بسم الله الرحمن الرحیم
بهار

دانشگاه آزاد اسلامی

واحد تهران مرکزی

دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد(M.Sc)

گرایش: کاربردی

عنوان:

مدلسازی زوال الکتروکاتالیست Pt/C پیل سوختی PEM

استاد راهنما:

دکتر مهرنوش کریمخانی

استاد مشاور:

دکتر محمد جعفر کرمانی

پژوهشگر:

نسیم ملکی

تابستان ۱۳۹۰

تقدیم به :

پدر و مادر عزیزم

که لذت دانش اندوزی را به من هدیه کرده اند.

تشکر و قدر دانی صمیمانه تقدیم به:

سرکار خانم دکتر کریم خانی و جناب آقای دکتر کرمانی

که پایان نامهٔ حاضر حاصل راهنمایی های ارزنده و کمک های

بی مضایقهٔ ایشان است.

بسمه تعالی

در تاریخ: **۱۳۹۰/۰۶/۱۷**

دانشجوی کارشناسی ارشد خانم **نسیم ملکی** از پایان نامه خود دفاع نموده و با نمره **۲۰** بحروف **بیست** و با درجه **عالی** مورد تصویب قرار گرفت.

امضا استاد راهنما

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: مقدمه ۱

۱-۱بیان مسئله ۱

۱-۲ هدف های تحقیق ۳

۱-۳ اهمیت موضوع تحقیق و انگیزش انتخاب آن ۳

۱-٤ قلمرو تحقیق ٤

۱-۵ روش تحقیق ٤

٤

۱-٦ چشم انداز پایان نامه

فصل دوم: پیل سوختی ۵

۲-۱ اساس کار پیل سوختی ۵

۲-۲ مروری برتاریخچهٔ پیل سوختی ۷

۲-۳ مزایای پیل‌های سوختی ۹

۲-٤ معایب پیل سوختی	۱۲
۲-۵ اجزای پیل‌های سوختی	۱۲
۲-۵-۱ الکترودها	۱۳
۲-۵-۱-۱ نیم واکنش‌ها در الکترودها	۱۳
۲-۵-۱-۲ خصوصیات الکترودها	۱٤
۲-۵-۱-۳ نقش خلل و فرج الکترود در عملکرد پیل‌های سوختی	۱٤
۲-۵-۱-٤انواع الکترودها	۱۵
۲-۵-۱-٤-۱ الکترود در پیل‌های سوختی با عملکرد در دمای پایین	۱٦
۲-۵-۲ الکترولیت	۱۹
۲-٦ توده پیل	۱۹
۲-٦-۱ اجزای تشکیل دهنده‌ی توده پیل	۲۰
۲-۷ پیل‌های سوختی پلیمری	۲۰
۲-۷-۱ اساس کار پیل‌های سوختی پلیمری	۲۱

۲-۷-۲ ساختمان پیل‌های سوختی پلیمری	۲۲
۲-۷-۲-۱ الکترولیت	۲۲
۲-۷-۲-۲ لایهٔ غشا- الکترود(MEA)	۲۵
۲-۷-۳ لایه‌های نگهدارنده لایهٔ غشا- الکترود	۲۵
۲-۷-٤ صفحه های جمع کننده جریان و منتقل کننده واکنش دهنده ها به لایهٔ غشا- الکترود	۲٦
۲-۷-٤-۱ خصوصیات صفحه های جمع کننده جریان/ منتقل کننده اکسیدان	۲۷
۲-۷-٤-۲ خصوصیات صفحه های جمع کننده جریان/ منتقل کننده سوخت (هیدروژن)	۲۸
۲-۷-۵ ساختن لایهٔ غشا- الکترود	۲۸
۲-۷-٦ تنظیم آب و عملکرد پیل‌های سوختی	۲۹
۲-۷-۷ توده پیل های سوختی پلیمری	۲۹
۲-۷-۸ کاربردهای پیل‌های سوختی پلیمری	۳۰
۲-۷-۹ چالش ها	۳۱

