

شبیه سازی یک بعدی عملکرد یک پیل سوختی با غشا پلیمری

یونس بخشان^{۱*}، رضا هنرخواه^{۲*}

گروه مهندسی مکانیک دانشگاه هرمزگان

(^{*}یونس بخشان: ybakhshan@yahoo.com)

(^{*}رضا هنرخواه: r.honarkhah@yahoo.com)

چکیده

در این مطالعه، افت اهمی اجزاء یک پیل سوختی غشا پلیمری^۳ شامل غشاء^۴، لایه نفوذ گاز^۵ و صفحات انتقال^۶، و همچنین افت غلظت شبیه سازی شده است؛ و سپس معادلات حاکم بر لایه کاتالیست کاتد^۷ به روش همگن شبیه سازی شده و برای آن کد کامپیوتری تهیه شده است. که از آن ولتاژ کلی و بازده پیل سوختی بدست می آید. همچنین مطالعات پارامتری جهت بررسی تأثیر یکسری از پارامترهای طراحی مانند ضریب تخلخل لایه نفوذ گاز (ϵ_g)، میزان اشباع شدگی لایه نفوذ گاز (ϕ_g)، ضخامت لایه نفوذ گاز (δ_e)، میزان بارگذاری پلاتین بر واحد سطح لایه کاتالیست کاتد (m_{pt})، میزان نفوذ غشاء در لایه کاتالیست کاتد (ζ_m) و میزان اشباع شدگی لایه کاتالیست کاتد (ϕ_c) بر افت فعال سازی پیل سوختی و کارایی آن انجام شده است. نتایج نشان می دهد تأثیر پارامتر ϕ_c نسبت به سایر پارامترها بر کارایی پیل بیشتر است.

واژه های کلیدی: لایه نفوذ گاز - لایه کاتالیست کاتد - غشاء پلیمری - ولتاژ پیل سوختی - بازده پیل سوختی

۱- مقدمه

پیل های سوختی یک وسیله الکتروشیمیایی هستند که انرژی شیمیایی موجود در سوخت را مستقیماً به انرژی الکتریکی تبدیل می کنند. از آنجائیکه انرژی الکتریکی بدون احتراق سوخت های فسیلی تولید می شود، پیل های سوختی کاملاً بدون آلودگی می باشند. بازده پیل های سوختی به دلیل تبدیل مستقیم انرژی شیمیایی سوخت به انرژی الکتریکی و حذف مرحله تبدیل انرژی شیمیایی سوخت به حرارت، تابع قانون کارنو نیست [۱] و بازده این پیل ها، با تکنولوژی موجود به حدود ۴۰ % تا ۶۵ % می رسد [۲].

اجزای ساختاری یک پیل غشاء پلیمری شامل صفحات انتقال گاز، لایه نفوذ گاز، لایه کاتالیست و غشای پلیمری می باشد. صفحه انتقال گاز یک ورق از جنس گرافیت می باشد که بر روی آن شیارهایی به منظور انتقال گاز تراشیده شده است. وظیفه این صفحه انتقال گازهای واکنشگر به الکترود و دریافت جریان الکتریکی تولید شده در الکترود و انتقال آن به مدار خارجی می باشد. الکترودهای لایه نفوذ گاز متشکل از پارچه کربنی^۸ یا فیبر کربنی می باشند و گازهای واکنش دهنده را از منفذهای موجود در خود به طرف لایه کاتالیست هدایت می کند. واکنش های اکسایش هیدروژن و کاهش اکسیژن بر روی

۱- استادیار- گروه مهندسی مکانیک- دانشکده فنی و مهندسی- دانشگاه هرمزگان

۲- کارشناسی ارشد مهندسی مکانیک (تبدیل انرژی)- دانشکده فنی و مهندسی - دانشگاه هرمزگان

3 - Polymer Electrolyte Membrane (PEM) Fuel Cell

4 - Membrane

5 - Gas Diffusion Layer

6 - Bipolar Plate

7 - Catalyst Layer

8- Carbon Cloth

سطح کاتالیست به وقوع می‌پیوندند. در پیل سوختی با غشا پلیمری به علت پایین بودن دمای عملکرد، سرعت انجام واکنش‌ها کند می‌باشد، که استفاده از کاتالیزورهای فلزات بی اثر در لایه کاتالیست ضروری است. پلاتین متداول‌ترین کاتالیزور مورد استفاده در لایه کاتالیست پیل‌های سوختی پلیمری می‌باشد که به مقدار بسیار جزئی روی کربن متخلخل رسوب داده شده‌اند. مهم‌ترین بخش پیل‌های سوختی الکترولیت آن می‌باشد که نام هر پیل سوختی را به آن می‌دهند. الکترولیت یک غشا پلیمری جامد اسیدی است که انتقال پروتون‌ها را بر عهده دارد اما الکترون‌ها را دفع می‌کند و الکترون‌ها ناگزیرند در مدار خارجی حرکت نموده و جریان الکتریکی ایجاد نمایند.

در زمینه مدیریت آب و انتقال اجزا در لایه نفوذ گاز در سال‌های ۱۹۹۱ و ۱۹۹۲ برناردی و وربورگی [۳] و [۴] دو مدل یک بعدی، دائمی و هم دما از پیل سوختی ارائه کرده که در آن‌ها اطلاعات ارزشمندی درباره فیزیک فرایندهایی که در پیل سوختی رخ می‌دهند ارائه نمودند. در سال ۱۹۹۵ مدلی یک بعدی، دائمی و هم دما از پیل سوختی غشایی توسط امفلیت و همکاران [۵] به روش تجربی ارائه شد. در سال ۱۹۹۹ مدلی دو بعدی، دائمی و هم دما توسط جیلالی و لو [۶] جهت محاسبه توزیع فشار و سرعت آب در الکترودها و غشاء ارائه شد. در سال ۲۰۰۰ یوم و همکاران [۷] به کمک روش‌های دینامیک سیالات عددی مدلی دو بعدی، غیر دائمی و هم دما جهت بررسی چگونگی پاسخ پیل سوختی به تغییرات زمانی بار ارائه کردند. رو و لی [۸] مدلی یک بعدی، غیر هم دما و دائمی از پیل سوختی غشایی به صورتی که غلظت پروتون در غشاء غیر یکنواخت فرض شده در سال ۲۰۰۱ ارائه کردند. در سال ۲۰۰۲ مدلی یک بعدی دائمی و غیره هم دما توسط جیلالی و لو [۹] ارائه شده است. در این مدل لایه‌های کاتالیست به صورت یک چشمه خطی فرض شده که در آن اثر تغییر فشار گاز در الکترودها و همچنین اثر دیواره بر نفوذ گاز از محیط متخلخل در نظر گرفته شده است. در سال ۲۰۰۴ مدلی دو بعدی دائمی و هم دما توسط هیوم و لی [۱۰] ارائه شد. در این مدل از اکسیژن خالص به عنوان اکسیدکننده و از هیدروژن خالص به عنوان سوخت استفاده شده و از انتقال گونه‌ها به دلیل جابجایی در الکترودها صرف نظر شده است.

به علت پیچیدگی در مدل سازی لایه کاتالیست در دهه‌های اخیر مدل‌های ماکروسکوپیکی زیادی برای تحلیل لایه کاتالیست با درجات مختلفی از دقت و پارامترهای ساختاری و عملکردی گوناگونی در مقالات ارائه شده است. که به طور کلی برای مدل کردن این ناحیه سه روش لایه نازک^۱، توده‌ای^۲ و همگن^۳ پیشنهاد شده است [۱۱]، در این تحقیق یک سلول پیل سوختی غشاء پلیمری با استفاده از مدل یک بعدی، پایا و همگن مورد مطالعه قرار می‌گیرد. در روش همگن لایه کاتالیست به عنوان یک محیط متخلخل در نظر گرفته می‌شود که شامل لایه نفوذ گاز نفوذی، ذرات کاتالیزور (پلاتین) که بر روی یک ماده جامد رسانا (کربن) قرار گرفته و یک ماده یونومر از جنس غشاء (نفیون) که در آن نفوذ کرده، می‌باشد. در پیل سوختی غشاء پلیمری واکنش بر روی ذرات کاتالیزور موجود در لایه کاتالیست رخ می‌دهد.

