

مدل سازی الکتروشیمیایی و تحلیل پارامتریک یک پیل سوختی غشا پلیمری

سید مصطفی نظری

کارشناسی ارشد، هوافضا، دانشگاه صنعتی مالک

اشتر، تهران

electricalnazari@gmail.com

جاماسب پیرکنندی

استادیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی مالک

اشتر، تهران

jamasb_p@yahoo.com

محمد رضا علیزاده پهلوانی

دانشیار، مهندسی برق، دانشگاه صنعتی مالک

اشتر، تهران

mr_alizadehp@mut.ac.ir

چکیده

که این مدل تقریباً تمام پدیده‌های موجود در پیل را در نظر گرفته و همچنین برای پیل با مشخصات خاص ارائه نشده است. از این نوع مدل می‌توان برای مطالعه‌ی تمام پیل‌های غشا پلیمری استفاده کرد. با این حال، اختلاف اندکی در نتایج این مدل نسبت به نتایج آزمایشگاهی وجود دارد که به دلیل تغییر خواص گازهای ورودی نظیر دما و رطوبت نسبی، در نتیجه‌ی افت‌های گرمایی است. فولر و همکاران [۲] با ایجاد تغییراتی در این نوع مدل و وارد کردن میزان کاهش ولتاژ در اثر کارکرد پیل (پارامتر طول عمر) آن را کامل‌تر کردند. آمفلت و همکاران [۳] مطالعه‌ی تجربی را بر روی میزان افت ولتاژهای فعال‌سازی و افت‌های اهمی انجام داده و ضرایب آزمایشگاهی را ارائه داده‌اند.

یک سیستم توان پیل سوختی ساده، عمدتاً شامل یک واحد فرآوری سوخت، توده پیل سوختی و واحد تهویه قدرت می‌باشد. در این صورت ولتاژ و جریان مستقیم، به عنوان خروجی توده پیل سوختی خواهد بود. یک نمونه از طرح ساده از پیل سوختی در شکل (۱) نشان داده شده است.

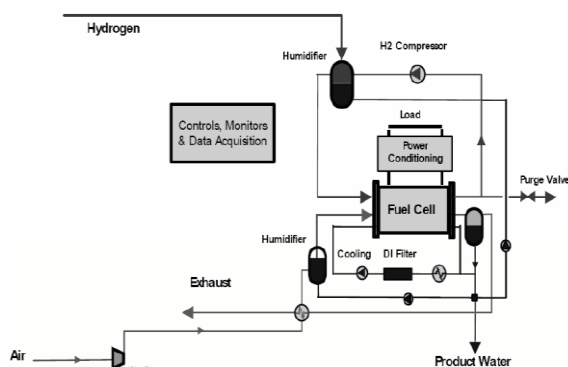
فیزیک دقیق مبتنی بر مدل‌های پیل سوختی، جهت پیش بینی و ارزیابی پاسخ‌های پایدار و دینامیکی در برنامه‌های مختلفی مانند وسایل نقلیه و سیستم‌های تولید انرژی پیل سوختی مستقل و متصل به شبکه مورد استفاده قرار می‌گیرد. مدل‌های دینامیکی و الکتروشیمیایی پیل سوختی نیز برای پیش بینی و ارزیابی عملکرد پیل سوختی در شرایط مختلف حالت گذرا مانند افت‌های الکتریکی در پایانه‌ها، شروع به کار، تسریع و توقف پیل سوختی مورد استفاده قرار می‌گیرند. تحت شرایط فوق، ولتاژ و توان خروجی یک پیل سوختی متأثر از خواص الکتروشیمیایی و فیزیکی همانند انتشار جرم، ویژگی‌های ترمودینامیکی و افت ولتاژ درون پیل سوختی خواهد بود. بر این اساس، در این مقاله یک مدل الکتروشیمیایی از یک پیل سوختی غشا پلیمری مورد مطالعه قرار گرفته شده است. با توجه به اینکه دما به عنوان یک پارامتر حائز اهمیت در عملکرد یک پیل سوختی محسوب می‌گردد، لذا سعی شده است تا تاثیر دما بر روی عملکرد پیل سوختی پلیمری و افت ولتاژهای درون آن، در دو رنج دمایی ۳۳۳ و ۳۴۸ کلوین، مورد ارزیابی قرار گیرد. شبیه‌سازی‌ها توسط برنامه مطلب انجام شده است. نتایج شبیه‌سازی نشان می‌دهد که افزایش دما به اندازه ۱۵ کلوین، در عملکرد پیل سوختی حائز اهمیت بوده و افت ولتاژ ترمودینامیکی را به اندازه ۲ درصد کاهش داده است.

