

مدل سازی و شبیه سازی سه بعدی پیل سوختی غشای پلیمری دمابالا با ترکیب نوین بر پایه ترکیب مایع های یونی دی کاتیونی و پلی بنزیمیدازول

ایمان امیدی، داوود ایرانشاهی*

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

خدیجه هوشیاری

دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

مهران جوانبخت

گروه شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران - پژوهشکده انرژی های تجدیدپذیر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

مرتضی مرادی

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

چکیده: در این مطالعه، مدلی سه بعدی و پایا برای غشای نوین هدایت پروتون شامل مایع های یونی دی کاتیونی که مناسب پیل های سوختی پلیمری دمابالا در محیط بی آب بوده، ارائه شده است. برای توسعه چنین مدلی پس از تهیه مدل هندسی سه بعدی و شبکه بندی آن، معادله های مومنتوم، جرم و بار الکتریکی در ناحیه های گوناگون پیل شامل محیط های متخلخل الکترودها، کانال های گاز و محیط های جامد مانند جمع کننده های جریان، گسسته سازی شده و با در نظر گرفتن اتلاف های موجود در پیل و بر اساس منابع به دست آمده از مدل الکتریکی و الکتروشیمیایی حل شده است. همچنین واکنش های الکتروشیمیایی در سطح فعال آنند و کاتد و انتقال یونی در الکترولیت لحاظ شده است. معادله ها با نرم افزار دینامیک سیالات محاسباتی و روش المان محدود در بازه ۰/۹۵ - ۰/۴ ولت با طول پله ۰/۰۵ حل شده اند. فرایند حل به صورت غیرخطی و روش نیوتن برای گسسته سازی معادله های دیفرانسیل جزئی با تئورانس ۰/۰۰۱ انجام گرفته است. تعداد ۲۰۶۴۰ شبکه بندی برای محاسبه های عددی صورت گرفته و تعداد تکرار ۵۰ می باشد. آزمون نبود وابستگی شبیه سازی به مش بندی صورت گرفته که با اندازه های گوناگون مش ها، اختلاف نتیجه ها کم تر از ۱٪ بوده که نبود وابستگی نتیجه ها به اندازه مش ها را تأیید می کند. سرانجام مقایسه نتیجه های به دست آمده با داده های تجربی با نمودار ولتاژ - چگالی جریان به عمل آمد. این منحنی تطابق بسیار خوبی (خطا کم تر از ۴٪) را بین نتیجه های مدل سازی حاضر و داده های تجربی نشان داده که اعتبار این مطالعه را تأیید می کند. همچنین توزیع غلظت های واکنشگرها و فراورده ها در نقطه های گوناگون پیل محاسبه شده و تأثیر شرایط عملیاتی بر عملکرد پیل بررسی شده است و این مدل توانایی پیش بینی رفتار پیل سوختی غشای پلیمری دمابالا را در شرایط گوناگون عملیاتی دارا می باشد.

*E-mail: iranshahi@aut.ac.ir

*عهدہ دار مکاتب

کلمات کلیدی: پیل سوختی غشای پلیمری، شیشه‌سازی سه‌بعدی، غشای PPDC64، روش المان محدود، مایع‌های یونی دی کاتیونی.

KEYWORDS: PEM Fuel Cell, 3D simulation, PPDC64 electrolyte, Finite element method, Ionic dicationic liquids.

مقدمه

دمایی و شیمیایی دلخواه، دوستدار بسیار خوب محیط‌زیست و هدایت یونی بالا برای استفاده به‌عنوان الکترولیت پیل‌های سوختی پلیمری دمابالا می‌باشند [۲۲-۲۴].

مایع‌های یونی امکان انتقال پروتون را با توجه به دارا بودن پایه اسیدی و قابلیت تشکیل باند هیدروژن را دارا می‌باشند. در سال‌های اخیر مایع‌های یونی شامل کاتیون‌های ایمیدازولیوم^۴ بسیار مورد مطالعه قرار گرفته و برای استفاده به‌عنوان افزودنی در غشاهای پیل سوختی برای کاربرد در دمای بالا سنتز شده‌اند [۲۵-۲۹]. گرینام^۵ و همکاران ترکیب پلی بنزیمیدازول و ۱ پروپیل^۳ متیل امیدازولیوم دی هیدروژن فسفات^۶ را برای عملکرد در دمای بالای ۱۵۰ درجه سلسیوس تهیه کردند [۲۷]. یاکوب^۷ و همکاران با ساخت ترکیب پلی بنزیمیدازول با ۱ هگزیل^۳ متیل امیدازولیوم تری فلئورامتان سولفونات^۸ توانستند عملکرد دمایی را تا دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس در محیط بی‌آب بهبود بخشند [۳۰]. اریک^۹ و همکاران نیز توانستند ترکیب غشایی بر پایه پلی بنزیمیدازول و ۳-۱ متیل امیدازولیوم تری فلئورومتان سولفونیل) ایمید^{۱۱} (TF₂N) با عملکرد دمایی بالا نسبت به نفیون به‌عنوان غشای الکترولیت استفاده کنند [۱۹]. تا به حال بیش‌تر توجه به مایع‌های یونی مونوکاتیونی^{۱۱} بوده و مطالعه‌ی کم‌تری در زمینه مایع‌های یونی دیکاتیونی^{۱۲} انجام پذیرفته است [۳۱-۳۳]. در مقایسه با مایع‌های یونی مونوکاتیونی، دانسیته بالاتر، دمای انتقال شیشه‌ای، دمای ذوب، کشش سطحی و گرانیوی مایع‌های یونی دی کاتیونی قابل توجه‌تر است [۳۴، ۳۵]. گزارش‌ها بیانگر ظرفیت مایع‌های یونی دی کاتیونی مانند مونوکاتیونی برای استفاده به‌عنوان الکترولیت پیل سوختی [۳۶، ۳۷]، خازن‌ها [۳۸]، سلول‌های خورشیدی [۳۹] و کاتالیست‌ها [۴۰، ۴۱] به‌ویژه در دماهای بالا به دلیل مقاومت گرمایی بالا، دارند. در راستای این پژوهش محدود، هوشیاری^{۱۳} و همکاران برای اولین بار با هدف بهبود گرمایی ترکیب غشایی بر اساس مایع‌های یونی دی کاتیونی و پلی بنزیمیدازول را سنتز کردند [۳۸].

پیل‌های سوختی غشای پلیمری یکی از کاربردی‌ترین منبع‌های ثابت و قابل حمل می‌باشد [۴-۱]. نفیون^۱ رایج‌ترین پلیمر برای پیل‌های سوختی پلیمری یک کو پلیمر تترافلئور اتیلن سولفونیک^۲ اسید است که به دلیل دمای ذوب و دمای انتقال شیشه‌ای بالا، هدایت پروتونی بالا، ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی دلخواه بسیار شناخته شده است [۴-۸]. از سویی دیگر غشاهای پلیمری مانند نفیون برای هدایت پروتونی نیازمند آب هستند. بنابراین کاربرد آن‌ها محدود به دمای عملیاتی زیر ۸۰ درجه سلسیوس می‌شود [۹]. در حال حاضر کارکرد پیل سوختی پلیمری در دماهای بالاتر و بی‌آب بسیار محدود و به‌عنوان یک هدف بررسی می‌شود. پیل‌های سوختی پلیمری دمابالا در سال‌های اخیر با توجه به برتری‌های آن‌ها نسبت به پیل‌های دمابالا بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. از جمله برتری‌های این نوع پیل‌ها می‌توان به بهبود عملکرد سینتیکی الکترود، تسهیل گرمایی و مدیریت آب و افزایش بازده با بازیافت گرمایی اشاره کرد [۱۰، ۱۱]. همچنین در دمای عملیاتی بالاتر می‌توان به چگالی جریان و توان پیل سوختی بالاتر رسید [۱۲]. غشای پلی بنزیمیدازول^۳ به دلیل ویژگی‌های مکانیکی، هزینه کم و مقاومت دمایی دلخواه استفاده چشمگیری در پیل‌های سوختی پلیمری دمابالا می‌تواند داشته باشد [۱۳-۱۶]. هدایت پروتونی این غشا زمانی که در شرایط رطوبت استفاده می‌شود، در حدود 10^{-9} ms/cm می‌باشد، بنابراین برای استفاده به‌عنوان الکترولیت پیل سوختی با هدایت پروتونی قابل پذیرش باید با اسیدهای قوی دوپ شود [۱۷]. فسفریک اسید با توجه به داشتن هدایت پروتونی بالا گزینه دلخواهی برای این منظور بوده و غشای پلی بنزیمیدازول دوپ شده با فسفریک اسید هدایت یونی بالایی را نشان داده است [۲۰-۱۸]. با این حال دی‌هیدراسیون فسفریک اسید در دماهای بالای ۱۵۰ درجه سلسیوس دیده شده که باعث افت شدید هدایت پروتونی می‌شود [۱۹-۲۱]. مایع‌های یونی موادی با دمای ذوب در حد دمای اتاق هستند که ویژگی‌های بسیار جذابی مانند فراریت کم، آتش‌ناپذیری، مقاومت