۲- معادلات حاکم

عملکرد پیل سوختی با استفاده از ولتاژ بازگشت پذیر پیل سوختی و کاستن تلفات از آن محاسبه می‌شود. در این مدل تلفات را به سه دسته افت فعال‌سازی^۴ و افت اهمی^۵ و افت غلظت^۶ تقسیم بندی می‌کنیم و ولتاژ کلی سلول به صورت زیر محاسبه می‌شود.

$$E = E_{rev} - \eta_{act} - \eta_{conc} - \underbrace{(\eta_{ohmic,m} + \eta_{ohmic,e} + \eta_{ohmic,p})}_{\eta_{ohmic}} \quad (1)$$

-
- 1 - Interface Method
 - 2- Agglomerate Method
 - 3 - Homogeneous Method
 - 4 - Activation Losses
 - 5 - Ohmic Losses
 - 6 - Concentration Losses

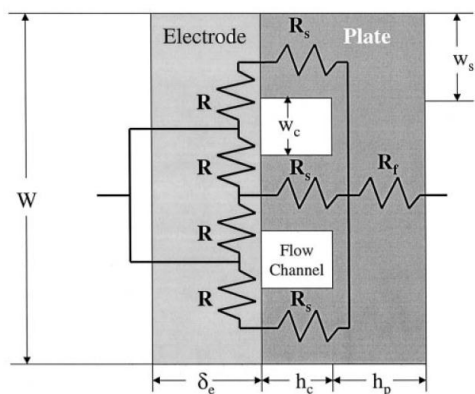
که در رابطه فوق E ولتاژ کلی یا کاری پیل، E_{rev} ولتاژ بازگشت پذیر برحسب ولت که از معادله نرنست از رابطه (۲) بدست می‌آید، η_{act} افت فعال سازی در پیل سوختی (به علت واکنش‌های الکتروشیمیایی در پیل)، η_{conc} افت غلظت (انتقال جرم)، $\eta_{ohmic,m}$ ، $\eta_{ohmic,l}$ و $\eta_{ohmic,j}$ نیز به ترتیب افت اهمی در غشاء پلیمری، الکتروود و صفحات توزیع گاز به علت وجود مقاومت‌های اهمی می‌باشند.

$$E_{rev} = 1.229 - 0.85 \times 10^{-3}(T - 298.15) + (4.31 \times 10^{-5}T) \times \left[\ln(p_{H_2}) + \frac{1}{2} \ln(p_{O_2}) \right] \quad (2)$$

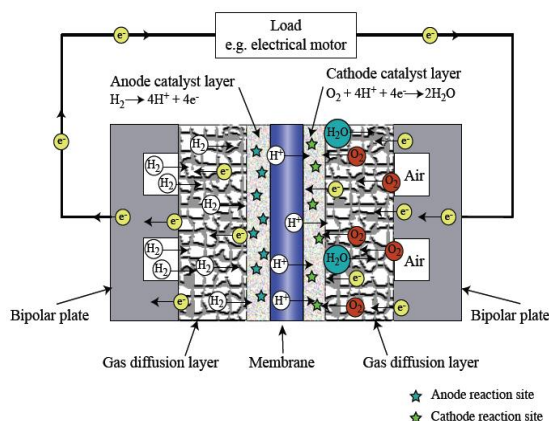
که در این معادله T دمای عملکردی پیل برحسب درجه کلوین و P_{O_2} و P_{H_2} فشار جزئی اجزاء واکنشگر (اکسیژن و هیدروژن) برحسب اتمسفر می‌باشند. فرضیات اصلی به کار رفته در مدل حاضر به شرح زیر می‌باشد:

- ۱- مدل یک بعدی فرض می‌شود. ۲- تمام گازها از رابطه گاز ایده آل تبعیت می‌نمایند. ۳- دما و فشار کاری پیل ثابت در نظر گرفته می‌شود. ۴- پیل سوختی مورد نظر در شرایط پایدار کار می‌کند. ۵- غشاء را کاملاً مرطوب در نظر می‌گیریم، بنابراین میزان هدایت الکترونی ثابت است. ۶- فضاهای خالی موجود در لایه نفوذ گاز و کاتالیست شامل آب مایع و گاز می‌باشند. ۷- آب تولیدی در پیل سوختی به صورت مایع در نظر گرفته می‌شود. ۸- برای مدل سازی لایه کاتالیست از روش همگن استفاده می‌گردد. ۹- از افت جابجایی در پیل، افت فعال سازی در لایه کاتالیست آند و افت فشار مخلوط گاز در داخل کانال به علت کوچک بودن صرف نظر می‌گردد. ۱۰- غلظت یون هیدروژن در سمت آند ثابت فرض می‌شود.

با توجه به مفروضات فوق، انتقال اکسیژن در لایه نفوذ گاز و لایه کاتالیست کاتد، ضریب نفوذ موثر اکسیژن در لایه نفوذ گاز و لایه کاتالیست کاتد، مقاومت اهمی در صفحه انتقال گاز و الکتروود و غشاء، افت فعال سازی در لایه کاتالیست کاتد و افت غلظت در پیل سوختی مدل سازی می‌شوند. در این مدل پیل سوختی را به با توجه به شکل (۱) به چهار جز صفحات توزیع کننده گاز، الکتروود یا لایه نفوذ گاز، لایه کاتالیست و غشاء پلیمری تفکیک می‌کنیم.



شکل (۲): نمای جانبی از الکتروود و صفحات توزیع گاز در پیل سوختی به همراه شبکه مقاومت‌های الکتریکی [۱۲]



شکل (۱): نمایی شماتیک از پیل سوختی غشاء پلیمری

۲-۱- معادلات حاکم بر صفحه توزیع گاز

با توجه به شکل (۲) مقاومت اهمی در صفحه انتقال گاز را می‌توان با استفاده از مدل سازی مقطع جانبی صفحه با یک مقاومت در قسمت یکنواخت صفحه و یک دسته (به صورت سری با مقاومت قبلی می‌باشند)، با توجه به شکل (۲) بدست آورد. مقدار مقاومت در قسمت یکنواخت صفحه برابر است با:

$$R_f = \frac{\rho_{R,P} h_p}{WL} \quad (3)$$

در این معادله، R_f مقدار مقاومت در قسمت یکپارچه صفحه و $\rho_{R,P}$ مقاومت ویژه ماده صفحه، h_p فاصله لبه صفحه تا لبه کانال می باشد. مقدار مقاومت در هر یک از تکیه گاه های صفحه برابر است با:

$$R_s = \frac{\rho_{R,P} h_c}{w_s L} \quad (4)$$

h_c معرف ارتفاع کانال می باشد، مقاومت معادل برای این شبکه مقاومتی در قسمت تکیه گاه های برابر است با:

$$R_m = \frac{R_s}{(n_g + 1)} \quad (5)$$

اگر عرض تکیه گاه برای تمام تکیه گاه های موجود در صفحه یکسان باشد:

$$w_s = \frac{W - n_g w_{ch}}{(n_g + 1)} \quad (6)$$

مقدار مقاومت کل صفحه انتقال گاز نیز به صورت زیر محاسبه می شود:

$$R_p = R_f + R_m = \frac{\rho_{R,P}}{L} \left(\frac{h_p}{W} + \frac{h_c}{W - n_g w_c} \right) \quad (7)$$