کلید واژگان: پیل سوختی پلیمری، مدل سازی، شبیه سازی، دما

۱- مقدمه

پیل‌های سوختی نوعی منبع تامین انرژی الکتریکی هستند که انرژی شیمیایی موجود در سوخت را مستقیماً به الکتریسیته تبدیل می‌کنند. پیل سوختی غشا پلیمری نوعی از پیل‌های سوختی است که به دلیل ویژگی‌های بارزی نظیر دمای عملکرد پایین و چگالی توان بالا، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این پیل می‌تواند جایگزین مناسبی برای موتورهای احتراق داخلی باشد. بازده بالا، زمان راه‌اندازی کم، تولید آلایندگی بسیار ناچیز، نداشتن قطعه متحرک و نیاز به تعمیر بسیار کم از ویژگی‌های این پیل است.

پیل سوختی غشا پلیمری برای اولین بار توسط ناسا در سال ۱۹۶۰ به عنوان بخشی از برنامه‌های فضایی جمینی استفاده شد. در این نوع از پیل‌های سوختی از اکسیژن و هیدروژن خالص به عنوان گازهای واکنش‌دهنده در مقیاس کوچک و گران قیمت استفاده شد. برای تحلیل الکتروشیمیایی سیستم پیل سوختی غشا پلیمری و محاسبه ولتاژ و توان تولیدی آن، پیش از این مدل‌های مختلفی ارائه شده است. یکی از بهترین مدل‌های ارائه شده، مدل نیمه تجربی GSSEM^۱ است که مان و همکاران آن را ارائه داده‌اند [۱]. مهمترین مزیت این مدل نسبت به مدل‌های دیگر این است



شکل ۱- شماتیکی از سیستم پیل سوختی [۶]

در این مقاله، مطالعه‌ی بر روی مدل الکتروشیمیایی پیل سوختی غشا پلیمری انجام شده است. بر این اساس، در این مقاله سعی بر آن گردیده تا ضمن مدل‌سازی الکتروشیمیایی پیل سوختی پلیمری، اثر تغییرات دما نیز در عملکرد پیل سوختی غشا پلیمری و افت ولتاژهای درون آن، در دو رنج دمایی ۳۳۳ و ۳۴۸ مورد بررسی قرار گیرد. در همین راستا روابطی تحلیلی برای محاسبه مقدار پتانسیل استاندارد جهت بررسی تاثیر دما بر روی عملکرد پیل سوختی مورد نظر ارائه شده است که در نوع خود روابط جدیدی هستند که به منظور گسترش مدل به مدل‌های قبلی افزوده شده‌اند.

۲- مدل سازی الکتروشیمیایی پیل سوختی

محاسبه‌ی توان در پیل غشا پلیمری با تکمیل مدل GSSEM، ارائه شده در مرجع [۱]، انجام شده است. این مدل برای تمام پیل‌های غشا پلیمری

¹ Generalized Steady State Electrochemical Model

با غشای نافون قابل کاربرد است. طبق این مدل ولتاژ هر تک پیل از رابطه (۱) محاسبه می شود.

رابطه (۱) محاسبه می شود.

$$V_{cell} = E_{nernst} - \eta_{act} - \eta_{ohmic} - \eta_{concentration} \quad (1)$$

در این معادله، E_{nernst} مقدار پتانسیل استاندارد می باشد که در شرایط ایده آل از واکنش های درون پیل سوختی حاصل می گردد. η_{act} میزان افت ولتاژ فعال سازی است که عموماً ناشی از محدودیت هایی نظیر فعالیت های کاتالیست و میزان کارایی آن در سمت آند و کاتد می باشد. η_{ohmic} میزان افت ولتاژ پیل است که در رابطه با محدودیت هدایت پروتون غشاء پلیمر و همچنین مقاومت الکترونی درونی مجموعه پیل سوختی است. همچنین $\eta_{concentration}$ نشان دهنده افت های انتقال جرم می باشد.

$$x_{other\ gasses}^{in, hum} = 0.78 (1 - x_{H_2O}^{sat}) \quad (8)$$

$$x_{other\ gasses}^{out, hum} = \frac{1 - x_{H_2O}^{sat}}{1 + [1 - (1/s_{air})](0.21/0.79)} \quad (9)$$

پارامتر s_{air} در معادله اخیر، استوکیومتری هوا نامیده می شود. مقدار این پارامتر معمولاً بین ۱٫۲ تا ۲ انتخاب می گردد [۵].

