

Amirkabir Journal of Mechanical Engineering

Investigation of the Effect of Anode Fuel Contaminants on the Performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell

A. Moradi Bilondi¹, M. J. Kermani^{2*}, H. Heidary³, M. M. Abdollahzadeh⁴

^{1,2} Department of Mechanical Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran

³ Faculty of Science, Qom University of Technology, Qom, Iran

⁴ Faculty of Mechanical of engineering, University of Guilan, Rasht, Iran

ABSTRACT: In the present work, a two-dimensional, transient, two-phase (two-fluid model), multicomponent model is considered for the anode-side of polymer electrolyte membrane fuel cells. The cell is assumed to include flow channel, gas diffusion layer, and catalyst layer. The discretized governing equations are numerically solved on a non-uniform grid with an in-house developed code. First, the steady-state effects of introducing Carbon-Monoxide-contaminated hydrogen on the cell performance were investigated. Then, the dynamic behavior of the cell under Carbon-Monoxide poisoning and the effects of air bleeding on the recovery of the output current density were investigated. The results were validated against experimental data, and it was indicated that even introducing a trace amount of contamination leads to significant degradation of cell performance (about 70% of output current was lost within 30 minutes when the hydrogen is pre-mixed with 10 part per million of Carbon Monoxide). Injecting a small amount of air into the anode stream resulted in a fast recovery of the lost current density (by injecting about 5% air into anode fuel, 80% of the output current was recovered within 2 minutes at 53 part per million Carbon Monoxide). Higher air bleeding ratio only resulted in minor improvement of the cell performance.

1. INTRODUCTION

The fuel cells have been considered as the main candidate of future clean power generation devices for stationary and transport applications. Due to the low operating temperature of Polymer Electrolyte Membrane (PEM) fuel cells and the technical and practical issues associated with the economic method of hydrogen production through steam reforming of hydrocarbon fuels, contamination of the hydrogen fuel stream by impurities (such as Carbon monoxide (CO)) is inevitable. The steady state and transient effects of CO poisoning on the fuel cell performance was investigated in several studies [1-3]. Springer et al. [1] developed the first pseudo two-dimensional steady state kinetic model for CO poisoning. Also, Chu et al. [2] presented a one-dimensional, transient model in order to investigate the CO poisoning effect over time based on the model developed by Springer et al. [1]. Furthermore, some mitigation methods, which one of these, is the oxygen bleeding was reported in several studies. Baschuk et al. [3] presented a one-dimensional steady state kinetic model to simulate the CO poisoning effects and the oxygen bleeding as one of the CO mitigation techniques.

In the present study, a comprehensive investigation

*Corresponding author's email: mkermani@aut.ac.ir

Review History: Received: 07/11/2017

Revised: 19/01/2018 Accepted:19/02/2018 Available Online: 25/02/2018

Keywords:

Polymer electrolyte membrane fuel cell Two-phase flow Numerical simulation Carbon monoxide poisoning Air bleeding

of the steady-state and transient effect of introducing the CO contaminant into the anode feed stream through a computational fluid dynamics analysis and the two-phase flow modeling is reported. Also, the effect of injecting air into the poisoned fuel (air bleeding) in order to mitigate the destructive effects of CO poisoning is studied.

2. DESCRIPTION OF THE MATHEMATICAL MODEL

In this section, the reaction kinetics and governing equations of the model used in the simulation are presented and discussed. The model is based on a single domain approach where all the governing equations are solved throughout the entire domain, without imposing the boundary conditions at the interfaces between different zones. The computational domain of anode-side in this study includes the gas channel, Gas Diffusion Layer (GDL), and the Catalyst Layer (CL). A set of conservation equations including mass, momentum, species, and liquid water equations, as well as, H_2 , CO and O_2 coverage fraction equations are summarized as follows: *Mass conservation of the gas mixture* [4]:

$$\frac{\partial \left(\rho_g \varepsilon (1-s)\right)}{\partial t} + \nabla \left(\rho_g \vec{u}_g\right) = \sum_i S_i \tag{1}$$

Copyrights for this article are retained by the author(s) with publishing rights granted to Amirkabir University Press. The content of this article is subject to the terms and conditions of the Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY-NC 4.0) License. For more information, please visit https://www.creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode.

Momentum conservation of the gas mixture [4]:

$$\frac{1}{\varepsilon(1-s)} \frac{\partial(\rho_g \vec{u}_g)}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon^2 (1-s)^2} \nabla \cdot (\rho_g \vec{u}_g \vec{u}_g) = -\nabla p_g$$

$$+ \frac{1}{\varepsilon(1-s)} \nabla \cdot (\mu_g \nabla \vec{u}_g) - \frac{\mu_g}{KK_{rg}} \vec{u}_g$$
(2)

Species conservation of the gas mixture [4]:

$$\frac{\partial(\rho_g \varepsilon(1-s)X_i)}{\partial t} + \nabla . (\rho_g \vec{u}_g X_i) = \nabla (\rho_g D_i^{eff} \nabla X_i) + S_i$$
(3)

 $i = H_2, H_2O, CO, O_2$

Liquid water transport equation [4]:

$$\frac{\partial(\rho_l ss)}{\partial t} + \nabla \left(\rho_l \frac{k_{rl} \mu_g}{k_{rg} \mu_l} \vec{u}_g \right) = -\nabla \left(\rho_l \frac{KK_{rl}}{\mu_l} \frac{dP_c}{ds} \nabla s \right)$$

$$+ S_{g-l} M_{h2o}$$
(4)

H, coverage fraction equation [3, 5, 6]:

$$\rho_{pt} \frac{\partial \theta_H}{\partial t} = k_{fh} p_{H2} (1 - \theta_{CO} - \theta_O - \theta_H)^n - b_{fh} k_{fh} \theta_H^n$$

$$- 2k_{eh} \theta_H \sinh(\frac{\alpha_a \eta F}{RT}) - k_{oh} \theta_H^n \theta_O$$
(5)

CO coverage fraction equation [3, 5, 6]:

$$\rho_{P_{t}} \frac{\partial \theta_{CO}}{\partial t} = k_{f_{c}} p_{CO} (1 - \theta_{CO} - \theta_{O} - \theta_{H}) - b_{f_{c}} k_{f_{c}} \theta_{CO}$$

$$-k_{ec} \theta_{CO} \exp(\frac{\alpha_{CO} \eta F}{RT}) - k_{oc} \theta_{O} \theta_{CO}$$
(6)

O, coverage fraction equation [3, 5, 6]:

$$\rho_{Pt} \frac{\partial \theta_O}{\partial t} = k_{fo} p_{O2} (1 - \theta_{CO} - \theta_O - \theta_H)^n$$

$$- b_{fo} k_{fo} (\theta_O)^n - k_{oh} \theta_H^n \theta_O - k_{oc} \theta_{CO} \theta_O$$
(7)

where u_g is the superficial velocity vector of gas mixture, ε porosity of the porous electrode, *s* the liquid water saturation, *K* the absolute permeability in the porous electrodes, K_{rg} and K_{rl} the relative permeability for the gas and liquid phase, X_i the mass fraction, D_i^{eff} the effective diffusion coefficient, and P_c is the capillary pressure. In the Eqs. (5) to (7), the parameter *n* represents the order of the reaction. Also, θ_i denotes the fraction of catalyst site occupied by species *I*, *k* the forward rate constant, and *b* is the backward-to-forward adsorption ratio. The last terms in Eqs. (1) and (3) are the volumetric sink or source terms due to the electrochemical reactions in the catalyst layer, and they are zero in other parts of the computational domain. Also, the last term in Eq. (4) is the mass transport rate of water due to the evaporation which is given in Refs. [3, 4, 6].

3. RESULTS AND DISCUSSION

Steady state CO poisoning effects

Fig. 1 presents the anode overpotential as a function of the current density for various concentrations of CO in the hydrogen gas streams. Results indicate that the anode overpotential increases with the increment of CO concentration in the anode gas streams. As shown in Fig. 1, the predicted results are in good agreement with the experimental results of Lee et al. [7]. In the present steady-state simulation of CO poisoning, second order H₂ adsorption was considered (i.e., n=2). Table 1 gives the parameters used in this steady-state simulation. Other parameters were adopted from ref [7].

In these results, three distinct regimes are visible at high concentrations of CO (50 ppm and 100 ppm). In the low current density regime (until 0.2 A cm⁻² for 50 ppm and until 0.1 A cm⁻² for 100 ppm), a relatively small increase in the anode overpotential is observed and the cell performance is not affected by the poisoned catalyst site. When the output current density becomes greater than a limiting current density which is 0.3 A cm⁻² for 50 ppm and 0.1 A cm⁻² for 100 ppm, the increase in the anode overpotential is significant, indicating that the cell performance is strongly influenced by CO poisoning. This significant rise in the anode overpotential leads to a great acceleration in the CO electro-oxidation rate, which rapidly removes the CO from the catalyst surface [8]. When the current density further increases (more than 0.5 A cm⁻² for 50 ppm and more than 0.3 A cm⁻² for 100 ppm), the slope of the change is reduced and the anode overpotential increases with a slight gradient and the fuel cell voltage goes up to zero gently.



Fig. 1: Anode overpotential for the various concentration of CO in the anode gas stream [7]

Table 1. Parameters used for the analysis of CO poisoning

| Parameter | Value[7] | | Unit |
|------------------|----------|------|--------------------------------------|
| b_{fc}, b_{fh} | 4.5e-5, | 0.5 | atm |
| k_{fc}, k_{fh} | 0.06 , | 3 | A cm ⁻² atm ⁻¹ |
| k_{ec}, k_{eh} | 5e-9 , | 0.75 | A cm ⁻² |
| α _a | 0.5 , | - | - |

Transient CO poisoning effects

The effect of CO concentration on the dynamic response of the cell current density is shown in Fig. 2. The values of cathode exchange current density and transfer coefficient are $i_{\alpha c} = 1.2e-5$ (A cm⁻²), $\alpha = 0.36$, $\alpha = 1$. The parameters used in the modeling are taken from Ref. [5]. In this simulation, first order H2 adsorption was considered, i.e., n=1. When CO is introduced into the H₂ fuel stream, the current density decreases sharply (a drop in the current density from 1800 to 600 mA cm⁻² at 10 ppm), this dramatic drop shows that the presence of very low levels of CO has a significant detrimental effect on cell performance. After a long time, the current density eventually reaches a steady-state current density. By increasing the CO concentration, the time required to reach a steady state current density is decreased. For example, at 10 ppm, the steady state time is about 33 minutes, while at 100 ppm, this steady-state time is reduced to 17 minutes. CO concentration also affects the steadystate current density. As the CO concentration is increased, the steady-state current density decreases. For example, the steady-state current density decreases from 0.6 to 0.06 mA cm⁻² when the CO levels are increased from 10 to 100 ppm. Although an increase in the CO concentration decreases the steady-state current density, the amount of these changes decreases with increasing CO levels, so that the change in the steady state current density at 90 ppm to 100 ppm is very small. Therefore, the steady-state current density is more sensitive to changes in CO concentration at low levels of CO.

Effect of air bleeding

One of the ways to reduce the CO poisoning effects is to introduce the O_2 or air into the anode stream. Fig. 3 shows the variation of the current density at a voltage of 0.6 V over time. In this figure, a comparison between the experimental results [5] and the results of numerical modeling has been made. Although the simulation does not match the experimental data exactly for all cases, it does predict the general trend of transient poisoning and air bleeding and demonstrates the combined effects that air and CO can have on the cell performance. The cathode is fed with pure O_2 during the entire simulation. At t = 1.5 min, 53 ppm CO is introduced into the fuel, which leads to a reduction of the output current density (from 1800 to 150 mA cm⁻²) over 8.5 minutes. At t= 27.5 min, different levels of air (2%, 3%, 5%, 20% air)



Fig. 2. Effect of CO concentration on cell performance



were introduced into the CO-poisoned cell, and as the results indicate, the output current density is increased quickly afterward. The reason for this fast recovery is that oxygen molecules react and oxidizes the adsorbed CO molecules, which results in the mitigation of CO and production of CO_2 . Removing CO from the surface catalyst leads to increasing the available surfaces for HOR reaction and then, more H₂ is oxidized, and eventually, the output current density is increased.

When 2% of air is injected into hydrogen fuel, the output current density rises rapidly from 150 to 937 mA cm⁻²(about 30% of the initial current density is recovered). When 3% of air is injected, the current density is increased to 1260 mA cm⁻² (about 68% of the initial current density is recovered), when 5% of air is injected, the current density is increased to 1435 mA cm⁻² (about 78% of the initial current density is recovered), and when 20% air is injected, the current density reaches to 1675 mA cm⁻² (about 92% of the initial current density is recovered.