میزان افت اهمی در صفحه انتقال گاز آند و کاتد برابر است.

$$\eta_{ohmic,p} = 2R_p I \delta WL \quad (8)$$

۲-۲- معادلات حاکم بر لایه نفوذ گاز

انتقال گاز اکسیژن از لایه نفوذ گاز به خاطر وجود گرادیان غلظت در آن حادث می شود. فضاهای خالی موجود در لایه نفوذ گاز همیشه شامل آب مایع و گاز می باشد. غلظت اکسیژن در لایه نفوذ گاز از رابطه زیر محاسبه خواهد شد [۱۳].

$$C_{O_2-GDL} = \phi_g C_{O_2-H_2O} + (1 - \phi_g) C_{O-gas} \quad (9)$$

که در آن ϕ_g نسبت حجم آب به حجم فضاهای خالی، $C_{O_2-H_2O}$ غلظت مولی اکسیژن در آب، C_{O_2-gas} غلظت مولی اکسیژن در منافذ عبور گاز در لایه نفوذ گاز می باشد. غلظت اکسیژن در مرز بین آب مایع و گاز به وسیله قانون گاز کامل و قانون هنری که قابلیت انحلال اکسیژن در آب مایع را بیان می کند، بدست می آید.

$$C_{O_2-H_2O} = \frac{RT}{H_{O_2}} C_{O-gas} \quad (10)$$

H_{O_2} ثابت هنری است و به صورت تابعی از دما به صورت زیر بیان می گردد [۳]:

$$\ln(H_{O_2}) = -\frac{666}{T} + 14.1 \quad (11)$$

در معادله فوق H_{O_2} برحسب $\text{atm.cm}^3/\text{mol}$ و T برحسب درجه کلوین و R ثابت گازها می باشد. از موازنه جرم برای لایه نفوذ گاز رابطه ای بین شار اکسیژن در آب، منافذ عبور گاز و مخلوط هر دو، به صورت زیر بدست می آید.

$$N_{O_2-GDL} = \phi_g N_{O_2-H_2O} + (1 - \phi_g) N_{O-gas} \quad (12)$$

با استفاده از قانون فیک داریم :

$$N_{O_2} = -D_{O_2}^{eff} \nabla C_{O_2} \quad (13)$$

با ترکیب معادله (۹)، (۱۰)، (۱۲) و (۱۳) خواهیم داشت:

$$D_{O_2-GDL}^{eff} = \frac{\phi_g}{\phi_g + (1 - \phi_g) \frac{H}{RT}} D_{O_2-H_2O}^{eff-GDL} + \frac{(1 - \phi_g)}{\phi_g \frac{RT}{H} + (1 - \phi_g)} D_{O_2-gas}^{eff-GDL} \quad (14)$$

که در آن $D_{O_2-GDL}^{eff}$ ضریب نفوذ موثر اکسیژن در لایه نفوذ گاز، $D_{O_2-H_2O}^{eff}$ ، $D_{O_2-gas}^{eff}$ به ترتیب ضریب نفوذ موثر اکسیژن در آب و منافذ عبور گاز در لایه نفوذ گاز می‌باشد، که از رابطه تصحیح براگمن بدست می‌آید [۱۴].

$$D_{O_2-H_2O}^{eff-GDL} = (\varphi_g \varepsilon_g)^{3/2} D_{O_2-H_2O} \quad (15)$$

$$D_{O_2-gas}^{eff-GDL} = ((1-\varphi_g) \varepsilon_g)^{3/2} D_{O_2-gas} \quad (16)$$

در روابط بالا D_{O_2-gas} و $D_{O_2-H_2O}$ ضریب نفوذ اکسیژن در آب و منافذ عبور گاز، ε_g ضریب تخلخل لایه نفوذ گاز که معرف نسبت حجمی فضاهای خالی موجود در لایه نفوذ گازی به کل حجم آن می‌باشد. در ادامه به بررسی مقاومت اهمی در الکتروود می‌پردازیم. مقاومت متوسط در الکتروود با توجه به شکل (۲) عبارتست از:

$$R = \frac{\rho_{R,e}}{4\delta_e L} (w_s + w_c) \quad (17)$$

$\rho_{R,e}$ مقاومت ویژه ماده برای الکتروود، δ_e معرف ضخامت لایه الکتروود، در این مقاومت فقط برای یک سمت کانال می‌باشد. برای کل الکتروود، تعداد $2n_g$ مقاومت به صورت موازی موجود است، بنابراین خواهیم داشت:

$$R_e = \frac{\rho_{R,e}^{eff}}{8n_g \delta_e L} (w_s + w_c) \quad (18)$$

با توجه به ساختار متخلخل الکتروود، مقاومت ویژه الکتروود با استفاده از تصحیح بروگمن برابر است با:

$$\rho_{R,e}^{eff} = \frac{\rho_{R-e}}{(1-\varepsilon_g)^{3/2}} \quad (19)$$

در نتیجه میزان افت اهمی در الکتروود آند و کاتد برابر است با:

$$\eta_{ohmic,e} = 2R_e I \delta WL \quad (20)$$

۲-۳- معادلات حاکم بر لایه کاتالیست کاتد

سه پدیده مهم در لایه کاتالیست کاتد مدل می‌شود: ۱- میزان نفوذ اکسیژن در لایه کاتالیست کاتد که به وسیله قانون فیک^۱ مدل شده در است (معادله (۲۱)). ۲- هدایت الکتریکی برای انتقال الکترون و پروتون در لایه کاتالیست کاتد که به وسیله قانون اهم^۲ مدل شده است (معادله (۲۲)). ۳- نرخ انجام واکنش الکتروشیمیایی که به وسیله رابطه باتلر-ولمر^۳ مدل شده است (معادله (۲۳)). که در نهایت به سه معادله دیفرانسیل کوپل بهم به صورت زیر می‌رسیم.

$$\frac{dC_{O_2}}{dz} = \frac{1}{4FD_{O_2}^{eff}} [I(z) - I_\delta] \quad (21)$$

$$\frac{d\eta_{act}}{dz} = \left(\frac{1}{k_m^{eff}} + \frac{1}{k_s^{eff}} \right) I - \frac{1}{k_s^{eff}} I_\delta \quad (22)$$

$$\frac{dI}{dz} = A_v i_{0,ref} \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2,ref}} \right)^\gamma \left[\exp\left(\frac{a_c F \eta_{act}}{RT} \right) - \exp\left(-\frac{a_a F \eta_{act}}{RT} \right) \right] \quad (23)$$

در معادله (۲۱)، F ثابت فارادی، I_δ چگالی جریان بارگذاری شده در پیل، I چگالی جریان الکتریکی در طول لایه کاتالیست،

1- Fick's Law

2 - Ohmic' Law

3- Butler-Volmer Equation

$D_{O_2}^{eff}$ ضریب نفوذ موثر اکسیژن در لایه کاتالیست که به صورت زیر محاسبه می‌گردد. انتقال اکسیژن بر اساس اختلاف گرادیان غلظت صورت می‌گیرد و برای رسیدن به محل انجام واکنش به سه طریق زیر در لایه کاتالیست نفوذ می‌کند [۱۱]:

- ۱- از طریق فضاهای خالی در لایه کاتالیست که به وسیله گاز پر شده است. ۲- از طریق فضاهای خالی در لایه کاتالیست که به وسیله آب مایع پر شده است. ۳- از طریق بخشی از غشاء که در لایه کاتالیست نفوذ کرده است.

