

شبیه‌سازی عددی فرآیندهای الکتروشیمیایی پیل‌های غشا پلیمری

علیرضا یعقوبی^۱، سپیده غیبی^۲، فرشاد ترابی^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، yaghoobi.alireza7@gmail.com
^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد سیستم‌های انرژی، دانشکده مکانیک، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، sepideh.gheibi@gmail.com
^۳ استادیار گروه تبدیل انرژی، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، ftorabi@kntu.ac.ir

چکیده

پیل‌های سوختی غشا پلیمری را به‌عنوان مهمترین گزینه برای جایگزینی موتورهای احتراق داخلی می‌شناسند. اما هنوز فاصله‌ی زیادی تا رسیدن به این حقیقت وجود داشته و برای دستیابی به چنین هدفی، لازم است تا بهینه‌سازی‌های زیادی روی این پیل‌ها صورت بگیرد. یکی از روش‌هایی که به درک عمیق‌تری و بهتری از فرآیندهای فیزیکی درون پیل‌ها می‌انجامد و می‌توان توسط آن اقدام به بهینه‌سازی پیل نمود، استفاده از شبیه‌سازی معادلات فیزیکی حاکم بر پیل‌های سوختی است. در این مقاله، معادلات حاکم بر پیل سوختی غشا پلیمری معرفی شده و برای یک نمونه، دستگاه معادلات حاکم حل شده است.

کلمات کلیدی

پیل سوختی غشا پلیمری، فرآیندهای الکتروشیمیایی، شبیه‌سازی عددی

مقدمه

پیل سوختی غشا پلیمری جزو پیل‌های دما پایین بوده و پتانسیل بسیار زیادی برای جایگزینی در خودروها به‌عنوان نیروی محرکه دارد. در حال حاضر نمونه‌هایی از خودروها که با نیروی پیل سوختی کار می‌کنند ساخته و وارد بازار شده است. اما همچنان راه زیادی در تولید انبوه این نوع پیل‌ها وجود دارد. یکی از بزرگترین مشکلاتی که در این راه مشاهده می‌شود، هزینه‌های بالای ساخت است و در این زمینه تلاش‌های زیادی جهت کاهش وزن، میزان پلاتین مصرفی در الکترودها و بهینه‌سازی سیستم کنترلی آنها صورت گرفته است. برای آنکه بتوان به روند بهینه‌سازی همچنان ادامه داد، لازم است تا درک عمیقی از فرآیندهای الکتروشیمیایی و فیزیکی انجام شده در داخل پیل به‌دست آورد. علاوه بر تست‌های تجربی، با حل معادلات حاکم نیز می‌توان به درک عمیقی در این زمینه رسید زیرا که نتایج حاصل از معادلات حاکم می‌توانند جزئیات زیادی از شرایط عملکردی پیل را مشخص کنند.

در شکل ۱ مقطعی از یک سل پیل سوختی نمایش داده شده و مناطق مختلف آن نیز مشخص شده‌اند که عبارتند از:

۱. کانال هیدروژن که در سمت چپ سل قرار دارد. هیدروژن در این کانال وارد شده و از سمت دیگر آن خارج می‌شود. برای آنکه نفوذ هیدروژن به لایه‌ی کاتالیست صورت بگیرد، با تنظیم یک شیر کنترل فشار، فشار کانال بالا می‌رود.
۲. در کنار کانال هیدروژن، لایه‌ی نفوذ گاز قرار دارد. این ناحیه یک محیط متخلخل بوده و هیدروژن از طریق آن به سمت لایه‌ی کاتالیست هدایت می‌شود.
۳. لایه‌ی کاتالیست یک لایه‌ی بسیار نازک بوده که با نشان دادن پلاتین روی لایه‌ی

۴. نفوذ گاز به‌دست می‌آید. این لایه نیز متخلخل بوده و هنگامی که هیدروژن به آن می‌رسد، الکترون خود را از دست داده و تبدیل به یون هیدروژن می‌شود. در کنار لایه‌ی کاتالیست، غشای پلیمری قرار دارد. این غشا در برابر حرکت الکترون مقاومت نشان داده درحالی که اجازه‌ی عبور یون هیدروژن را می‌دهد. به این ترتیب غشای پلیمری در حقیقت نقش الکترولیت را در پیل سوختی بازی می‌کند. شایان ذکر است که معمولاً این غشا درون لایه‌ی کاتالیست هم نفوذ کرده و بنابراین لایه‌ی کاتالیست نیز شامل الکترولیت می‌گردد.
۵. در سمت دیگر غشای پلیمری لایه‌ی کاتالیست ناحیه‌ی کاتدی قرار دارد که اکسیژن و یون هیدروژن به همراه الکترون منتقل شده از مدار خارجی با یکدیگر واکنش داده و آب تشکیل می‌گردد.
۶. در سمت راست لایه‌ی کاتالیست، مشابه با سمت آند، لایه‌ی نفوذ گاز قرار داشته که زمینه‌ی نفوذ اکسیژن به سمت لایه‌ی کاتالیست را فراهم می‌کند.
۷. در نهایت در کنار لایه‌ی نفوذ گاز، کانال هوا یا اکسیژن قرار دارد که در آن هوا یا اکسیژن با فشار مناسبی که در طراحی به‌دست آمده در جریان است.

برای تحلیل جریان سیال و همچنین شبیه‌سازی فرآیندهای الکتروشیمیایی درگیر در لایه‌های کاتالیست، لازم است تا معادلات حاکم به‌گونه‌ای به‌دست بیایند که در تمامی این هفت منطقه برقرار باشند. در این راستا، تحقیقات گسترده‌ای جهت شبیه‌سازی پیل‌های سوختی صورت گرفته که به‌عنوان نمونه می‌توان به کارهای برناردی و ویراگ [۱، ۲]، و اسپرینگر و همکاران [۳، ۴] اشاره کرد که مدل‌هایی یک‌بعدی هستند. فولر و نیومن [۵]، گوین و وایت [۶]، گارو و همکاران [۷] و بی و گوین [۸، ۹] مدل‌های شبه دو‌بعدی را ارائه دادند که در حقیقت مدل‌هایی در امتداد مسیر سیال بودند. در تمامی مدل‌های ارائه شده، برای هر منطقه از سل یک دستگاه معادله‌ی خاص ارائه شده و بنابراین برای تلفیق تمامی مناطق و به‌دست‌آوردن جواب در تمامی مناطق به‌طور یکپارچه، شرایط مرزی نیز نیاز است. اوم و همکاران [۱۰] بر مبنای مدل قبلی توسعه‌یافته توسط وانگ و همکارانش [۱۱] مدل یکپارچه‌ای را ارائه دادند که در آن یک سیستم معادلات بقایی بر کل مناطق پیل سوختی حاکم بوده و بنابراین نیازی به اعمال شرایط مرزی برای تلفیق این مناطق نیست. این مدل چندبعدی بوده و به کمک معادلات ناویر-استوکس قادر به حل عددی معادلات الکتروشیمیایی، بقای جرم و جریان سیال در کانال‌های باز و محیط‌های متخلخل می‌باشد.