(۱) Nafion

(۳) Polybenzimidazole

(۵) Greenbaum

(۷) Jacob

(۹) Eric

(۱۱) Monocationic

(۱۳) Hooshiyari

(۲) Tetrafluoroethylene sulfonic acid copolymer

(۴) Imidazoliumcations

(۶) 1-propyl-3-methylimidazolium dihydrogen phosphate

(۸) PBI/1-hexyl-3-methylimidazolium trifluor-omethanesulfonate

(۱۰) 1-H-3-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide

(۱۲) Dicationic

دیده می شود و با گذشت زمان اندکی از شروع کار پیل تغییرهای پارامترها یکنواخت می شوند فرض درستی محسوب می شود. با توجه به دمای عملیاتی و فشار پایین در پیل های سوختی، برای مخلوط گازها می توان از قانون گاز ایده آل استفاده کرد. به دلیل تغییر پارامترهای عملیاتی پیل با دما، پیل های سوختی تحت کنترل دمایی قرار می گیرند و می توان شرط دما ثابت را برای این شبیه سازی در نظر گرفت. در کانال های جریان، گازها با سرعت به نسبت پایین که بسیار کم تر از سرعت صوت است حرکت می کنند. در این شرایط که عدد ماخ کم است، تغییرهای دانسته ی مخلوط گازها کم بوده و می توان برای مخلوط گازها در شبیه سازی پیل سوختی، فرض جریان تراکم ناپذیر را در نظر گرفت. واکنش در فصل مشترک الکتروود و الکترولیت (لایه کاتالیستی) انجام می شود. جمع کننده های جریان که وظیفه انتقال الکترون ها از آند به کاتد را دارند، ایده آل فرض می شوند، به دلیل این که جمع کننده های جریان هدایت الکتریکی بالایی در مقایسه با الکتروودها دارند. همچنین تمامی اجزای پیل همگن در نظر گرفته می شود.

شما، هندسه و شبکه بندی

شبیه سازی بر روی یک تک سل انجام گرفت و تغییر پارامترها در همه جهتها مدنظر بود. در این مطالعه، ارایه مدل سه بعدی که فضای محاسباتی به هفت قسمت تقسیم شده (شکل ۱، ۲) که شامل کانال های سوخت و هوا، نگهدارنده جریان، الکتروودهای آند و کاتد و الکترولیت با کارایی و دقت قابل پذیرش مورد نظر بوده است. با توجه به محدودیت های انتقال جرمی در هر سه بعد که ناشی از واکنش در طول پیل و همچنین مقاومت در لایه های نفوذ می باشد، برای دسترسی به نتیجه های دقیق امکان حل معادله ها به صورت دوبعدی مهیا نیست و با چشم پوشی از هر کدام از ابعاد خطای شبیه سازی قابل توجه خواهد بود. بر اساس روش حل معادله ها به روش المان محدود، باید مش بندی روی هندسه برای حل معادله ها انجام گیرد. به این منظور هندسه به صورت دوبعدی مش زده شده و در راستای بعد سوم (طول پیل) تعمیم داده شده است (شکل ۳). مش بندی با ساختار متغیر انجام شده و در ناحیه هایی با گرادیان زیاد (نزدیک دیوارها و الکتروودها) مش های ریزتر تشکیل شده تا میزان خطا کمینه شود. برای بررسی نبود وابستگی شبیه سازی به مش بندی ۳ مش بندی متفاوت انجام شده که در نوع اول ۲۰۶۴۰ مش شامل ۷۷۹۶ مش مرزی، ۱۰۲۸ مش روی لبه ها و درجه آزادی ۱۵۲۶۱۵، در نوع دوم ۲۵۸۰۰ مش شامل ۸۹۸۰

نتیجه های آن ها نشانگر عملکرد دلخواه غشاهای پلی بنزیمیدازول شامل مایع های یونی دی کاتیونی در پیل های سوختی پلیمری دمابالا و هدایت یونی و توان خروجی مناسب تحت شرایط بی آب بوده است. در سال های اخیر، برای شتاب دهی در فناوری پیل سوختی استفاده از نظریه ها، شبیه سازی ها و مدل سازی ها مطرح بوده و بیش تر این شبیه سازی ها بر اساس استفاده از روش های عددی مورد توجه قرار گرفته است. یکی از اولین شبیه سازی های انجام گرفته توسط اسپرینگر^۱ و همکاران^۲ انجام گرفت [۳۹]. آن ها مدلی یک بعدی، هم دما و پایا را برای پیش بینی رفتار پیل سوختی پلیمری ارائه کردند. همچنین فعالیت های دیگری نیز بر اساس مدل دوبعدی انجام پذیرفت [۴۰، ۴۱]. ولی برای اولین بار دوتا^۲ و همکاران^۳ از مدل سه بعدی با روش حجم محدود را ارایه کردند [۴۲]. بر پایه این تجربه جدید فوتو^۳ و سینگ^۴، از روش المان محدود برای حل معادله های پیوستگی، مومنتوم و پتانسیل در لایه نفوذ گازی و کانال های جریان بهره بردند [۴۳]. اوپانگ^۵ و همکاران^۵ نیز به مطالعه عملکرد پیل سوختی پلیمری دمابالا بر پایه پلی بنزیمیدازول و فسفریک اسید از طریق شبیه سازی سه بعدی پرداختند [۴۴].

در مطالعه حاضر، مدلی سه بعدی با استفاده از غشای نوین با ترکیب پلی بنزیمیدازول و مایع یونی با عنوان PPDC₆₄ ارایه شده و اعتبارسنجی با منحنی ولتاژ - چگالی جریان و داده های تجربی مرجع [۳۸] انجام گرفته است. ترکیب پدیده های انتقال در الکتروودها، هدایت جریان در الکتروودها و الکترولیت و واکنش الکتروشیمیایی در مرز الکتروود - الکترولیت - گاز به عنوان مرز سه فازی صورت پذیرفته است. معادلات مدل با روش عددی المان محدود حل شده و نتیجه های تطابق خوبی با داده های تجربی را نشان داده است.

بخش نظری

در این قسمت معادله های حاکم بر پدیده های پیل سوختی و ناحیه های تحت پوشش آن ها، هندسه و شبکه بندی مدل ارایه می شود. هرچقدر توانایی یک مدل در پیشگویی رفتار سامانه بیش تر باشد آن مدل ارزش و اهمیت بالاتری دارد و سادگی و پیچیدگی معادله ها دارای اهمیت نبوده و این مباحث اهمیت برقراری فرضیه های ساده کننده را می رسانند به شرطی که به نتیجه های شبیه سازی لطمه وارد نکنند.