انتقال گاز اکسیژن از لایه نفوذ گاز به خاطر وجود گرادیان غلظت در آن حادث می‌شود. فضاهای خالی موجود در لایه نفوذ گاز همیشه شامل آب مایع و گاز می‌باشد. غلظت اکسیژن در لایه کاتالیست از رابطه زیر محاسبه خواهد شد [۱۳].

$$C_{O_2-CL} = \frac{\varphi_c \varepsilon_c + \zeta_m}{\varepsilon_c + \zeta_m + \zeta_g (1 - \varepsilon_g)} C_{O_2-H_2O,m} + \frac{(1 - \varphi_c) \varepsilon_c}{\varepsilon_c + \zeta_m + \zeta_g (1 - \varepsilon_g)} C_{O_2-gas} \quad (24)$$

که در آن φ_c نسبت حجم آب به حجم فضاهای خالی، ζ_m معرف نسبت حجمی غشاء نفوذ کرده در لایه کاتالیست به کل حجم آن و ε_c ضریب تخلخل لایه کاتالیست که معرف نسبت حجمی فضاهای خالی موجود به کل حجم، $\zeta_g (1 - \varepsilon_g)$ معرف نسبت حجمی قسمت جامد لایه نفوذ گاز در لایه کاتالیست به کل حجم آن، $C_{O_2-H_2O,m}$ غلظت مولی اکسیژن در مخلوط آب و غشاء، C_{O_2-gas} غلظت مولی اکسیژن در منافذ عبور گاز می‌باشد. مطابق قانون گاز کامل و قانون هنری داریم:

$$C_{O_2-H_2O,m} = \frac{RT}{H_{O_2}} C_{O-gas} \quad (25)$$

از موازنه جرم برای کاتالیست رابطه‌ای بین شار در مخلوط آب و غشاء، منافذ عبور گاز و کل لایه کاتالیست بدست می‌آید.

$$N_{O_2-CL} = \frac{\varphi_c \varepsilon_c + \zeta_m}{\varepsilon_c + \zeta_m + \zeta_g (1 - \varepsilon_g)} N_{O_2-H_2O,m} + \frac{(1 - \varphi_c) \varepsilon_c}{\varepsilon_c + \zeta_m + \zeta_g (1 - \varepsilon_g)} N_{O_2-gas} \quad (26)$$

N_{O_2-CL} ، $N_{O_2-H_2O,m}$ و N_{O_2-gas} به ترتیب شار نفوذ اکسیژن در کل، مخلوط آب و غشاء و منافذ عبور گاز لایه کاتالیست است. با ترکیب معادله (۲۴)، (۲۵)، (۲۶) و (۱۳) خواهیم داشت:

$$D_{O_2-CL}^{eff} = \frac{\varphi_c \varepsilon_c + \zeta_m}{\varphi_c \varepsilon_c + \zeta_m + (1 - \varphi_c) \varepsilon_c (H / RT)} D_{O_2-H_2O,m}^{eff-CL} + \frac{(1 - \varphi_c) \varepsilon_c (H / RT)}{\varphi_c \varepsilon_c + \zeta_m + (1 - \varphi_c) \varepsilon_c (H / RT)} D_{O_2-gas}^{eff-CL} \quad (27)$$

$D_{O_2-H_2O,m}^{eff-CL}$ ضریب نفوذ موثر اکسیژن در مخلوط آب و غشاء توسط رابطه زیر بدست می‌آید:

$$D_{O_2-H_2O,m}^{eff-CL} = \left[\frac{1}{D_{O_2-H_2O}^{eff-CL}} + \frac{1}{D_{O_2-m}^{eff-CL}} \right]^{-1} \quad (28)$$

برای بدست آوردن $D_{O_2-m}^{eff-CL}$ ، $D_{O_2-gas}^{eff-CL}$ از رابطه تصحیح براگمن استفاده می‌گردد [۱۴].

$$D_{O_2-H_2O}^{eff-CL} = (\varphi_c \varepsilon_c)^{3/2} D_{O_2-H_2O} \quad (29)$$

$$D_{O_2-m}^{eff-CL} = \zeta_m^{3/2} D_{O_2-m} \quad (30)$$

$$D_{O_2-gas}^{eff-CL} = ((1 - \varphi_c) \varepsilon_c)^{3/2} D_{O_2-gas} \quad (31)$$

در معادله (۲۲)، k_m^{eff} هدایت پروتونی موثر لایه کاتالیست، به مقدار حجمی آن k_m و k_s^{eff} نیز هدایت الکترونی موثر لایه کاتالیست، به مقدار حجمی خود k_s ، به وسیله رابطه زیر مربوط می‌شود [۱۵]:

$$k_m^{eff} = (\zeta_m)^{3/2} k_m \quad (32)$$

$$k_s^{eff} = (1 - \varepsilon_c - \zeta_m)^{3/2} k_s \quad (33)$$

در معادله (۲۳)، $C_{O_2,ref}$ غلظت اکسیژن در حالت مرجع و $i_{O,ref}$ مقدار مرجع تبادل چگالی جریان که به وسیله یک تطبیق منحنی بر نتایج تجربی موجود در مرجع [۱۶] بدست می‌آید:

$$\log_{10}(i_{0,ref}) = 3.507 - \frac{4001}{T} \quad (34)$$

که در آن T دمای کاری پیل و برحسب کلوین و مقدار $i_{0,ref}$ برحسب $A.cm^{-2}$ می‌باشد. A_v سطح موثر انجام واکنش به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$A_v = \frac{m_{pt} A_s}{\delta_c} \quad (35)$$

m_{pt} بار گذاری جرمی پلاتین در واحد سطح کاتد، δ_c ضخامت لایه کاتالیست و A_s به عنوان سطح انجام واکنش در واحد جرم پلاتین ($m^2.kg^{-1}$) است که از تطبیق منحنی برداده های A_s و f از رابطه تجربی زیر استفاده می‌شود [۱۷]:

$$A_s = 227.79f^3 - 158.57f^2 - 201.53f + 159.5 \quad (36)$$

که f معرف نسبت جرمی پلاتین به مجموع جرم پلاتین و کربن موجود در لایه کاتالیست طبق رابطه زیر می‌باشد.

$$f = \frac{m_{pt}}{m_{pt} + m_c} \quad (37)$$

که با حل عددی معادلات (۲۱)، (۲۲) و (۲۳) به کمک زبان تجاری مطلب و اعمال شرایط مرزی، مقدار افت فعال سازی در هر چگالی جریان محاسبه شده و میزان غلظت اکسیژن و چگالی جریان پرتونی در طول لایه کاتالیست بدست می‌آید. برای حل این سه معادله دیفرانسیل کوپل به سه شرط مرزی مرتبط نیاز است که به صورت زیر می‌باشد.

۱- مرز غشاء / لایه کاتالیست ($z = \delta_c$): در این مرز چگالی جریان پروتونی، i به مقدار نهایی خود، i_δ می‌رسد:

$$@z = \delta_c \quad i = i_\delta \quad (38)$$

۲- مرز لایه کاتالیست / لایه نفوذ گاز ($z = 0$): شار اکسیژن در فصل مشترک لایه نفوذ گاز و لایه کاتالیست، بستگی به نرخ مصرف گاز در واکنش احیاء اکسیژن در لایه کاتالیست دارد:

$$\frac{dC_{O_2-GDL}}{dz} = \frac{-I_\delta}{4FD_{O_2-GDL}^{eff}}, C_{O_2-GDL} = \frac{P_{O_2}}{RT}, P_{O_2} = X_{O_2} P \quad (39)$$

که P فشار کل، X_{O_2} نسبت مولی اکسیژن در روی سطح الکترود می‌باشد. با شرط فوق معادله دیفرانسیل (۳۹) به سادگی توسط روش جداپذیری قابل حل بوده و غلظت اکسیژن در فصل مشترک لایه نفوذ گاز و لایه کاتالیست به صورت زیر بدست می‌آید:

$$@z = 0 \quad C_{O_2-CL} = C_{O_2-GDL}(\delta_c) = \frac{P_{O_2}}{RT} - \frac{I_\delta \delta_c}{4FD_{O_2-GDL}^{eff}} \quad (40)$$