In the low air bleeding region (0-3%), the current density is increased significantly and recovered as the air bleeding concentration is increased. In the high air bleeding region (>5%), only a minor improvement of output current density is seen as the air bleeding concentration is increased. This suggests that air bleeding at a low air concentration is more effective than that at a high air concentration. At a high air level, nitrogen may dilute the concentration of hydrogen and part of the hydrogen may also be oxidized by the oxygen in the air.

4. CONCLUSIONS

The main conclusions of this research are as follows:

- The presence of a very low amount of carbon monoxide impurities in hydrogen fuel leads to a sharp drop in fuel cell performance.
- 2. When the CO concentration in the anode inlet feed increases, the sharp voltage drop (critical current density) begins at lower current densities.
- 3. The steady-state current density is more sensitive to changes in CO concentration at low levels of CO.
- 4. Injection a small amount of air into contaminated fuel results in a fast recovery of the lost current density.

REFERENCES

- T. Springer, T. Rockward, T. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Model for polymer electrolyte fuel cell operation on reformate feed: effects of CO, H; 2 dilution, and high fuel utilization, Journal of the Electrochemical Society, 148(1) (2001) A11-A23.
- [2] H. Chu, C. Wang, W. Liao, W. Yan, Transient behavior of CO poisoning of the anode catalyst layer of a PEM fuel cell, Journal of Power Sources, 159(2) (2006) 1071-1077.
- [3] J. Baschuk, X. Li, Modelling CO poisoning and O2 bleeding in a PEM fuel cell anode, International Journal of Energy Research, 27(12) (2003) 1095-1116.
- [4] X. Liu, G. Lou, Z. Wen, Three-dimensional two-phase flow model of proton exchange membrane fuel cell with parallel gas distributors, Journal of Power Sources, 195(9) (2010) 2764-2773.

- [5] L.-Y. Sung, B.-J. Hwang, K.-L. Hsueh, F.-H. Tsau, Effects of anode air bleeding on the performance of CO-poisoned protonexchange membrane fuel cells, Journal of Power Sources, 195(6) (2010) 1630-1639.
- [6] N. Zamel, X. Li, Effect of contaminants on polymer electrolyte membrane fuel cells, Progress in Energy and Combustion Science, 37(3) (2011) 292-329.
- [7] S. Lee, S. Mukerjee, E. Ticianelli, J. McBreen, Electrocatalysis of CO tolerance in hydrogen oxidation reaction in PEM fuel cells, Electrochimica Acta, 44(19) (1999) 3283-3293.
- [8] H. Ju, K.-S. Lee, and S. Um, "Multi-dimensional modeling of CO poisoning effects on proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs)," *J. Mech. Sci. Technol.*, vol. 22, no. 5, pp. 991–998, 2008.

نشريه مهندسي مكانيك اميركبير

نشریه مهندسی مکانیک امیرکبیر، دوره ۵۲، شماره ۲، سال ۱۳۹۹، صفحات ۳۸۱ تا ۳۹۸ DOI: 10.22060/mej.2018.13678.5688

بررسی تأثیر حضور آلایندههای سوخت آند بر عملکرد پیل سوختی غشاء پلیمری

عباس مرادی بیلندی'، محمدجعفر کرمانی ً*، هادی حیدری ؓ، محمدمهدی عبدالهزاده سنگرودی ٔ

^{۱،۲}دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران ^۳ گروه مهندسی انرژی، دانشگاه صنعتی قم، قم، ایران [†] دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

تاريخچه داوري: **خلاصه**: در این پژوهش، شبیه سازی جریان تک فاز و دوفاز، هم-دما، گذرا و در حالت دوبعدی برای سمت آند پیل دریافت: ۱۳۹۶/۰۸/۱۶ سوختی غشاء پلیمری صورت گرفته است. در این تحقیق، ابتدا اثر ورود مونواکسید کربن به همراه هیدروژن ورودی به آند بر عملکرد پیل سوختی بهصورت پایا موردبررسی قرارگرفته است. سپس رفتار گذرای پیل سوختی تحت مسمومیت مونواکسید کربن و تأثیر تزریق هوا به هیدروژن بر میزان بازگشت چگالی جریان ازدسترفته بررسی شده است. بهمنظور اعتبارسنجی مدل، نتایج عددی بهدستآمده با نتایج آزمایشگاهی مقایسه شدهاند و تطابق قابل قبولی مشاهدهشده است. بر اساس نتایج، حتی در غلظت های بسیار کم مونواکسید کربن نیز چگالی جریان به شدت کاهش می یابد (کاهش حدود ۷۰٪ چگالی جریان در غلظت ۱۰ ppm در حدود ۳۰ دقیقه). تزریق مقدار کمی هوا به هیدروژن ورودی منجر به بازگشت سریع چگالی جریان ازدسترفته می گردد(بازگشت حدود ۸۰٪ چگالی جریان اولیه در مدت ۲ دقیقه در اثر تزریق ۵٪ هوا در غلظت ۵۳ ppm مونواکسید کرین). افزودن درصد هوای بالاتر تنها منجر به بهبود ناچیزی در عملکرد پیل سوختی می گردد. ر عملکرد پیل سوختی می گردد. . تزريق هوا

بازنگری: ۱۳۹۶/۱۰/۲۹ یذیرش: ۱۳۹۶/۱۱/۳۰ ارائه آنلاین: ۱۳۹۶/۱۲/۰۶ كلمات كليدى: أند پيل سوختي غشاء پليمري جريان دوفاز شبيەسازى عددى آلايندگي مونواكسيد كربن

۱- مقدمه

امروزه مصرف بیشازحد سوختهای فسیلی و به دنبال آن بروز اًلودگیهای زیستمحیطی، گرم شدن کره زمین و کاهش منابع نفتی باعث شده است که تقاضا برای یافتن فناوریهای جدید جهت تولید انرژیهای پاک و جایگزین افزایش پیدا کند. یکی از این فناوریها، پیلهای سوختی غشاء پلیمری میباشند که به دلیل چگالی توان بالا و همچنین دمای عملکردی پایین این پیلهای سوختی، استفاده از آنها در کاربردهای مسکونی و صنعت حملونقل روزبهروز در حال گسترش میباشد؛ بنابراین، بهبود عملکرد و افزایش دوام و همچنین كاهش هزينه ساخت اين نوع پيلهاي سوختي بهمنظور تجاريسازي آنها ضرورت و اهمیت فراوانی پیداکرده است. بااینحال، موانع زیادی در مسیر رسیدن به این مهم وجود دارد. یکی از این موانع حضور ناخالصی مونواکسید کربن در سوخت هیدروژن ورودی به آند می باشد.

به دلیل پایین بودن دمای کاری پیل سوختی غشاء پلیمری و مسائل عملی و فنی مرتبط با روش اقتصادی تولید سوخت از طریق * نویسنده عهدهدار مکاتبات: mkermani@aut.ac.ir

اصلاح سوختهای هیدروکربنی (عمدتاً گاز طبیعی)، آلودگی سوخت هیدروژن توسط ناخالصیها اجتنابناپذیر است. استفاده از هیدروژن با میزان خلوص بالا بهعنوان سوخت پیلهای سوختی غشاء پلیمری محدوديتهاى فراوانى ازجمله كند بودن سرعت فرايند سوخت گيرى مجدد، سنگین بودن مخازن هیدروژن قابل حمل و غیرقابل حمل و نبود زیرساختی جهت تولید هیدروژن و غیره را بهدنبال دارد؛ بنابراین معمولاً از سوختهای هیدروکربنی استفاده می شود. به منظور کاهش غلظت کلی ناخالصیها، فرایندهای تمیز کردن ً و خلوصسازی ً (تصفيه) بعد از فرايند اصلاح هيدروكربنها انجام مي گيرد كه منجر به افزایش هزینه نیز می شود. بااین حال، وجود ناخالصی مونواکسید کربن حتی در میزان غلظتهای خیلی پایین نیز منجر به اختلال در عملکرد پیل سوختی می شود [۱]. پیوند بین مونواکسید کربن و اتمهای پلاتین روی سطح کاتالیست بسیار قوی بوده و از رسیدن هیدروژن به سطح کاتالیست جلوگیری میکند و لذا باعث کاهش

Creative Commons License) حقوق مؤلفین به نویسندگان و حقوق ناشر به انتشارات دانشگاه امیرکبیر داده شده است. این مقاله تحت لیسانس آفرینندگی مردمی (Creative Commons License) در دسترس شما قرار گرفته است. برای جزئیات این لیسانس، از آدرس https://www.creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode دیدن فرمائید.

Reforming of Hydrocarbon Fuel

Cleaning

Purification

میزان واکنش اکسایش هیدروژن می شود (که به این پدیده مسمومیت کاتالیست گفته می شود). بااین حال، این پدیده به آهستگی در طول زمان اتفاق می افتد؛ بنابراین، درک رفتار گذرای مسمومیت کاتالیست ضروری و مهم می باشد [۲].

پژوهشهای بسیار زیادی در جهت بررسی مسمومیت آند و تأثير آن بر عملكرد پيل سوختى ارائهشده اند [۵-۳]. اشيرينگر و همکاران [۶ و ۷] مسمومیت کاتالیست آند را با استفاده از واکنشهای الكتروشيميايي درون پيل سوختي توسط يك مدل پايا و شبه دوبعدي بررسی کردند که این مدل جزء اولین مدلها در زمینه مسمومیت آند به شمار میرود. بسچوک و لی [۸] یک مدل پایا و یکبعدی برای سمت آند پیل سوختی غشاء پلیمری توسعه دادند که شامل یک مدل سينتيكي جهت مدل كردن پديده مسموميت كاتاليست آند به همراه تأثير تزريق هوا بهمنظور كاهش اثر مسموميت بوده است. مدل سینتیکی استفادهشده توسط بسچوک و لی [۸] مشابه مدل سینتیکی اشپرینگر و همکاران [۶] میباشد اما پارامترهای سینتیکی مربوط به ثوابت واکنشها در دو مدل متفاوت میباشند؛ چرا که این ثوابت از دادههای تجربی متفاوتی حاصل شدهاند. همچنین، مدل بسچوک و لی شامل واکنشهای اکسیژن با هیدروژن و مونواکسید کربن جهت بررسی اثر تزریق هوا میباشد. ژو و لیو [۹] یک مدل پایا و سهبعدی بر پایه مدل ارائهشده توسط اشپرینگر و همکاران [۷] بهمنظور بررسی اثر مسمومیت آند توسعه دادند و نتایج حاصل را با نتایج مدل یکبعدی متناظر مقایسه کردند. آنها همچنین یک بررسی پارامتری از طریق تغییر پارامترهای طراحی و فیزیکی پیل سوختی گزارش کردند. چو و همکاران [۱۰] یک مدل یکبعدی و گذرا جهت بررسی اثر مسمومیت در طول زمان بر پایه مدل توسعه دادهشده توسط اشپرینگر و همکاران [۶] ارائه کردند. آنها دریافتند که با گذشت زمان مقدار هیدروژن بر روی سطح کاتالیست کاهش می یابد و لذا عملكرد پيل سوختي نيز دچار افت مي شود. همين گروه [١١] با توسعه پژوهش قبلی [۱۰] تأثیر مسمومیت آند بر میزان اشباع آب مایع درون پیل سوختی را بررسی نمودند. بر اساس نتایج مشاهده شد كه افزایش غلظت مونواكسید كربن باعث كاهش مقدار اشباع آب مایع می شود. درواقع، توزیع اشباع آب مایع وابستگی شدیدتری به غلظت مونواکسید کربن در مقایسه با رقیقشدن هیدروژن دارد.

بهطور مشابه، مطالعات تجربی زیادی در جهت درک اثر

مسمومیت بر عملکرد پیل سوختی غشاء پلیمری ارائهشدند. اوتجن و همکاران [۱۲] تأثیر مسمومیت آند را بر روی سه نوع کاتالیست مختلف بهصورت تجربی بررسی و مقایسه نمودند. آنها دریافتند که عملکرد پیل سوختی بستگی زیادی به غلظت مونواکسید کربن و نوع كاتاليست آند دارد. مورسي و همكاران [١٣] عملكرد پيل سوختي را در غلظتهای مختلف مونواکسید کربن بهصورت گذرا بررسی کردند. آنها همچنین دو نوع لایه نفوذ گاز 'را موردمطالعه قراردادند و مشاهده کردند که نوع لایه نفوذ گاز تأثیری بسیار زیادی بر عملکرد پیل سوختی تحت اثر مسمومیت می گذارد. کیویی و همکاران [۱۴] با انجام آزمایشات تجربی نشان دادند که حضور مقدار کمی مونواکسید كربن در سوخت آند نهتنها باعث مسموميت كاتاليست آند مى شود بلکه مونواکسید کربن می تواند با عبور از قسمت غشاء به سمت کاتد رفته و بر روی سطح کاتالیست کاتد نیز جذب شود. مورسی و همکاران [۱۵] مسمومیت کاتالیست آند را در غلظتهای نسبتاً بالای مونواکسید کربن به صورت تجربی بررسی و داده های تجربی مربوط به حالت گذرا و پایا را گزارش کردند. نتایج تجربی آنها نشان داد که فشار و دمای کاری بالا میزان مسمومیت کاتالیست آند را به شدت کاهش میدهد.