۲-۲-۲- افت ولتاژ فعال سازی^۲

رابطه نیمه تجربی ارائه شده در مرجع [۱] برای افت های فعال سازی به شکل رابطه (۱۰) است.

$$\eta_{act} = \psi_1 + \psi_2 T + \psi_3 T \ln(C_{O_2}^*) + \psi_4 T \ln(i) \quad (10)$$

غلظت اکسیژن در سطح مشترک گاز در کاتالیست کاتد است که رابطه ی (۱۱) برای آن ارائه شده است [۶].

$$C_{O_2}^* = 1.97 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{498}{T}\right) P_{O_2}^* \quad (11)$$

ضرایب ψ برای افت ولتاژ فعال سازی در زیر مدل توان با توجه به داده های مرجع [۱] به شکل $\psi_1 = -0.948$ ، $\psi_2 = 3 \cdot 10^{-3}$ ، $\psi_3 = 7.6 \times 10^{-5}$ و $\psi_4 = -1.92 \times 10^{-4}$ انتخاب شده است. در این مرجع مقادیر این ضرایب برای انواع خاصی از غشاهای پلیمری به دست آمده اند؛ اما در عمل نشان داده شده است که این ضرایب برای هر پیل سوختی غشا پلیمری با دقت خوبی قابل استفاده هستند.

۲-۳-۲- افت ولتاژ اهمی^۳

با فرض ناچیز بودن مقاومت الکترونی در صفحات جمع کننده ی گرافیتی و الکترودهای گرافیتی در برابر مقاومت پروتونی غشا و طبق قانون اهم، افت ولتاژ اهمی از رابطه (۱۲) به دست می آید.

$$\eta_{ohmic} = -i \cdot R^{proton} \quad (12)$$

مقاومت R^{proton} در برابر جریان پروتون در غشا است. یک بیان عمومی برای مقاومت که بتواند تمام پارامترهای مهم غشا را در خود داشته باشد به شکل رابطه ی (۱۳) است.

$$R^{proton} = r_m \frac{l_m}{A} \quad (13)$$

r_m مقاومت ویژه غشا برای جریان پروتون و l_m ضخامت غشا پلیمر است. یک رابطه ی تجربی برای مقاومت ویژه غشا نافون در مرجع [۷] به شکل معادله ی (۱۴) گزارش شده است.

$$r_m = \frac{181.6[1+0.03j+0.062(\frac{T}{303})^{2.5}]}{(\lambda_{age}-0.634-3j)\exp[4.18(\frac{T-303}{T})]} \quad (14)$$

در این تعریف λ_{age} یک پارامتر قابل تنظیم معمولاً بین ۱۰ تا ۲۰ است که متاثر از روند تولید غشا است [۷]. اطلاعات کامل تری در مورد این پارامتر در مرجع [۸] وجود دارد.

۲-۱-۲- پتانسیل استاندارد (E_{nernst})

معادله ی نرنست بیانگر پتانسیل استاندارد فرایندهای شیمیایی برای پیل سوختی هیدروژن/اکسیژن است، که به کمک مقادیر اختلاف انتروپی حالت استاندارد به شکل رابطه (۲) نوشته می شود [۱].

$$E_{nernst} = 1.229 - (8 \times 10^{-4})(T - 298.15) + (4.3085 \times 10^{-5}) T \ln(P_{H_2}^* \cdot P_{O_2}^{*0.5}) \quad (2)$$

در این رابطه T دمای پیل، $P_{O_2}^*$ فشار جزئی اکسیژن در سطح مشترک گاز در کاتالیست کاتد و $P_{H_2}^*$ فشار جزئی هیدروژن در سطح مشترک کاتالیست آند می باشد. [۴]

$$P_{O_2}^* = P[1 - x_{H_2O}^{sat} - x_{other\ gasses}^{channel} \cdot \exp(\frac{0.291j}{T^{0.832}})] \quad (3)$$

$$P_{H_2}^* = 0.5 P_{H_2O}^{sat} \times \left[\frac{1}{\exp\left(\frac{1.653j}{T^{1.334}}\right) x_{H_2O}^{sat}} - 1 \right] \quad (4)$$