۳- مرز لایه کاتالیست / لایه نفوذ گاز ($z = 0$): (در این مرز میزان حضور فاز در لایه کاتالیست برابر صفر است).

$$@z = 0 \quad i = 0 \quad (41)$$

۲-۴- معادلات حاکم بر غشاء

در این تحقیق برای محاسبه سرعت مولکول‌های آب در غشاء با کمک روش برناردی [۳] از معادله اشلوگل و برای محاسبه شار یونی در غشاء از معادله نرنست - پلانک استفاده می‌شود، که از آن، افت اهمی با معادله زیر بدست می‌آید.

$$\eta_{ohmic,m} = \Delta E = \delta_m \left(\frac{I_\delta}{k} + \frac{FK_P C_{H^+} \Delta P}{\mu_{H_2O} k \delta_m} \right) \left(\frac{F^2 K_E C_{H^+}^2}{1 + \frac{F^2 K_E C_{H^+}^2}{\mu_{H_2O} k}} \right) \quad (42)$$

که δ_m ضخامت غشاء، K_p نفوذ پذیری هیدرولیکی، K_E نفوذ پذیری الکتریکی و μ_{H_2O} ویسکوزیته آب مایع، K ضریب هدایت الکتریکی، C_{H^+} غلظت بار متحرک در غشاء و $\Delta P = P_{ANODE} - P_{CATHODE}$ می باشد.

۲-۵- محاسبه افت غلظت در پیل سوختی

افت غلظت در پیل سوختی از روش تجربی کیم و همکارانش [۱۸] با معادله زیر محاسبه می گردد.

$$\Delta V_{conc} = m \cdot \exp(ni) \quad (43)$$

که در آن m و n ثابت های تجربی معادله فوق که برابر با $m = 3 \times 10^{-5} V$ و $n = 8 \times 10^{-3} cm^2 mA^{-1}$ می باشند.

۲-۶- محاسبه بازده پیل سوختی

بازدهی واقعی پیل سوختی، نسبت پتانسیل واقعی پیل به پتانسیل مطلوب گرمایی است که به صورت زیر بدست می آید.

$$R_{cell} = 0.83 \frac{E}{E_T^0} = 0.83 \frac{E}{1.229} = 0.675E \quad (44)$$

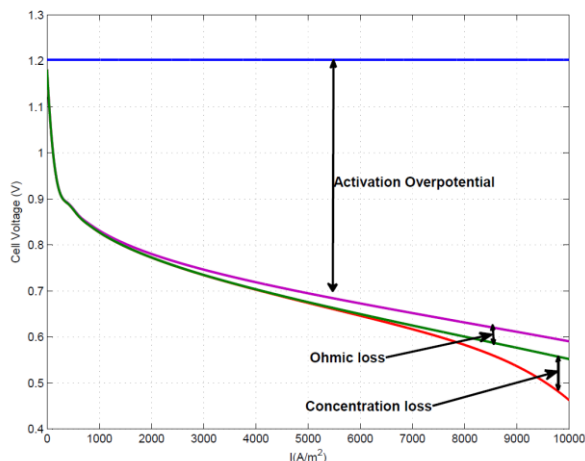
۳- بررسی نتایج

در این قسمت به منظور صحت سنجی مدل، نتایج حاصل از مدل در خصوص ولتاژ خروجی پیل با نتایج تجربی تیسانی و همکارانش [۱۹] مقایسه می شود. با توجه به اعمال کردن مقادیر پارامترهای مذکور در شرایط پایه این مدل که در جدول (۱) به آن اشاره شده است، نتایج حاصل از مدل با نتایج تجربی تیسانی مقایسه می شود. همان طور که از نمودار (۱) مشخص است، نتایج حاصل از مدل و نتایج تجربی همخوانی خوبی دارد؛ و علت وجود اختلاف های جزئی که در چگالی جریان های بالا محسوس است (کمتر از ۰/۰۳ ولت)، به علت اختلاف در سایر پارامترهای موثر در طراحی پیل سوختی می باشد؛ که صحت مدل سازی این پیل را نشان می دهد.

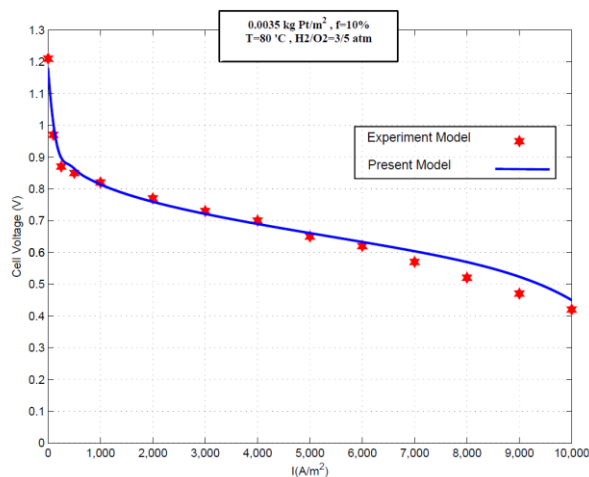
جدول ۱: خواص فیزیکی و سایر مشخصه های پیل سوختی [۱۶] و [۱۸]

پارامتر	نماد	مقدار	واحد	پارامتر	نماد	مقدار	واحد
فشار کاری پیل	P	۱	atm	پلاتین موجود در واحد سطح	m_{pt}	۰.۰۰۵	$kg \cdot m^{-2}$
دمای کار پیل	T	۳	$^{\circ}K$	کربن موجود در واحد سطح	m_c	۰.۰۴۵	$kg \cdot m^{-2}$
نسبت مولی اکسیژن در هوا	X_{O_2}	۰.۲۱	-	ضخامت لایه کاتالیست	δ_c	5×10^{-5}	m
عرض پیل	W	۰.۰۷۰۷	-	چگالی پلاتین	ρ_{pt}	۲۱۵۰۰	$kg \cdot m^{-3}$
طول پیل	L	۰.۰۷۰۷	m	چگالی کربن	ρ_c	۲۰۰۰	$kg \cdot m^{-3}$
فاصله لبه صفحه تا لبه کانال	h_p	۰.۰۰۲	m	ضریب انتقال کاتد	α_c	۱	-
ارتفاع کانال در آند و کاتد	h_c	۰.۰۰۲	m	ضریب انتقال آند	α_a	۰.۵	-
عرض کانال در آند و کاتد	w_c	۰.۰۰۲	m	غلظت بار متحرک در غشاء	C_{H^+}	۱۲۰۰	$mol \cdot m^{-3}$
عرض تکیه گاه در آند و کاتد	w_s	۰.۰۰۲	m	قابلیت هدایت پروتونی	k_m	۱۷	$(\Omega m)^{-1}$
تعداد کانال در آند و کاتد	n_g	۱۲	-	قابلیت هدایت الکترونی	k_s	7.27×10^{-4}	$(\Omega m)^{-1}$
مقاومت ویژه صفحه انتقال گاز	$\rho_{R,p}$	6×10^{-5}	$\Omega \cdot m$	نسبت حجمی غشاء در کاتالیست	ζ_m	۰.۴	-
مقاومت ویژه ماده الکتروکود	$\rho_{R,e}$	6×10^{-5}	$\Omega \cdot m$	ضخامت غشاء	δ_m	1.64×10^{-4}	m
ضخامت لایه نفوذ گاز	δ_e	2.5×10^{-4}	m	نفوذپذیری هیدرولیکی در غشاء	K_p	1.8×10^{-18}	m^2
ضریب تخلخل لایه نفوذ گاز	ϵ_g	۰.۴	-	نفوذپذیری الکتریکی در غشاء	K_E	7.18×10^{-20}	m^2
نسبت حجمی لایه گازی در لایه کاتالیست به کل حجم آن	ζ_g	۰.۱	-	نسبت حجم آب به حجم فضاهای خالی لایه نفوذ گاز	ϕ_g	۰.۷	-
ضریب نفوذ اکسیژن در آب	$D_{O_2-H_2O}$	9.19×10^{-5}	$cm^2 \cdot s^{-1}$	ضریب نفوذ اکسیژن در گاز	D_{O_2-gas}	2.585×10^{-1}	$cm^2 \cdot s^{-1}$