اگرچه دستگاه معادلات ارائه شده‌ی مذکور جامع است، اما بزرگترین مشکل حل عددی آنهاست. همان‌گونه که بیان شد، برای اعمال این معادلات به کل مناطق پیل سوختی، لازم است تا معادلات ناویر-استوکس به‌گونه‌ای نوشته شوند که در آن جریان سیال هم در کانال‌های هوا و هیدروژن و هم در لایه‌های نفوذ گاز، کاتالیست و غشا قابل اعمال باشد. این مناطق متخلخل بوده و حل عددی که این سیال را بتواند حل کند با مشکلات خاص خود همراه است. خوشبختانه

تحلیل مسائلی هستند که درگیر مباحثی نظیر محیط‌های متخلخل، محیط‌های چندفازی، واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی و انتقال حرارت می‌شوند. برای آنکه بتوان مدل جامعی برای چنین مسأله‌ای ارائه داد، لازم است تا معادلات انتقالی حاکم بر متغیرهای فیزیکی درگیر در مسأله شناخته شده و حل شوند. در چنین سیستم‌های الکتروشیمیایی فرآیندهای الکتروشیمیایی به طور عموم توسط اصل‌های بقای جرم، ممنتوم، گونه‌های شیمیایی و بار الکتریکی در هر فاز بیان می‌گردند. این معادلات حاکم بر توده میدان بوده که توسط فرآیندهای فصل مشترک با یکدیگر ترکیب می‌شوند. در اکثر الکترودهای متخلخل حرکت سیال وجود ندارد یا می‌توان از آن صرف نظر کرد که در نتیجه معادلات جرم و ممنتوم از دستگاه معادلات حذف می‌گردند. اما در مدل حاضر برای عمومیت دادن به فرمول‌بندی این اثرات نیز در نظر گرفته شده‌است.

اصل بقای جرم و ممنتوم

حرکت سیال در پیل سوختی توسط فازهای مختلف صورت می‌گیرد و بنابراین لازم است تا معادلات حرکت سیال به‌گونه‌ای که در برگیرنده‌ی فازهای مختلف بقای جرم و ممنتوم مشخص نمود که به‌ترتیب به‌صورت زیر بیان می‌گردند.

اصل بقای جرم

معادله‌ی بقای جرم در محیط‌های متخلخل به‌صورت زیر بیان می‌شود:

$$\frac{\partial(\rho\varepsilon)}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon\rho\vec{v}) = 0 \quad (1)$$

که به علت وجود فضای متخلخل در پیل سوختی ضریب تخلخل به آن اضافه می‌شود. که در آن چگالی و \vec{v} سرعت اسکالر مورد نظر و ε ضریب تخلخل هستند.

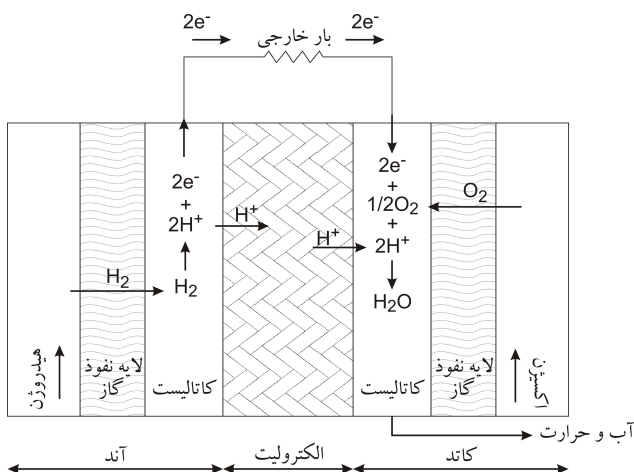
اصل بقای ممنتوم

معادله‌ی بقای ممنتوم در محیط متخلخل برابر می‌شود با:

$$\frac{\partial(\rho\varepsilon)}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon\rho\vec{v}\vec{v}) = -\varepsilon\nabla p + \nabla \cdot (\varepsilon\mu^{\text{eff}}\nabla\vec{v}) + S_u \quad (2)$$

که همانند معادله قبل به علت وجود فضای متخلخل ضریب تخلخل نیز به آن افزوده شده است. در این معادلات عامل S_u مربوط به چشمه معادله است که در مناطق مختلف پیل مقدار متفاوتی به خود می‌گیرد. در لایه نفوذ گاز S_u ، به‌صورت زیر به‌دست می‌آید:

$$S_u = -\frac{\mu}{K}\varepsilon^2\vec{v} \quad (3)$$



شکل ۱: مدل آزمایشگاهی پیل سوختی.

این فرآیند در نرم‌افزار فلونتت که قابلیت حل معادلات ناویر-استوکس در چنین محیط‌هایی را داراست قابل انجام است. اما نکته‌ای که وجود دارد این است که این نرم‌افزار تنها قادر به حل معادلات سیال و معادله‌ی بقای انرژی بوده و به‌صورت پیش‌فرض نمی‌تواند متغیرهای دیگر که در تحلیل پیل سوختی لازم است را حل کند.

یکی از مشکلاتی که در راستای حل عددی موجود است، حل عددی معادلات حاکم بوده که لازم است در مناطق مختلف پیل سوختی به‌طور همزمان حل شوند. این معادلات که شامل معادله‌ی بقای بار الکتریکی در فاز الکترولیت و غلظت گونه‌های مختلف شیمیایی است، به‌صورت پیش‌فرض در نرم‌افزار فلونتت موجود نیست. در چنین مواردی این امکان وجود دارد که یک متغیر جدید تحت عنوان User-Defined Scalar (UDS) به نرم‌افزار اضافه نمود. در واقع با این کار می‌توان یک متغیر جدید یا همان UDS را با معرفی معادله‌ی حاکم بر آن به برنامه معرفی نموده و نسبت به حل آن اقدام نمود. برای تعریف متغیرهای جدید، لازم است تا فرم معادله‌ی حالت آن مطابق با فرمت عمومی معادله‌ی بقایی که در این نرم‌افزار معرفی شده، باشد.