با بررسی پژوهش حاضر و مقایسه آن با پژوهشهای پیشین صورت گرفته درزمینه مسمومیت کاتالیست آند و روشهای کاهش اثر مسمومیت آند مشاهده میشود که برخلاف ادبیات گذشته، پژوهش حاضر یک پژوهش جامع و کامل بوده که در آن تأثیر حضور ناخالصی مونواکسید کربن در سوخت هیدروژن ورودی به آند به دو صورت پایا و گذرا از طریق شبیهسازی دینامیک سیالات محاسباتی جریان دوفازی سیال درون پیل سوختی بهصورت دوبعدی موردبررسی قرار گرفته است و همچنین در انتها اثر تزریق مقادیر مختلفی از هوا به سوخت مسمومشده بهمنظور کاهش اثر مخرب مسمومیت کاتالیست آند موردمطالعه قرار گرفته است.

۲- مدلسازی ریاضی

در این قسمت میدان محاسباتی مدل دوبعدی، فرضیات استفاده شده در شبیه سازی عددی، واکنش های سطحی صورت گرفته در قسمت لایه کاتالیستی آند براثر ورود ناخالصی مونواکسید کربن به سوخت هیدروژن ورودی به آند و همچنین واکنش های صورت گرفته

¹ Gas Diffusion Layer (GDL)



شکل ۱: شماتیک میدان محاسباتی دوبعدی پیل سوختی غشاء پلیمری Fig. 1: A two-dimensional schematic view of the computational domain of PEMFC

در اثر تزریق هوا به سوخت مسمومشده ارائه می گردند و سپس به شرح معادلات حاکم بر جریان دوفاز، معادلات کمکی استفادهشده در مدلسازی و همچنین شرایط مرزی پرداخته می شود.

۱-۲– میدان محاسباتی مدل

شکل ۱ شماتیک میدانهای محاسباتی در نظر گرفتهشده جهت شبیهسازی سمت آند پیل سوختی غشاء پلیمری را در حالت دوبعدی نشان میدهد که شامل کانال گاز ورودی به آند، لایه نفوذ گاز و لایه کاتالیستی میباشد.

سوخت ورودی به آند که نقش واکنش دهنده را در واکنش الکتروشیمیایی درون پیل سوختی دارد، وارد کانال آند شده و مقداری از آن با عبور از الکترودهای متخلخل در قسمت لایه کاتالیستی مصرف می شود و باقیمانده سوخت از خروجی کانال خارج می شوند. کانال های توزیع به شکلهای مختلفی نظیر مارپیچی و مستقیم طراحی می شوند. در این تحقیق فرض شده است که کانال ها به صورت مستقیم بوده و ورودی کانال در تمامی موارد کم می باشد (۴۰ > R)، رژیم جریان آرام در نظر گرفته شده است. همچنین جریان سیال به صورت گذرا و قرونی از ام در نظر گرفته شده است. همچنین جریان سیال به صورت گذرا و می قارم ای با چگالی متغیر در نظر گرفته شده است. می خریان می موارد که می باشد (۲۰ > R)، رژیم جریان غیر قابل تراکم اما با چگالی متغیر در نظر گرفته شده است. می خریان می ال به صورت گذرا و می قارم ای با چگالی متغیر در نظر گرفته شده است. می خریان می موارد که می باشد (۲۰ می ای به صورت گذرا و می قارم ای با چگالی متغیر در نظر گرفته شده است. می خان گرفته شده است. می باز گرفته شده است. می خان گرفته شده است. که کانال ما به صورت گذرا و در این ترویم بیزان می باز که ای باز گرفته شده است. می خان گرفته شده است. می باز گرفته شده است. می خان گرفته شده است. می باز گرفته شده است. می خان گره می خان می خان که خان گره می خان که می خان می خان که خان که خان که خان گره می خان می خان می خان می خان که خان که خان گرفته شده است. می خان گره خان گره می خان که خان که خان گره می خان که خا

۲-۲- فرضیات مدلسازی

در مدلسازیهای عددی صورت گرفته در این پژوهش، فرضیات زیر لحاظ گردیده است:

 واکنشدهندهها و فراوردهها بهصورت مخلوط گاز ایدهال فرض شدهاند.

با توجه به سرعت پایین سیال درون پیل سوختی، رژیم جریان
 آرام در نظر گرفته شده است.

 الکترودها به صورت محیط متخلخل همگن و ایزوتروپیک' فرض شدهاند و لذا خاصیت هایی از قبیل تخلخل و قابلیت نفوذپذیری
 الکترودها یکنواخت در نظر گرفته شدهاند.

از افتهای اهمی درون صفحه دوقطبی (جمع کننده جریان^۲)
 صرفنظر شده است.

• غشاء غيرقابل نفوذ فرض شده است.

دما در کل پیل سوختی ثابت و یکنواخت فرض شده است.
 ۲-۳- واکنشهای سینتیک در سمت آند پیل سوختی غشاء پلیمری

هنگامی که هیدروژن خالص بهعنوان سوخت وارد کانال سمت آند پیل سوختی می شود، واکنش هایی که در قسمت لایه کاتالیستی اتفاق می افتد شامل واکنش جذب مولکول های هیدروژن بر روی سطح کاتالیست و واکنش اکسایش هیدروژن جذب شده خواهد بود که این واکنش ها به صورت روابط (۱) و (۲) می باشند [۸-۶، ۱۹-۱۶].

$$H_{2} + 2Pt \xrightarrow{k_{fh}} 2(Pt - H)$$

$$(1)$$

$$(Pt - H) \xrightarrow{k_{eh}} H^+ + e^- + Pt \tag{(Y)}$$

با حضور ناخالصی مونواکسید کربن همراه سوخت هیدروژن ورودی به آند، این ناخالصی به سرعت روی سطح کاتالیست جذب می شود (رابطه (۳)). مونواکسید کربن جذب شده در اضافه ولتاژهای بالا با مولکول های آب واکنش داده و به مولکول کربن دی اکسید اکسید می شود (رابطه (۴)) [۸-۶، ۱۹–۱۶].

$$CO + Pt \xrightarrow{k_{fc}} (Pt - CO) \tag{(7)}$$

$$H_2O + (Pt - CO) \xrightarrow{k_{ec}} Pt + CO_2 + H^+ + e^-$$
 (*)

¹ Isotropic

² Current Collector

$$\rho_{pt} \frac{\partial \theta_{H}}{\partial t} = k_{fh} P_{H2} \left(1 - \theta_{CO} - \theta_{O} - \theta_{H} \right)^{n} - b_{fh} k_{fh} \left(\theta_{H} \right)^{n} - 2\theta_{H} k_{eh} \sinh\left(\frac{\eta_{a}}{b_{h}}\right) - k_{oh} \theta_{H}^{n} \theta_{O}$$

$$(A)$$

$$\rho_{pt} \frac{\partial \theta_{CO}}{\partial t} = k_{fc} P_{CO} \left(1 - \theta_{CO} - \theta_O - \theta_H \right) - b_{fc} k_{fc} \theta_{CO} - k_{ec} \theta_{CO} e^{\frac{\eta_e}{b_{co}}} - k_{oc} \theta_O \theta_{CO}$$

$$\tag{9}$$

$$\rho_{pt} \frac{\partial \theta_O}{\partial t} = k_{fo} P_{O2} \left(1 - \theta_{CO} - \theta_O - \theta_H \right)^n - b_{fo} k_{fo} \left(\theta_O \right)^n - k_{oh} \theta_H^n \theta_O - k_{oc} \theta_{CO} \theta_O$$

$$(1 \cdot)$$

در معادلات تعادلی فوق، پارامتر n بیانگر مر تبه واکنش می باشد. این پارامتر از طریق انجام آزمایش های تجربی محاسبه می شود. همچنین در این معادلات، θ بیانگر کسر پوششی اجزاء (در واکنش های سطحی متغیری به نام کسر پوششی برای هر یک از اجزاء جذب شده بر روی سطح کاتالیست تعریف می شود که این متغیر بیانگر کسری از سطح لایه کاتالیستی است که توسط گونه جذب شده پوشیده شده باشد)، kثابت نرخ واکنش و d ثابت تعادلی واکنش می باشد. مقادیر فشار جزئی اجزاء موجود در روابط تعادلی فوق از طریق حل معادلات انتقال اجزاء گازی برای پیل سوختی مسموم شده با مونواکسید کربن به دست تشریح می گردند. مقادیر $_H d e _{co} d$ برابر $\frac{T}{\alpha_{co} F}$ و $\frac{RT}{\alpha_{co} F}$ می باشند که و مونواکسید کربن می باشد. همچنین در روابط (A) و (P)، مقادیر و مونواکسید کربن می باشد. همچنین در روابط (A) و (P)، مقادیر پوششی کربن مونوکسید به شکل روابط زیر بیان می شوند [۶].

$$b_{fc} = b_{fc0} \exp\left[\frac{\delta(\Delta G_{co})}{RT}\theta_{CO}\right] \tag{11}$$

$$k_{fh} = k_{fh0} \exp\left[-\frac{\delta(\Delta E_H)}{RT} \left(1 - \exp\left(\frac{-p\theta_{CO}}{1 - \theta_{CO}}\right)\right)\right]$$
(17)

در روابط (۱۱) و (۱۲)، b_{fc0} و b_{fc0} مقادیر b_{fc} و k_{fh} در حالت \bullet حالت \bullet مونواکسید p $\delta(\Delta G_{co})$ ، $\theta_{co} = \bullet$ تغییرات انرژی آزاد جذب مونواکسید کربن در حالت تغییر σ_{co} از صفر تا بیشترین مقدار پوشش سطح و $\delta(\Delta E_H)$ تغییرات انرژی فعالسازی واکنش جذب هیدروژن نزدیک به مکانهای تجمع مونواکسید کربن می باشد [۶]. واکنش جذب مولکول مونواکسید کربن بر روی سطح کاتالیست (که اصطلاحاً به آن مسمومیت لایه کاتالیستی گفته میشود) منجر به کاهش سطح در دسترس کاتالیست جهت انجام واکنش اکسایش هیدروژن شده و لذا چگالی جریان خروجی پیل سوختی کاهش مییابد. با افزودن درصد بسیار کمی اکسیژن یا هوا به سوخت مسمومشده با مونواکسید کربن، اثر مخرب مسمومیت آند به میزان قابل توجهی کاهش پیدا میکند. با تزریق اکسیژن یا هوا به سوخت مسمومشده، مولکولهای اکسیژن مطابق واکنش (۵) روی سطح کاتالیست جذب میشوند. مولکول اکسیژن جذب شده ممکن است با مونواکسید کربن جذب شده واکنش داه و کربن دیاکسید تولید شود (واکنش (۶)) و یا ممکن است با اتم هیدروژن جذب شده واکنش دهد که منجر به تولید مولکول آب شود (واکنش (۷)). این واکنشها بهصورت زیر میباشند [۸، ۱۷ و ۱۸].

$$O_2 + 2Pt \xrightarrow{k_{fo}} 2(Pt - O)$$

$$(\Delta)$$

$$(Pt - O) + (Pt - CO) \xrightarrow{k_{oc}} 2Pt + CO_2$$
 (8)

$$(Pt - O) + 2(Pt - H) \xrightarrow{k_{oh}} 3Pt + H_2O$$
(Y)

واکنش اکسیژن جذب شده با مونواکسید کربن جذب شده (واکنش (۶)) باعث حذف مونواکسید کربن جذب شده از سطح کاتالیست می شود که منجر به افزایش سطح فعال الکتروشیمیایی کاتالیست جهت انجام واکنش اکسایش هیدروژن و بازیابی توان از دست رفته در اثر مسمومیت خواهد شد. شایان ذکر است که در این پژوهش فرض شده است معادلات سینتیک تحت تأثیر حضور N_2 ، جز در مقدار فشار جزئی 2 H و CO قرار نمی گیرند. به عبارت دیگر، هر گونه جزء ورودی از قبیل $2 N_2$ که رقیق کننده جریان ورودی به آند است، در واکنش های جذب سطحی شرکت نمی کند.

۲-۴- معادلات سینتیکی اجزاء

جهت مدل کردن واکنشهای (۱) تا (۷) از معادلات سینتیکی اجزاء استفادهشده است. معادلات سینتیکی اجزاء برای پیل سوختی مسمومشده با مونواکسید کربن پس از تزریق اکسیژن به سوخت بهصورت زیر میباشند (۸، ۱۷ و ۱۸].