حال با توجه به شرایط پایه در جدول (۱) منحنی‌های کارکرد پیل را به تفکیک افت‌های موجود ترسیم می‌کنیم. نمودار (۲) منحنی قطبیت پیل و سهم هر یک از افت‌ها را در ولتاژ خروجی آن نشان می‌دهد. همان‌طور که از نمودار (۲) مشخص است، بیشترین افت در پیل مربوط به افت فعال‌سازی می‌باشد. افت غلظت در چگالی جریان بیشتر از 7000 A.m^{-2} اهمیت پیدا می‌کند و افت‌های اهمی نیز با افزایش چگالی جریان بیشتر می‌گردد.



نمودار (۲): منحنی قطبیت پیل سوختی مدل شده به همراه تمامی افت‌های پیل به صورت تفکیک شده در شرایط پایه



نمودار (۱): مقایسه منحنی ولتاژ خروجی حاصل از مدل حاضر با نتایج تجربی تیسیانلی [۱۹]

در ادامه به ارائه نتایج حاصل از بررسی تأثیر پارامترهای موثر طراحی پیل سوختی غشاء پلیمری بر ولتاژ و بازده آن پرداخته می‌شود.

نمودار (۳) تأثیر میزان ضریب تخلخل لایه نفوذ گاز (ϵ_g) بر ولتاژ، افت فعال‌سازی و بازده پیل را نمایش می‌دهد. همان‌طور که این شکل نشان می‌دهد، با افزایش میزان ϵ_g ، ولتاژ و بازده افزایش می‌یابد. با افزایش ϵ_g ، ضریب نفوذ موثر اکسیژن در لایه نفوذ گاز افزایش می‌یابد و در نتیجه غلظت اکسیژن ورودی در مرز لایه نفوذ گاز- لایه کاتالیست نیز بیشتر می‌گردد؛ و همچنین با افزایش ϵ_g ، مقدار ضریب تخلخل لایه کاتالیست نیز طبق رابطه (۴۵) افزایش یافته و در نتیجه ضریب نفوذ موثر اکسیژن در لایه کاتالیست نیز افزایش می‌یابد. این عوامل باعث کاهش افت فعال‌سازی پیل و بهبود عملکرد آن می‌گردد.

$$\epsilon_c = 1 - \zeta_m - \zeta_g(1 - \epsilon_g) - \frac{m_{pt}}{\delta} \left[\frac{1}{\rho_{pt}} + \frac{1-f}{f} \frac{1}{\rho_c} \right] \quad (45)$$

نمودار (۴) تأثیر میزان اشباع شدگی لایه نفوذ گاز (ϕ_g) بر کارایی پیل را نمایش می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش ϕ_g ، ولتاژ خروجی پیل افزایش و سپس کاهش می‌یابد. ϕ_g تا میزان ۷۰٪ سبب افزایش ضریب نفوذ موثر اکسیژن در لایه نفوذ گاز می‌گردد؛ و در نتیجه غلظت اکسیژن ورودی در مرز لایه نفوذ گاز- لایه کاتالیست بیشتر می‌گردد؛ و این افزایش غلظت همان‌طور که از نمودار (۴) مشخص است باعث کاهش افت فعال‌سازی پیل و بهبود عملکرد آن می‌گردد. ولی اگر میزان اشباع شدگی لایه نفوذ گاز از این مقدار بیشتر گردد، ضریب نفوذ موثر اکسیژن کاهش یافته و سبب افزایش افت فعال‌سازی می‌گردد.

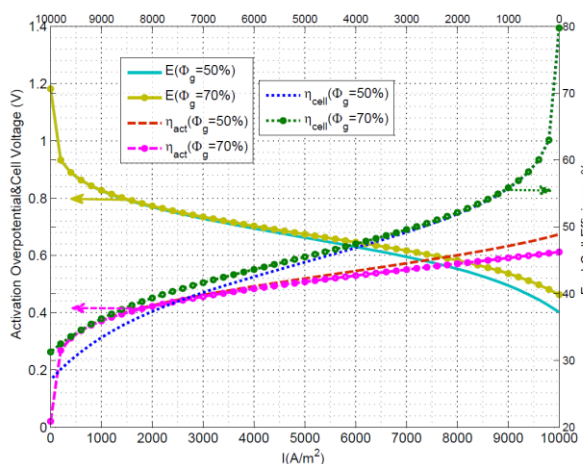
نمودار (۵) تأثیر ضخامت لایه نفوذ گاز (δ_e) را بر کارایی پیل سوختی را نمایش می‌دهد. با توجه به رابطه (۴۰) با افزایش ضخامت لایه نفوذ گاز، غلظت اکسیژن ورودی در مرز لایه نفوذ گاز- لایه کاتالیست کاهش می‌یابد؛ و همان‌طور که از نمودار (۵) مشخص است این امر باعث افزایش افت فعال‌سازی در لایه کاتالیست کاتد می‌گردد؛ و با افزایش افت فعال‌سازی، ولتاژ خروجی پیل کاهش می‌یابد. از طرفی با افزایش ضخامت لایه نفوذ گاز طبق رابطه (۱۸) مقاومت اهمی الکتروود کاهش و در نتیجه افت

اهمی در الکتروود با توجه به رابطه (۲۰) نیز کاهش می‌یابد که این کاهش بسیار ناچیز می‌باشد؛ لذا طبق توضیح فوق دو پارامتر η_{act} و $\eta_{ohmic,e}$ با افزایش δ_e بر خلاف یکدیگر عمل می‌کنند و در نهایت تأثیر افزایش افت فعال‌سازی بر کاهش افت اهمی غالب بوده و این امر باعث می‌شود تا عملکرد پیل سوختی با افزایش ضخامت لایه نفوذ گاز، کاهش یابد.