که در روابط فوق $x_{H_2O}^{sat}$ کسر مولی آب موجود در گاز به صورت اشباع در دمای داده شده، $x_{other\ gasses}^{channel}$ کسر مولی گازهای دیگر (به جز اکسیژن) در جریان هوا که عموماً نیتروژن است و $P_{H_2O}^{sat}$ فشار اشباع بخار آب در دمای داده شده می باشد. در روابط بالا، به شکل رابطه (۵) تعریف می شود.

$$x_{H_2O}^{sat} = \frac{P_{H_2O}^{sat}}{p} \quad (5)$$

P فشار عملکرد پیل (معمولاً بین ۱/۲ تا ۵/۵ اتمسفر در نظر گرفته می شود) و $p_{H_2O}^{sat}$ فشار بخار آب در دمای داده شده است [۴].

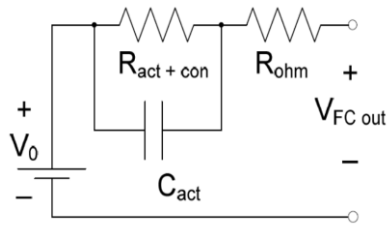
$$\ln(P_{H_2O}^{sat}) = 70.4346 - \frac{7362.6981}{T} + 6.9521 \times 10^{-3}(T) - 9.0000 \ln(T) \quad (6)$$

$x_{other\ gasses}^{channel}$ با میانگین گیری لگاریتمی در سطح پیل و در طول جریان گاز درون کانال ها به دست می آید [۴].

$$x_{other\ gasses}^{channel} = \frac{x_{other\ gasses}^{in, hum} - x_{other\ gasses}^{out, hum}}{\ln\left(\frac{x_{other\ gasses}^{in, hum}}{x_{other\ gasses}^{out, hum}}\right)} \quad (7)$$

²Activation Overvoltages

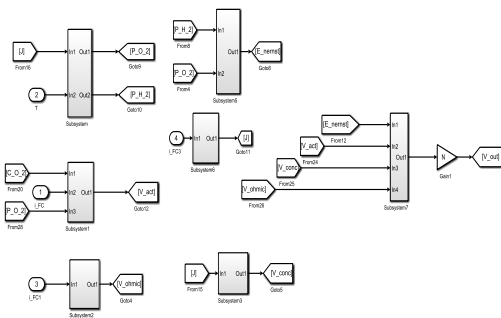
³Ohmic Overvoltages



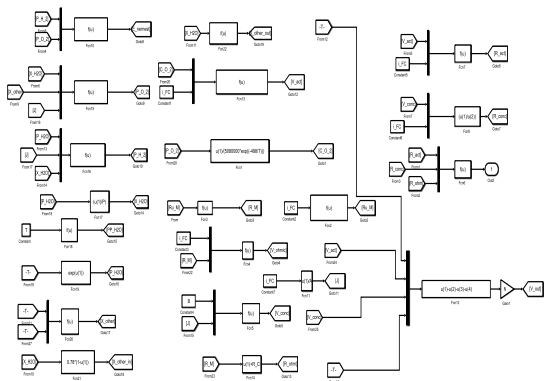
شکل ۳- مدار معادل پیل سوختی [۱۱]

۴- شبیه‌سازی پیل سوختی پلیمری

در شکل (۴) فقط یک تفسیر و نسخه از مدار معادل پیل سوختی نشان داده شده است. این مدار در حقیقت یک مدل شبیه‌سازی شده پیل سوختی از شکل (۵) می‌باشد. همچنین شکل (۵) زیر سیستم و مدل دقیق‌تری از پیل سوختی را بیان می‌کند.