¹ Tafel Slope

۵-۲- معادلات حاکم بر جریان دوفاز سمت آند پیل سوختی

یک پیل سوختی درواقع یک سیستم الکتروشیمیایی است که در آن فازهای مختلف نظیر فاز گاز، مایع و جامد در ارتباط هستند. همچنین در چنین سیستمهایی حرکت سیال در یک محیط متخلخل صورت گرفته که میزان تخلخل آن متغیر است. همچنین در بخشهایی از پیل سوختی واکنشهای الکتروشیمیایی صورت می گیرد؛ بنابراین از یک دیدگاه کلی، تحلیل یک پیل سوختی نیازمند تحلیل مسائلی است که در گیر مباحثی نظیر محیطهای متخلخل، محیطهای چند فازی، واکنشهای شیمیایی و الکتروشیمیایی و انتقال حرارت می شوند. برای آنکه بتوان مدل جامعی برای چنین مسئلهای ارائه داد، لازم است تا معادلات انتقالی حاکم بر متغیرهای فیزیکی در گیر در مسئله شناخته شده و حل شوند. در چنین سیستمهای الکتروشیمیایی فرآیندهای الکتروشیمیایی به طور کلی توسط اصلهای در ادامه تشریح می شوند.

مدل دوفاز ارائهشده در این پژوهش یکی از انواع مدل های جریان دوفاز دو سیال محسوب میشود [۲۰]. در این مدل، هر فاز توسط یک دسته از معادلات بقاء معرفی می گردند و این دو فاز با حالت اشباع کوپل میشوند. فرض اساسی که در مدل دو سیال در نظر گرفته شده این است که آب مایع در نواحی متخلخل براثر برآیند نیروهای مویینگی و یا به عبارت دیگر فشار مویینگی به حرکت درمی آید [۲۱]. به همین دلیل ابتدا معادلات حاکم بر مخلوط گازی به صورت کامل جل میشوند و سپس معادلات حرکت آب مایع در نواحی متخلخل پیل سوختی حل می گردند. همچنین ارتباط بین دو فاز مایع و گاز از طریق عبارت چشمه مربوط به نرخ تبدیل فازها (I_{-g}) صورت می گیرد.

۲-۵-۲ معادلات حرکت فاز گازی

بهطورکلی، انتقال مخلوط گازی درون کانال جریان و لایههای کاتالیست از اصول و قوانین پایستگی جرم، مومنتوم و اجزاء پیروی میکند که این معادلات به شکل زیر میباشند.

• معادله بقای جرم

$$\frac{\partial \left(\rho_g \varepsilon \left(1-s\right)\right)}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\rho_g \overline{u_g}\right) = S_m \tag{17}$$

 $\overrightarrow{u_g}$ پر ابطه (۱۳)، $\overrightarrow{P_g}$ چگالی مخلوط گازی، S_m عبارت چشمه و $\overrightarrow{P_g}$ (۱۳)، بردار سرعت ظاهری مخلوط گازی میباشد که توسط رابطه (۱۴) با بردار سرعت ذاتی سیال \vec{U} ، متناسب میباشد [۲۱]. $\overrightarrow{u_g} = \varepsilon (1-s) \vec{U}$ (۱۴)

در رابطه (۱۴)، ع ضریب تخلخل الکترودهای متخلخل و اشباع آب مایع میباشد که نشاندهنده کسری از حجم فضای خالی حجم کنترل میباشد که توسط فاز مایع در قسمت الکترود اشغال شده است. در داخل کانال به دلیل وجود سیال خالص مقدار ع برابر واحد و مقدار \mathcal{X} برابر صفر بوده و بنابراین بردار سرعت ظاهری و واقعی درون کانال برابر میباشند، اما این دو پارامتر در داخل الکترودها مقداری بین صفر و یک دارند [۲۱].

• معادله بقای مومنتوم [۲۳–۲۱]

$$\frac{1}{\varepsilon(1-s)} \frac{\partial \left(\rho_{g} \overrightarrow{u_{g}}\right)}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon^{2} \left(1-s\right)^{2}} \nabla \cdot \left(\rho_{g} \overrightarrow{u_{g}} \overrightarrow{u_{g}}\right) = -\nabla P_{g} + \frac{1}{\varepsilon(1-s)} \nabla \cdot \left(\mu_{g} \nabla \overrightarrow{u_{g}}\right) - \frac{\mu_{g}}{KK_{rg}} \overrightarrow{u_{g}}$$
(10)

آخرین عبارت سمت راست معادله (۱۵) نشاندهنده نیروی درگ دارسی اعمالشده توسط دیوارههای منافذ موجود در قسمت الکترودهای متخلخل میباشد که منجر به یک افت فشار قابلتوجه در ناحیه متخلخل پیل سوختی میشود که معمولاً به این عبارت، ترم ویسکوز در مقیاس میکرو یا ترم ویسکوز دارسی^۱ اطلاق میشود. همچنین، پارامتر_g X در معادله فوق، نفوذپذیری نسبی برای فاز گاز و X نفوذپذیری مطلق ماده متخلخل میباشد که مقدار آن برای الکترودهای متخلخل بسیار کوچک و برای کانال گاز، بینهایت در نظر گرفتهشده است [۲۱].</sub>

• معادله انتقال اجزاء سمت آند

$$\frac{\partial \left(\rho_g \varepsilon \left(1-s\right) X_i\right)}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\rho_g \overline{u_g} X_i\right) = \nabla \cdot \left(\rho_g D_i^{eff} \nabla X_i\right) + S_i$$
,
 $i = h2, h2o, co, o2$ (19)

¹ Darcy Viscous Term

$$X_{n2} = 1 - \sum_{i} X_{i}$$
, $i = h2, h2o, co, o2$ (1Y)

در رابطه (۱۶)، $D_i^{eff} \cdot X_i$ و S_i به ترتیب بیانگر کسر جرمی، نفوذ جرمی مؤثر و عبارت چشمه مربوط به گونه i در مخلوط گازی میباشند. نفوذ جرمی مؤثر گونهها برای جریان در نواحی متخلخل یعنی لایه نفوذ گاز و لایه کاتالیستی با استفاده از رابطه براگمن^۱ به صورت زیر تعریف می گردد [۲۴ و ۲۵].

$$D_i^{\text{eff}} = D_i \left[\varepsilon (1-s) \right]^{1.5} \tag{1}$$

در رابطه (۱۸)، D_i ضریب نفوذ جرمی گونه i در یک سیستم غیر متخلخل میباشد و به صورت رابطه زیر به فشار و دمای کاری پیل سوختی مرتبط می گردد [۲۶–۲۴].

$$D_i = D_i^{\text{ref}} \left(\frac{T}{T_{\text{ref}}}\right)^{1.5} \left(\frac{p}{p_{\text{ref}}}\right)^{-1}$$
(19)

در رابطه (۱۹)، T_{ref} و p_{ref} به ترتیب، دمای مرجع، فشار مرجع و ضریب نفوذ جرمی مرجع گونه *i* میباشد. معادلات (۱۳) تا (۱۹) برای هر دو قسمت کانال و الکترودها به کار میروند و بنابراین نیاز به اعمال شرایط مرزی در سطوح فصل مشترک کانال–لایه نفوذ گاز و لایه نفوذ گاز–لایه کاتالیستی نمیباشد. همچنین آخرین عبارت سمت راست معادلات (۱۳) و (۱۶) بیانگر ترم چشمه یا چاه به دلیل واکنشهای الکتروشیمیایی داخل لایه کاتالیستی میباشد که مقدار آن در دیگر قسمتهای میدان حل صفر میباشد. این عبارتها برای لایه کاتالیستی سمت آند پیل سوختی به صورت روابط (۲۰) تا (۲۲)

$$S_{i} = -\left(\frac{q_{i}^{ads}}{2F}\right) M_{h2}(A_{s}), \quad i = h2, co, o2$$

$$(\Upsilon \cdot)$$

$$S_{h2o} = -\left(\beta \frac{i_a}{F}\right) M_{h2o} \left(A_s\right) - (S_{g-l}) M_{h2o}$$
(11)

$$S_m = \sum_{i} S_i$$
, $i = h2, h2o, co, o2$ (YY)

 β در روابط فوق، i_a چگالی جریان سمت آند، F ثابت فارادی، β ضریب نرخ خالص انتقال آب از طریق غشاء در ازای عبور یک پروتون، A_s فریب نرخ خالص انتقال آب از طریق غشاء در ازای عبور یک پروتون، M_{H_2} جرم مولکولی بخار آب و M_{H_2} سطح مخصوص الکتروشیمیایی پیل سوختی میباشد. همچنین در رابطه (۲۰)، i بر روی سطح

1 Bruggeman

کاتالیست میباشد که مقدار آن برای هرکدام از گونههای گازی بهفرم روابط (۲۳) تا (۲۵) میباشد [۱، ۲، ۸ و ۱۷].

$$q_{h2}^{ads} = k_{fh} P_{h2} \left(1 - \theta_{CO} - \theta_O - \theta_H \right)^n \tag{(\Upsilon\Upsilon)}$$

$$q_{co}^{ads} = k_{fc} P_{co} \left(1 - \theta_{CO} - \theta_O - \theta_H \right) \tag{(TF)}$$

$$q_{o2}^{ads} = k_{fo} P_{o2} \left(1 - \theta_{CO} - \theta_O - \theta_H \right)^n \tag{7\Delta}$$

در رابطه (۲۱)،
$$S_{g-l}$$
 نرخ انتقال جرم آب به دلیل چگالش و
تبخیر میباشد که به صورت رابطه (۲۶) تعریف میشود [۲۲ و ۲۷].
 $S_{g-l} = h_{pc} \left(P_v - P_{sat} \right)$ (۲۶)
در رابطه (۲۶) پارامتر h_{pc} مطابق رابطه (۲۷) تعیین میگردد

[۲۲ و ۲۷].

$$\begin{split} h_{pc} &= \frac{k_c \varepsilon \left(1-s\right) Y_{h2o}}{2RT} \left[1 + \frac{\left| P_v - P_{sat} \right|}{P_v - P_{sat}} \right] + \frac{k_e \varepsilon s \, \rho_l}{2M_{h2o}} \left[1 - \frac{\left| P_v - P_{sat} \right|}{P_v - P_{sat}} \right] \end{split} \tag{YY}$$

$$eta control to the equation of the equated equation of the$$

$$log_{10}^{P_{sat}} = -2.1794 + 0.02953(T - 273.2) - 9.183 \times 10^{-5} (T - 273.2)^2 + 1.445 \times 10^{-7} (T - 273.2)^3$$
(YA)

در رابطه (۲۸)، مقدار دما برحسب کلوین بوده و فشار اشباع آب برحسب اتمسفر محاسبه می گردد [۲۲].

۲-۵-۲ معادله انتقال اشباع آب مایع در الکترودهای متخلخل

معادلاتی که تا به اینجا ارائه شدند روابط مربوط به انتقال مخلوط گازی در کانال و الکترودهای متخلخل بودند. زمانی که فشار بخار آب از فشار اشباع تجاوز می کند، چگالش شروع می شود و بنابراین در قسمت الکترودهای متخلخل آب مایع وجود خواهد داشت. درون الکترودهای متخلخل (لایه نفوذ گاز و لایه کاتالیستی) آب مایع توسط عمل مویینگی رانده می شود که این عمل مویینگی به صورت اختلاف بین فشار فاز مایع و گاز تعریف می شود. حال در این قسمت به بیان معادلات انتقال آب مایع درون الکترودهای متخلخل پرداخته می شود [۲۱].