۲-۷-۱۰-۱ روابط حاکم بر پیل سوختی پلیمری ۳۲

۲-۷-۱۰-۱ رابطه نرنست ۳۲

۲-۷-۱۰-۲ معادلات قطبش ۳۵

۲-۷-۱۰-۲-۱ قطبش اهمی ۳۵

۲-۷-۱۰-۲-۲ قطبش سینتیکی ۳۶

۲-۷-۱۰-۲-۳ قطبش غلظتی ۳۸

۲-۷-۱۰-۳ اثر دما ٤۰

فصل سوم: روش های تحلیل الکتروکاتالیست ٤۲

۳-۱ مقدمه ٤۲

۳-۲ سابقه و منافع بکارگیری مدل ٤۳

۳-۳ تعریف نمونه واقعی و مدل ٤۳

۳-٤ مقیاس مدل ٤٤

۳-۵ استفاده از مدل ٤٤

۳-٦ تقسیم بندی مدل ها از نظر ماهیت ٤٥

۳-٦-۱ مدل فیزیکی ٤٥

۳-٦-۲ مدل قیاسی ٤٥

۳-٦-۳ مدل ریاضی ٤٦

۳-٦-٤ مدل های کامپیوتری ٤٧

۳-۷ تقسیم بندی مدل ها از نظر ساختاری ٤٨

۳-۷-۱ مدل های تجربی ٤٨

۳-۷-۲ مدل های شبیه سازی مکانیسمی ٤٨

۳-۷-۳ مدل های نیمه تجربی ٤٩

۳-۸ مدل های لایهٔ الکتروکاتالیست ٤٩

۳-۸-۱ مدل های سطح مشترک (Interface) ٤٩

۳-۸-۲ مدل های همگن (Macro-Homogeneous) ٤٩

۳-۸-۳ مدل های توده ای(Agglomerate) ۵۰

۳-۸ پیشینهٔ مدل سازی ریاضی زوال الکتروکاتالیست پلاتین در پیل سوختیPEM ۵۰

فصل چهارم: زوال الکتروکاتالیست Pt/C در پیل سوختی پلیمری ۵۳

٤-۱ کلیات ۵۳

٤-۲ مکانیسم زوال کاتالیست Pt/C ٥٦

٤-۳-٤ روابط زوال الکتروکاتالیست Pt/C ٥٩

٤-٤ مدل سازی زوال الکتروکاتالیست Pt/C ٦١

٤-٤-۱ فرضیات مشترک بین دو مدل ٦١

٤-٤-۲ شرایط مرزی و اولیه ٦٢

٤-٤-۳ نتایج ٦٢

٤-٤-۳-۱ مدل اول ٦٢

٤-٤-٣-١-١ اعتبارسنجی مدل اول ٦٤
٤-٤-٣-١-٢ تاثیر پارامتر تعداد سیکل پتانسیل ٦٦
٤-٤-٣-٢ مدل دوم ٧٠
٤-٤-٣-٢-١ اعتبار سنجی ٧١
٤-٤-٣-٢-٢ تاثیر پارامتر تعداد سیکل پتانسیل ٧٣
٤-٤-٣-٢-٣ تاثیرپاراموتردما ٧٩
٤-٤-٣-٢-٤ تاثیر پارامتر مقدار اولیهٔ جرم پلاتین ٨٤
٤-٤-٣-٢-٥ تاثیر پارامتر اندازه قطر ذره ٨٨
٤-٤-٣-٢-٦ تاثیر پارامتر عرض لایه الکتروکاتالیست ٩١
٤-٤-٣-٢-٧ تاثیر پارامتر فشارسوخت(هیدروژن) ٩٤
٤-٤-٣-٢-٨ تاثیر پارامتر فشار اکسید کننده (هوا) ٩٦
٤-٤-٣-٢-٩ تاثیر پارامتر بار جرمی پلاتین بر سطح الکترود ٩٩

فصل پنجم: نتیجه گیری ۱۰۲

۵-۱توصیه هایی برای تحقیق بعدی ۱۰۳

پیوست الف ۱۰٤

پیوست ب ۱۰۷

مراجع ۱۱۰

فهرست نمودارها

عنوان	صفحه
نمودار(٤-١) : اعتبار سنجی مدل اول	٦٤
نمودار(٤-٢) : تغییرات افت ولتاژ فعالسازی در کاتد بر اساس جریان پیل سیکل های پتانسیل	٦٦
نمودار (٤-٣) : تغییرات ولتاژ پیل بر اساس جریان پیل در سیکل های پتانسیل متفاوت	٦٧
نمودار (٤-٤) : تغییرات میزان سطح فعال الکتروشیمیایی در کاتد بر اساس سیکل های پتانسیل	٦٨
نمودار (٤-٥) : تغییرات میزان پلاتین در کاتد بر اساس سیکل های پتانسیل	٦٩
نمودار (٤-٦) : اعتبار سنجی مدل دوم	٧١
نمودار (٤-٧) : تغییرات افت ولتاژ فعالسازی در کاتد بر اساس جریان پیل سیکل های پتانسیل	٧٣
نمودار (٤-٨) : تغییرات ولتاژ پیل بر اساس جریان پیل در سیکل های پتانسیل متفاوت	٧٤
نمودار (٤-٩) : تغییرات میزان سطح فعال	٧٥