شکل ۴- مدل سیمولینک پیل سوختی



شکل ۵- مدل دقیق و زیر سیستم پیل سوختی

۵- نتایج شبیه‌سازی

نمودارهای نشان داده شده در شکل‌های (۶) تا (۹)، بیانگر ولتاژ پیل سوختی و افت‌های مربوط به آن بر حسب جریان می‌باشد که به صورت مجزا نمایش داده شده است. در این نمودارها، رفتارهای ولتاژ پیل سوختی و افت‌های حاصل از آن در محدوده جریان ۱ تا ۳۰ آمپر و دمای عملکردی ۳۳۳ کلوین مورد بررسی قرار گرفته شده است. در ضمن شکل (۱۰) تجمیعی از نمودارهای (۶) تا (۹) را به صورت همزمان ارائه می‌دهد. لازم به ذکر است که نتایج مورد نظر قابل اعتماد بوده و دقیقاً منطبق بر رفتار

۲-۳- افت‌های انتقال جرم^۴

این افت در اثر محدودیت‌های نفوذ واکنش دهنده‌ها در لایه‌ی پخش گاز و کاتالیست ایجاد می‌شوند. معادله‌ی ارائه شده برای این افت در مرجع [۹] به شکل روابط (۱۵) و (۱۶) ارائه شده است.

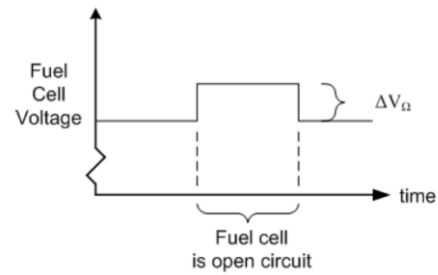
$$\eta_{concentration} = m \exp(n \cdot i) \quad (15)$$

$$m = 3.3 \times 10^{-3} - 8.2 \times 10^{-5} (T - 273.15) \quad T \leq 312.15 \text{ k} \text{ (الف)}$$

$$m = 1.1 \times 10^{-4} - 1.2 \times 10^{-6} (T - 273.15) \quad T \geq 312.15 \text{ k} \text{ (ب)}$$

n در این معادلات یک مقدار ثابت است که مرجع [۱۰] مقدار ۰/۰۰۸ را برای آن پیشنهاد کرده است.

این سه مورد از تلفات ولتاژ می‌توانند مانند مقاومت‌هایی در مدار معادل یک پیل سوختی مدل شوند. با توجه به اینکه زمان پاسخ دینامیکی یک پیل سوختی در توان متوسط، آرام است؛ ولتاژ پیل سوختی نیز پاسخ دینامیکی آرامی دارد. همچنین ولتاژ پیل سوختی تا حد زیادی تابع واکنش‌های شیمیایی و تابع تلفات اهمی در الکترودها است. یعنی برای رسیدن واکنش به حالت تعادل، مدت زمانی مورد نیاز است و مثل این است که وقفه‌ای در جریان ایجاد گردد. بنابراین اگر جریان قطع گردد، بلافاصله افت ولتاژ در تلفات اهمی تغییر می‌کند. این افت ولتاژ ناشی از فعال شدن و تلفات غلظت واکنش، سبب می‌گردد تا پاسخ به تغییرات جریان چند ثانیه‌ای طول بکشد. شکل (۲) چگونگی پاسخ‌دهی ولتاژ یک پیل سوختی در یک جریان ناپیوسته را نشان می‌دهد.



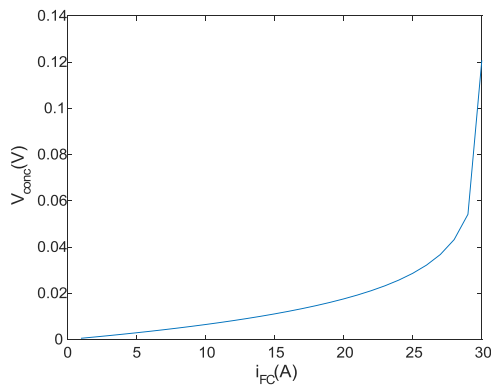
شکل ۲- وقفه جریان پیل سوختی [۷]