فرضیه های شبیه سازی

شبیه سازی سامانه در حالت پایا انجام گرفت. این فرض با توجه به این که رفتار غیر یکنواخت پیل تنها در زمان راه اندازی و خاموش کردن

(۱) Springer

(۳) Futurko

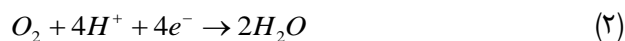
(۵) Ubang

(۲) Dutta

(۴) Hsing

معادله‌های بار الکتریکی

واکنش‌های الکتروشیمیایی پیل به ترتیب در آند و کاتد به صورت واکنش‌های (۱) و (۲) تعریف می‌شوند:



در مطالعه جریان، پارامترهایی مانند ولتاژ پیل و دانسیته جریان، حائز اهمیت است. برای حالت تعادل در واکنش‌های الکتروشیمیایی، پتانسیل الکتریکی پیل با استفاده از انرژی آزاد گیبس تحت تأثیر نیروهای الکتروشیمیایی طبق معادله (۳) محاسبه می‌شود: [۴۵]

$$\Delta E = -\frac{\Delta G}{2F} = \frac{\Delta G^0}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln(K) \quad (3)$$

معادله نرنست^۱ با بهره‌مندی از معادله (۳) و گسترش جمله‌های معادله، پتانسیل الکتریکی را طبق معادله (۴) نشان می‌دهد.

$$\Delta E_{Nernst} = \Delta E_0 - 0.85 \times 10^{-3} (T - 298.15) + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{P_{H_2} \times P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O} \times P^{0.5}}\right) \quad (4)$$

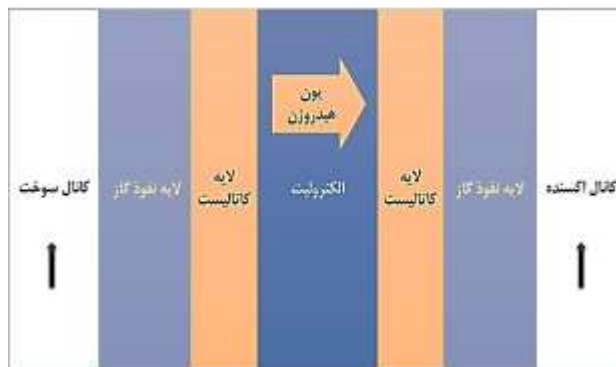
در معادله‌های (۳) و (۴)، ΔE_0 پتانسیل مرجع، R ثابت جهانی گازها، P فشار، T دما و F ثابت فارادی^۲ را نشان می‌دهند. در شرایط واقعی و غیر ایده‌آل پتانسیل عملکرد پیل، تحت تأثیر سه اتلاف اصلی به صورت اتلاف فعال سازی (η_{act})، اتلاف اهمی (η_{ohm}) و اتلاف غلظت (η_{conc}) قرار می‌گیرد. بنابراین پتانسیل خروجی پیل به صورت معادله (۵) محاسبه می‌شود:

$$V_{Cell} = \Delta E_{Nernst} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (5)$$

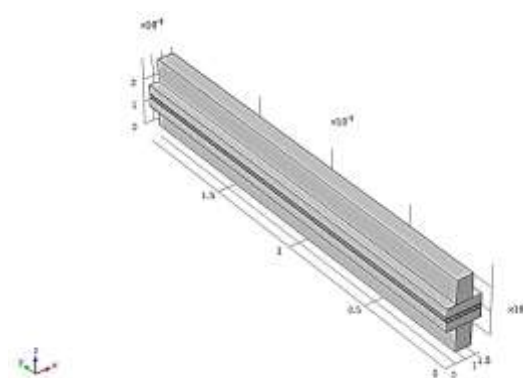
اتلاف‌های فعال سازی در اثر وابستگی واکنش‌های الکتروشیمیایی به انرژی فعال سازی ایجاد می‌شوند. یکی از بهترین روش‌ها برای کاهش این افت‌ها افزایش خاصیت کاتالیستی مرزهای واکنش است. اتلاف‌های فعال‌سازی در آند و کاتد به ترتیب در معادلات باتلر-ولمر^۳ (معادله (۶)) و معادله تافل^۴ (معادله (۷)) در محاسبه جریان الکتریکی استفاده می‌شود. [۴۵]

$$i_a = i_{0,a}^{ref} \left(\frac{C_{H_2}}{C_{H_2}^{ref}}\right)^{0.5} \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_{act,a}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_{act,a}\right)\right] \quad (6)$$

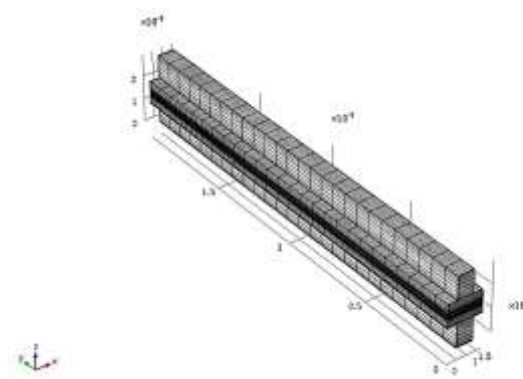
$$i_c = i_{0,c}^{ref} \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{ref}}\right) \times 10^{\frac{\eta_{act,c}}{A_c}} \quad (7)$$



شکل ۱- شمایی از پیل سوختی



شکل ۲- هندسه پیل سوختی



شکل ۳- شبکه‌بندی پیل سوختی

مش مرزی، ۱۰۸۴ مش روی لبه‌ها و درجه آزادی ۱۸۸۲۳۰ و در نوع سوم ۱۵۴۸۰ مش شامل ۶۶۱۲ مش مرزی، ۹۷۲ مش روی لبه‌ها و درجه آزادی ۱۱۷۰۲۷ صورت پذیرفته است. اختلاف نتیجه‌های ناشی از مش‌بندی‌های متفاوت حدود ۱٪ بوده که نبود وابستگی نتیجه‌ها را از مش‌بندی تأیید می‌کند.

(۱) Nernst equation
(۳) Butler-Volmer equation

(۲) Faraday constant
(۴) Tafel equation

الکترودهای متخلخل آند و کاتد شده و در سطح بین الکتروود و الکتروولیت واکنش های الکتروشیمیایی در آند و کاتد انجام می شود. ضرایب نفوذ اجزا در پیل سوختی با استفاده از معادله (۱۳) و با استفاده از مقدارهای یک دما و فشار مرجع محاسبه می شوند: [۴۸، ۴۹].

$$D_i = D_i^0(T_0, P_0) \left(\frac{P}{P_0}\right) \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1.75} \quad (13)$$

مکانیسم نفوذ در محیط متخلخل با کانال های جریان به دلیل کوچک تر بودن محیط نفوذ متفاوت است. بنابراین برای تصحیح مقدار ضریب نفوذ در الکترودهای متخلخل از معادله بروگمن^۱ (معادله (۱۴)) استفاده می شود. [۵۰]

$$D_{i,j}^{eff} = \varepsilon^{1.5} D_{i,j} \quad (14)$$

در این معادله ε مقدار تخلخل می باشد. قانون فیک برای مدل نفوذ در سامانه های تک جزئی یا رقیق کاربرد دارد [۵۱]. پارامترهای جرمی پیل در کانال های گاز، لایه نفوذ و لایه کاتالیستی الکتروود با معادله استفان - ماکسول^۲ حل شده اند. این معادله برای مخلوط های چندجزئی گازی، تقریب مناسبی است. به همین دلیل در این شبیه سازی، انتقال جرم اجزای کاتد و آند با معادله استفان - ماکسول (معادله (۱۵)) بیان شده است. [۵۱]

$$\nabla \cdot (\omega_i \rho u - \rho \omega_i \sum_{j=1}^k D_{i,j}^{eff} \left(\frac{M}{M_j} (\nabla \omega_j + \omega_j \frac{\nabla M}{M}) + (x_j - \omega_j) \frac{\nabla P}{P} \right)) = v_i \frac{i M_i}{n_i F} \quad (15)$$

