



## بررسی اثر آرایش توده‌ها بر عملکرد لایه کاتالیست الکتروکاتد یک پیل سوختی پلیمری

غلامرضا مولائی منش<sup>۱</sup>، محمدهادی اکبری<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>دانشکده مهندسی خودرو، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران  
<sup>۲</sup>دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

### تاریخچه داوری:

دریافت: ۲ تیر ۱۳۹۴  
بازنگری: ۴ بهمن ۱۳۹۴  
پذیرش: ۱۸ بهمن ۱۳۹۴  
ارائه آنلاین: ۱۹ آبان ۱۳۹۵

### کلمات کلیدی:

پیل سوختی پلیمری  
روش شبکه-بولتزمن  
مدل توده‌ای  
لایه کاتالیست  
آرایش توده‌ها

**چکیده:** امروزه پیل‌های سوختی پلیمری به دلیل مزایا، کاربردهای متنوع، و تبدیل مستقیم انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی، در صنعت خودرو و سایر صنایع می‌باشند. توجه قرار گرفته‌اند. با این وجود، شبیه‌سازی آنها به دلیل فیزیک و ریزساختار نسبتاً پیچیده آنها با دشواری‌هایی همراه بوده‌است. در مقاله حاضر، جریان واکنش‌پذیر هوا در الکتروکاتد یک پیل سوختی پلیمری با استفاده از یک رویکرد چندمقیاسی شبکه-بولتزمن شبیه‌سازی شده است. بدین منظور، یک مدل توده‌ای دوبعدی تک‌فاز، مبتنی بر روش شبکه-بولتزمن ارائه و راستی‌آزمایی شده و جهت شبیه‌سازی لایه کاتالیست استفاده شده است. میدان سرعت و توزیع گونه‌های شیمیایی در ناحیه حفره، توزیع میزان آب و پتانسیل الکتریکی در لایه نازک الکترولیت اطراف توده‌ها و توزیع چگالی جریان الکتریکی در مرز غشاء و لایه کاتالیست برای هر دو آرایش منظم و نامنظم توده‌ها ارائه و تحلیل شده‌اند. نتایج این پژوهش حاکی از آن است که پارامترهای بررسی شده به شدت از آرایش توده‌ها در لایه کاتالیست اثر می‌پذیرند. نتایج این پژوهش می‌تواند راهنمایی‌های مناسبی جهت طراحی بهتر لایه کاتالیست این گونه پیل‌ها در اختیار قرار دهد.

### ۱- مقدمه

منابع انرژی و وسایل مبدل انرژی جدید، ایمن، ارزان، قابل اطمینان و کارا جهت پاسخگویی به نگرانی‌های بشر در زمینه افزایش آلودگی‌های زیست‌محیطی و کاهش ذخایر فسیلی مورد نیاز می‌باشند [۱]. یکی از راهکارهای رفع چنین نگرانی‌هایی، پیل‌های سوختی پلیمری یا همان پیل‌های سوختی با غشاء تبادل‌گر پروتون می‌باشند که از آنها می‌توان به‌عنوان منبع توان در سیستم‌های متحرک، خودروها و سیستم‌های تولید هم‌زمان گرما و توان استفاده نمود [۲]. با این وجود، جهت کاهش قیمت و افزایش عمر مفید این گونه پیل‌ها، تحقیقات بنیادی به‌خصوص در توسعه لایه کاتالیست الکتروکاتد ضرورتی اجتناب‌ناپذیر می‌باشد [۳]. به‌طور کلی مدل‌های عددی ارائه‌شده جهت شبیه‌سازی لایه کاتالیست را می‌توان به سه دسته مدل‌های حفاصل نازک، مدل‌های ماکرو همگن و مدل‌های توده‌ای تقسیم نمود.

این نوع مدل‌ها که کامل‌تر و دقیق‌تر از سایر مدل‌ها می‌باشند [۴]، قادراند که بسیاری از پدیده‌های فیزیکی و الکتروشیمیایی را در لایه کاتالیست مدل نمایند. همچنین این نوع مدل‌ها بیانگر بهتری از ساختار لایه کاتالیست می‌باشند. امروزه تمایل اغلب محققان به استفاده از این گونه مدل‌ها می‌باشد [۵-۱۱].