۳- مدار معادل الکتریکی پیل سوختی

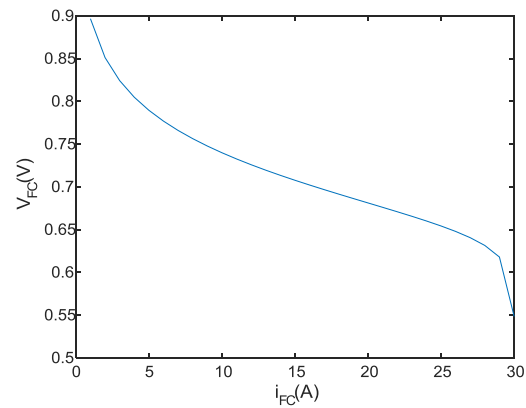
شکل (۳) نشان‌دهنده مدار معادل الکتریکی پیل سوختی می‌باشد. تلفات فعال شدن و تلفات غلظت را می‌توان توسط ترکیبی از یک مقاومت مدل نمود. همچنین تلفات اهمی در الکترودها را نیز می‌توان توسط یک تک مقاومت مدل‌سازی کرد. از آنجا که فعال شدن و افت ولتاژ غلظت، زمان پاسخ‌دهی چند ثانیه‌ای دارد، این مدت زمان تاخیر را می‌توان توسط خازن مدل نمود.

⁴Concentration overvoltage

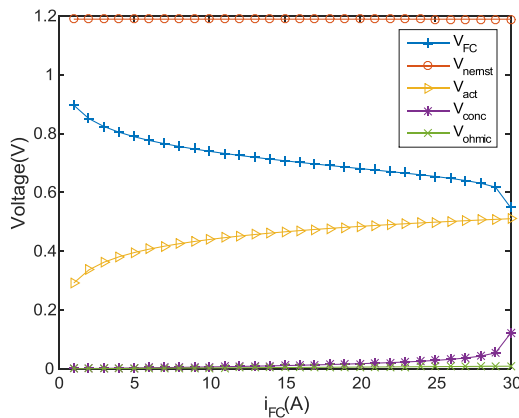
پیل سوختی می‌باشد که این خود دلیلی بر اعتبارسنجی انجام شده در مورد نتایج شبیه‌سازی می‌باشد.



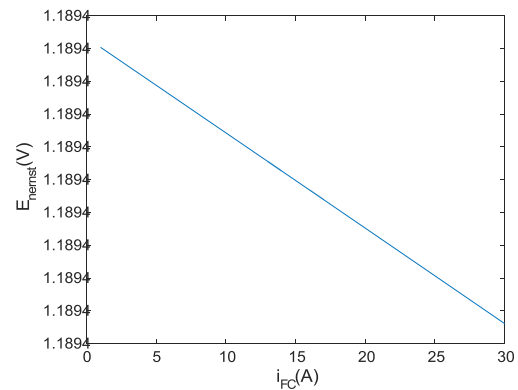
شکل ۹- منحنی افت‌های انتقال جرم بر حسب جریان