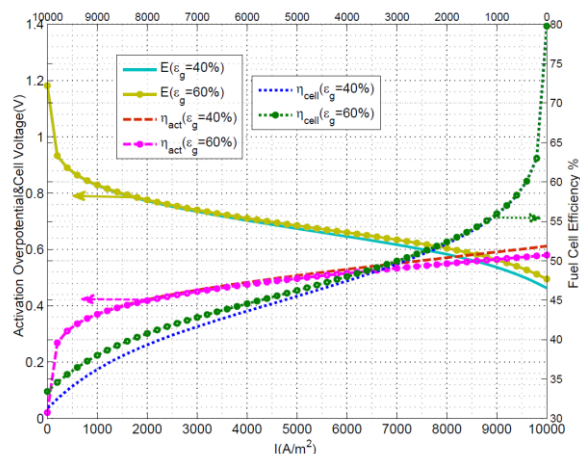
نمودار (۶) تأثیر میزان بارگذاری جرمی پلاتین (m_{pt}) لایه کاتالیست کاند را بر ولتاژ خروجی نشان می‌دهد. با افزایش میزان بارگذاری جرمی پلاتین و ثابت ماندن میزان بارگذاری جرمی کربن، مقدار f طبق رابطه (۳۷) افزایش می‌یابد. همان‌طور که از نمودار (۶) مشخص است با افزایش f تا ۳۰٪، افزایش ولتاژ خروجی محسوس است، و با افزایش مجدد f تا ۷۰٪ می‌بینیم که افزایش ولتاژ خروجی بسیار ناچیز می‌باشد. به خاطر آنکه میزان f از سه طریق بر کارایی پیل سوختی تأثیر می‌گذارد از یک سو با افزایش f و جایگذاری آن در رابطه (۳۶) اگرچه سطح انجام واکنش در واحد جرم پلاتین، A_s کاهش می‌یابد، ولی با توجه به رابطه (۳۵) و افزایش m_{pt} ، سطح موثر انجام واکنش، A_v افزایش یافته و افت فعال‌سازی را کاهش می‌دهد و عملکرد پیل را بهبود می‌بخشد. همچنین با افزایش f و با ثابت بودن مقدار m_c ، میزان ذرات موجود در بخش جامد لایه کاتالیست افزایش می‌یابد؛ و طبق رابطه (۴۵)، باعث کاهش در میزان ضریب تخلخل لایه کاتالیست، ε_c می‌شود و در نتیجه با توجه به رابطه (۳۳) مقدار هدایت الکترونی موثر لایه کاتالیست افزایش می‌یابد که این نیز باعث کاهش افت فعال‌سازی می‌گردد. از طرف دیگر با کاهش ε_c ، ضریب موثر نفوذ اکسیژن، $D_{O_2-CL}^{eff}$ کاهش می‌یابد. این عامل باعث افزایش افت فعال‌سازی و کاهش عملکرد پیل سوختی می‌شود؛ لذا پارامتر A_v و K_s^{eff} بر خلاف پارامتر $D_{O_2-CL}^{eff}$ عمل می‌کنند و در نهایت تأثیر دو پارامتر A_v و K_s^{eff} بر ضریب موثر نفوذ اکسیژن غالب بوده و باعث می‌شود تا افت فعال‌سازی پیل سوختی با افزایش m_{pt} ، کاهش یابد که این کاهش با افزایش بیشتر m_{pt} ، با توجه به آنکه اختلاف تأثیر دو پارامتر A_v و K_s^{eff} با $D_{O_2-CL}^{eff}$ کاهش یافته، باعث می‌شود کاهش افت فعال‌سازی کمتر گردد. با توجه به گران بودن و محدودیت منابع پلاتین، باید میزان مصرف بهینه پلاتین در لایه کاتالیست کاند بارگذاری گردد.

نمودار (۷) تأثیر میزان نفوذ غشاء در لایه کاتالیست کاند (ζ_m) را بر کارایی پیل سوختی نمایش می‌دهد. یکی از راه‌های انتقال اکسیژن به محل انجام واکنش از طریق بخشی از فضای خالی که با آب مایع یا گاز پر شده است، می‌باشد. با افزایش ζ_m ، ε_c طبق رابطه (۴۵)، کاهش می‌یابد. در نتیجه با کاهش ε_c ضریب نفوذ موثر اکسیژن در لایه کاتالیست از طریق فضای خالی کاهش می‌یابد؛ و همچنین یکی دیگر از راه‌های انتقال اکسیژن به محل انجام واکنش از طریق بخشی از غشاء که در لایه کاتالیست کاند نفوذ کرده است، می‌باشد. با توجه به افزایش ζ_m ، ضریب نفوذ موثر اکسیژن در لایه کاتالیست از طریق غشاء نفوذ کرده افزایش می‌یابد. بنابراین دو پارامتر فوق برخلاف یکدیگر عمل می‌کنند. در نهایت تأثیر ضریب نفوذ موثر اکسیژن در لایه کاتالیست از طریق غشاء نفوذ کرده بر تأثیر ضریب نفوذ موثر اکسیژن در لایه کاتالیست از طریق فضای خالی غالب بوده و باعث افزایش ضریب نفوذ موثر اکسیژن کل، که باعث کاهش افت فعال‌سازی و افزایش کارایی پیل می‌گردد. از طرف دیگر با افزایش ζ_m ، هدایت پروتونی موثر لایه کاتالیست، K_m^{eff} طبق رابطه (۳۲) افزایش می‌یابد. بنابراین مقاومت پروتونی بخش غشاء یونومر کاهش یافته و باعث کاهش افت فعال‌سازی و افزایش بیشتر کارایی پیل می‌گردد.

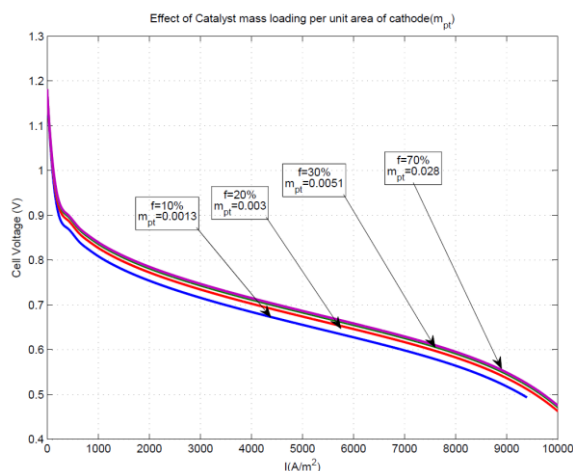
نمودار (۸) تأثیر میزان اشباع شدگی لایه کاتالیست کاند (φ_c) بر ولتاژ، افت فعال‌سازی و بازده پیل را مشخص می‌کند. اکسیژن برای رسیدن به محل انجام واکنش، می‌تواند از طریق فضاهای خالی در لایه کاتالیست که به وسیله آب مایع یا گاز پر شده است نفوذ کند. همان‌طور که از نمودار (۸) مشخص است با کاهش میزان اشباع شدگی لایه کاتالیست و افزایش بخار آب در فاز گازی، افت پیل سوختی به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد و ولتاژ خروجی پیل افزایش می‌یابد. زیرا با فرض وجود آب به صورت دو فاز مایع و گاز در داخل لایه کاتالیست، ضریب نفوذ اکسیژن در گاز تقریباً ده هزار برابر ضریب نفوذ اکسیژن در مایع می‌باشد، در نتیجه ضریب نفوذ موثر اکسیژن در لایه کاتالیست، افزایش یافته و سبب کاهش افت فعال‌سازی و افزایش کارایی پیل سوختی می‌گردد.



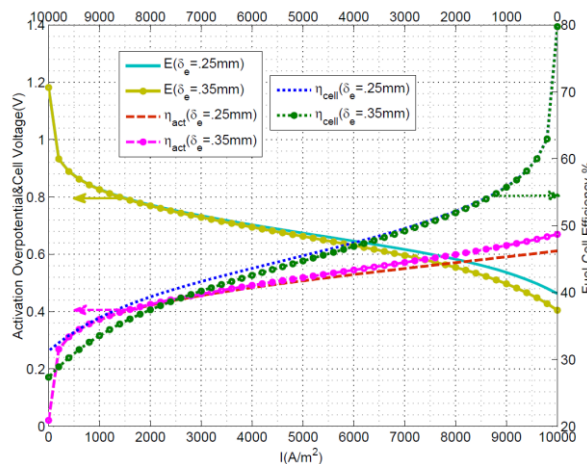
نمودار (۴): تأثیر میزان اشباع شدگی لایه نفوذ گاز بر ولتاژ، افت فعال سازی و بازده پیل سوختی