در این مقاله، ابتدا معادلات حاکم کلی که توسط اوم و همکاران [۱۰] ارائه شده، معرفی و بررسی می‌گردند. بعد از آن معادلات حاکم به‌دست آمده به فرمت کلی معادلات بقایی قابل استفاده در نرم‌افزار فلونتت تبدیل شده، متغیرهای جدید یا همان UDSهای مورد نظر به برنامه اضافه می‌گردند. در نهایت با استفاده از کد نویسی در نرم‌افزار مذکور که تحت عنوان User-Defined Function شناخته می‌شود، این معادلات به معادلات اصلی ناویر-استوکس کوپل شده و کل میدان سیال به همراه متغیرهای جدید حل می‌شوند. برای صحت‌سنجی روش حاضر، نسبت به حل عددی یک سل نمونه در حالت دوبعدی اقدام شده که نتایج حاکی از صحت شبیه‌سازی با تکنیک ارائه شده‌است.

معادلات حاکم

یک پیل سوختی مطابق با شکل ۱ در حقیقت 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. به‌عنوان مثال برای کانال‌های باز مقدار تخلخل برابر با یک بوده در حالی که در لایه‌های مختلف پیل مقادیر متفاوتی از تخلخل موجود است. همچنین در بخش‌هایی از این فضا واکنش‌های الکتروشیمیایی صورت می‌گیرد. بنابراین از یک دیدگاه کلی، تحلیل یک پیل سوختی متضمن

اما جریان تولید شده در مرزها وارد فازها می‌گردند که در نتیجه شرط مرزی زیر برای هر فاز تعریف می‌گردد:

$$\vec{i}_k \cdot \vec{n}_k = - \sum_j i_{nj} \quad (11)$$

در این روابط، چگالی جریان در فاز k است. این جریان الکتریکی در مواد جامد به وسیله الکترون‌ها حمل می‌شود که معادله حاکم بر آن توسط قانون اهم بیان می‌گردد:

$$\vec{i}_s = -\sigma \nabla \phi_s \quad (12)$$

در این رابطه، \vec{i}_s و ϕ_s به ترتیب جریان و پتانسیل در الکتروود جامد بوده و σ رسانایی الکتریکی آن می‌باشد. اما در الکتروولیت چه در حالت جامد و چه مایع، عمل انتقال بار توسط حرکت یون‌ها انجام می‌شود که به طور کلی با سه مکانیزم مختلف صورت می‌گیرد که عبارتند از:

۱. نفوذ یون‌ها که به علت وجود گرادیان غلظت یون‌ها صورت گرفته و توسط قانون فیک بیان می‌شود.

۲. جابه‌جایی الکتروولیت که همان‌طور که بیان شد در الکتروولیت‌های مایع انجام می‌شود.

۳. مهاجرت که به علت وجود گرادیان پتانسیل الکتریکی در باتری صورت می‌گیرد. بنابراین برای فاز الکتروولیت باید از فرم الکتروشیمیایی پتانسیل قانون اهم که هم دربرگیرنده اثرات گرادیان غلظت و هم شامل گرادیان پتانسیل باشد استفاده نمود. این قانون به اصطلاح به نام قانون اهم اصلاح شده معروف است و به فرم زیر بیان می‌گردد:

$$\vec{i}_e = -k \nabla \phi_e - k_D \nabla (\ln c_e^i) \quad i = \pm \quad (13)$$

که در آن k رسانایی مؤثر الکتروولیت بوده و k_D رسانایی نفوذ نامیده می‌شود تا اثر حرکت و نفوذ یون‌ها در حضور گرادیان غلظت را نیز منظور کند. همچنین علامت‌های $+$ و $-$ به ترتیب معرف قطب‌های مثبت و منفی هستند. حال اگر اثرات گرادیان غلظت صرف نظر کنیم معادله بقای بار الکتریکی به این صورت می‌شود:

$$\nabla \cdot (\sigma_e^{\text{eff}} \nabla \Phi_e) + S_\Phi = 0 \quad (14)$$

که در آن σ_e^{eff} معرف رسانایی مؤثر فاز الکتروولیت بوده با رابطه‌ی برگمن به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\sigma_e^{\text{eff}} = \varepsilon^{1/5} \sigma_e \quad (15)$$

در این رابطه، σ_e مقدار ضریب رسانایی فاز الکتروولیت یا غشا بوده که تابعی از محتوای آب موجود در غشا، و دماست. این رابطه را می‌توان به صورت زیر بیان نمود [۴، ۳]:

$$\sigma_e(T) = 100 \times \exp \left[\left(\frac{1268}{30.3} - \frac{1268}{T} \right) \right] (0.005139\lambda - 0.00326) \quad (16)$$

که λ محتوای آب موجود در غشا میانی بوده و وابسته به مقدار فعالیت آب، a ، است. این مقدار را می‌توان با استفاده از رابطه تجربی زیر به دست آورد [۱۰]:

$$\lambda = \begin{cases} 0.43 + 17/18a - 39/85a^2 & \text{for } 0 < a < 1 \\ + 36/0. a^3 & \\ 14 + 1/4(a-1) & \text{for } 1 < a < 3 \end{cases} \quad (17)$$

مقدار فعالیت آب، a ، نیز به صورت زیر محاسبه می‌شود [۱۰]:

$$a = \frac{X_{H_2O,OP}}{p_{\text{sat}}} \quad (18)$$

که در آن μ گرانیوی سیال مورد نظر، K مقاومت نفوذ در لایه نفوذ گاز و ε میزان تخلخل لایه و \vec{v} سرعت سیال است. در لایه کاتالیست این مقدار برابر می‌شود با:

$$S_u = -\frac{\mu}{k_p} \varepsilon_m \varepsilon_{mc} \vec{v} + \frac{k_\phi}{k_p} z_f c_f F \nabla \Phi_e \quad (4)$$

که در آن k_p مقاومت هیدرولیکی غشا، $\varepsilon_m, \varepsilon_{mc}$ به ترتیب میزان تخلخل کاتالیست و تخلخل غشا در ناحیه کاتالیست هستند. k_ϕ معرف مقاومت نفوذ الکتروکیمیایی و z_f, c_f, F به ترتیب معرف غلظت، عدد بار و عدد فاراده هستند.

در نهایت در لایه غشا پلیمری چاه ممتوم به صورت زیر به دست می‌آید:

$$S_u = -\frac{\mu}{k_p} \varepsilon_m \vec{v} + \frac{k_\phi}{k_p} z_f c_f F \nabla \Phi_e \quad (5)$$

قانون بقای گونه‌های شیمیایی

موازنه جرمی یک گونه در فاز k عبارت است از:

$$\frac{\partial (\varepsilon X_k)}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon \vec{v} X_k) = \nabla \cdot (D_k^{\text{eff}} \nabla X_k) + S_k \quad (6)$$

که در آن X_k گونه مورد نظر، S_k چاه یا چشمه گونه مورد نظر و D_k ضریب نفوذ آن گونه است. از آنجا که گونه‌ی مورد نظر در یک محیط متخلخل وجود دارد، میزان ضریب نفوذ آن با مقدار ضریب نفوذ فیزیکی ماده‌ی خالص متفاوت بوده و لازم است تا مقدار مؤثر آن با استفاده از رابطه‌ی برگمن [۱۱] به دست بیاید:

$$D_k^{\text{eff}} = \varepsilon^{1/5} D_k \quad (7)$$

در این رابطه D_k مقدار ضریب نفوذ ماده‌ی خالص بوده که تابعی از دماست. این تابعیت را می‌توان به صورت زیر محاسبه کرد [۱۰]:

$$D_k(T) = D \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (8)$$

که D برابر ضریب نفوذ گونه مورد نظر در دما و فشار مرجع ($T_0 = 273/15$ و $P_0 = 1 \text{ atm}$) است.

