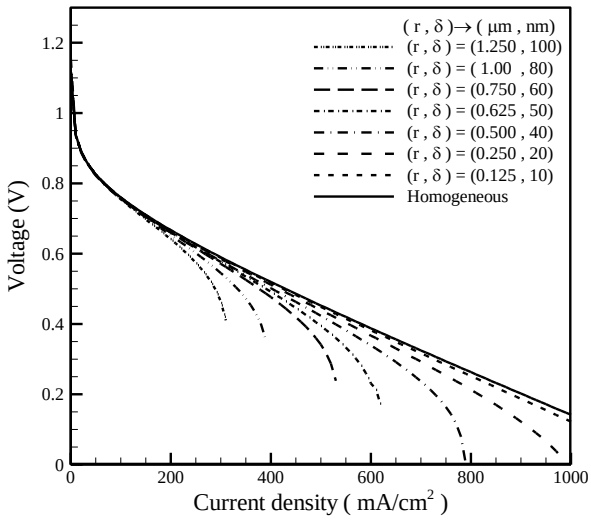


**Fig 12** Comparison the performance curve of homogeneous model with agglomerate model at different values of r and δ

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

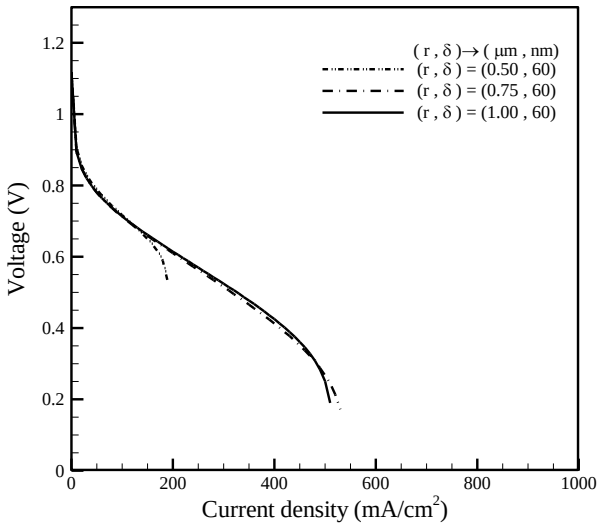


**Fig 13** Effect of agglomerate radius on performance curve

**شکل 13** تأثیر شعاع توده روی منحنی عملکرد

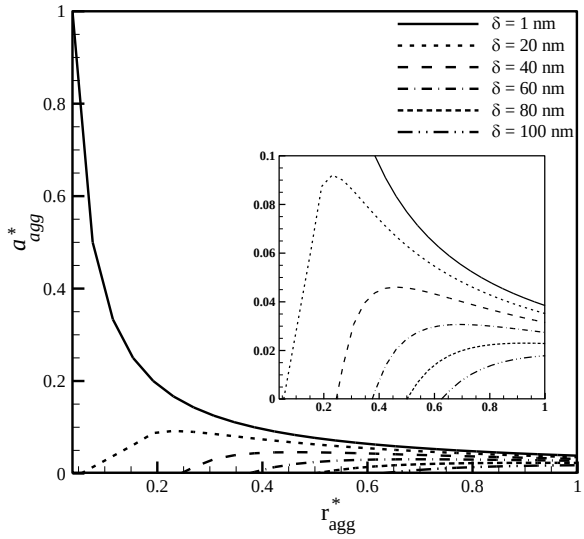


**Fig 14** Agglomerate total surface variation to agglomerate radius at thickness of ionomer film around agglomerate

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

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

## 6-جمع‌بندی نتایج

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

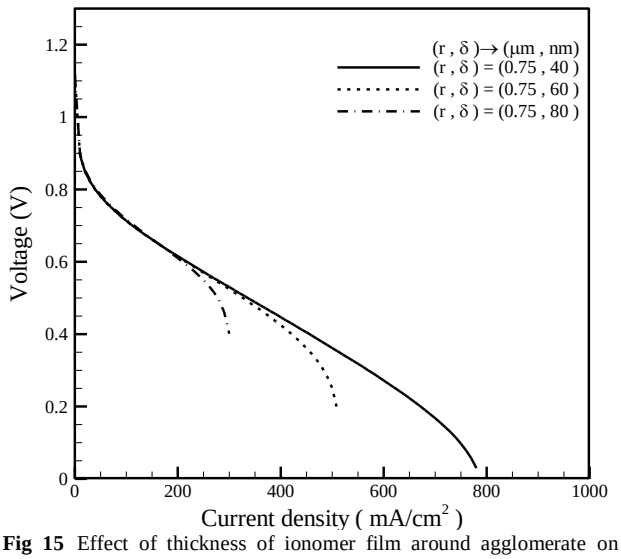


**Fig 15** Effect of thickness of ionomer film around agglomerate on performance curve

**شکل 15** تأثیر ضخامت یونیمر اطراف توده روی منحنی عملکرد

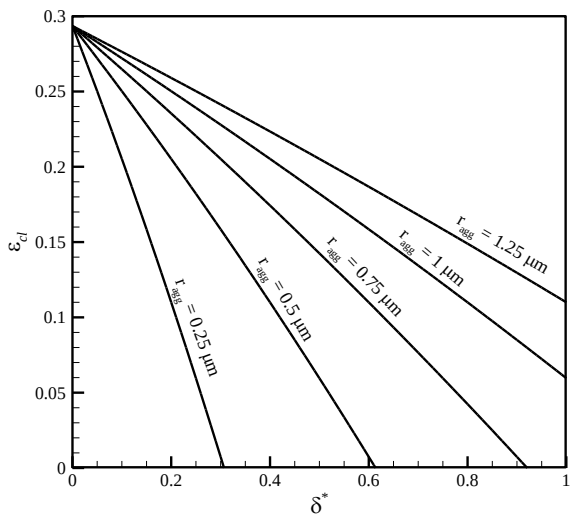


**Fig 16** The effect of thickness of ionomer film around agglomerate to porosity variation at agglomerate radius

**شکل 16** تأثیر ضخامت یونیمر اطراف توده برحسب ضریب تخلخل به ازای شعاع‌های مختلف توده

کمکی بیان‌کننده ترکیب و ساختار کاتالیست به همراه شرایط مرزی توسط نرم‌افزار متلب و روش تیراندازی حل و با نتایج عددی و تجربی موجود در مقالات معتبر اعتبارسنجی شده‌اند.