در این گونه مدل‌ها فرض می‌شود که لایه کاتالیست ماتریسی از توده‌ها

است که هر یک از این توده‌ها شامل ذرات کربن، نانو ذرات پلاتین و مقداری ماده الکترولیت نفوذ کرده در لایه کاتالیست می‌باشد. همچنین اطراف هر یک از توده‌ها را لایه نازکی از الکترولیت (لایه الکترولیت) پوشانده است. در شکل ۱، شکل واقعی و شکل شماتیک یک توده فرضی دیده می‌شوند.

در قریب به اتفاق مدل‌های توده‌ای ارائه‌شده توسط پژوهشگران، آرایش توده‌ها به‌صورت منظم در نظر گرفته شده است؛ این امر در حالی است که به دلیل ریزساختار غیر همگن و غیر همسانگرد لایه کاتالیست آرایش توده‌ها در واقعیت آرایشی نامنظم است. تنها روش‌های عددی مقیاس-حفره نظیر روش شبکه-بولتزمن و روش شبکه حفرات قادراند که آرایش نامنظم توده‌ها را مدل نمایند. اهمیت این مهم وقتی روشن‌تر می‌شود که دریابیم که با دستکاری ریزساختار لایه کاتالیست، می‌توان کارایی و عمر آن را تا حد زیادی ارتقا بخشید [۱۲].

در این پژوهش نخست لایه کاتالیست به کمک مدلی دوبعدی، گذرا، همدم، تک‌فاز، توده‌ای با توده‌های استوانه‌ای و مبتنی بر روش شبکه-بولتزمن با رویکرد فعال مدل می‌شود. سپس جریان سیال درون بخشی از کاتد شامل کانال جریان گاز، لایه نفوذ گاز و لایه کاتالیست به کمک مدلی چندمقیاسی شبیه‌سازی می‌شود. در شبیه‌سازی‌های صورت‌گرفته از هر دو آرایش منظم و نامنظم توده‌ها در مدل لایه کاتالیست استفاده می‌شود.

بر عملگر برخورد با یک زمان آرامش (مدل BGK [۱۳]) می‌باشد. آرایش شبکه D2Q9 است که D2 به معنی دوبعدی بودن شبکه و Q9 به معنی آن است که هر ذره می‌تواند در هر گام ۹ موقعیت انتخاب کند.

معادله شبکه-بولتزمن که از ساده‌سازی معادله بولتزمن در یک شبکه حاصل می‌شود را می‌توان به صورت زیر بیان نمود [۱۴]:

$$f_i(\vec{r} + \vec{c}_i \Delta t, t + \Delta t) = f_i(\vec{r}, t) + \frac{\Delta t}{\tau} [f_i^{eq}(\vec{r}, t) - f_i(\vec{r}, t)] \quad (1)$$

که  $f_i$  تابع توزیع چگالی ذرات در جهت  $i$ ،  $f_i^{eq}$  تابع توزیع چگالی تعادلی ذرات،  $\vec{r}$  موقعیت مکانی،  $t$  زمان،  $\vec{c}_i$  بردار سرعت در جهت  $i$  و  $\tau$  زمان آرامش می‌باشد. تابع توزیع چگالی تعادلی به صورت رابطه (۱) تعریف می‌شود.

$$f_i^{eq} = w_i \rho \left[ 1 + \frac{\vec{c}_i \cdot \vec{u}}{c_i^2} + \frac{1}{2} \frac{(\vec{c}_i \cdot \vec{u})^2}{c_i^4} - \frac{1}{2} \frac{\vec{u} \cdot \vec{u}}{c_i^2} \right] \quad (2)$$

در معادله فوق،  $w_i$  ضریب وزن جهت  $i$ ،  $\rho = \sum_i f_i$  چگالی سیال،  $\vec{u} = \sum_i f_i \vec{c}_i / \sum_i f_i$  سرعت سیال و  $c_s$  سرعت صوت در شبکه می‌باشد.