جمله‌ی چشمه در این رابطه به واسطه‌ی واکنش‌های الکتروشیمیایی بوجود می‌آید و متناسب با مقدار جریان تولیدی پیل سوختی است. با نوشتن بالانس جرمی و ارتباط آن با میزان تولید یا مصرف ماده در لایه‌های کاتالیست، مقدار S_k برابر می‌شود با:

$$S_k = \pm \frac{J}{a F c_{\text{tot}}} \quad (9)$$

که در آن J معرف چشمه تولید یون‌های الکتریکی بوده که بر حسب اینکه گونه مورد نظر در سمت آند یا کاتد باشد متفاوت خواهد بود. این جمله در بخش بقای بار الکتریکی توضیح داده می‌شود. c_{tot} مقدار کل ماده ورودی به کانال اصلی بوده که گونه مورد نظر یک نسبت مولی از آن را تشکیل می‌دهد. و در نهایت a نیز یک ضریب است که با توجه به ماده و مکان وجود آن متفاوت است.

بقای بار الکتریکی

واکنش‌های الکتروشیمیایی در فصل مشترک مواد فعال و الکتروولیت صورت می‌گیرند بنابراین هیچ باری درون فاز k تولید یا از بین نمی‌رود. این قانون بیان می‌کند که خالص جریان ورودی به یک فاز با خالص جریان خروجی از آن فاز برابر است یا به عبارتی

$$\nabla \cdot \vec{i}_k = 0 \quad (10)$$

که در آن فشار اشباع بخار آب می‌تواند از رابطه (۱۹) به صورت زیر حساب شود:

$$\log_{10} p_{sat} = -2/1794 + 0.2953(T - 273/15) \quad (19)$$

$$-9/1837 \times 10^{-5}(T - 273/15)^2$$

$$+ 1/4454 \times 10^{-7}(T - 273/15)^3$$

شایان ذکر است که در رابطه بالا واحد فشار برحسب bar بیان شده و X_{H_2O} و فعالیت آب، a ، و همگی در غشا پیل سوختی تعریف می‌شوند و در نتیجه مقدار رسانش الکترولیت، σ ، متغیر است. چشمه تولید یون به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$S_{\Phi} = J \quad (20)$$

که در سمت آند و کاتد با استفاده از واکنش‌های الکتروشیمیایی مربوطه به دست می‌آیند. در سمت آند این مقدار برابر است با:

$$J_a = a_{j,a}^{ref} \left(\frac{X_{H_2}}{X_{H_2,ref}} \right)^{\gamma/2} \left(\frac{\alpha_a + a_c}{RT} \cdot F \cdot \eta \right) \quad (21)$$

و در سمت کاتد برابر می‌شود با:

$$J_c = -a_{j,c}^{ref} \left(\frac{X_{O_2}}{X_{O_2,ref}} \right) \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \cdot \eta\right) \quad (22)$$

در این دو معادله $a_{j,a}^{ref}$ ، $a_{j,c}^{ref}$ به ترتیب مقدار مرجع جریان الکتریکی ضریب مساحت کاتد و آند می‌باشد. همچنین α_a ، α_c ضریب انتقال در آند و کاتد است. در این دو رابطه η اضافه ولتاژ نامیده می‌شود که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\eta = \Phi_s - \Phi_e - V_{oc} \quad (23)$$

جزئیات بیشتر این روابط را می‌توان در مراجع مختلف به دست آورد.

حل معادلات حاکم

برای آنکه بتوان این معادلات را حل کرد، لازم است تا با اعمال شرایط مرزی مناسب و روش‌های حل عددی که در مباحث CFD موجود است اقدام به حل دستگاه نمود. همانگونه که بیان شد، در این تحقیق، این معادلات با استفاده از کدنویسی و معرفی معادلات جدید در محیط نرم‌افزار فلونت حل شده‌اند.

به منظور حل معادلات حاکم ذکر شده توسط نرم‌افزار فلونت، همان‌طور که بیان گردید از زبان برنامه‌نویسی C استفاده باید کرد. نکته قابل توجه این است که، نرم‌افزار فلونت به صورت پیش فرض معادلات بقای جرم و اندازه حرکت را به همراه معادله انرژی حل می‌کند. بنابراین با توجه به اینکه مجهولات ما جزو مجهولات متداول این نرم‌افزار نیست، لازم است تا معادلات حاکم به همراه متغیرهای جدید به آن معرفی گردند. برای این کار لازم است تا از قابلیت به نام UDS در نرم‌افزار فلونت استفاده شود.

کمیت‌های جدیدی که در این این پژوهش مورد بررسی قرار می‌گیرند عبارتند از:

- Φ_e : پتانسیل الکتریکی فاز الکترولیت
- X_{H_2} : غلظت مولی هیدروژن
- X_{O_2} : غلظت مولی اکسیژن

$$\underbrace{\frac{\partial \rho A_k}{\partial t}}_{\text{unsteady}} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\underbrace{F_i A_k}_{\text{convection}} - \underbrace{\Gamma_k \frac{\partial A_k}{\partial x_i}}_{\text{diffusion}} \right) = \underbrace{S_{A_k}}_{\text{sources}} \quad (24)$$

معادله بقای بار الکتریکی در شرایط پایدار و بدون وابستگی به نحوه توزیع سرعت بوده و بنابراین ترم اول و دوم از سمت چپ در رابطه (۲۴) صفر می‌شود. در این رابطه مشاهده می‌شود که Γ_k برابر σ و A_k برابر Φ_e است. همچنین در مورد معادله بقای گونه‌های شیمیایی نیز ρA_k معادل εX_k و Γ_k برابر با D و F_i برابر εv است. با اعمال این تغییرات، تمامی گونه‌های شیمیایی قابل حل توسط نرم‌افزار فلونت خواهند بود.