در این معادله، u سرعت جریان، ω_i کسر جرمی جز i در D_{ij} ضریب نفوذ، M جرم مولکولی مخلوط گاز، M_j جرم مولکولی جز j ، x_j کسر مولی جز j ، P فشار، v_i ضریب استوکیومتری، F ثابت فارادی، n_i تعداد مول الکترون های انتقالی در نیم واکنش و i دانسیته ی جریان را نشان می دهند. همچنین ρ دانسیته مخلوط گازها بوده که با معادله (۱۶) که مربوط به فرض گاز ایده آل است محاسبه می شود: [۴۷]

$$\rho = \frac{\sum_i x_i M_i}{RT} \cdot P \quad (16)$$

معادله های انتقال مومنتوم

معادله های مومنتوم استفاده شده دو بخش است. در بخش اول که مربوط به حرکت گاز در کانال های جریان می باشد از معادله های پیوستگی^۳ (معادله (۱۷)) و ناویر - استوکس^۴ (معادله (۱۸)) استفاده شده است. [۴۷]

$$\nabla \cdot (\rho u) = 0 \quad (17)$$

$$\rho u \cdot \nabla u = \nabla \cdot [-PI + \mu(\nabla u + (\nabla u)^T)] \quad (18)$$

در معادله های (۶) و (۷)، i_a چگالی جریان آند، i_0 ضریب نیمه تجربی، α_a و α_c ضریب انتقال بار آند و کاتد، C غلظت و A_c شیب تافل را نشان می دهند. اجزای یک پیل سوختی یعنی الکتروولیت، الکتروودها و جمع کننده های جریان در برابر هدایت یون و الکترون از خود مقاومت نشان داده و باعث کاهش پتانسیل عملیاتی پیل می شوند. این نوع از اتلافها از قانون اهم پیروی می کنند و آنها اتلاف های اهمی نامیده می شوند. قانون اهم به صورت معادله (۸) تعریف می شود: [۴۶]

$$\eta_{ohm} = i \sum R_{ohm}^o = i \times (R_{elec}^o + R_{ionic}^o) \quad (8)$$

مقدار مقاومت R^o برای مقامت های یونی و الکتریکی تابع شرایط عملیاتی (مانند دما) و ساختار پیل (ضخامت و...) بوده و طبق معادله (۹) محاسبه می شود: [۴۶]

$$R^o = \frac{t}{A \cdot \sigma(T)} \quad (9)$$

در معادله (۱۱)، t ضخامت و σ مقاومت الکتریکی و یونی را نشان می دهند. اتلاف های جرمی در اثر مقاومت های انتقال جرم در محیط متخلخل ایجاد می شوند. اتلاف جرمی طبق معادله (۱۰) محاسبه می شود: [۴۶]

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{2F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{Max}} \right) \quad (10)$$

در پیل سوختی اسید جامد، جریان ها به دو بخش یونی و الکتریکی تقسیم می شوند. معادله های موازنه بار الکتریکی و یونی با استفاده از قانون اهم به صورت معادله های (۱۱) و (۱۲) تعریف می شوند: [۴۷]

$$\nabla \cdot (\sigma_e^{eff} \nabla \phi_e) = -S_\phi \quad (11)$$

$$\nabla \cdot (\sigma_i^{eff} \nabla \phi_i) = -S_\phi \quad (12)$$

در معادله های (۱۱) و (۱۲)، σ_e^{eff} و σ_i^{eff} هدایت الکتریکی و یونی موثر، ϕ_e و ϕ_i پتانسیل الکتریکی و یونی را نشان می دهند. با توجه به این که واکنش شیمیایی در کانال های جریان، لایه نفوذ گاز و الکتروولیت انجام نمی گیرد، ترم واکنش S_ϕ در این نواحی صفر و در نقطه های واکنش برابر دانسیته جریان (i) محسوب می شود.

معادله های انتقال جرم

به هنگام حرکت مولکول های گاز سوخت و اکسنده در کانال های جریان، اجزای واکنش دهنده در جهت عمود بر حرکت توده، وارد

(۱) Bruggeman equation

(۳) Continuity equation

(۲) Stefan-Maxwell equation

(۴) Navier-Stokes equation

جدول ۱- ثابت‌ها و شرایط عملیاتی

پارامتر	مقدار	یکا
ثابت‌ها		
ثابت فارادی	۹۶۵۰۰	C.mol ⁻¹
ثابت جهانی گازها	۸/۳۱۴	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
شرایط عملیاتی		
دمای عملیاتی	۱۸۰	°C
فشار مرجع	۱۰۱۳۲۵	Pa
گرانروی جریان سوخت (محاسبه شده)	۱/۱۹×۱۰ ^{-۵}	Pa.s
گرانروی جریان اکسنده (محاسبه شده)	۲/۴۶×۱۰ ^{-۵}	Pa.s
پارامترهای سینتیکی		
ضریب انتقال آند و کاتد (معادله باتلر-ولمر)	۱	
غلظت مولار مرجع هیدروژن	۴۰/۸۸	mol.m ⁻³
غلظت مولار مرجع اکسیژن	۴۰/۸۸	mol.m ⁻³
ویژگی‌های لایه الکترولیت		
هدایت یونی الکترولیت	۵	S.m ⁻¹
ضخامت لایه الکترولیت	۱۰۰	µm
ویژگی‌های لایه کاتالیست		
ضخامت لایه کاتالیست	۲۵	µm
ویژگی‌های لایه نفوذ		
ضخامت لایه نفوذ	۳۸۰	µm
هدایت الکتریکی لایه نفوذ	۲۲۲	S.m ⁻¹
تخلخل	۰/۴	
تراوایی	۱/۱۸×۱۰ ^{-۱۰}	m ²
ویژگی‌های کانال‌های گاز		
طول کانال‌ها	۲	cm
سطح مقطع	۰/۷۸۷۴×۱	mm ²
ضرایب نفوذ		
اکسیژن-آب (محاسبه شده)	۲/۸۲×۱۰ ^{-۵}	m ² .s ⁻¹

ثابت‌ها و شرایط عملیاتی

شرایط عملیاتی کارکرد پیل سوختی و ثابت‌های استفاده شده در جدول (۱) آورده شده است.

نتیجه‌ها و بحث

در مطالعه حاضر، عملکرد پیل سوختی با مدل‌سازی با ادغام واکنش‌های الکتروشیمیایی و پدیده‌های انتقال انجام گرفته و معادله‌ها با نرم‌افزار دینامیک سیالات محاسباتی و روش المان محدود در بازه ۰/۹۵ - ۰/۴ ولت با طول پله ۰/۰۵ حل شد.

در معادله (۱۹) و (۲۰)، μ گرانروی دینامیکی و دانسیته مخلوط بر اساس کسر مولی محاسبه شده است: [۴۷]

$$\mu = \sum_i x_i \mu_i \quad (19)$$

$$\rho = \frac{P \cdot \sum_j x_j \cdot M_j}{RT} \quad (20)$$

برای بخش دوم معادله دارسی-برینکمن برای توزیع جریان در محیط متخلخل (معادله (۲۱)) ارایه شده است.

$$\left(\frac{\mu}{\kappa} + \rho \nabla u\right) u = \nabla \cdot [-PI + \left(\frac{\mu}{\varepsilon}\right)(\nabla u + (\nabla u)^T)] \quad (21)$$

در این معادله κ مقدار تراوایی^۱ و جزء پارامترهای ذاتی محیط متخلخل است.