معادله (۱) طی دو فرایند برخورد و جاری شدن حل می‌شود که برای آرایش شبکه D2Q9 دو فرایند مذکور به ترتیب در معادلات (۳) و (۴) نشان داده شده‌اند.

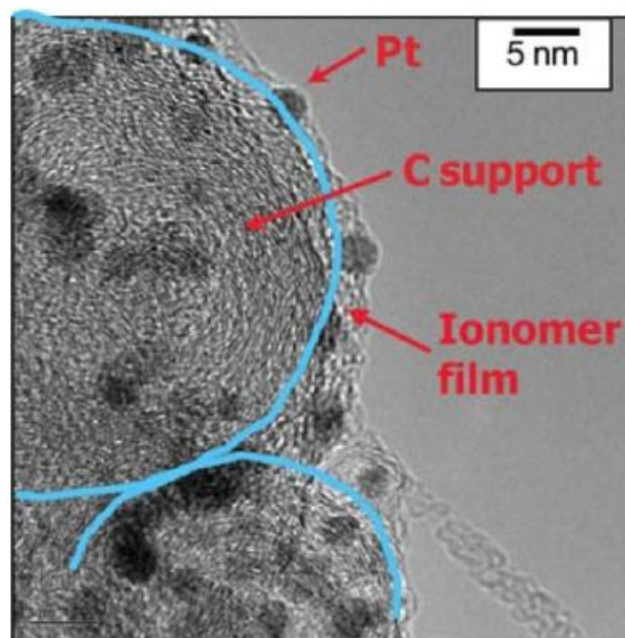
$$f_i(x, y, t + \Delta t) = f_i(x, y, t) \left[ 1 - \frac{\Delta t}{\tau} \right] + \frac{\Delta t}{\tau} f_i^{eq}(x, y, t) \quad (3)$$

$$f_i(x + \Delta x, y + \Delta y, t + \Delta t) = f_i(x, y, t + \Delta t) \quad (4)$$

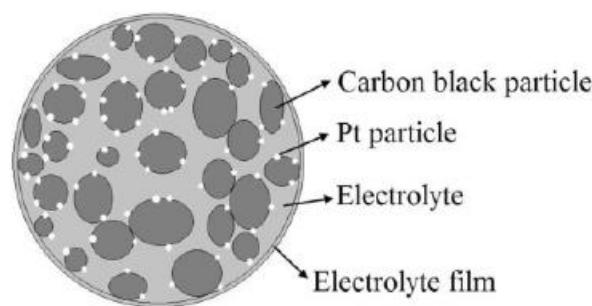
جهت حل معادله (۱) در یک شبکه، لازم است که علاوه بر استفاده از دو فرایند فوق، مقادیر  $f_i$  بر روی مرزها مشخص باشند. یکی از شرایط مرزی ساده و کارا که از آن جهت شبیه‌سازی دیوار فاقد لغزش استفاده می‌شود، شرط مرزی عقب‌جست می‌باشد. این شرط مبتنی بر این ایده است که ذرات برخوردکننده به یک دیوار فاقد لغزش در جهت معکوس باز می‌شوند [۱۵]. در واقع، این شرط است که به‌روش شبکه-بولتزمن این توانایی را می‌بخشد که جریان در محیط‌های با هندسه پیچیده را به راحتی مدل کند. اگرچه جهت اعمال این شرط مرزی روش‌های مختلفی ارائه شده است [۱۶]، روش میان-راه بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد.

### ۲-۲- مدل جریان تک‌فازی شامل چند گونه شیمیایی

به‌طور کلی جهت مدل نمودن جریان تک‌فازی شامل چند گونه شیمیایی دو رویکرد کلی فعال و غیر فعال وجود دارد. در رویکرد غیر فعال یکی از گونه‌ها که غلظت بیشتری دارد، به‌عنوان حل‌کننده در نظر گرفته می‌شود و معادله جریان سیال تنها برای آن گونه حل می‌شود. توزیع چگالی سایر گونه‌ها (حل‌شونده‌ها) از حل معادله غلظت (که معادله‌ای از نوع نفوذ-جابجایی می‌باشد) برای آن گونه‌ها، به‌دست می‌آید. در مقابل، در رویکرد فعال معادله جریان سیال برای تمامی گونه‌ها به‌طور مجزا حل می‌شود.