اعمال معادله اندازه حرکت

به غیر از کانال‌های ورودی اکسیژن و هیدروژن، مابقی ناحیه‌ها از جمله کاتالیست، لایه نفوذگازی و غشا پلیمری همگی به صورت متخلخل می‌باشند. شرط اساسی در حل بقای اندازه حرکت در این ناحیه‌ها در ابتدا معرفی فضای متخلخل به صورت یک چاه اندازه حرکت در فلونت است. جمله چاه در معادله ممنوم برای فضای متخلخل در فلونت به این گونه تعریف می‌شود:

$$S_i = -\left(\sum_{j=1}^3 D_{ij} \mu v_i + \sum_{j=1}^3 C_{ij} \frac{1}{\gamma} \rho |v| v_i \right) \quad (25)$$

که در آن S_i معرف چاه در معادله اندازه حرکت، i جهت محور مختصات (z, y, x) ، μ ویسکوزیته و v_i سرعت در راستای مورد نظر می‌باشد. D_{ij} و C_{ij} نیز ماتریس‌های از پیش تعیین شده هستند. این چاه اندازه حرکت بخشی از تغییرات فشار در شبکه متخلخل است که به طور همزمان باعث ایجاد افت فشار در شبکه می‌شود.

حال برای شبکه همگن می‌توان رابطه (۲۵) را به صورت زیر خلاصه کرد:

$$S_i = -\left(\frac{\mu}{\alpha} v_i + C_p \rho |v| v_i \right) \quad (26)$$

که در آن α قابلیت نفوذ ماده و C_p مقاومت درونی می‌باشد.

قانون داری در محیط متخلخل

برای جریان آرام در شبکه متخلخل، ضریب C_p صفر می‌باشد و افت فشار فقط به سرعت و میزان نفوذپذیری و لزجت سیال دارد. که برای یک شبکه همگن بدین گونه است:

$$\nabla P = -\frac{\mu}{\alpha} \vec{v} \quad (27)$$

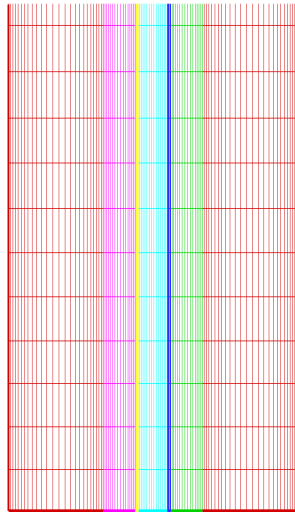
حال با توجه به این موضوع که جریان در شبکه پیل سوختی به طور کامل آرام می‌باشد، در نتیجه نیازی به محاسبه افت‌های درونی (قسمت دوم در سمت راست معادله (۲۶)) نمی‌باشد و از آن صرف نظر می‌شود.

برای ایجاد فضای متخلخل در فلونت دو راه وجود دارد:

۱. ایجاد ناحیه متخلخل به صورت مستقیم و وارد کردن ترم $\varepsilon \nabla P$ در معادله بقای اندازه حرکت

جدول ۱: ضخامت نواحی مختلف پیل سوختی بر حسب سانتی متر

ناحیه آند و کاتد		
کانال ورودی	لایه نفوذ گاز	کاتالیست
۰/۰۷۶۲	۰/۰۲۵۴	۰/۰۰۲۸۷
غشا پلیمری		
۰/۰۲۳		



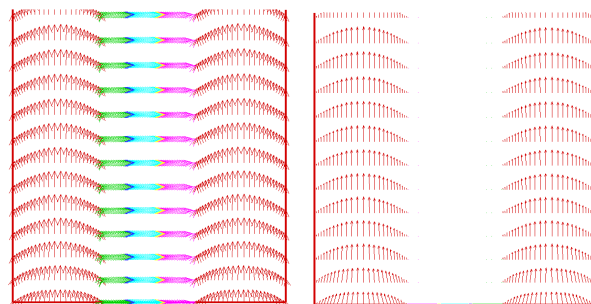
شکل ۲: نحوه شبکه بندی

$$I = - \int_{y_{min}}^{y_{max}} \sigma \nabla \Phi_e \quad (29)$$

نتایج و بحث

در جدول ۱ ضخامت اجزای مختلف پیل سوختی پلیمری مورد مطالعه نمایش داده شده است. این مشخصات از مرجع [۱۰] استخراج شده‌اند. ارتفاع کانال در پیل مورد مطالعه برابر با ۷/۱۱۲ cm بوده و بنابراین نسبت طول به عرض در این پیل بسیار زیاد است. زیاد بودن نسبت طول به عرض باعث می‌شود که نمایش داده‌های تحلیل با مشکل مواجه شود که به همین دلیل در تمامی قسمت‌های بعدی که نیاز به نمایش شبکه است تنها قسمت پایینی شبکه نمایش داده می‌شود. در شکل ۲ این شبکه‌بندی نمایش داده شده‌است.

پیل سوختی مورد مطالعه در حالت دما ثابت و در دمای ۳۵۳ کلوین قرار



شکل ۳: بردارهای سرعت در اجزای مختلف پیل سوختی

۲. اعمال تاثیر وجود فضای متخلخل به وسیله چاه اندازه حرکت و حذف ترم $\varepsilon \nabla P$ در معادله بقای اندازه حرکت در این پژوهش برای کمتر شدن محاسبات از روش دوم استفاده شده است. اما در نتیجه هیچ اثر مضاعفی نداشته و پاسخ هر دو حالت یکی می‌باشد. با توجه به معادله (۳)، (۴)، (۵)، وجود چاه ممنوم در لایه نفوذ گازی، کاتالیست و غشا پلیمری باعث کاهش سرعت و تغییر جهت حرکت سیال در غشا پلیمری می‌شود. اما موضوع مورد اهمیت برای حل معادله اندازه حرکت نحوه اعمال آن به نرم‌افزار فلونتت می‌باشد. برای کامل کردن چاه ممنوم لازم است بقای بار الکتریکی حل شده تا بتوان از تغییرات آن در معادله‌ی (۴) و (۵) استفاده کرد.

بررسی معادله بقای بار الکتریکی

همان‌طور که در بالا ذکر گردید هر کمیت جدید از معادله (۲۴) پیروی می‌کند. اما با توجه به اینکه معادله بقای بار الکتریکی در نواحی کاتالیست‌های آند و کاتد و غشا پلیمری وجود دارد و در این ناحیه سرعت ناچیز می‌باشد، می‌توان از ترم جابجایی چشم پوشی کرد.

همچنین با توجه به این موضوع که تغییرات جریان الکتریکی که نتیجه تغییرات پتانسیل الکتریکی می‌باشد، نسبت به زمان ثابت است، از ترم گذرا نیز صرف نظر شده و معادله به صورت معادله (۱۴) در می‌آید. معادله بقای بار الکتریکی همزمان با معادلات بقای گونه‌های شیمیایی حل می‌شود.