شرایط مرزی

پتانسیل الکتریکی مرز بیرونی لایه نفوذ گازها در سمت آند برابر صفر و در سمت کاتد برابر پتانسیل عملیاتی پیل در نظر گرفته شده است. این اختلاف همواره برابر پتانسیل عملیاتی پیل باید باشد. سایر مرزها، از نظر الکتریکی ایزوله هستند.

در ورودی کانال گازها، جریان ورودی آرام در نظر گرفته شده و سرعت گازها با توجه به نسبت استوکیومتری، محیط فعال پیل و اندازه‌های کانال و با رابطه‌های (۲۲) و (۲۳) محاسبه می‌شود:

$$U_{in-cathode} = \frac{1}{4F} x_{O_2} \frac{RT}{PA_{channel} n_{channel}} \quad (22)$$

$$U_{in-anode} = \frac{1}{2F} x_{H_2} \frac{RT}{PA_{channel} n_{channel}} \quad (23)$$

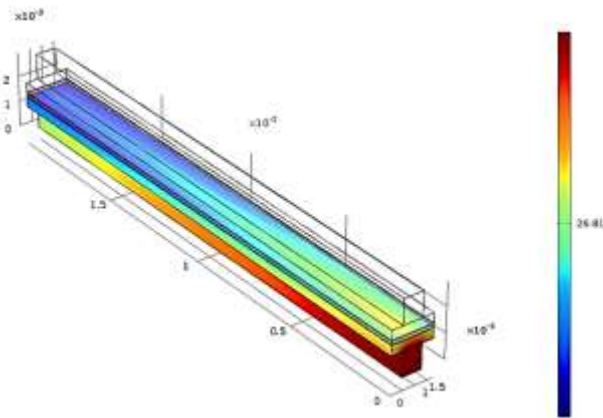
در این معادله‌ها، $U_{in-cathode}$ و $U_{in-anode}$ سرعت ورودی میانگین سمت کاتد و آند، $A_{channel}$ سطح مقطع کانال جریان و $n_{channel}$ تعداد ابعاد کانال که برابر ۳ است. در خروجی کانال فشار اتمسفری و بدون جریان برگشتی در نظر گرفته شده و جریان ورودی پس از ۱۰^{-۳} متر طول ورودی، توسعه یافته در نظر گرفته شده است. برای سایر دیواره‌ها شرط عدم لغزش برقرار می‌باشد.

در ورودی کانال‌ها، کسر جرمی اجزا تعریف شده که در کانال سوخت شامل هیدروژن مرطوب و در کانال اکسنده هوای مرطوب است. برای خروجی شرایط شار جابه‌جایی^۲ به صورت معادله (۲۴) برقرار است.

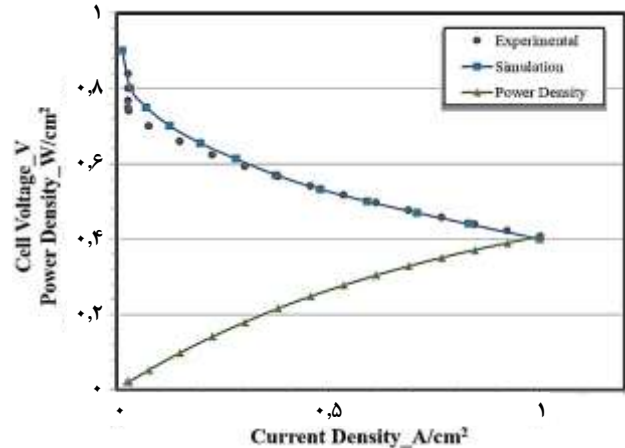
$$n \cdot (-\nabla C_i) = 0 \quad (24)$$

(۱) Permeability

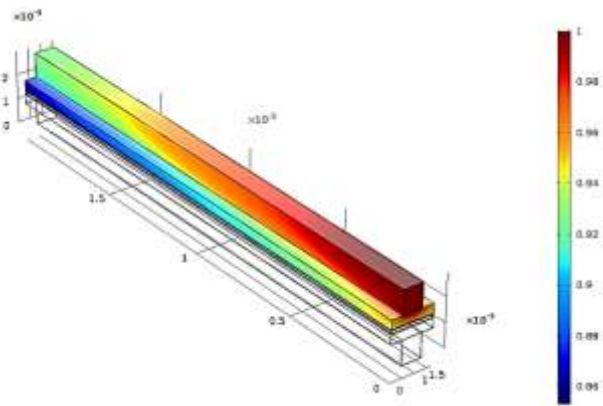
(۲) Convective flux



شکل (۵): تغییرهای غلظت هیدروژن در آند



شکل ۴- منحنی پلاریزاسیون (I-V) و توان



شکل (۶): تغییرهای کسر جرمی اکسیژن در کاتد

جرمی اکسیژن از کانال جریان تا سطح الکتروود بیش تر از مقدار گرادیان هیدروژن است. دلیل این امر ضریب نفوذ کم تر اکسیژن و همچنین تولید آب در سمت کاتد و همچنین تولید آب و مقاومت در برابر نفوذ اکسیژن به سطح واکنش کاتدی می باشد.

توزیع غلظت واکنشگرها همان گونه که بیان شد تأثیر چشمگیری روی توزیع دانسیته ی جریان دارد. در ورودی کانال های جریان با توجه به زیاد بودن غلظت واکنش دهنده ها مقدار دانسیته ی جریان تولیدی بالا است که با حرکت در راستای طول پیل و کاهش غلظت ها، شدت واکنش و دانسیته جریان نیز کاهش خواهد داشت. شکل ۷ دانسیته جریان یونی را در راستای طول پیل در وسط لایه الکتروولیت نشان می دهد.

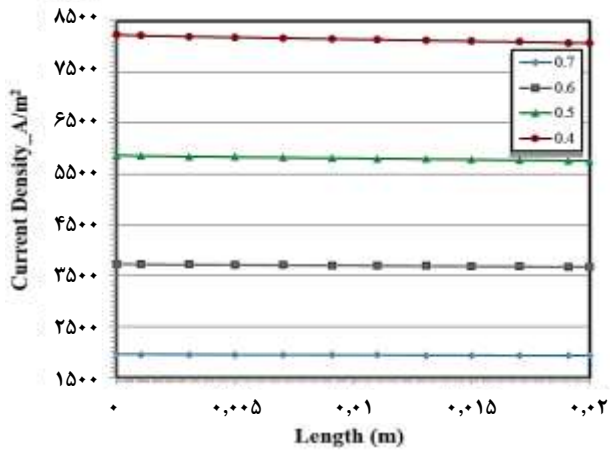
کنترل آب در پیل سوختی به دلیل جلوگیری از دی هیدراسیون و شناوری در پیل سوختی بسیار دارای اهمیت است. به همین دلیل باید غلظت آب در نقطه های پیل بررسی شود. کسر جرمی آب در کانال

فرایند حل به صورت غیرخطی و روش نیوتن برای گسسته سازی معادله های دیفرانسیل جزئی با خطای ۰/۰۰۱ انجام گرفته است. تعداد ۲۰۶۴۰ شبکه بندی برای محاسبات عددی صورت گرفته و تعداد تکرار ۵۰ می باشد. نتیجه های شبیه سازی شامل منحنی عملکرد پیل، توزیع غلظت ها در بخش های گوناگون پیل، توزیع دانسیته ی جریان و نمودار توان پیل است. اولین گام در تحلیل نتیجه های یک شبیه سازی، اعتبارسنجی آن است. بهترین روش برای سنجش میزان کارایی و توانایی پیشگویی، تطابق آن با نتیجه های آزمایشگاهی و تجربی است که این تطابق با منحنی عملکرد پیل انجام می گیرد. شکل ۴ منحنی پتانسیل - جریان که به منحنی عملکرد پیل معروف است را نشان می دهد که تطابق چشمگیری با نتیجه ها [۳۸] نشان می دهد. همچنین منحنی توان نیز در شکل نمایش داده شده است که رابطه بین توان، ولتاژ و دانسیته جریان به صورت $P=V.I$ مشخص می شود.