(الف)



(ب)

Fig. 1. An Agglomerate consists of carbon particles, nano-Pt particles and electrolyte. (a) Real image [20], (b) Schematic view.

شکل ۱: توده شامل ذرات کربن، نانو ذرات پلاتین و الکترولیت. (الف) تصویر واقعی [۲۰]، (ب) شکل شماتیک

### ۲- روش عددی

#### ۲-۱- چارچوب روش شبکه-بولتزمن

روش شبکه-بولتزمن از جمله روش‌های عددی نسبتاً نوینی است که از مزایای متعددی نظیر قابلیت مدل نمودن جریان در هندسه‌های پیچیده، قابلیت مدل نمودن جریان چندفاز بدون نیاز به جستجو جهت یافتن محل دقیق مرزها و قابلیت بالای موزی ساختن الگوریتم پردازش به دلیل خطی بودن معادله بولتزمن (بر خلاف معادله ناویر استوکس) برخوردار است. علاوه بر این، در این روش نیازی به حل معادله لاپلاس در هر گام زمانی جهت ارضای معادله پیوستگی برای جریان گذرای تراکم‌ناپذیر نمی‌باشد. همه این موارد موجب افزایش روزافزون تمایل محققان به استفاده از این روش شده است.

روش شبکه-بولتزمن گرفته‌شده کارگرفته شده در این پژوهش مبتنی

توزیع چگالی ناحیه مجاور در مرز که مقادیری معلوم هستند، به دست آورد.

### ۳- ارائه و راستی‌آزمایی مدل توده‌ای لایه کاتالیست

#### ۳-۱- فرایندهای در نظر گرفته شده

در مدل ارائه شده در این پژوهش، لایه کاتالیست به صورت ماتریسی از توده‌های استوانه‌ای در نظر گرفته شده است. اکسیژن موجود در فضای حفره‌ای بین توده‌ها لازم است که از لایه الکترولیت اطراف توده‌ها و نیز الکترولیت موجود در توده (شکل ۱) عبور کند تا بتواند خود را به سایت‌های واکنشی برساند. همچنین آب تولید شده در سایت‌های واکنشی باید از الکترولیت موجود در توده و نیز لایه الکترولیت اطراف آن عبور کند تا خود را به فضای حفره‌ای بین توده‌ها برساند. به این ترتیب فرایندهای اساسی که در مدل ارائه شده در این فصل در نظر گرفته شده‌اند، عبارتند از:

۱. نفوذ گونه‌های شیمیایی از کانال جریان گاز به فضای حفره‌ای لایه نفوذ گاز و بر عکس.

۲. نفوذ گونه‌های شیمیایی از فضای حفره‌ای لایه نفوذ گاز به فضای حفره‌ای لایه کاتالیست و بر عکس.

۳. انحلال اکسیژن نفوذ کرده به فضای حفره‌ای لایه کاتالیست به درون لایه الکترولیت در مرز بین آنها.

۴. نفوذ اکسیژن حل شده درون لایه الکترولیت به سمت سطح توده.

۵. نفوذ اکسیژن حل شده درون توده به سمت سایت‌های واکنشی.

۶. انتقال پروتون درون فاز الکترولیت؛ از آنجا که انتقال الکترون در مقابل انتقال پروتون یک عامل محدودکننده در واکنش کاهش اکسیژن محسوب نمی‌شود [۲۰]، انتقال الکترون در این مدل در نظر گرفته نمی‌شود.

۷. واکنش کاهش الکتروشیمیایی اکسیژن بر روی سایت‌های واکنشی.

۸. نفوذ آب تولیدی در سایت‌های واکنشی درون توده به سمت سطح توده.