بررسی معادله بقای گونه‌های شیمیایی

با توجه به این مطلب که گونه‌های شیمیایی در همه نواحی پیل سوختی پلیمری وجود داشته و در گذر زمان مصرف می‌شوند و همچنین پاسخ آنی به تغییرات سیستم ندارند، کمیت‌های O_2 و H_2 به‌طور کامل از معادله (۲۴) پیروی می‌کنند که به شرح زیر می‌باشد:

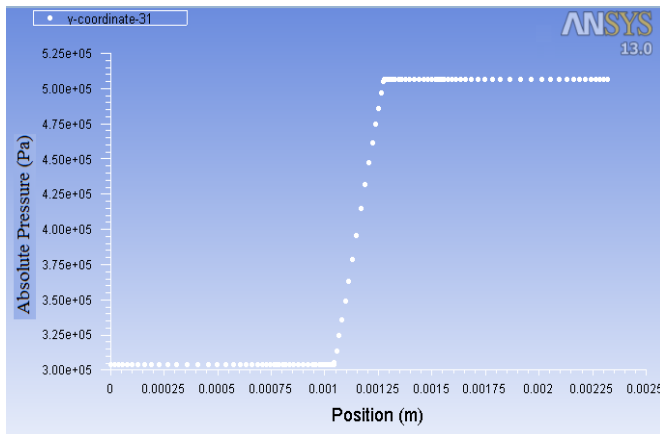
۱. به دلیل عدم پاسخ سریع به تغییرات سیستم وجود ترم گذرا (جمله اول از سمت چپ در معادله (۲۴)) الزامیست.
۲. به دلیل سرعت قابل ملاحظه در کانال‌های ورودی وجود ترم جابجایی (جمله دوم از سمت چپ در معادله (۲۴)) الزامیست.
۳. به دلیل نفوذ کردن گونه‌ها در لایه‌های نفوذ گازی و کاتالیست‌ها به علت وجود گرادیان‌های فشار و وجود نیروی جاذبه الکتریکی وجود ترم نفوذ (جمله سوم از سمت چپ در معادله (۲۴)) الزامیست.
۴. وجود چاه مصرف گونه‌ها نیز در معادله اعمال شده به دلیل مصرف گونه‌ها و اعمال تغییرات ناشی از مصرف الزامیست.

همان‌طور که ذکر شده در پیل‌های سوختی هیدروژن به عنوان سوخت مصرف می‌شود و در کاتالیست به یون هیدروژن تبدیل شده و به سمت کاتد حرکت می‌کند. با توجه به معادله (۹) و معادله (۲۱) در سمت آند وجود چاه هیدروژن باعث مصرف این گونه شیمیایی می‌شود. همچنین در سمت کاتد اکسیژن با یون هیدروژن ترکیب شده و آب تولید می‌کند.

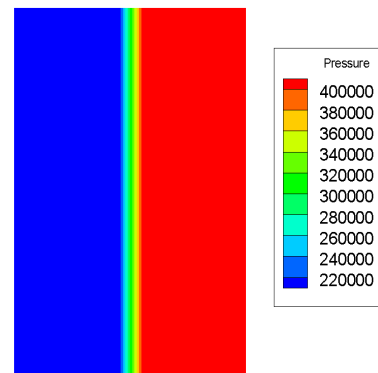
با توجه به معادله (۱۴) مقدار جریان تولیدی در هر سلول شبکه از رابطه زیر بدست می‌آید.

$$\vec{i} = -\sigma \nabla \Phi_e \quad (28)$$

و برای بدست آوردن مقدار کل جریان تولید شده در پیل سوختی تمامی این جریان‌های جزئی باید در یک ردیف از شبکه در ورود به غشا پلیمری جمع زده شود:



شکل ۵: توزیع فشار در راستای محور x



شکل ۴: توزیع فشار در کل شبکه پیل سوختی

۱. قسمت اول توزیع پتانسیل در لایه‌ی کاتالیست سمت کاتد است که همان گونه که در شکل نیز مشخص است به صورت منحنی است.
۲. قسمت دوم پتانسیل در غشا پلیمری است که در آن تغییرات رفتار خطی دارد.
۳. قسمت سوم نمودار نیز به شکل منحنی بوده و پتانسیل کاتالیست سمت آند را نشان می‌دهد.

نکته‌ی قابل توجه آن است که اگرچه معادله‌ی حاکم برای به دست آوردن پتانسیل در فاز الکترولیت است، اما این توزیع در لایه‌های کاتالیست نیز مشاهده می‌گردد. علت این امر آن است که در پیل‌های سوختی پلیمری، پلیمر در ناحیه‌ی کاتالیست نفوذ کرده و بنابراین توزیع پتانسیل در آن لایه نیز وجود خواهد داشت.

همان‌طور که از شکل ۶ (ب) نیز مشخص است، توزیع پتانسیل در غشای پلیمری به صورت خطی است. دلیل آن این است که در این ناحیه چشمه تولید یون وجود نداشته و تنها حرکت یون در مدار داخلی صورت می‌گیرد. شیب این نمودار نیز توسط میزان جریان تولیدی در پیل سوختی تعیین می‌گردد. اما در نواحی اول و سوم از نمودار مورد نظر به علت وجود چشمه در تولید پتانسیل به صورت منحنی می‌باشد. این چشمه‌ها نتیجه‌ی واکنش‌های الکتروشیمیایی است که در لایه‌های کاتالیستی صورت می‌گیرد. در لایه‌ی کاتالیستی آند الکترون‌ها آزاد شده و در نتیجه چشمه‌ی تولید الکترون محسوب می‌گردد. این در حالی است که در لایه‌ی کاتالیستی کاتد الکترون‌ها با اکسیژن و یون‌های هیدروژن دوباره ترکیب شده و در واقع مصرف می‌گردند. این ناحیه در حکم یک چاه الکترون محسوب می‌گردد. بررسی این منحنی نشان می‌دهد که شیب تغییرات پتانسیل در انتهای لایه‌های کاتالیستی برابر با صفر شده است. این موضوع نشان می‌دهد که جریان الکتریکی در لایه‌ی نفوذ گاز وجود ندارد زیرا جریان الکتریکی با پتانسیل به صورت زیر در ارتباط هستند:

$$\vec{i} = -\sigma \nabla \phi_e \quad (30)$$

بنابراین چون در ابتدای لایه‌ی نفوذ گاز (یا همان انتهای لایه‌های کاتالیستی) گرادیان پتانسیل صفر می‌شود، هیچ جریانی به آنها وارد نمی‌گردد.