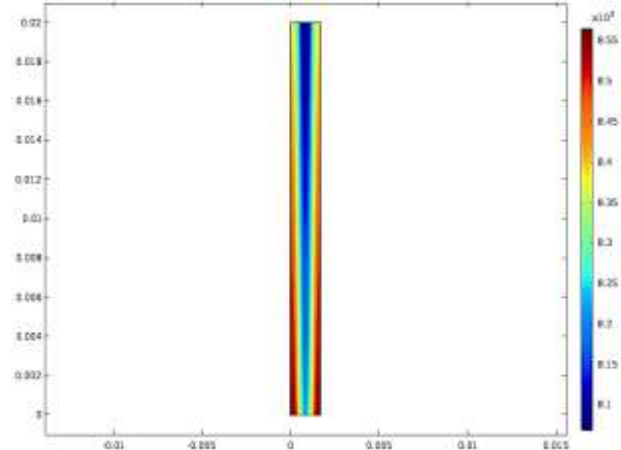
غلظت واکنشگرها در کانال های جریان و الکتروودها و همچنین تعیین توزیع آن ها، عاملی مهم و تعیین کننده در اندازه سرعت واکنش های پیل، میزان جریان الکتریکی تولیدی پیل و توزیع آن می باشد به طوری که غلظت بالاتر واکنشگرها سبب تسریع سرعت واکنش و در نتیجه سبب افزایش جریان الکتریکی تولیدی پیل می شود. بنابراین لازم است که غلظت واکنشگرها بررسی شوند.

غلظت واکنشگرها شامل هیدروژن در کانال جریان سوخت و آند (شکل ۵) و غلظت اکسیژن در کانال جریان اکسند و کاتد (شکل ۶) از ورودی تا خروجی با مصرف واکنشگرها کاهش یافته که باعث کاهش سرعت نیم واکنش های آند و کاتد می شود. با حرکت در جهت سطح مقطع پیل نیز دیده می شود که گرادیان تغییرهای کسر

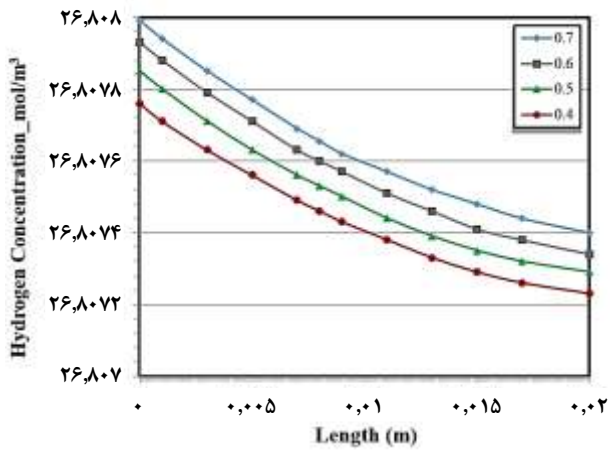
(۱) Validation



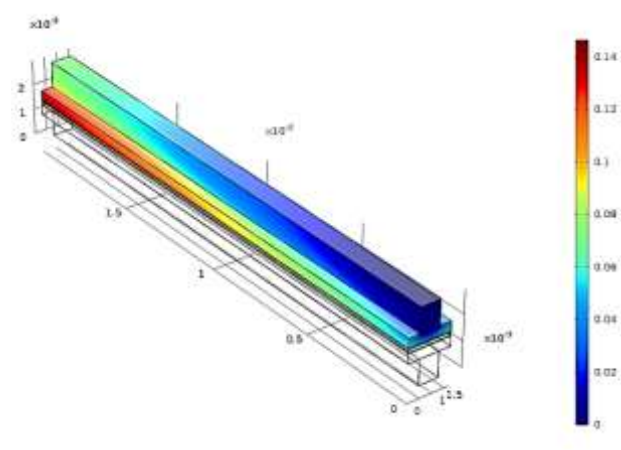
شکل (۹): تأثیر تغییر ولتاژ بر دانسیته جریان



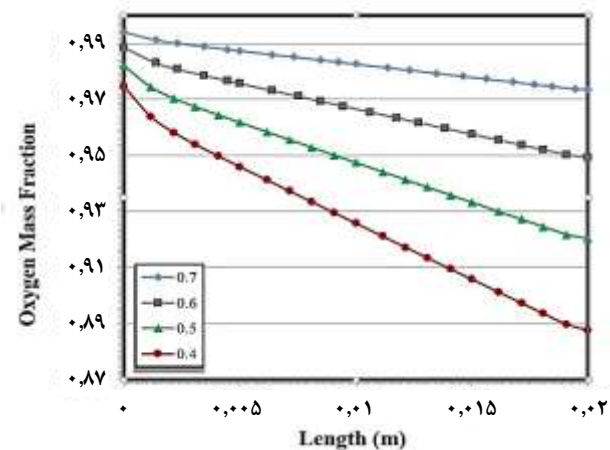
شکل ۷- توزیع دانسیته جریان (A/m²)



شکل (۱۰): تأثیر تغییر ولتاژ بر غلظت هیدروژن



شکل ۸- تغییرهای کسر جرمی آب (سمت کاتد)



شکل ۱۱- تأثیر تغییر ولتاژ بر کسر جرمی اکسیژن

جریان اکسیدکننده و الکتروکاتود، به دلیل شرکت کردن اکسیژن و مصرف آن در واکنش الکتروشیمیایی و تولید آب در واکنش افزایش یافته است. (شکل ۸)

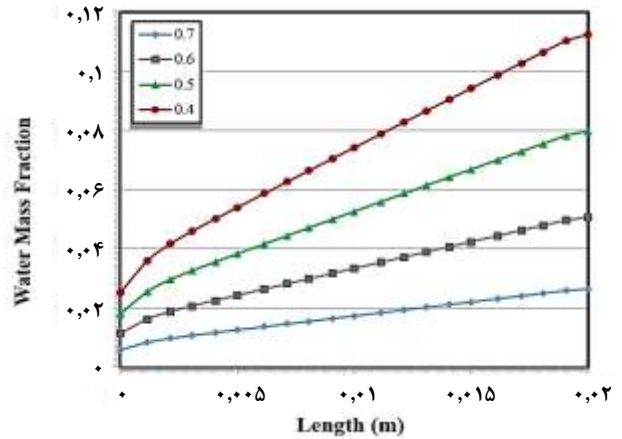
همه نتیجه‌ها و شکل‌ها در بخش‌های پیش برای ولتاژ عملیاتی ۰/۴ ولت پیل ارایه شده‌اند. حال تأثیر ولتاژ عملیاتی پیل بر روی نتیجه‌ها بررسی می‌شود. با توجه به شکل ۹ در ولتاژهای کم‌تر، اختلاف بین دانسیته جریان ورودی و خروجی بیشتر است. دلیل این امر سرعت بالاتر واکنش در دانسیته جریان بیشتر می‌باشد.

در شکل ۱۰ تأثیر تغییر ولتاژ بر تغییر غلظت هیدروژن نشان داده شده است. غلظت هیدروژن در ولتاژهای کم‌تر، کاهش بیشتری داشته که به دلیل دانسیته جریان بیشتر و سرعت بیشتر واکنش و مصرف بیشتر هیدروژن می‌باشد. با دلیل همانند تغییرهای اکسیژن در طول کانال در ولتاژهای کم‌تر، بیشتر بوده و در شکل ۱۱ نشان داده شده است.