• معادله پيوستگي [٢٧]

$$\frac{\partial \left(\rho_{l} \varepsilon s\right)}{\partial t} + \nabla \left(\rho_{l} \overrightarrow{u_{l}}\right) = (S_{g-l}) M_{h2o}$$
(٢٩)

در معادله (۲۹)، $\overrightarrow{u_i}$ بردار سرعت ظاهری آب مایع میباشد. در محیطهای متخلخل، بر اساس قانون دارسی، سرعت آب مایع از رابطه (۳۰) به دست میآید [۲۱].

$$\overrightarrow{u_l} = -\frac{KK_{rl}}{\mu_l} \nabla P_l \tag{($``)}$$

در رابطه (۳۰)، K_n نفوذپذیری نسبی برای فاز مایع و P_l فشار P_l مایع میباشد که به صورت رابطه (۳۱) با فشار مخلوط گازی (P_g) ارتباط دارد [۲۲ و ۲۶].

$$P_l = P_g - P_c \tag{(1)}$$

در رابطه (۳۱)، P_c فشار مویینگی نامیده می شود و تابعی از کسر حجمی اشباع مایع می باشد. رابطه تجربی که بین فشار مویینگی و اشباع آب مایع وجود دارد به صورت رابطه (۳۲) می باشد [۲۸، ۲۴، ۲۵، ۲۷ و ۲۸].

$$P_{c} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{K}} \sigma \cos \theta_{c} J(s) \tag{77}$$

در رابطه (۳۲)، σ کشش سطحی، θ_c زاویه تماس و (s) تابع معروف لورت میباشد که با توجه به آب گریز بودن و یا آب دوست بودن سطوح تماس ماده متخلخل الکترودها، این تابع به صورت روابط (۳۳) و (۳۴) بیان می شود [۲۹].

$$J(s) = 1.417s - 2.120s^{2} + 1.263s^{3}, \ \theta_{c} > 90^{\circ}$$
 (TT)

$$J(s) = 1.417(1-s) - 2.120(1-s)^2 + 1.263(1-s)^3$$
 , $\theta_c < 90^\circ$ (۳۴) نفوذپذیری نسبی برای فاز گاز و مایع (در روابط (۱۵) و (۳۰)) به

صورت روابط (۳۵) و (۳۶) تعریف می
شود [۲۱، ۲۵ و ۲۶].
 $K_{\rm rg} = \left(1-s\right)^3$

$$K_{rl} = s^3 \tag{(\%)}$$

حال با ترکیب روابط (۱۵)، (۳۰) و (۳۱) و جایگذاری در معادله پیوستگی فاز مایع (رابطه (۲۹)) به معادله اشباع آب مایع در حالت گذرا (رابطه (۳۷)) میرسیم که با حل این معادله، مقدار اشباع آب مایع در قسمت الکترودهای متخلخل محاسبه می گردد [۲۱ و ۲۷].

$$\frac{\partial(\rho_l \varepsilon s)}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\rho_l \frac{\mu_g}{\mu_l} \frac{K_{rl}}{K_{rg}} \overline{u_g} \right) = -\nabla \cdot \left(\rho_l \frac{KK_{rl}}{\mu_l} \frac{dp_c}{ds} \nabla s \right) + (S_{g-l}) M_{h2o}$$
(TY)

1 Leverett's Function

۲-۶- خواص ترمودینامیکی مخلوط گازی

برای محاسبه خواص ترمودینامیکی مخلوط گازی نظیر چگالی مخلوط از رابطه گاز ایدهال بهصورت زیر استفاده میکنیم [۳۰].

$$\rho_{mix} = \left(\frac{MP_g}{RT}\right)_{mix} \tag{(\%)}$$

$$M_{mix} = \frac{1}{\sum_{i} \left(\frac{X_{i}}{M_{i}} \right)} \tag{(49)}$$

در روابط (۳۸) و (۳۹)، ρ_{mix} چگالی مخلوط گازی، M_{mix} و M_{ii} در روابط (۳۸) و (۳۹)، γ_{mix} چگالی مخلوط گازی و گونه i، R ثابت M_i به ترتیب، جرم مولکولی مخلوط گازی و گونه P_g فشار مخلوط گازی جهانی گازها، T دمای کاری پیل سوختی و P_g فشار مخلوط گازی میباشد. ویسکوزیته مخلوط گازی نیز از رابطه (۴۰) به دست میآید [۳۰].

$$\mu_{mix} = \sum_{i} X_{i} \mu_{i} \tag{(f.)}$$

در رابطه (۴۰)، μ_i و μ_i به ترتیب، ویسکوزیته مخلوط گازی و گونه i میباشند.

۲-۷-افت ولتاژهای درون پیل سوختی (مشخصات قطبیت)

افت پتانسیل پیل سوختی به دلیل اتلافهایی مانند افت فعالسازی سمت آند و کاتد که برابر اضافه ولتاژ لازم برای راندن واکنشدهنده به سطح کاتالیست میباشد و همچنین افت ولتاژ ناشی از مقاومت الکترودها در مقابل جریان الکترون و مقاومت الکترولیت در برابر حرکت یون و سایر مقاومتهای درونی پیل ناشی میشود؛ بنابراین، ولتاژ دریافتی از پیل سوختی به کمک رابطه (۴۱) که توسط مین^۲ ارائهشده است، محاسبه می *گر*دد [۱۶ و ۳۱].

$$V_{cell} = V_{oc} - \eta_a - \eta_c - \eta_{ohmic} \tag{(f1)}$$

در رابطه (۴۱)، $V_{oc} V_{oc}$ ولتاژ مدارباز پیل سوختی، η_a افت فعال سازی سمت آند، η_c افت ناشی از ممت آند، η_c افت ناشی از مقاومتهای درونی پیل سوختی میباشد که به صورت روابط (۴۲) تا (۴۲) محاسبه می گردند [۱۶ تا ۱۸].

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha_a F} \sinh^{-1} \left[\left(\frac{1}{1-s} \right) \left(\frac{i_h}{2k_{eh} \theta_H} \right) \right] \tag{FT}$$

2 Min

$$X_{i} = \frac{Y_{i}M_{i}}{\sum_{i}(Y_{i}M_{i})} \tag{(a)}$$

شرط مرزی جریان توسعهیافته در خروجی کانال به صورت زیر اعمالشده است [۲۲].

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial x} = 0 \quad , \quad \frac{\partial X_i}{\partial x} = 0 \quad , \quad p = p_{out} \tag{(\Delta Y)}$$

بر روی دیوارهها نیز شرط مرزی عدم لغزش و عدم نفوذ جرم لحاظ میگردد [۲۲ و ۲۵].

$$\vec{V} = 0$$
 , $\frac{\partial X_i}{\partial n} = 0$, $\frac{\partial P}{\partial n} = 0$, $\frac{\partial S}{\partial n} = 0$
($n = 0$, $\vec{A} = 0$) (ΔT)

لازم به ذکر است که لایه کاتالیستی آند بهصورت حجم کنترل در نظر گرفته شده است و لذا مصرف واکنش دهندهها در داخل لایه کاتالیستی بهصورت عبارات چشمه مطابق روابط (۲۰) تا (۲۲) اعمال شده است و بنابراین شرط مرزی لایه کاتالیستی آند/غشاء بهفرم رابطه (۵۳) اعمال می شود.

۳- روش عددی و الگوریتم حل

در این پژوهش، معادلات ارائهشده در بخش قبل شامل بقای جرم، مومنتوم، بقای اجزاء و اشباع آب مایع^۱ به همراه سایر معادلات کمکی به صورت همزمان حل میشوند و میدانهای سرعت، فشار، غلظت هر یک از اجزاء واکنش شیمیایی و اشباع آب مایع به دست میآیند. جهت گسستهسازی معادلات حاکم بر جریان پیل سوختی، از روش حجم محدود استفادهشده است. شبکهبندی فضای محاسباتی به صورت غیریکنواخت بوده و حل عددی معادلات حاکم با استفاده از کد نویسی به زبان فرترن^۲ صورت گرفته است. همچنین برای حل معادلات بقای جرم، مومنتوم و پواسون فشار، الگوریتم سیمپل^۳ به کار گرفتهشده است. شبکه مورداستفاده همکان^۴ بوده و برای جلوگیری از فشار نوسانی از درونیابی رای-چوی^۵ استفادهشده است. معادلات به صورت ضمنی و با استفاده از الگوریتم ماتریس سه قطری² حلشدهاند. شبیهسازیهای انجامشده به صورت گذرا بوده و

1 Saturation of Liquid Water (S)

- 2 Fortran
- 3 SIMPLE (Semi Implicit Method for Pressure Linked Equation)
- 4 Co-Located
- 5 Rhie-Chow Interpolation
- 6 Tri-Diagonal Matrix Algorithm (TDMA)

$$\eta_c = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln\left[\left(\frac{1}{1-s}\right)\left(\frac{i_a}{i_{oc}}\right)\right] \tag{FT}$$

$$\eta_{ohmic} = i_a R_{ohmic} \tag{(ff)}$$

$$\dot{k}_{h} = 2\theta_{H}k_{eh}\sinh\left(\frac{\eta_{a}}{b_{h}}\right) \tag{6}$$

$$i_{co} = k_{ec} \theta_{CO} e^{\frac{\eta_a}{b_{co}}} \tag{(ff)}$$

$$i_a = i_h + i_{co} \tag{(FY)}$$

در روابط (۴۲) تا (۴۷)، i_H چگالی جریان تولیدی از واکنش اکسایش هیدروژن، i_{co} پگالی جریان تولیدی از واکنش اکسایش کربنمونوکسید، i_{oc} چگالی جریان کلی سمت آند، i_{oc} چگالی جریان تبادلی سمت کاتد، R_{ohmic} مقاومت اهمی پیل سوختی، α_a مریب انتقال بار سمت کاتد میباشد.

۲-۸- شرایط مرزی

شرایط مرزی دیریکله برای مرز ورودی به کانال آند اعمال شده است که به صورت رابطه (۴۸) میباشد [۲۲، ۲۵، ۳۰، ۳۱].

$$u = u_{a.in}, v = 0, T = T_{cell}, s = 0, \frac{\partial P}{\partial x} = 0$$

$$X_i = X_i^{in}, i = h2, h20, o2, co$$
(*A)

در رابطه (۴۸) مقدار سرعت ورودی به کانال، ^سر^{a.in}، به صورت تابعی از ضریب استوکیومتری جریان ^خ، با استفاده از روابط زیر حاصل میشود [۳۰ و ۳۱].

$$u_{a.in} = \xi \frac{I_{ref}}{2F} \frac{A_{MEA}}{A_{ch}} \frac{M_{h2}}{\rho_{h2}^{in}} \quad or \quad u_{a.in} = \xi \frac{I_{ref}}{2F} \frac{A_{MEA}}{A_{ch}} \frac{1}{C_{h2}^{in}}$$
(49)

$$\rho_{h2}^{in} = \frac{P_a M_{h2}}{RT} Y_{h2}^{in} \tag{(\Delta.)}$$

در روابط فوق، I_{ref} چگالی جریان مرجع، A_{MEA} مساحت هندسی MEA، A_{ch} سطح مقطع کانال و P_a فشار کاری سمت آند پیل سوختی میباشد. همچنین کسر جرمی اجزاء در ورودی به شکل زیر به دست میآید.

جهت بررسی همگرایی حل عددی در هر گام زمانی، در زمانهای ابتدایی خطای نسبی به میزان ۰۰٬۰۰۱ و در سایر زمانها به میزان ۰۰/۰۰۰۰ در نظر گرفتهشده است. بهمنظور بررسی استقلال حل عددی از شبکه محاسباتی، شبکهبندیهای مختلف بررسیشدهاند و بر اساس نتایج، انتخاب شبکه ۳۰×۶۳ انتخاب بهینهای بوده و ریزتر نمودن ابعاد شبکه تأثیر چندانی بر نتایج ندارد (تعداد نقاط شبکه در جهت عمودی برای کانال جریان ۱۲، برای لایه نفوذ گاز ۱۲ و برای لایه کاتالیستی ۶ نقطه در نظر گرفتهشده است).

۴- تجزیه و تحلیل نتایج

در این بخش بهمنظور اعتبارسنجی نتایج حاصل از شبیهسازی عددی، ابتدا نتایج عددی مربوط به منحنی عملکردی پیل سوختی برای مدل تکفاز و دوفاز به همراه نتایج تجربی تیسیانللی و همکاران [۳۲] ارائهشده است که در شبیهسازی این قسمت از هیدروژن خالص بهعنوان سوخت ورودی به آند استفادهشده است. سپس نتایج مربوط به تأثیر تزریق ناخالصی مونواکسید کربن به سوخت هیدروژن ورودی به آند بر چگالی جریان خروجی پیل سوختی در دو حالت پایا و گذرا ارائه و تحلیلشدهاند. در انتها، نتایج مربوط به تأثیر تزریق هوا به سوخت مسمومشده بر عملکرد خروجی پیل سوختی گزارششده است.

۴-۱- اعتبارسنجی نتایج عددی

شکل ۲ تغییرات چگالی جریان را در ولتاژهای مختلف پیل سوختی و برای جریان تکفاز و دوفاز در مدل دوبعدی به همراه نتایج تجربی تیسیانللی و همکاران [۳۲] نشان میدهد. پارامترهای مورد استفاده در مدلسازی در جدول ۱ ارائهشده است. با بررسی نتایج شکل ۲ مشاهده میشود که نتایج عددی در چگالی جریانهای پایین تطابق قابل قبولی با نتایج تجربی دارند؛ اما در محدوده چگالی جریانهای بالا (بیشتر از ²-۲ ۲ ۲/۴) بین نتایج تجربی و عددی مقداری اختلاف وجود دارد و نتایج عددی مقدار چگالی جریان مقداری اختلاف وجود دارد و نتایج عددی مقدار چگالی جریان مورت گرفته است و سمت کاند لحاظ نگردیده است، لذا تغییرات صورت گرفته در سمت کاند ازجمله کاهش کسر جرمی اکسیژن، تشکیل آب مایع (در حالت دوفاز) و موارد مشابه دیگر که بر نمودار قطبیت پیل سوختی و بهطورکلی بر عملکرد پیل سوختی تأثیرات

زیادی می گذارند، در نظر گرفته نشدهاند. به همین دلیل، در چگالی جریانهای بالا، علاوه بر تشکیل آب مایع که باعث افت ولتاژ پیل سوختی می گردد (افت غلظتی)، کاهش نسبتاً زیاد غلظت اکسیژن نیز منجر به افزایش افت فعالسازی کاتد می شود و ولتاژ پیل سوختی را کاهش می دهد که در نظر گرفته نشدن این دو مورد باعث انحراف نتایج عددی از نتایج تجربی شده است.