در شکل ۷ (آ) کسر جرمی اکسیژن نمایش داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، غلظت اکسیژن در ورودی کانال برابر با $X_{O_2} = 0.21$ بوده که معرف کسر مولی اکسیژن در هوا است. نتایج تحلیل عددی نشان می‌دهد که در امتداد کانال هوا میزان کسر جرمی اکسیژن کاهش می‌یابد. این بدان علت است که در

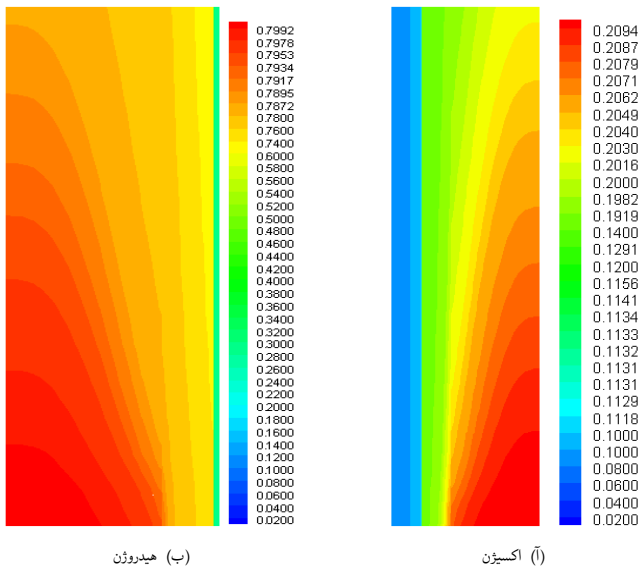
دارد. در کانال اکسیژن (سمت کاتد) هوا جریان داشته که با توجه به نسبت مولی اکسیژن در هوا برای ورودی آن مقدار $X_{O_2} = 0.21$ فرض می‌شود. همچنین در سمت کانال هیدروژن (سمت آند) گاز هیدروژن وارد می‌شود ولی از آنجا که امکان تأمین هیدروژن خالص وجود ندارد، در عمل مقدار $X_{H_2} = 0.8$ در نظر گرفته شده است.

در نرم‌افزار فلونت کل مساله با شبکه‌بندی یکنواخت حل شده است. با توجه به اینکه در معادلات ممنوم در نواحی کاتالیست و غشا پلیمری جملات چشمه اعمال شده است (مطابق آنچه که در شکل ۳ (آ) مشاهده می‌شود) در کانال‌ها پروفیل سرعت وجود داشته در حالی که در نواحی کاتالیست و غشا پلیمری، پروفیل سرعت بسیار کوچک است. برای آنکه مقدار این سرعت بهتر مشخص شود، در شکل ۳ (ب) سرعت در راستای محور x و y به صورت تفکیک شده نمایش داده شده است. در نواحی کاتالیست و غشا پلیمری مقیاس مولفه‌ی افقی سرعت، متفاوت کشیده شده که نشان دهنده این موضوع است که در این نواحی مولفه سرعت افقی وجود داشته اما مقدار آن ناچیز است. وجود این مولفه سرعت در نواحی کاتالیست و غشا پلیمری به دلیل وجود ترم‌گرادیان پتانسیل الکترولیت در معادله‌ی چشمه ممنوم بوده که حرکت یون‌ها را درون غشا پلیمری ایجاد می‌کند.

در شکل ۴ خطوط هم‌تراز فشار در پیل سوختی نمایش داده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود، فشار در امتداد کانال‌های کاتد و آند ثابت بوده و تغییرات فشار تنها در راستای x یا همان ضخامت پیل سوختی است. ثابت بودن فشار در امتداد کانال به این علت است که سرعت جریان سوخت و هوا در این کانال‌ها کم بوده و در نتیجه افت فشاری وجود ندارد. اما به علت وجود محیط متخلخل، در راستای محور x افت فشار بسیار زیادی بوجود می‌آید. شکل ۵ نمودار تغییرات فشار در ارتفاع میانی از این سل را نشان می‌دهد. نتیجه‌ی تحلیل عددی که در این شکل نشان داده شده، مؤید این مطلب است که افت فشار از کاتالیست قسمت کاتد تا کاتالیست قسمت آند کاملاً به صورت خطی است.

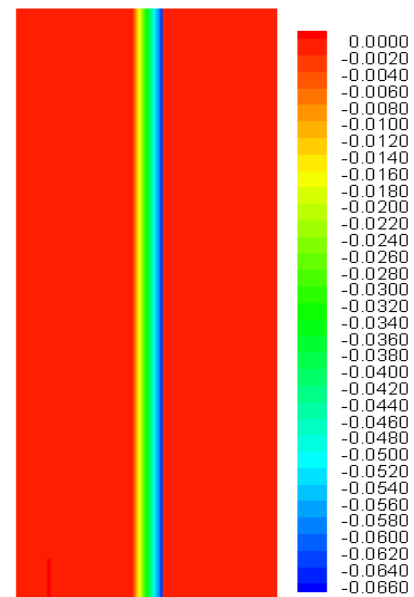
شکل ۶ (آ) توزیع پتانسیل الکتریکی در غشای پلیمری را نشان می‌دهد. شایان ذکر است که در این مساله، حل معادله‌ی بقای بار الکتریکی برای به دست آوردن توزیع پتانسیل در کل میدان صورت گرفته و در کانال‌های هیدروژن و هوا توزیع پتانسیل با توجه به شرایط مرزی و جمله‌های چشمه در معادله‌ی مذکور به طور خودکار ارضا شده و هیچ تمهید جداگانه‌ای برای صفر کردن این مقادیر در نواحی ذکر شده صورت نگرفته است.

در شرایط حل مساله، پتانسیل در سمت کاتد در حدود $0.6 -$ است که با

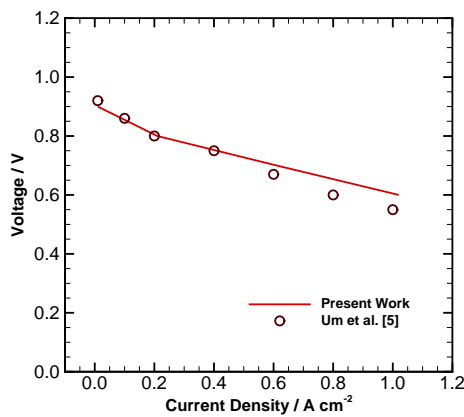


شکل ۷: خطوط همتراز کسر جرمی گونه‌های شیمیایی (ب) هیدروژن (آ) اکسیژن

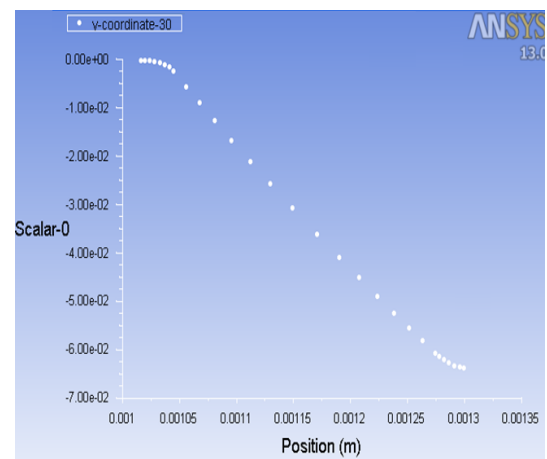
شکل ۷: خطوط همتراز کسر جرمی گونه‌های شیمیایی