شکل ۶- منحنی ولتاژ پیل سوختی بر حسب جریان

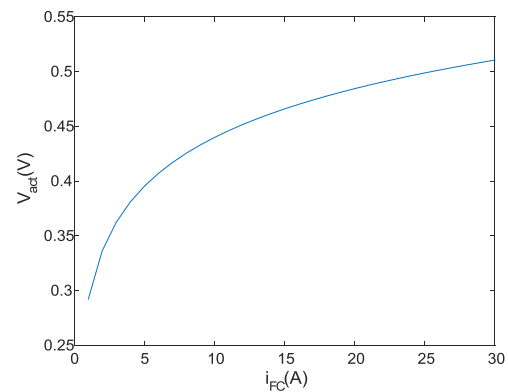


شکل ۱۰- منحنی‌های پارامترهای پیل سوختی

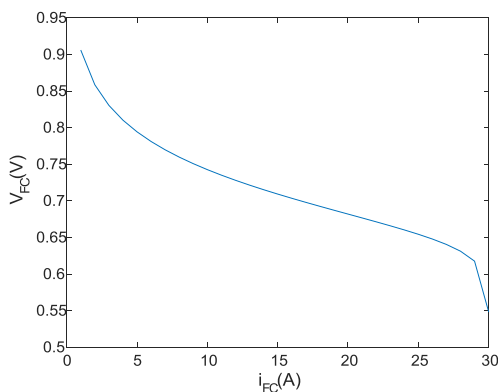


شکل ۷- منحنی ولتاژ نرنست بر حسب جریان

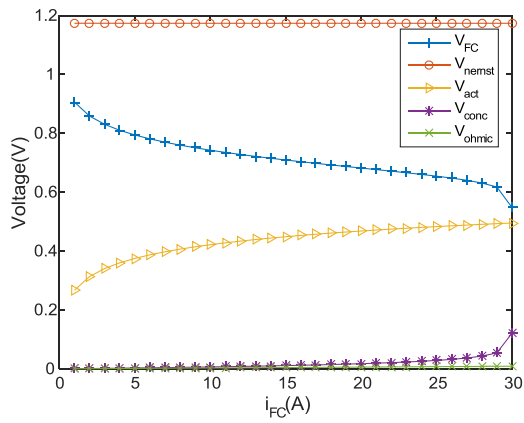
نمودارهای نشان داده شده در شکل‌های (۱۱) تا (۱۴)، بیانگر ولتاژ پیل سوختی و افت‌های مربوط به آن بر حسب جریان می‌باشد که به صورت مجزا نمایش داده شده است. در این نمودارها، رفتارهای ولتاژ پیل سوختی و افت‌های حاصل از آن در محدوده جریان ۱ تا ۳۰ آمپر و دمای عملکردی ۳۴۸ کلوین مورد بررسی قرار گرفته شده است. در ضمن شکل (۱۵) تجمیعی از نمودارهای (۱۱) تا (۱۴) را به صورت همزمان ارائه می‌دهد. لازم به ذکر است که نتایج مورد نظر قابل اعتماد بوده و دقیقاً منطبق بر رفتار پیل سوختی مورد نظر می‌باشد که این خود دلیلی بر اعتبارسنجی انجام شده در مورد نتایج شبیه‌سازی محسوب می‌گردد.



شکل ۸- منحنی افت ولتاژ فعال‌سازی بر حسب جریان



شکل ۱۱- منحنی ولتاژ پیل سوختی بر حسب جریان



شکل ۱۵- منحنی‌های پلاریزاسیون پیل سوختی

۵- نتیجه‌گیری

با توجه به افزایش دمای عملکردی به اندازه ۱۵ درجه، مشاهده گردید که میزان افت پتانسیل استاندارد فرایندهای شیمیایی پیل سوختی مورد مطالعه بر حسب جریان رو به کاهش بوده و این مقدار برابر با ۲ درصد می باشد. به عبارت دیگر با افزایش دمای عملکردی پیل سوختی مورد نظر، سرعت روند کاهش افت ولتاژ، بیشتر شده است. افت ولتاژهای انتقال جرم نیز در اثر افزایش دما تغییر محسوسی نداشته و تقریباً ثابت مانده است. با توجه به اینکه افت ولتاژهای فعال‌سازی، وابستگی بیشتری به تغییرات دما دارد؛ در نتیجه می‌توان این‌گونه بیان نمود که افت ولتاژهای فعال‌سازی بیشترین تاثیر را از میان افت‌های پلاریزاسیون، بر روی پیل سوختی پلیمری در اثر تغییرات دما ایفا می‌کند.

۶- فهرست علائم

i	جریان تولیدی پیل (آمپر)
j	چگالی جریان (آمپر بر سانتی متر مربع)
T	دما (K)
l	ضخامت غشا (mm)
P	فشار
r	مقاومت ویژه الکتریکی
R	مقاومت الکتریکی
A	مساحت سطح پیل (m^2)

فهرست علائم یونانی

ψ	ضریب آیزنروپیک جریان
--------	----------------------

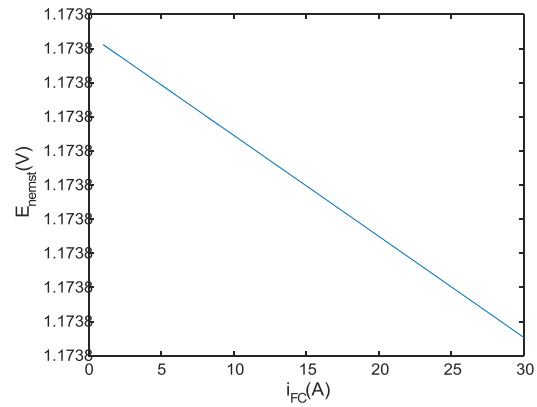
۷- مراجع

[1] R. F. Mann, J.C. Amphlett, M. A. I. Hooper, H. M. Jensen, B. A. Peppley, P. R. Roberge, Development and application of a generalized steady state electrochemical model for a PEM fuel cell, J. Power Sources, Vol. 86, pp. 173-180, 2000.