۲-۴- بررسی مسمومیت کاتالیست آند در حالت پایا

با حضور ناخالصی مونواکسید کربن در سوخت هیدروژن ورودی به آند (حتی به میزان غلظت بسیار کم) عملکرد پیل سوختی بهشدت تحت تأثیر قرار می گیرد. در این بخش تأثیر ورود ناخالصی مونواکسید کربن به درون پیل سوختی به صورت پایا موردبررسی قرار گرفته است.

در شبیه سازی مسمومیت کاتالیست در حالت پایا مرتبه واکنش برابر دو فرض شده است (۲= n) و برای حل معادلات تعادلی از روابط تحلیلی موجود در مدل ارائه شده توسط اشپرینگر و همکاران [۶] استفاده شده است. در جدول ۲ (نمونه ۱) پارامترهای سینتیکی مورد استفاده جهت شبیه سازی مسمومیت کاتالیست آند در حالت پایا به همراه شرایط کاری پیل سوختی گزارش شده است و نتایج عددی حاصل به همراه نتایج عددی اشپرینگر و همکاران [۷] در شکل ۳ حاصل به همراه نتایج عددی اشپرینگر و همکاران [۷] در شکل ۳ الف ارائه شده است. همچنین، پارامترهای ارائه شده در جدول ۲ (نمونه ۲) مربوط به مدل سازی مسمومیت کاتالیست آند در حالت



Fig. 2: The simulated polarization curve and comparison with experimental data [32]

| پارامتر | تعريف پارامتر | مقدار | واحد | |
|---------------------|------------------------------------|----------------------------------|--|--|
| L | طول کانال | •/•٧١١٢ | (m) | |
| H_{CH} | ارتفاع كانال | v/fg $\times 10^{-4}$ | (m) | |
| H_{GDL} | ضخامت لايه نفوذ گاز | ۲/۵۴×10 ⁻⁴ | (m) | |
| H_{CL} | ضخامت لایه کاتالیستی | $\tau/\lambda\nu \times 10^{-5}$ | (m) | |
| K_{gdl} | نفوذپذیری لایه نفوذ گاز | $n/v r 	imes 10^{-11}$ | (m^2) | |
| K_{cl} | نفوذپذیری لایه کاتالیستی | $n \times 10^{-14}$ | (m^2) | |
| \mathcal{E}_{GDL} | ضريب تخلخل لايه نفوذ گاز | ٠/۴ | _ | |
| \mathcal{E}_{CL} | ضريب تخلخل لايه كاتاليستى | •/۲٨ | - | |
| T_{cell} | دمای کاری پیل سوختی | ۳۲۳ | (K) | |
| P_a | فشار کاری آند | ٣ | (atm) | |
| D_{H2}^{ref} | ضريب نفوذ مرجع هيدروژن | •/91 ۵ | $(cm^2 s^{-1}), (1atm, 307 K)$ | |
| D_{H2o}^{ref} | ضريب نفوذ مرجع بخار آب | •/٢۵۶ | $(cm^2 s^{-1}), (1atm, 307 K)$ | |
| $lpha_{a,c}$ | ضریب انتقال بار سمت آند و کاتد | • /۵ | _ | |
| $i_{0,a}^{ref}$ | چگالی جریان انتقالی آند | 10 ⁵ | $\left(A m^{-2}\right)$ | |
| R _{ohmic} | مقاومت اهمی پیل سوختی | •/۵ | $\left(\Omega \ \mathrm{cm}^2\right)$ | |
| i _{oc} | چگالی جریان تبادلی کاتد | ٨ | $\left(A m^{-2}\right)$ | |
| V _{oc} | ولتاژ مدارباز | ۱/•۴ | (V) | |
| ξ | ضریب استوکیومتری سوخت ورودی به آند | ٣ | - | |
| $\mu_{_{H2}}$ | ويسكوزيته ديناميكي هيدروژن | \cdot /٩٩٣× 10^{-5} | (Pa s) | |
| $\mu_{_{H2o}}$ | ویسکوزیته دینامیکی بخار آب | $r/a \times 10^{-5}$ | (Pa s) | |
| $\theta_{c, GDL}$ | زاویه تماس در لایه نفوذ گاز | 11. | (°) | |
| $\theta_{c, CL}$ | زاویه تماس در لایه کاتالیستی | ٩۵ | (°) | |
| k _e | ثابت نرخ تبخير | 1×10^{-4} | $\left(\operatorname{Pa}^{-1}\operatorname{s}^{-1}\right)$ | |
| k _c | ثابت نرخ چگالش | ۵۰۰۰ | (s^{-1}) | |

[۳۲] جدول ۱: پارامترهای مورداستفاده در شبیه سازی Table 1: The parameters used in simulations [32]

پایا و مقایسه نتایج عددی حاصل با نتایج تجربی لی و همکاران [۳۳] میباشد که این نتایج در شکل ۳ - ب ارائهشده است.

شکل ۳ منحنی تغییرات افت فعالسازی آند را در چگالی جریانهای مختلف و در ناخالصیهای مختلف مونواکسید کربن نشان میدهد که با افزایش چگالی جریان خروجی، مقدار اضافه ولتاژ آند

افزایش پیدا می کند. همان طور که مشاهده می شود نتایج مدل سازی تطابق قابل قبولی با نتایج عددی اشپرینگر [۷] و نتایج تجربی لی و همکاران [۳۳] دارند که بیانگر درستی حل عددی می باشد.

اشپرینگر و همکاران [۷] یک چگالی جریان بحرانی را معرفی کردند که بعدازآن لایه کاتالیستی به شدت تحت تأثیر مسمومیت



شکل ۳: منحنی تغییرات اضافه ولتاژ بر حسب چگالی جریان خروجی در غلظت های مختلف مونواکسید کربن (الف): مقایسه نتایج عددی با نتایج عددی اشپرینگر و همکاران [۷] (ب): مقایسه نتایج عددی با نتایج تجربی لی و همکاران [۳۳]

Fig. 3: Anode over potential for the various concentration of CO. (a) the comparison of present numerical results with the numerical results in Springer et al. [7]; (b) the comparison of present numerical results with the experimental data in Lee et al. [33].

مونواکسید کربن قرار می گیرد. این چگالی جریان بحرانی زمانی اتفاق میافتد که مقدار مونواکسید کربن به یک نقطه اشباع میرسد که در آن، نرخ جذب و دفع مونواکسید کربن به تعادل رسیده و نرخ اکسایش مونواکسید کربن بسیار ناچیز و نزدیک به صفر میباشد. در این نقطه بحرانی، مقدار مونواکسید کربن جذب شده ماکزیمم بوده و مقدار آن از طریق رابطه (۵۴) محاسبه می شود. همچنین در این حالت چگالی جریان تولید شده توسط واکنش اکسایش هیدروژن کمترین مقدار خود را داراست [۷].

$$\theta_{CO} = 1 - \left[\frac{b_{fc}}{b_{fc} + P_{co}} \right] \tag{\DeltaF}$$

با استفاده از معادلات تعادلی (۸) تا (۱۰) و با فرض صفر بودن ، مقدار چگالی جریان بحرانی به صورت رابطه زیر خواهد بود [۷].

$$i_{hl} = k_{fh} P_{H2} \left[\frac{b_{fc}}{b_{fc} + P_{co}} \right]^n \tag{\Delta\Delta}$$

رابطه (۵۵) نشان میدهد که با افزایش غلظت مونواکسید کربن چگالی جریان بحرانی کاهش پیدا میکند که این نتیجه با بررسی نتایج مدلسازی شکل ۳ نیز حاصل میشود. به عنوان مثال در شکل ۳ – ب با افزایش غلظت مونواکسید کربن از ۹۲ ۵۰ به ۱۰۰ ppm پگالی جریان بحرانی از ۰/۳۸ به ۲۰/۳۰ کاهش پیداکرده است. برای چگالی جریانهای کمتر از مقدار بحرانی، عملکرد پیل

سوختی تحت تأثیر کاتالیست مسموم شده قرار نمی گیرد که این ویژگی در نتایج شکل ۳ مشاهده می شود. مطابق نتایج حاصل از شبیه سازی، تنها زمانی که چگالی جریان از مقدار بحرانی فراتر می رود ولتاژ پیل سوختی به شدت افت می کند (افزایش شدید اضافه ولتاژ آند). این افزایش شدید اضافه ولتاژ آند باعث شتاب دادن به واکنش اکسایش مونواکسید کربن و حذف سریع مونواکسید کربن از لایه کاتالیستی می شود.

با بررسی نتایج شکل ۳ – ب مشاهده می شود که مقدار اضافه ولتاژ آند با افزایش غلظت مونواکسید کربن موجود در سوخت هیدروژن، افزایش پیدا می کند. همچنین، در این نتایج سه رژیم متمایز در غلظتهای بالای مونواکسید کربن (mpm ۵۰ و ۲۰۰ و قابل مشاهده است. در رژیم چگالی جریانهای پایین (بین صفر تا ۸ ²⁻ ۳ ۳ /۰ برای mpm ۵۰ و بین صفر تا ²⁻ ۲ ۸ ۱/۰ برای ۲۰۰ ا افزایش نسبتاً کمی در مقدار اضافه ولتاژ آند مشاهده می شود. هنگامی که چگالی جریان از ²⁻ ۲ ۸ ۲ /۰ برای mpm ۵۰ و از ²⁻ ۲ ۸ ۱ برای mpm ۱۰۰ بیشتر می شود، افزایش اضافه ولتاژ آند قابل توجه می شود که نشان می دهد عملکرد پیل سوختی به شدت تحت تأثیر مسمومیت مونواکسید کربن قرار می گیرد. هنگامی که چگالی جریان افزایش بیشتری پیدا می کند (بیشتر از ²⁻ ۲ ۸ ۵ ۸ ۰ برای ۳ ۸ ۵۰ برای م م می شود که نشان می دهد عملکرد پیل سوختی می می در این خابل توجه مسمومیت مونواکسید کربن قرار می گیرد. هنگامی که چگالی جریان افزایش بیشتری پیدا می کند (بیشتر از ²⁻ ۸ ۸ ۵ ۸ برای ۳ ۸ ۵ ۰ ۱