۹. نفوذ آب تولیدی از سطح توده به سمت مرز بین لایه الکترولیت و فضای حفره‌ای بین توده‌ها.

۱۰. تبخیر آب از سطح مرز مذکور به فضای حفره‌ای بین توده‌ها.

تمامی فرایندهای فوق در یکی از پنج ناحیه مختلف یا مرز آنها رخ می‌دهد. پنج ناحیه مذکور عبارتند از کانال جریان گاز، فضای حفره‌ای لایه نفوذ گاز، فضای حفره‌ای لایه کاتالیست (این سه ناحیه که همگی شامل تنها فاز گاز می‌باشند، در ادامه مقاله، ناحیه حفره نامیده می‌شوند)، لایه الکترولیت و توده.

جهت کاهش هزینه محاسباتی در شبیه‌سازی ناحیه توده، از ضریب کارایی استفاده می‌شود. به کمک این ضریب می‌توان فرض نمود که چگالی اکسیژن در سطح ذرات پلاتین برابر چگالی اکسیژن بر روی سطح بیرونی توده می‌باشد. همچنین به کمک ضریب کارایی و با استفاده از نسبت سطح

اگرچه هزینه محاسباتی رویکرد غیر فعال کمتر است، لیکن دقت آن نیز کمتر می‌باشد. این افت دقت در مواقعی که غلظت گونه‌ها با یکدیگر قابل مقایسه باشد و نتوان یک گونه را حل‌کننده فرض نمود، شدیدتر می‌باشد.

یکی از راه‌های آسان مدل نمودن جریان سیال تک‌فازی شامل چند گونه شیمیایی با رویکرد فعال و به‌روشن شبکه-بولتزمن، کاهش تعداد فازهای یک مدل جریان سیال چندفازی شامل چند گونه شیمیایی به یک فاز می‌باشد. تا کنون مدل‌های چندفازی شبکه-بولتزمن متعددی ارائه شده‌اند [۱۷-۱۹] که مدل شان و چن [۱۸] به دلیل سادگی بیشتر مورد توجه بوده است. در این بررسی نیز مدل چندفازی شان و چن با برابر صفر قرار دادن نیروهای بین فاز می‌شود استفاده قرار گرفته است.

بدین ترتیب، لازم است که معادلات (۳) و (۴) برای تمامی گونه‌های شیمیایی موجود در جریان تک‌فازی حل شوند. لذا از این به بعد با  $f_i^k$  سروکار خواهیم داشت که بالانویس  $k$  نشان دهنده گونه شیمیایی  $k$ ام است. طبق مدل تک‌فاز شده شان و چن، معادلات (۳) و (۴) باید برای تمامی گونه‌ها حل شود. لیکن جهت در نظر گرفتن برهم کنش بین گونه‌ها، در معادله مربوط به تعریف تابع توزیع چگالی تعادلی یا همان معادله (۲)، به جای سرعت ( $\bar{u}$ ) از سرعت ترکیبی ( $\bar{u}'$ ) استفاده می‌شود که سرعت ترکیبی به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\bar{u}' = \frac{\sum_k \frac{1}{\tau^k} \sum_i f_i^k \vec{c}_i}{\sum_k \frac{1}{\tau^k} \rho^k} \quad (5)$$

که  $\rho^k = \sum f_i^k$  چگالی گونه شیمیایی  $k$ ام و  $\tau^k$  زمان آرامش گونه مذکور می‌باشد. زمان آرامش گونه  $k$ ام تابعی از لزجت سینماتیک آن ( $\nu^k$ ) طبق رابطه  $\tau^k = 3\nu^k + 1/2$  می‌باشد.