الکتروشیمیایی در کاتد بر اساس سیکل های پتانسیل

نمودار (٤-١٠) : تغییرات میزان پلاتین در کاتد بر اساس سیکل های پتانسیل ٧٦

نمودار(٤-١١) : تغییرات افت ولتاژ فعالسازی در کاتد بر اساس جریان پیل در دماهای مختلف ٧٩

نمودار (٤-١٢) : تغییرات ولتاژ پیل بر اساس جریان پیل در دماهای متفاوت ٨٠

نمودار (٤-١٣) : تغییرات میزان سطح فعال الکتروشیمیایی در کاتد بر اساس دما ٨١

نمودار (٤-١٤) : تغییرات میزان پلاتین در کاتد بر اساس دما ٨٢

نمودار(٤-١٥) : تغییرات افت ولتاژ فعالسازی در کاتد بر اساس جریان پیل در مقادیر مختلف پلاتین اولیه ٨٤

نمودار(٤-١٦) : تغییرات ولتاژ پیل بر اساس جریان پیل در جرم های اولیه متفاوت پلاتین ٨٥

نمودار(٤-١٧) : تغییرات میزان پلاتین در کاتد بر اساس مقدار اولیه پلاتین ٨٦

نمودار(٤-١٨) : تغییرات افت ولتاژ فعالسازی در کاتد بر اساس جریان پیل در قطر ذرات مختلف پلاتین ٨٨

نمودار (٤-١٩) : تغییرات ولتاژ پیل بر اساس جریان پیل در در قطر ذرات مختلف پلاتین ٨٩

نمودار(٤-٢٠) : تغییرات ولتاژ پیل بر اساس جریان پیل در عرض لایه الکتروکاتالیست متفاوت ٩١

نمودار (٤-٢١) : تغییرات افت ولتاژ فعالسازی در کاتد بر اساس جریان پیل در عرض های مختلف لایه الکتروکاتالیست ٩٢

نمودار (٤-٢٢) : تغییرات افت ولتاژ فعالسازی در کاتد بر اساس جریان پیل در فشارهای مختلف هیدروژن ٩٤

نمودار (٤-٢٣) : تغییرات ولتاژ پیل بر اساس جریان پیل در فشارهای مختلف هیدروژن ٩٥

نمودار (٤-٢٤) : تغییرات افت ولتاژ فعالسازی در کاتد بر اساس جریان پیل در فشارهای مختلف اکسیژن ٩٦

نمودار (٤-٢٥) : تغییرات ولتاژ پیـل بـر اسـاس جریان پیل در فشارهای مختلف اکسیژن ٩٧

نمودار (٤-٢٦) : تغییرات ولتاژ پیـل بـر اسـاس جریان پیل در بار جرمی پلاتین متفاوت ٩٩

نمودار (٤-٢٧) : تغییرات افت ولتاژ فعالسـازی در بار جرمی پلاتین متفاوت ١٠٠

فهرست شکل ها

عنوان **صفحه**

شکل ۲-۱: شمایی از پیل سوختی گرو ۸

شکل ۲-۲: ساختار الکترودهای نفـوذ دهنـده‌ی گاز ۱٦

شکل ۲-۳: یک واحد پیل سوختی با ۵ لایه ۱۷

شکل۲-٤: یک جزء سـاختمانی بـزرگ شـده‌ی الکترود آند و یا کاتد ۱۷

شکل ۲-۵: شمایی از پیل سوختی پلیمری ۲۲

شکل ۲-٦: ساختمان شیمیایی غشا ۲۳

شکل ۲-۷:صفحات منتقل کنندهٔ واکنش دهنـده ها ۲۷

شکل ۳-۱:بیانی از مدل ٤۲

شکل۳-۲: مقایسه مدل مناسب و نا مناسب ٤۵

شکل ۳-۲: شمایی از تودهٔ الکتروکاتالیست ۵۰

شکل ٤-۱: منطقهٔ خوردگی Pt در آب خـالص ۵۵

۲۵ درجهٔ سانتی گراد

شکل (٤-۲) نقشهٔ توزیع Pt ۵۷

شـکل (٤-۳): منحنـی تغییـرات سـطح فعـال الکتروشیمیایی بر اساس تعداد سیکل ۵۸

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۲-۱: انواع پیل سوختی	۷
جدول (٤-١) : اعتبارسنجی مقادیر به دست آمده از مدل اول	٦٥
جدول(٤-٢) : اعتبارسنجی مقادیر به دست آمده از مدل دوم	۷۲