| واحد | نمونه ۴ [۱۶] | نمونه ۳ [۱۸] | نمونه ۲ [۳۳] | نمونه ۱ [۷] | تعريف پارامتر | پارامتر |
|--|-----------------------------|--------------------------------|-------------------------|-----------------------|--|--------------------|
| (atm) | ۲/۷۵×۱۰ ^{-۷} | ۱×۱۰ ^{-۲} | ۴/۵×۱۰ ^{-۵} | ۲×۱۰ ^{-۵} | ثابت تعادلی دفع CO | b _{fc} |
| (atm) | •/۵ | •/•۶۲ | • /۵ | ۰/۵ | ثابت تعادلی دفع H ₂ | b _{fh} |
| $(A \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1})$ | ١. | ۳۰۰ | •/•۶ | •/•۶ | ثابت نرخ جذب CO | k _{fc} |
| $(A \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1})$ | ١ | ۲۰۰ | ٣ | ۴ | ثابت نرخ جذب H ₂ | k _{fh} |
| $(A \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1})$ | - | ۳/۹ | - | - | 0_2 ثابت نرخ جذب | k _{fo} |
| $(A \text{ cm}^{-2})$ | - | _ | Δ×۱٩ | ۱×۱۰ ^{-۹} | ثابت نرخ الكترواكسايش CO | k _{ec} |
| (A cm ⁻²) | ۴ | •/۵۴ | ٠/٧۵ | • /۵ | ثابت نرخ الكترواكسايش H ₂ | k _{eh} |
| (A cm ⁻²) | - | ۶ | _ | - | ثابت نرخ اکسایش H – O | k _{oh} |
| (A cm ⁻²) | - | ۱۰۰ | - | - | ثابت نرخ اکسایش 0 – CO | k _{oc} |
| $(\Omega \text{ cm}^2)$ | ٠/٣ | • / 1 | _ | _ | مقاومت اهمى پيل | R _{ohmic} |
| (C cm ⁻²) | •/) | •/ \ | _ | _ | چگالی سطح کاتالیست ضربدر ثابت فارادی | $ ho_{pt}$ |
| (A cm ⁻²) | γ×۱۰ ⁻ 4 | ۰/۲×۱۰ ^{-۵} | _ | - | چگالی جریان تبادلی سمت کاتد | i _{oc} |
| (V) | ١/٢ | ١/٢۴ | - | - | ولتاژ مدارباز | Voc |
| (atm) | ٣ | ١ | ۱/۵۵ | ٢ | فشار کاری سمت آند | Pa |
| (°C) | ٨٠ | ۶۵ | ٨۵ | ٨٠ | دمای کاری پیل سوختی | T _{cell} |
| - | ۱/۵ | ۱/۵ | ٣ | ٣ | ضريب استوكيومتري جريان | ξ |
| - | •/۵ | ١ | _ | _ | ضريب انتقال بار سمت كاتد | α _c |
| - | •/۵ | • /٣۶ | • /۵ | •/۵ | ضریب انتقال بار سمت آند | α _a |
| - | - | - | • /۵ | • /۵ | شیب تافل در واکنش اکسایش هیدروژن و CO | α _{H,CO} |
| - | ·/. ١ • • | /) • • | ·/. ۱ • • | '/. • | رطوبت نسبى سوخت ورودى | RH _a |
| (m) | ۰/۰۷۱۱۲(فرض) | •/•Y | • / • ¥ • ¥ | •/•٧١١٢ | طول کانال | L |
| (m) | ^{۴-} ۲۱×۷/۶۲(فرض) | ۰ <i>۳ – ۳</i> | ۲×۱۰ ^{-۳} | V/87×1+ | ارتفاع كانال | Н _{СН} |
| (m) | ⁺⁻ ۲/۵۴×۱۰(فرض) | •/ * ×1• ⁻ * | ۲/۵۴×۱۰ ^{-۴} | ۲/۵۴×۱۰ ^{-۴} | ضخامت لايه نفوذ گاز | H _{GDL} |
| (m) | ⁶⁰ ۲/۸۷×۱۰ (فرض) | ۵- ۲/۸۷×۱۰ (فرض) | ۲/•۴۶۵×۱۰ ^{-۵} | ۲/۸۷×۱۰ ^{-۵} | ضخامت لایه کاتالیستی | H _{CL} |

جدول ۲: پارامترهای مورداستفاده در شبیهسازی Table 2: The parameters used in simulations

(۸) به جای ترم اکسایش هیدروژن از *i_a* استفادهشده است. دلیل آن صرفنظر کردن از ترم اکسایش مونواکسید کربن میباشد؛ زیرا در محدوده چگالی جریانهایی که در این پژوهش در نظر گرفتهشده است، مقدار آن در مقایسه با ترمهای جذب و دفع نسبتاً کوچکتر بوده و قابل صرفنظر کردن میباشد. همچنین در این رابطه از ترم مربوط به واکنش هیدروژن جذبشده با اکسیژن جذبشده نیز به

پیداکرده و اضافه ولتاژ آند با شیب ملایمی افزایش مییابد و مقدار ولتاژ پیل سوختی نیز بهآرامی به صفر نزدیک میشود.

۴–۳- بررسی مسمومیت کاتالیست آند در حالت گذرا

در این قسمت جهت مدل سازی و بررسی مسمومیت کاتالیست در حالت گذرا، در معادلات تعادلی ارائهشده روابط (۸) تا (۱۰)، در رابطه



شكل ۴: تأثير غلظت مونواكسيد كربن بر چگالى جريان خروجى Fig. 4: The effect of CO concentration on the output current density

دلیل ناچیز بودن صرفنظر شده است. در رابطه (۱۰) نیز از ترم دفع اکسیژن به دلیل کوچکتر بودن نسبت به سایر ترمها صرفنظر شده است. همچنین در مدلسازیهای حالت گذرا مرتبه واکنش بهصورت درجه یک فرض شده است(n=۱).

۴-۳-۱ بررسی تأثیر غلظت مونواکسید کربن بر چگالی جریان خروجی

در شکل ۴ تأثیر غلظت مونواکسید کربن بر پاسخ دینامیکی مقدار چگالی جریان خروجی پیل سوختی نشان دادهشده است. پارامترهای به کاررفته در مدلسازی این بخش در جدول ۲ (نمونه ۳) ارائهشده است.

هنگامی که مونواکسید کربن به سوخت تزریق میشود مقدار چگالی جریان به شدت کاهش پیدا می کند و پس از گذشت زمان طولانی درنهایت به مقدار ثابتی میل می کند. با افزایش غلظت مونواکسید کربن زمان لازم برای رسیدن به پاسخ پایا کاهش پیدا می کند. بهعنوانمثال، در حالتی که غلظت مونواکسید کربن برابر بر عمل ۱۰ است، زمان پایا شدن تقریباً ۳۳ دقیقه بوده درحالی که ناطت مونواکسید کربن بر مقدار چگالی جریان پایا نیز تأثیرگذار می باشد. بهطوری که افزایش غلظت مونواکسید کربن باعث کاهش مقدار چگالی جریان پایا شده است. مثلاً در غلظت مونواکسید جریان پایا برابر ۲۰ م ۱۰۵ بوده که با افزایش غلظت مونواکسید کربن تا ۱۰۰ وست.

باوجود این که افزایش غلظت مونواکسید کربن باعث کاهش چگالی

جریان پایا می شود، اما میزان این تغییرات با افزایش غلظت مونواکسید کربن به تدریج کاهش پیداکرده است به طوری که تغییر مقدار چگالی جریان پایا در غلظتهای ۹۰ ppm تا ۱۰۰ بسیار ناچیز می باشد؛ بنابراین حساسیت چگالی جریان پایا به غلظت مونواکسید کربن در غلظتهای پایین بسیار بیشتر می باشد.

۴-۳-۲ بررسی تأثیر حذف مونواکسید کربن از سوخت مسمومشده

نتایج عددی شکل ۵ مربوط به تغییرات چگالی جریان پیل سوختی در طول زمان در ولتاژ ۰/۶ ولت و در غلظت ۵۳ ppm در دو حالت استفاده از هوا و اکسیژن به عنوان سوخت ورودی به کاتد می باشد. این نمودار پاسخ دینامیکی چگالی جریان پیل سوختی را برحسب زمان نشان میدهد. در زمان ۱۵ دقیقه، ناخالصی مونواکسید کربن به میزان ۵۳ ppm وارد سوخت هیدروژن ورودی می شود که باعث افت شدید چگالی جریان در مدتزمان ۸ دقیقه (t = 23 min) می شود. هنگامی که از اکسیژن بهعنوان سوخت ورودی به کاتد استفاده می شود، چگالی جریان حدود ٪۹۲ افت میکند (کاهش چگالی جریان از ۱۹۰۰ به ۵۰ mAcm⁻²) که نرخ کاهش جریان بر ابر ۲۵۰ mAcm⁻¹ می باشد. هنگامی که از هوا به عنوان سوخت ورودی به کاتد استفاده می شود، چگالی جریان حدود ٪۹۰ افت می کند (کاهش چگالی جریان از ۱۰۵۰ به ۲۰۰ mA cm⁻² min) که نرخ کاهش جریان برابر ۱۰۰ mA cm-2 می باشد. علی رغم این که مقدار غلظت مونواکسید کربن موجود در سوخت بسیار کم (۵۳ ppm) میباشد، اما این میزان آلایندگی کم نیز سریعاً کاتالیست آند را مسموم میکند و لذا تأثیر تعیین کنندهای



شکل ۵: تأثیر حذف مونواکسید کربن از سوخت مسمومشده بر چگالی جریان خروجی و مقایسه با نتایج عددی و تجربی [۱۸]

Fig. 5: The effect of removing CO from the contaminated fuel on the output current density and comparing the results with the numerical and experimental results in Ref. [18]



شکل ۶: تأثیر تزریق هوا به سوخت مسمومشده ورودی بر چگالی جریان خروجی و مقایسه نتایج با نتایج تجربی [۱۸] Fig. 6: The effect of anode air bleeding on the output current density and comparing the results with experimental data in Ref. [18]

اولیه میرسد که این موضوع نشان میدهد اثر مسمومیت کاتالیست کاملاً از بین نرفته است.

به دلیل اینکه مقداری از ناخالصی مونواکسید کربن بر روی سطح کاتالیست جذبشده است، با حذف مونواکسید کربن از سوخت ورودی به آند این میزان مونواکسید کربن جذبشده روی سطح کاتالیست باقی میماند و باعث میشود که اثر مسمومیت به کلی از بین نرود و بعد از گذشت زمان طولانی نیز همچنان اثر مخرب آن باقی بماند. روشهای مختلفی جهت از بین بردن اثر مخرب مسمومیت باقیمانده بر روی سطح کاتالیست وجود دارد که در این پژوهش از روش تزریق هوا به سوخت مسمومشده استفاده شده است که نتایج آن در بخش بعدی ارائه می گردد. بر عملکرد پیل سوختی می گذارد. بعد از گذشت حدود ۱۵ دقیقه از لحظه شروع آلودگی (t = 30 min) چگالی جریان به یک مقدار پایا می سد که در حالت استفاده از سوخت اکسیژن مقدار چگالی جریان پایا برابر ²-۲۹ mA cm و در حالتی که هوا وارد کاتد می شود این مقدار برابر ²-۲۳ mA cm می باشد که این شرایط پایا نمایانگر تعادل بین جذب و دفع مونواکسید کربن می باشد. وقتی که سوخت ورودی به آند از D/2 به هیدروژن خالص تغییر پیدا می کند (min 20 m) چگالی جریان خروجی پیل سوختی به تدریج افزایش می یابد. نرخ بازگشت چگالی جریان کم می باشد، به طوری که بعد از گذشت

¹ Recovery Rate

۴-۳-۳ بررسی تأثیر تزریق هوا به سوخت مسمومشده

همانطور که قبلاً بیان شد، یکی از روشهای کاهش اثر مخرب مسمومیت آند توسط مونواکسید کربن استفاده از هوا یا اکسیژن همراه سوخت ورودی میباشد که درواقع، با افزودن مقدار کمی اکسیژن به سوخت، مقدار چگالی جریان خروجی پیل سوختی افزایش مییابد و این امر باعث جبران افت چگالی جریان ناشی از مسمومیت آند و یا به عبارتی باعث خنثی کردن اثر مسمومیت میشود.

شکل ۶ نمودار تغییرات چگالی جریان پیل سوختی در ولتاژ ۶/۰ ولت در طول زمان را نشان میدهد. در این نمودار مقایسهای بین نتایج تجربی [۱۸] و نتایج حاصل از مدلسازی عددی صورت گرفته است. در زمانهای ابتدایی جریان سوخت هیدروژن خالص وارد کانال آند می شود. بعد از گذشت ۱/۵ دقیقه، ناخالصی مونواکسید کربن به میزان ۵۳ ppm به سوخت تزریق می شود که باعث کاهش مقدار چگالی جریان تولیدی (از ۱۸۰۰ به ۱۵۰ mA cm⁻²) در مدتزمان ۸/۵ دقیقه میشود. جهت بررسی تأثیر اضافه کردن هوا یا اکسیژن به سوخت دارای ناخالصی مونواکسید کربن، مقادیر مختلف هوا به سوخت ورودی در زمان ۲۷/۵ دقیقه تزریق می شوند و همان طور که نتایج نشان میدهند این امر سبب افزایش سریع مقدار چگالی جریان خروجی می شود. دلیل این افزایش چگالی جریان این است که اکسیژن موجود در هوا مونواکسید کربن جذب شده بر روی سطح کاتالیست را اکسید کرده که منجر به حذف مونواکسید کربن و تولید کربن دی کسید می گردد. با حذف مونواکسید کربن، کاتالیست دوباره فعال شده و هیدروژن بیشتری اکسید می شود و لذا چگالی جریان توليدي افزايش مييابد.

بیشتر شدن درصد هوای تزریقشده بهتدریج کاهش مییابد، بهطوریکه تزریق بیش از ۲۰٪ هوا به سوخت، بهبود بسیار ناچیزی را به همراه خواهد داشت که علّت آن به این واقعیت ارتباط داده میشود که تزریق مقدار زیاد هوا به سوخت آند منجر به رقیق شدن غلظت هیدروژن میشود و همچنین ممکن است مقداری از هیدروژن توسط اکسیژن موجود در هوا اکسید شود.