همان‌گونه که در شکل ۱۲ نشان داده شده، در ولتاژهای کم‌تر میزان تولید آب به دلیل افزایش شدت واکنش و در نتیجه آن افزایش دانسیته

فهرست نمادها

P	فشار [Pa]
F	ثابت فارادی [coulomb/mol]
E	پتانسیل پیل [V]
C	غلظت مولار [mol/m ³]
i	دانسیتته جریان [A/m ²]
M	جرم مولی [kg/mol]
T	دما [K]
u	سرعت [m/s]
t	ضخامت [m]
x	کسر مولی
D	ضریب نفوذ جرمی [m ² /s]
نشانه های یونانی	
ω	کسر جرمی
μ	گرانروی دینامیکی [Pa.s]
φ	پتانسیل [V]
ρ	چگالی مخلوط [kg/m ³]
σ	هدایت [S/m]
α	ضریب انتقال
η	اتلاف [V]
ε	تخلخل
κ	تراوایی [m ²]
v	ضریب استوکیومتری
زیر نویس ها و بالانویس ها	
eff	موثر
a, an	آند
c, cat	کاتد
ref	مرجع
act	فعال سازی
ohm	اهمی
conc	غلظتی
elec, e	الکترونیکی
Max	بیشینه
sol	جامد
mem	غشا الکترولیت



شکل ۱۲- تأثیر تغییر ولتاژ بر کسر جرمی آب (سمت کاتد)

جریان بیش تر بوده و همچنین با افزایش دانسیته جریان نیروهای الکترواستاتیک افزایش یافته و مقدار بیش تری آب تولید می شود.

نتیجه گیری

مدل سازی عددی یا شبیه سازی ابزار دلخواهی برای طراحی پیل های سوختی است. در این شبیه سازی، مدلی جامع با خطای کم در فضای محاسباتی سه بعدی برای پیش بینی عملکرد پیل سوختی پلیمری توسعه داده شده است. توسعه چنین مدلی شامل تهیه مدل هندسی سه بعدی و شبکه بندی آن و حل معادله های مومنتوم، جرم و بار الکتریکی در ناحیه های گوناگون پیل می باشد. سرانجام با استفاده از روش المان محدود معادله ها حل شده و با داده های تجربی اعتبارسنجی مدل انجام گرفت. چکیده نتیجه های این شبیه سازی به صورت زیر است: با استفاده از منحنی توان می توان منطقه بهینه عملکرد پیل را مشخص کرد. همان گونه که از منحنی توان پیل مشخص است، ناحیه های میانی این منحنی شرایط عملیاتی دلخواه برای عملکرد پیل می باشد. در دانسیته جریان های بالا نتیجه های شبیه سازی با اختلاف روبرو شده که به دلیل فرض تک فازی بودن است. همچنین در این مطالعه، شبیه سازی پیل سوختی پلیمری با جریان هیدروژن و اکسیژن و با الکترولیت PPDC₆₄ به صورت موفقیت آمیز انجام پذیرفت.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۵/۲۵ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۸/۲۷

مراجع

- [1] Reinholdt, Marc X., Kaliaguine S., [Proton Exchange Membranes for Application in Fuel Cells: Grafted Silica/SPEEK Nanocomposite Elaboration and Characterization](#), *Langmuir*, **26**: 11184-95 (2010).
- [2] Zhang, Hongwei, Shen P.K., [Advances in the High Performance Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells](#), *Chem. Soc. Rev.*, **41**: 2382-94 (2012).
- [3] Schiraldi D.A., “[Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability](#)”, Wiley Online Library (2009).
- [4] Curtin D.E., Lousenberg R.D., Henry T.J., Tangeman P.C., Tisack M.E., [Advanced Materials for Improved PEMFC Performance and Life](#), *J. Power Sources*, **131**:41–8 (2014).
- [5] Sheng, Wenchao, [Correlating the Hydrogen Evolution Reaction Activity in Alkaline Electrolytes with the Hydrogen Binding Energy on Monometallic Surfaces](#), *Energy Environ Sci.*, **6**: 1509-12 (2013).
- [6] Hongsirikarn, Kitiya. [Prediction of the Effective Conductivity of Nafion in the Catalyst Layer of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell](#), *J. Power Sources*, **195**: 5493-500 (2010).
- [7] Hooshyari K.H., Javanbakht M., Naji L., Enhessari M., [Nanocomposite Proton Exchange Membranes Based on Nafion Containing Fe₂TiO₅ Nanoparticles in Water and Alcohol Environments for PEMFC](#), *J. Membr. Sci.*, **454**: 74–81 (2014).
- [8] Tang H., Peikang S., Jiang S.P., Wang F., Pan M., [A Degradation study of Nafion Proton Exchange Membrane of PEM Fuel Cells](#), *J. Power Sources*, **170**: 85– 92 (2007).
- [9] Mariana D., Alfredo O., Miguel V., Emilia T., Inmaculada O., [Performance of PEMFC with New Polyvinyl-Ionic Liquids Based Membranes as Electrolytes](#). *Int J Hydrogen Energy*, **39**: 3970-7 (2014).
- [10] Cele N, Sinha S., [Recent Progress on Nafion-Based Nanocomposite Membranes for Fuel Cell Applications](#), *Macromol Mater Eng*, **294**: 719-38 (2009).
- [11] Kongstein O.E., Berning T., Borresen B., Seland F., Tunold R., [Polymer Electrolyte Fuel Cells Based on Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole \(PBI\) Membranes](#), *Energy*, **32**: 418-22 (2007).
- [12] Chen C.Y., Garnica J.I., Duke M.C., Dalla R.F., Dicks A.L., Dniz J.C., [Nafion/Polyaniline/Silica Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cell Application](#), *J. Power Sources*, **166**: 324-30 (2007).
- [13] Li Q., He R., Jensen J.O., Bjerrum N.J., [PBI-Based Membrane for High Temperature Fuel Cells-Preparation, Characterization and Fuel Cell Demonstration](#), *Fuel Cells*, **147**: 147-59 (2004).
- [14] Shabanikia A., Javanbakht M., SalarAmoli H., Hooshyari K.H., Enhessari M., [Polybenzimidazole/Strontium Cerate Nanocomposites with Enhanced Ionic Conductivity for Proton Exchange Membrane Fuel Cells Operating at High Temperature](#), *Electrochim Acta*, **154**: 370-8 (2015).