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

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

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

## 7- فهرست علایم

| | |
|---|---|
| $A_s$ | سطح واکنش ($m^2kg^{-1}$) |
| C | غلظت ($molm^{-3}$) |
| D | ضریب نفوذ ($m^2s^{-1}$) |
| $E_r$ | ضریب مؤثر توده |
| F | عدد فاراده ($Cmol^{-1}$) |
| H | ثابت هنری ($atmm^3mol^{-1}$) |
| i | چگالی جریان ($mAcm^{-2}$) |
| k | ضریب هدایت الکترون ($\Omega^{-1}m^{-1}$) |
| $k_c$ | ثابت نیم واکنش کاتدی ($s^{-1}$) |
| $L$ | کسر حجمی |
| $l_c$ | طول لایه کاتالیست (μm) |
| n | تعداد توده‌ها |
| P | فشار ($kgm^{-1}s^{-2}$) |
| R | نرخ مصرف ($molm^{-3}s^{-1}$) |
| r | شعاع (μm) |
| $T$ | دما (K) |
| v | حجم ($m^3$) |

### علایم یونانی

| | |
|---|---|
| $\alpha$ | ضریب انتقال |
| $\delta$ | ضخامت یونیمر (nm) |
| $\varepsilon$ | ضریب تخلخل |
| $\eta$ | اضافه پتانسیل (v) |
| $\sigma$ | ضریب هدایت پروتون ($\Omega^{-1}m^{-1}$) |
| $\varphi$ | عدد تایلی |
| $\phi$ | پتانسیل الکتریکی (v) |

### بالانویس‌ها

| | |
|---|---|
| eff | مؤثر |

### زیرنویس‌ها

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

## 8- مراجع


[1] K. W. Luma, J. J. McGuirkb, Three-dimensional model of a complete polymer electrolyte membrane fuel cell–model formulation, Validation and parametric studies, *Power Sources*, Vol. 143, No. 1-2, pp. 103-124, 2005.