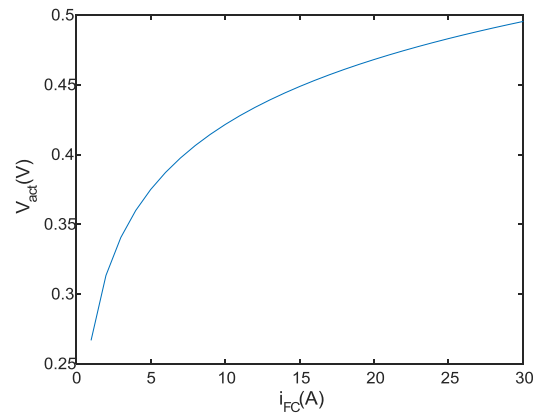
[2] M. W. Fowler, RF. Mann, J.C. Amphlett, B. A. Peppley, P. R. Roberge, Incorporation of voltage degradation into a generalized steady state electrochemical model for a PEM fuel cell, J. Power Sources, Vol. 106, pp. 274-283,

هفتمین کنفرانس سوخت و احتراق ایران، ۲۴ و ۲۵ بهمن ماه ۱۳۹۶

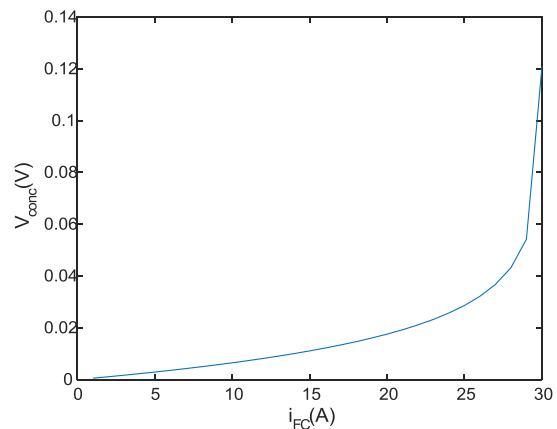
تهران، دانشگاه صنعتی شریف



شکل ۱۲- منحنی ولتاژ نرنست بر حسب جریان



شکل ۱۳- منحنی افت ولتاژ فعال‌سازی بر حسب جریان



شکل ۱۴- منحنی افت‌های انتقال جرم بر حسب جریان

- 2002.
- [3] J. C. Amphlett, R. M. Baumert, T. J. Harris, R. F. Mann, B. A. Peppley, P. R. Roberge, Performance modeling of the Ballard Mark IV solid polymer electrolyte fuel cell: 1 mechanistic model development, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, pp. 1-8, 1996.
- [4] J.C. Amphlett, R.M. Baumert, T.J. Harris, R.F. Mann, B.A. Peppley, P.R. Roberge, Performance modeling of the Ballard Mark IV solid polymer electrolyte fuel cell: 1 mechanistic model development, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, pp. 1-8, 1995.
- [5] G. N. Hatsopoulos and J. H. Keenan, *Principles of General Thermodynamics*. New York: Wiley, 1965.
- [6] J. A. Smith, M. H. Nehrir, V. Gerez, and S. R. Shaw, "A broad look at the workings, types, and applications of fuel cells," in *Proc. IEEE Power Eng. Soc. Summer Meeting*, vol. 1, Chicago, IL, Jul. 2002, pp. 70–75.
- [7] J. C. Amphlett, R. M. Baumert, R. F. Mann, B. A. Peppley, and P. R. Roberge, "Performance modeling of the Ballard Mark IV solid polymer electrolyte fuelcell, I. Mechanistic model development," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 1, pp. 1–8, Jan. 1995.
- [8] A. Rowe and X. Li, "Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 102, no. 1–2, pp. 82–96, Dec. 2001.
- [9] G. Kortum, *Treatise on Electrochemistry* (2nd Edition). New York: Elsevier, 1965.
- [10] R. Chahine, F. Laurencelle, J. Hamelin, K. Agbossou, M. Fournier, T. K. Bose, A. Laperriere, Characterization of a Ballard MK5E proton exchange membrane fuel cell stack, *J. Fuel Cells*, Vol. 1, pp. 66-71, 2001.
- [11] M.T. Iqbal, "Simulation of a small wind fuelcell hybrid energy system," *Renew. Energy*, vol. 28, no. 4, pp. 511–522, Apr. 2003.