۴-۳-۴ بررسی اثر رقیقشوندگی سوخت مسمومشده

با تزریق هوا به سوخت مسمومشده (جهت کاهش اثر مسمومیت) مقداری نیتروژن نیز به سوخت تزریق میشود که با توجه به این فرض که نیتروژن در واکنشهای سطحی شرکت نمیکند، نیتروژن تزریقشده باعث رقیق تر شدن سوخت هیدروژن میشود. بر این اساس، در این قسمت تأثیر رقیق شوندگی سوخت مسموم شده بر مقدار چگالی جریان خروجی به صورت گذرا بررسی شده و نتایج عددی حاصل با نتایج تجربی بهیتا و همکاران [۱۶] مقایسه و اعتبار سنجی شده است.

نتایج عددی شکل ۲ مربوط به تغییرات چگالی جریان پیل سوختی در طول زمان در ولتاژ ۲/۶ ولت و در غلظتهای مختلف مونواکسید کربن و همچنین در حالت استفاده و یا عدم استفاده از رقیق کننده همراه سوخت هیدروژن ورودی میباشد و همان طور که مشاهده میشود نتایج عددی تطابق قابل قبولی با نتایج تجربی دارند. پارامترهای به کاررفته در شبیه سازی این بخش در جدول ۲ (نمونه ۴) ارائه شده است.



Fig. 7: The effect of diluting the contaminated fuel on cell performance and comparing the results with the experimental data in Ref. [16]

با توجه به نتایج، هنگامی که غلظت مونواکسید کربن از ۱۰ ppm به ۱۰۰ ppm افزایش می یابد، مقدار افت چگالی جریان نیز از ²-۱۳ Acm/ به 2-۰/۴۴ A cm افزایش پیدا می کند. لذا (همان گونه که قبلاً این نتيجه حاصل شد) افزايش غلظت ناخالصي مونواكسيد كربن منجر به افزایش افت چگالی جریان می شود. همچنین استفاده از رقیق کننده همراه سوخت ورودی نیز باعث افزایش افت چگالی جریان شده است. بهعنوان مثال، هنگامی که غلظت مونواکسید کربن برابر ۱۰۰ ppm است، افت چگالی جریان بدون استفاده از رقیق کننده برابر A cm⁻² ۰/۴۴ بوده (حدود ۷۳٪ چگالی جریان اولیه افت کرده است) و در حالت استفاده از رقیق کننده برابر ۰/۵۲ A cm⁻² می باشد (حدود ۸۶٪ چگالی جریان اولیه افت کرده است). استفاده از رقیق کننده جریان باعث می شود که هیدروژن کمتری به سطح کاتالیست برسد و واکنش اکسید شدن هیدروژن کاهش یابد و لذا جریان خروجی کمتری تولید خواهد شد.

۵- نتیجه گیری و جمع بندی

در این پژوهش به شبیهسازی تکفاز و دوفازی سمت آند پیل سوختی غشاء پلیمری پرداخته شد. همچنین، تأثیر آلایندگی سوخت هیدروژن بر عملکرد پیل سوختی و روشهای کاهش اثر مخرب آلایندگی نیز بررسی شد. نتایج حاصل شده از این پژوهش به شرح زير مىباشند:

• حضور مقدار بسیار کم ناخالصی مونواکسید کربن در سوخت هیدروژن منجر به افت شدید عملکرد پیل سوختی می گردد (کاهش حدود ۲۰٪ چگالی جریان در غلظت ۱۰ ppm در حدود ۳۰ دقیقه).

• افزایش غلظت مونواکسید کربن باعث کاهش چگالی جریان بحرانی می شود و لذا پیل سوختی در چگالی جریان های کمتری دچار افت شدید عملکرد خواهد شد.

• افزايش غلظت مونواكسيد كربن باعث افزايش اضافه ولتاژ سمت آند پیل سوختی و کاهش بیشتر چگالی جریان خروجی میگردد.

• حساسیت چگالی جریان حالت پایا به غلظتهای کم مونواکسید کربن نسبت به غلظتهای بالا بیشتر است.

• تزریق هوا به سوخت مسمومشده باعث بازیابی سریع چگالی جریان از دست فته می گردد (باز گشت حدود ۸۰٪ چگالی جریان اولیه در مدت ۲ دقیقه در اثر تزریق ۵٪ هوا در غلظت ۵۳ ppm).

• رقيق كردن سوخت هيدروژن مسمومشده توسط نيتروژن باعث تشدید افت چگالی جریان خروجی می شود (افزایش افت چگالی جریان از ۷۳٪ به ۸۶٪ در اثر رقیقشدن سوخت در غلظت ۱۰۰ ppm).

فهرست علائم علائم انگلیسی

| b | ثابت تعادلی دفع (atm) |
|--------------|--|
| С | غلظت مولى (mol m ⁻³) |
| D | $\left(\mathrm{m^{2}\ s^{-1}} ight)$ ضریب پخش (|
| i | $(A 	ext{ cm}^{-2})$ چگالی جریان (|
| K | ضریب نفوذپذیری (m²) |
| Р | فشار (Pa) |
| S | اشباع آب مایع |
| Т | دما (K) |
| V | ولتاژ (V) |
| X | کسر جرمی (ا kg kg^ |
| Y | کسر مولی (mol mol ⁻¹) |
| علائم يونانى | |
| α | ضريب انتقال بار |
| β | نرخ انتقال آب از غشاء در ازای عبور یک پروتون |
| ε | تخلخل (بدون بعد) |
| μ | لزجت دینامیکی (ا kg m ⁻¹ s ⁻¹) |
| heta | زاویه تماس سطح ([°])، کسر پوششی اجزاء در لایه |
| | كاتاليستى |
| ξ | ضريب استوكيومترى |
| ρ | چگالی (kg m ⁻³) |
| σ | کشش سطحی (N m ⁻¹) |
| بالانويسها | |
| ads | واكنش جذب سطحى |
| eff | ضريب مؤثر |
| زيرنويسها | |
| act | فعالسازى |
| cond | ميعان |

Journal of Energy Research, 27(12) (2003) 1095-1116.

- [9] T. Zhou, H. Liu, A 3D model for PEM fuel cells operated on reformate, Journal of Power Sources, 138(1) (2004) 101-110.
- [10] H. Chu, C. Wang, W. Liao, W. Yan, Transient behavior of CO poisoning of the anode catalyst layer of a PEM fuel cell, Journal of Power Sources, 159(2) (2006) 1071-1077.
- [11] C.-P. Wang, H.-S. Chu, Transient analysis of multicomponent transport with carbon monoxide poisoning effect of a PEM fuel cell, Journal of power sources, 159(2) (2006) 1025-1033.
- [12] U. Stimming, H. Oetjen, V. Schmidt, F. Trila, Performance Data of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using H2/CO as Fuel, J. Electrochem. Soc, 143(12) (1996) 3838-3842.
- [13] M. Murthy, M. Esayian, A. Hobson, S. MacKenzie, W.-k. Lee, J. Van Zee, Performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell exposed to transient CO concentrations, Journal of The Electrochemical Society, 148(10) (2001) A1141-A1147.
- [14] Z. Qi, C. He, A. Kaufman, Effect of CO in the anode fuel on the performance of PEM fuel cell cathode, Journal of Power Sources, 111(2) (2002) 239-247.
- [15] M. Murthy, M. Esayian, W.-k. Lee, J. Van Zee, The effect of temperature and pressure on the performance of a PEMFC exposed to transient CO concentrations, Journal of The Electrochemical Society, 150(1) (2003) A29-A34.
- [16] K.K. Bhatia, C.-Y. Wang, Transient carbon monoxide poisoning of a polymer electrolyte fuel cell operating on diluted hydrogen feed, Electrochimica Acta, 49(14) (2004) 2333-2341.
- [17] M. Hafttananian, A. Ramiar, A. Ranjbar, Novel techniques of oxygen bleeding for polymer electrolyte fuel cells under impure anode feeding and poisoning condition: A computational study using OpenFOAM®, Energy Conversion and Management, 122 (2016) 564-579.
- [18] L.-Y. Sung, B.-J. Hwang, K.-L. Hsueh, F.-H. Tsau, Effects of anode air bleeding on the performance of CO-poisoned proton-exchange membrane fuel cells, Journal of Power Sources, 195(6) (2010) 1630-1639.

mix مخلوط

m1

مدارباز oc

ref شرايط مرجع

مراجع

- [1] N. Zamel, X. Li, Effect of ntaminants on polymer electrolyte membrane fuel cells, Progress in Energy and Combustion Science, 37(3) (2011) 292-329.
- [2] N. Zamel, X. Li, Transient analysis of carbon monoxide poisoning and oxygen bleeding in a PEM fuel cell anode catalyst layer, International Journal of Hydrogen Energy, 33(4) (2008) 1335-1344.
- [3] J. Baschuk, X. Li, Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells, International Journal of Energy Research, 25(8) (2001) 695-713.
- [4] R.J. Bellows, E.P. Marucchi-Soos, D.T. Buckley, Analysis of reaction kinetics for carbon monoxide and carbon dioxide on polycrystalline platinum relative to fuel cell operation, Industrial & engineering chemistry research, 35(4) (1996) 1235-1242.
- [5] J. Divisek, H.-F. Oetjen, V. Peinecke, V. Schmidt, U. Stimming, Components for PEM fuel cell systems using hydrogen and CO containing fuels, Electrochimica Acta, 43(24) (1998) 3811-3815.
- [6] T. Springer, T. Rockward, T. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Model for polymer electrolyte fuel cell operation on reformate feed: effects of CO, H; 2 dilution, and high fuel utilization, Journal of the Electrochemical Society, 148(1) (2001) A11-A23.
- [7] T. Springer, T. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Modeling of polymer electrolyte fuel cell performance with reformate fuel feed streams, Los Alamos National Lab., NM (United States), 1997.
- [8] J. Baschuk, X. Li, Modelling CO poisoning and O2 bleeding in a PEM fuel cell anode, International

on performance of proton exchange membrane fuel cell with interdigitated gas distributors, Energy, 94 (2016) 206-217.

- [27] H. Meng, Numerical investigation of transient responses of a PEM fuel cell using a two-phase nonisothermal mixed-domain model, Journal of Power Sources, 171(2) (2007) 738-746.
- [28] N. Khajeh-Hosseini-Dalasm, K. Fushinobu, K. Okazaki, Three-dimensional transient two-phase study of the cathode side of a PEM fuel cell, international journal of hydrogen energy, 35(9) (2010) 4234-4246.
- [29] U. Pasaogullari, C. Wang, Liquid water transport in gas diffusion layer of polymer electrolyte fuel cells, Journal of the Electrochemical Society, 151(3) (2004) A399-A406.
- [30] X. Liu, W. Tao, Z. Li, Y. He, Three-dimensional transport model of PEM fuel cell with straight flow channels, Journal of power sources, 158(1) (2006) 25-35.
- [31] C.-H. Min, A novel three-dimensional, two-phase and non-isothermal numerical model for proton exchange membrane fuel cell, Journal of Power Sources, 195(7) (2010) 1880-1887.
- [32] E. Ticianelli, C. Derouin, A. Redondo, S. Srinivasan, Methods to advance technology of proton exchange membrane fuel cells, Journal of the Electrochemical Society, 135(9) (1988) 2209-2214.
- [33] S. Lee, S. Mukerjee, E. Ticianelli, J. McBreen, Electrocatalysis of CO tolerance in hydrogen oxidation reaction in PEM fuel cells, Electrochimica Acta, 44(19) (1999) 3283-3293.

- [19] P. Ribeirinha, M. Abdollahzadeh, J. Sousa, M. Boaventura, A. Mendes, Modelling of a hightemperature polymer electrolyte membrane fuel cell integrated with a methanol steam reformer cell, Applied Energy, 202 (2017) 6-19.
- [20] M. Ishii, K. Mishima, Two-fluid model and hydrodynamic constitutive relations, Nuclear Engineering and design, 82(2-3) (1984) 107-126.
- [21] X. Liu, G. Lou, Z. Wen, Three-dimensional twophase flow model of proton exchange membrane fuel cell with parallel gas distributors, Journal of Power Sources, 195(9) (2010) 2764-2773.
- [22] H. Meng, A two-phase non-isothermal mixed-domain PEM fuel cell model and its application to twodimensional simulations, Journal of Power Sources, 168(1) (2007) 218-228.
- [23] H. Meng, Multi-dimensional liquid water transport in the cathode of a PEM fuel cell with consideration of the micro-porous layer (MPL), international journal of hydrogen energy, 34(13) (2009) 5488-5497.
- [24] T. Berning, D.M. Lu, N. Djilali, Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell, Journal of power sources, 106(1) (2002) 284-294.
- [25] M.K. Baboli, M. Kermani, A two-dimensional, transient, compressible isothermal and two-phase model for the air-side electrode of PEM fuel cells, Electrochimica Acta, 53(26) (2008) 7644-7654.
- [26] A. Ramiar, A. Mahmoudi, Q. Esmaili, M. Abdollahzadeh, Influence of cathode flow pulsation