شکل ۸: خطوط همتراز پتانسیل الکتریکی



شکل ۹: تغییرات جریان الکتریکی بر حسب پتانسیل جامد



شکل ۱۰: توزیع پتانسیل در مقطع میانی

شکل ۱۰: توزیع پتانسیل الکتریکی

جمع‌بندی

در این تحقیق، معادلات حاکم بر دینامیک پیل‌های سوختی غشا پلیمری ارائه شده و در حالت دو بعدی با کمک نرم‌افزار فلوئنت حل شده‌اند. از آنجا که متغیرهای مورد نظر برای تحلیل در این نرم‌افزار موجود نبودند، با استفاده از کد نویسی و قابلیت اضافه نمودن متغیر جدید به برنامه، معادلات حاکم مورد نظر به معادلات بقای جرم و ممنتوم اضافه شده و به طور همزمان به صورت کوپل با یکدیگر حل شده‌اند. نتایج حاصل از تحلیل مویید صحت تحلیل حاضر است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از جناب آقای مهندس رضا پسند به‌خاطر مشورت‌ها و راهنمایی‌های ارزنده‌شان تشکر و قدردانی می‌نمایند.

مراجع

- [۱] D. M. Bernardi and M. W. Verbrugge, AICHE J., 37, 1151 (1991).
- [۲] D. M. Bernardi, and M. W. Verbrugge, J. Electrochem. Soc., 139, 2477 (1992).

راستای کانال، اکسیژن مصرف شده و بنابراین طبیعی است که غلظت آن کاهش بیابد. اما نکته‌ی قابل مشاهده در این تحلیل آن است که میزان توزیع غلظت اکسیژن در محل واکنش یا همان لایه‌ی کاتالیستی کاملاً یکنواخت است. وجود لایه‌ی نفوذ گاز باعث این هم‌نواختی در توزیع کسر جرمی اکسیژن شده است. یکنواخت بودن توزیع اکسیژن در لایه‌ی کاتالیستی از اهمیت زیادی برخوردار بوده زیرا باعث می‌شود که واکنش‌های الکتروشیمیایی در سرتاسر پیل سوختی به صورت یکنواخت صورت بگیرد. چنانچه این یکنواختی از بین برود، راندمان پیل کاهش می‌یابد.

رفتار مشابهی را برای تغییرات کسر جرمی هیدروژن می‌توان در شکل ۷ (ب) مشاهده کرد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هیدروژن با غلظت $X_{H_2} = 0.8$ وارد کانال شده و به تدریج در طول کانال از غلظت آن به خاطر وجود چاه مصرف هیدروژن، کاسته می‌شود. در این کانال نیز به علت وجود لایه نفوذ گاز توزیع یکنواختی از کسر جرمی هیدروژن در لایه‌ی کاتالیستی مشاهده می‌گردد.

در شکل ۸ نمودار مشخصه‌ی پیل سوختی آورده شده و نتایج آن با نتایج مرجع [۱۰] مقایسه شده است. مقایسه‌ی نتایج موجود در این نمودار مویید صحت محاسبات به روش ارائه شده است.

جدول ۲: پارامترهای فیزیکی و خواص مواد در ۳۵۳ کلوین

یکا	اندازه	کمیت
mol/cm ³	$1/2 \times 10^{-3}$	غلظت بار c_f
cm ² /s	$5/2197 \times 10^{-2}$	ضریب نفوذ گاز اکسیژن
cm ² /s	$2/63 \times 10^{-2}$	ضریب نفوذ گاز هیدروژن
cm ² /s	$2/0 \times 10^{-4}$	ضریب نفوذ اکسیژن حل شده در آب در کاتالیست و غشا
cm ² /s	$2/59 \times 10^{-6}$	ضریب نفوذ هیدروژن حل شده در آب در کاتالیست و غشا
C/mol	۹۶۴۸۷۴	ثابت فارده F
cm ²	$1/8 \times 10^{-14}$	نشت پذیری هیدروژن در غشا k_p
cm ²	$1/76 \times 10^{-7}$	نشت پذیری لایه نفوذ گازی K
cm ²	$7/18 \times 10^{-16}$	نشت پذیری الکتروکینتیکی k_Φ
J/molK	۸/۳۱۴	ثابت جهانی گازها R
—	-۱	عدد بار z_f
—	۲	ضریب انتقال کاتدی α_c
—	۲	ضریب انتقال آندی α_a
—	۰/۴	تخلخل لایه نفوذ گازی ε
—	۰/۲۸	تخلخل غشا پلیمری ε_m
—	۰/۴	تخلخل کاتالیست ε_{mc}
—	۰/۷۹/۰/۲۱	نسبت مولی اکسیژن به نیتروژن در هوا ورودی X_{N_2}/X_{O_2}
atm	۳/۵	فشار در کانال‌های ورودی اکسیژن/هیدروژن
A/cm ³	$5/0 \times 10^2$	تبادل جریان الکتریکی مرجع x مساحت فعال آند $a_{j,a}^{ref}$
A/cm ³	$1/0 \times 10^{-4}$	تبادل جریان الکتریکی مرجع x مساحت فعال کاتد $a_{j,c}^{ref}$
mol/cm ³	$66/817 \times 10^{-6}$	شدت جریان مول ورودی به آند C_{tota}
mol/cm ³	$17/808 \times 10^{-6}$	شدت جریان مول ورودی به کاتد C_{tota}

- [۳] T. E. Springer, T. A. Zawodinski, and S. Gottesfeld, J. Electrochem. Soc., 136, 2334 (1991).
- [۴] T. E. Springer, M. S. Wilson, and S. Gottesfeld, J. Electrochem. Soc., 140, 3513 (1993).
- [۵] T. F. Fuller and J. Newman, J. Electrochem. Soc., 140, 1218 (1993).
- [۶] T. V. Nguyen and R. E. White, J. Electrochem. Soc., 140, 2178 (1993).
- [۷] V. Gurau, H. Liu, and S. Kakac, AIChE J., 44, 2410 (1998).
- [۸] J. S. Yi and T. V. Nguyen, J. Electrochem. Soc., 145, 1149 (1998).
- [۹] J. S. Yi and T. V. Nguyen, J. Electrochem. Soc., 146, 38 (1999).
- [۱۰] S. Um, C. Y. Wang and K. S. Chenb, J. Electrochem. Soc., Vol. 147, pp. 4485–4493, 2000.
- [۱۱] C. Y. Wang, W. B. Gu, B. Y. Liaw, J. Electrochem. Soc., 145, 3407 (1998).