- [15] Shabanikia A., Javanbakht M., SalarAmoli H., Hooshyari K.H., Enhessari M., [Novel Nanocomposite Membranes Based on Polybenzimidazole and Fe₂TiO₅ Nanoparticles for Proton Exchange Membrane Fuel Cells](#), *Ionic*, **21**: 2227-36 (2015).
- [16] Shabanikia A., Javanbakht M., SalarAmoli H., Hooshyari K.H., Enhessari M., [Effect of La₂Ce₂O₇ on the Physicochemical Properties of Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole Nanocomposite Membranes for High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells Applications](#), *J Electrochem Soc*, **161**: 1403-8 (2014).
- [17] Antonio J., Eduardo A., Sanchezab M., Gomez-Romero P., [Proton-Conducting Membranes Based on Benzimidazole Polymers for High-Temperature PEM Fuel Cells. A Chemical Quest](#), *Chem Soc Rev*, **39**: 3210-39 (2010).
- [18] Kreuer K.D., ["Proton Conductivity: Materials and Applications"](#), *Chem Mater*, **8**: 610-41 (1996).
- [19] Qingfeng L., Jens O., Robert F., Niels J., [High Temperature Proton Exchange Membranes Based on Polybenzimidazoles for Fuel Cells](#). *Prog Polym Sci*, **34**: 449-77 (2009).
- [20] Vandeven E., Chairuna A., Merle G., Pacheco S., Borneman Z., Nijmeijer K., [The Effects of Electrolyte on the Supercapacitive Performance of Activated Calcium Carbide-Derived Carbon](#), *J. Power Sources*, **22**: 202-9 (2013).
- [21] Greaves T., Drummond C., [Protic Ionic Liquids: Properties and Applications](#), *Chem Rev*, **108**: 206-37 (2008).
- [22] Vandeven E., Chairuna A., Merle G., Pacheco S., Borneman Z., Nijmeijer K., [The Effects of Electrolyte on the Super Capacitive Performance of Activated Calcium Carbide-Derived Carbon](#), *J. Power Sources*, **22**: 202-9 (2013).
- [23] Washiro S., Yoshizawa M., Nakajima H., Ohno H., [Highly Ion Conductive Flexible Films Composed of Network Polymers Based on Polymerizable Ionic Liquids](#), *Polymer*, **45**: 1577-82 (2004).
- [24] Earle M., Esperanc J., Gilea M., Lopes J., Magee J., Seddon K., [The Distillation and Volatility of Ionic Liquids](#), *Nature*, **439**: 831-4 (2006).
- [25] Eguizabal A., Lemus J., Pina M.P., [On the Incorporation of Protic Ionic Liquids Imbibed in Large Pore Zeolites to Polybenzimidazole Membranes for High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells](#), *J. Power Sources*, **222**: 483-92 (2013).
- [26] Schauer J., Sikora A., Pliskova M., Malis J., Mazur P., Paidar M., [Ion-Conductive Polymer Membranes Containing 1-Butyl-3-Methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate and 1-Ethylimidazolium Trifluoromethanesulfonate](#), *J. Membr. Sci.* **367**: 332-9 (2011).
- [27] Ye H., Huang J., Xu J., Kodiweera N., Jayakody J., Greenbaum S., [New Membranes Based on Ionic Liquids for PEM Fuel Cells at Elevated Temperatures](#), *J. Power Sources*, **178**: 651-60 (2008).
- [28] Wang J.T., Hsu S.L., [Enhanced High-Temperature Polymer Electrolyte Membrane for Fuel Cells Based on Polybenzimidazole and Ionic Liquids](#), *Electrochim. Acta*, **56**: 2842-46 (2011).

- [29] Eguizabal A., Lemus J., Roda V., Urbiztondo M., Barreras F., Pina P.M., [Nanostructured Electrolyte Membranes Based on Zeotypes. Protic Ionic Liquids and Porous PBI Membranes: Preparation, Characterization and MEA Testing](#), *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**: 7221–34 (2012).
- [30] Wang J.T., Hsu S.L., [Enhanced High-Temperature Polymer Electrolyte Membrane for Fuel Cells Based on Polybenzimidazole and Ionic Liquids](#). *Electrochim Acta*, **56**: 2842-6 (2011).
- [31] Zhang Z., Yang L., Luo S., Tian M., Tachibana K., Kamijima K., [Ionic Liquids Based on Aliphatic Tetraalkylammonium Dications and TFSI Anion as Potential Electrolytes](#). *J Power Sources*, **167**: 217-22 (2007).
- [32] Pitawala J., Matic A., Martinelli A., Jacobsson P., Koch V., Croce F., [Thermal Properties and Ionic Conductivity of Imidazolium Bis\(Trifluoromethanesulfonyl\)Imide Dicationic Ionic Liquids](#), *J Phys Chem B*, **113**: 10607-10 (2009).
- [33] Armand M., Endres F., Macfarlane D., Ohno H., [Ionic-Liquid Materials for the Electrochemical Challenges of the Future](#), *Nat Mater*, **8**: 621-9 (2009).
- [34] Payagala T., Huang J., Breitbach Z., Sharma P., Armstrong D., [Unsymmetrical Dicationic Ionic Liquids: Manipulation of Physicochemical Properties Using Specific Structural Architectures](#), *Chem. Mater*, **19**: 5848–50 (2007).
- [35] Ishida T., Shirota H., [Dicationic Versus Monocationic Ionic Liquids: Distinctive Ionic Dynamics and Dynamical Heterogeneity](#), *J. Phys. Chem. B*, **117**: 1136– 50 (2013).
- [36] Zhang Z., Yan Zhou H., Yang L., Tachibana K., Kamijima K., Xu J., [Asymmetrical Dicationic Ionic Liquids Based on Both Imidazolium and Aliphatic Ammonium as Potential Electrolyte Additives Applied to Lithium Secondary Batteries](#), *Electrochim Acta*, **53**:4833-8 (2008).
- [37] Shiro S., Yo K., Hajime M., Yasutaka O., Akira U., Yuichi M., [Lithium Secondary Batteries Using Modified-Imidazolium Room-Temperature Ionic Liquid](#), *J Phys Chem B*, **110**: 10228-30 (2006).
- [38] Hooshyari KH., Javanbakht M., Adibi M., [Novel Composite Membranes Based on Dicationic Ionic Liquid and Polybenzimidazole Mixtures as Strategy for Enhancing Thermal and Electrochemical Properties of Proton Exchange Membrane Fuel Cells Applications at High Temperature](#), *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**: 10870-83 (2016).
- [39] Springer T.E., Zawodzinski T.A., Gottesfeld S., [Polymer Electrolyte Fuel Cell Model](#), *J. Electrochem. Soc.*, **138**: 2334–42 (1991).
- [40] Nguyen T.V., White R.E., [Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells](#), *J. Electrochem. Soc.*, **140**: 2178–86 (1993).
- [41] Gurau V., Liu H., Kakac S., [Two-Dimensional Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells](#), *AIChE J.*, **44**: 2410–22 (1998).
- [42] Dutta S., Shimpalee S., Van Zee J.W., [Numerical Prediction of Mass-Exchange Between Cathode and Anode Channels in a PEM Fuel Cell](#), *Int J Heat Mass Transf.*, **44**: 2029–42 (2001).
- [43] Futerko P., Hsing I.M., [Two-Dimensional Finite-Element Method Study of the Resistance of Membranes in Polymer Electrolyte Fuel Cells](#), *Electrochim. Acta*, **45**: 1741–51 (2000).

- [44] Ubong E.U., Shi Z., Wang X., [Three-Dimensional Modeling and Experimental Study of a High Temperature PBI-Based PEM Fuel Cell](#), *J. Electrochem. Soc.*, **156**: 1276-82 (2009).
- [45] Hoogers, Gregor, [“Fuel Cell Technology Handbook”](#), CRC Press, (2003).
- [46] Osafi M. R., Kalbasi M., Omid Bibalani I., [Three-Dimensional Modeling of Solid Acid Fuel Cell with CsH₂PO₄-MOA \(Micro-Arc Oxidation Alumina\) Composite Electrolyte](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **42(8)**: 5351-5359 (2017).
- [47] Cheddie, D. F., Munroe N.D.H., [Three Dimensional Modeling of High Temperature PEM Fuel Cells](#), *Journal of Power Sources*, **160(1)**: 215-223 (2006).
- [48] Guvelioglu G., Stenger H., [Computational Fluid Dynamics Modeling of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells](#), *J. Power Sources*, **147**: 95-106 (2005).
- [49] Bird R., Stewart W., Lightfoot E., [“Transport Phenomena”](#), John Wiley & Sons Inc., New York (1960).
- [50] Bear J., Buchlin J., [“Modelling and Applications of Transport Phenomena in Porous Media. Dordrecht The Netherlands”](#), Kluwer Academic Publishers, (1991).
- [51] Pramuanjaroenkij A., Kakac S., Zhou X.Y., [Mathematical Analysis of Planar Solid Oxide Fuel Cells](#), *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**: 2547-65 (2008).