[2] D. Singh, D. M. Lu, N. Djilali, A Two-Dimensional Analysis of Mass Transport in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Engineering Society*, Vol. 37, No. 4, pp. 431-452, 1999.

[3] N. Djilali, Computational modelling of polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells: Challenges and opportunities, *Energy*, Vol. 32, No. 4, pp. 269-280, 2007.

[4] D. M. Bernardi, M. W. Verbrugge, Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte, *AIChE* [1] *Journal*, Vol. 37, No. 8, pp. 1151–1163, 1991.

[5] D. M. Bernardi, M. W. Verbrugge, A mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell, *Electrochemical Society*, Vol. 139, No. 9, pp. 2477-2491, 1992.

[6] K. T. Jeng, C. P. Kuo, S. F. Lee, Modeling the catalyst layer of a PEM fuel cell cathode using a dimensionless approach, *Power*


[1] American Institute of Chemical Engineers

[13] J. Kim, S. Lee, S. Srinivasan, Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance with an Empirical Equation, *Electrochemical Society*, Vol. 142, No. 8, pp.2670-2674, 1995.

[14] Sh. Haji, Analytical modeling of PEM fuel cell i-V curve, *Renewable Energy*, Vol. 36, No. 2, pp 451-458, 2011.

[15] P. C. Sui, L. D. Chen, J. P. Seaba, Y. Wariishi, Modeling and Optimization of a PEMFC Catalyst Layer, *SAE Technical paper*, 0148-7191, 1999.

[16] E. Kooshki, S. Rowshanzamir, Parametric study and optimization of the cathode catalyst layer in PEM fuel cells, *6th Fuel Cell Seminar*, Shahid Rajaee Teacher Training Univesity, Tehran, Iran, March 12 & 13, 2013.

[17] M. Moein-Jahromi, M. J. Kermani, Performance prediction of fuel cell cathode catalyst layer using agglomerate model, *Hydrogen Energy*, Vol. 37, No. 23, pp. 17954-17966, 2012.

[18] M. Secanell, K. Karan, A. Suleman, N. Djilali, Multi-variable optimization of PEMFC cathodes using an agglomerate model, *Electrochimica Acta*, Vol. 52, No. 22, pp. 6318-6337, 2007.

[19] E. Ticianelli, C. Derouin, A. Redondo, S. Srinivasan, Methods to advance technology of proton exchange membrane fuel cells, *the Electrochemical Society*, Vol. 135, pp. 2209-2214, 1988.

*Sources*, Vol. 128, No. 2, pp. 145-151, 2004.

[7] L. You, H. Liu, A parametric study of the cathode catalyst layer of PEM fuel cells using a pseudo-homogeneous model, *Hydrogen Energy*, Vol. 26, No. 9, pp. 991-999, 2001.

[8] M. Curtis, X. Li, Composition and performance modeling of catalyst layer in a proton exchange membrane fuel cell, *Power Sources*, Vol. 77, No. 1, pp. 17-27, 1998.

[9] D. Ghadiri Moghaddam, M. J. Kermani, The effect study of cathode catalyst layer structural parameters on the performance of a PEM fuel cell using numerical modeling, *3th fuel cell seminar*, 29 & 30 October, Tehran, Iran, 2009 . (In Persian فارسی)

[10] N. Khajeh-Hosseini-Dalasm, M. J. Kermani, D. Ghadiri Moghaddam, J. M. Stockie, A parametric study of cathode catalyst layer structural parameters on the performance of a PEM fuel cell, *Hydrogen Energy*, Vol. 35, No. 6, pp. 2417-2427, 2010.

[11] K. Broka, P .Ekdunge, modelling the PEM fuel cell cathode, *Electrochemistry*, Vol. 27, No. 3, pp. 281-289, 1997.

[12] N. P. Siegel, M. W. Ellis, D. J. Nelson, M. R. Von Spakovsky, Single domain PEMFC model based on agglomerate catalyst geometry, *Power Sources*, Vol. 115, No. 1, pp. 81-89, 2003.