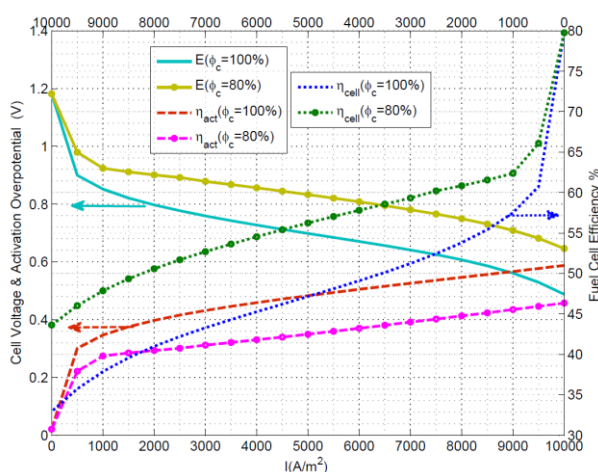
نمودار (۳): تأثیر ضریب تخلخل لایه نفوذ گاز بر ولتاژ، افت فعال سازی و بازده پیل سوختی



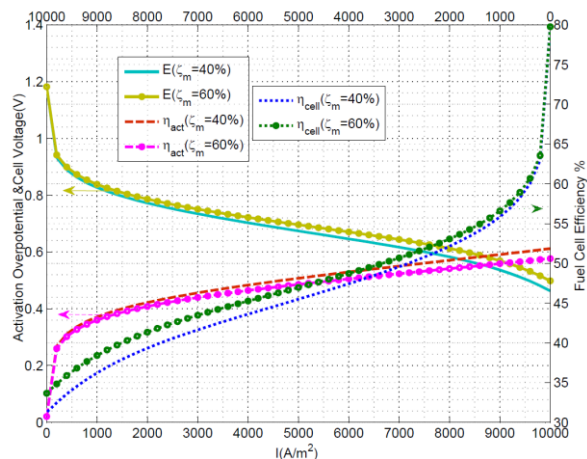
نمودار (۶): تأثیر میزان بارگذاری جرمی پلاتین (m_{pt}) بر واحد سطح لایه کاتالیست کاند بر ولتاژ خروجی پیل سوختی



نمودار (۵): تأثیر ضخامت لایه نفوذ گاز بر ولتاژ، افت فعال سازی و بازده پیل سوختی



نمودار (۸): تأثیر میزان اشباع شدگی لایه کاتالیست بر ولتاژ، افت فعال سازی و بازده پیل سوختی



نمودار (۷): تأثیر میزان نفوذ غشاء در لایه کاتالیست کاند بر ولتاژ، افت فعال سازی و بازده پیل سوختی

۴- نتیجه گیری

۱- عملکرد پیل های سوختی به شدت تحت تأثیر افت های فعال سازی است. مقدار افت فعال سازی با افزایش سطح موثر واکنش و ضریب نفوذ موثر اکسیژن کاهش می یابد. ۲- افت غلظت نیز در چگالی جریان $I > 7000 \text{ A.m}^{-2}$ اهمیت پیدا می کند. ۳- بهترین میزان کارایی پیل در $f = 30\%$ رخ می دهد، البته تأثیر m_{Pt} بر کارایی پیل سوختی در مقادیر $f > 30\%$ به شدت افت نموده و تقریباً بی اثر می شود. ۴- در لایه کاتالیست کاند، تأثیر پارامترهای طراحی بررسی شده، در پارامتر ضریب تخلخل لایه کاتالیست، ϵ_c وارد می شوند. در حالت کلی می توان این پارامتر میانی ϵ_c را پارامتر کلیدی و اصلی در لایه کاتالیست دانست، که افزایش در مقدار این پارامتر باعث افزایش ضریب نفوذ اکسیژن و بهبود کارایی پیل می شود. ۵- اشباع بودن لایه کاتالیست باعث می شود کارایی پیل کمتر از مقدار واقعی آن پیش بینی شود، زیرا ضریب نفوذ اکسیژن در آب مایع تقریباً ده هزار برابر کمتر از ضریب نفوذ آن در بخار آب است. این مسئله اهمیت خارج کردن آب مایع تولیدی در لایه کاتالیست کاتد از محل انجام واکنش را نشان می دهد. اغلب این آب توسط جریان هوا به بیرون منتقل می شود، در نتیجه شدت جریان هوا باید قادر به انتقال آب باشد. یکی دیگر از روش های انتقال آب مایع از لایه کاتالیست استفاده از لایه آب گریز یا لایه زیرین می باشد.

مراجع

- 1-Hassanzadeh, H., Mansouri, S.H., "Efficiency of ideal fuel cell and Carnot cycle from a fundamental perspective", Proc. IMechE Vol. 219 Part A: J. Power and Energy, P 245-254, 2005.
- 2-Genevey, D.B., "Transient model of heat ,mass and charge transfer as well as electrochemistry in cathode catalyst layer of a PEMFC", MS thesis, University of Virginia, 2001.
- 3- Bernardi, D.M., Verbrugge, M.W. "A Mathematical Model of a Gas Diffusion Electrode Bonded to a polymer Electrolyte". AIChE Journal, 37(8) 1151-1162, 1991.
- 4-Bernardi, D.M., Verbrugge, M.W. "A Mathematical Model of the Solid – Polymer- Electrolyte Fuel Cell". J. ElectroChem. Soc., 139(9):2477-2491, 1992.
- 5-Amphlett, J.C., Baumert, R.M., Mann, R.F., Peppley, B.A., Roberge, P.R., "Performance Modeling of the Ballard Mark IV Slid Polymer Electrolyte FuelCell", J. ElectroChem. Soc., 142(1): 1-8, 1995.
- 6-Singh, D., Lu, D.M., Djilali, N., "A two dimensional analysis of mass transport in proton exchange membrane fuel cells", Int. J. Engineering Science, 37, 431-452, 1999.
- 7-Um, S., Wang, C.Y., Chen, K.S., "Computational Fluid Dynamics Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells", J. Electrochem. Soc., 147(12): 4485-4493, 2000.
- 8-Rowe, A., Li, X., "Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cell", J. Power source, 102, P 82-96, 2001.
- 9-Djilali, N., Lu, D., "Influence of heat transfer on gas and water transportation in fuel cell", Int. J. Thermal science, 41, P 29-40, 2002.
- 10-Hum, B., Li, X., "Two-dimensional analysis of PEM fuel cells", J. Appl. Electrochem. 34: P 205-215, 2004.
- 11-Khajeh, H.D.N., Kermani M.J., Ghadiri.M.D., Stockie J.M., "A Parametric Study Of Cathode Catalyst Layer Structural Parameters On The Performance Of A PEM Fuel Cell", J Of Hydrogen Energy 35, 2417-2427, 2010.
- 12-Baschuk, J., Li X., "Modeling of polymer electrolyte membrane fuel cells with variable degrees of water flooding". J. Power Sources, 86: 181-195, 2000
- ۱۳- گوهری، ا.د.، شکرچی زاده، ح.، ایمانی، ب.ف. و اصفهانی، م.ن.، " مدل سازی میزان بارگذاری پلاتین و درصد نفیون در ساختار لایه کاتالیست پیل های سوختی پلیمری هیدروژنی"، اولین کنفرانس ملی هیدروژن و پیل سوخت، ۱۳۸۷.
- 14-Nam, J.H., Kaviani, M., "Int. J. Heat Transfer", 46 (2003) 4595.
- 15-Rue, R.E., Tobias, C. W., "On the Conductivity of Dispersions", J. Electrochem. Soc., 106, 827-833, 1959.
- 16-Marr, C., Li, X., "Composition and Performance modeling of catalyst layer in a proton exchange membrane fuel cell", J. Power Sources, 77: 17-27, 1999.
- 17-TEK, E., "Gas Diffusion Electrodes and Catalyst Materials", Catalogue, 1995.
- 18-Kim, J., Lee, S., Srinivasan S., "Modeling Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance With and Empirical Equation", J. ElectroChem. Soc., 142(1): 1-8, 1995.
- 19-Ticianelli, E.A., Derouin, C.R., Redondo, A., Srinivasan, S. "Methods Of advance technology of proton exchange membrane fuel cells", J Electrochem Soc., 135(9):2209-14, 1988.