#### ۲-۳- مدل پخش حل‌شونده در محلول

پخش (دیفیوژن) یک گونه شیمیایی حل‌شونده در یک محلول (نظیر انحلال اکسیژن در نیون) به راحتی توسط روش شبکه-بولتزمن قابل انجام است. بدین منظور کافی است تابع توزیع چگالی تعادلی به صورت رابطه (۶) تعریف شود.

$$f_i^{eq} = w_i \rho [1 + 0 + 0 + 0] = w_i \rho \quad (6)$$

#### ۲-۴- روش شبکه-بولتزمن چندمقیاسی

بسیاری از پدیده‌های فیزیکی مانند شوک، لایه مرزی پدیده‌های شامل چند مقیاس طولی مختلف اند که این امر نشان دهنده اهمیت مدل‌های چندمقیاسی می‌باشد. به دلیل ماهیت ذره‌ای روش شبکه بولتزمن، هنگامی که مرز دو ناحیه با مقیاس طولی مختلف خط راست باشد، استفاده از مدل چندمقیاسی به کمک روش شبکه بولتزمن بسیار ساده خواهد بود. بدین منظور کافی است توابع توزیع چگالی مجهول یک ناحیه در مرز را با میان‌بایی توابع

مقدار	پارامتر
$0.3125 \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$ [۲۴]	ثابت هنری نیتروژن، $H^n$
$0.185 \text{ mol m}^{-3}$ [۲۲]	چگالی مرجع اکسیژن، $\rho^{ref}$
	چگالی جریان الکتریکی مرجع، $J^{ref}$
$1/5 \times 10^{-2} \text{ A cm}^{-2}$ [۲۲]	
$(V_{cell} < 0.18 \text{ V})$	
$3/185 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ [۲۲]	
$(V_{cell} \geq 0.18 \text{ V})$	
	ضریب انتقال کاتد، $\alpha_c$
$0.161$ [۲۲] $(V_{cell} < 0.18 \text{ V})$	
$1/0$ [۲۲] $(V_{cell} \geq 0.18 \text{ V})$	
$2/5 \text{ nm}$	شعاع ذرات پلاتین، $r_{Pt}$
$21450 \text{ kg m}^{-3}$ [۲]	چگالی ذرات پلاتین، $P_{Pt}$
$0.14 \text{ mg cm}^{-2}$	پلاتین به کاررفته در لایه کاتالیست
$0.15$ [۲۶]	کسر نفیون درون توده، $\varepsilon_{agg}$
$0.175$ [۲۶]	کسر سطح موثر ذرات پلاتین، $e_{Pt}$
$2/5 \mu\text{m}$	شعاع توده، $r_{agg}$
$170 \text{ nm}$ [۲۷]	ضخامت لایه الکترولیت

### ۳-۳- مدل فرایندهای لایه الکترولیت

فرایندهای رخ دهنده درون لایه الکترولیت یا نفوذ گونه‌های شیمیایی و یا انتقال پروتون می‌باشند. جهت مدل نمودن نفوذ گونه‌های شیمیایی که یک معادله نفوذ ساده می‌باشد، از روش شبکه-بولتزمن (مراجعه شود به بخش ۲-۳) استفاده می‌شود. جهت ارتباط دادن ضرایب نفوذ گونه‌ها با زمان‌های آسایش آنها از رابطه زیر استفاده می‌شود [۱۶]:

$$\tau^k = 0.5 + 3D^{LB,k} \quad (7)$$

در این رابطه  $D^{LB,k}$  ضریب نفوذ گونه  $k$  بر حسب واحدهای شبکه-بولتزمن می‌باشد که از طریق رابطه  $D^{LB,k} = D_N^k \Delta t / (\Delta x)^2$  قابل محاسبه است. در این رابطه  $D_N^k$  ضریب نفوذ گونه  $k$  درون نفیون (ماده الکترولیت) و  $\Delta x$  و  $\Delta t$  گام‌های زمانی و مکانی می‌باشند. ضریب نفوذ گونه‌های اکسیژن و نیتروژن درون نفیون در جدول ۱ ارائه شده‌اند. ضریب نفوذ آب درون نفیون از طریق رابطه پیشنهادی توسط موتوپالی و همکاران [۲۸] به دست می‌آید. رابطه پیشنهادی ایشان بدین قرار است:

موثر توده (نسبت مساحت سطح بیرونی یک توده به مجموع مساحت سطوح ذرات پلاتینی درون آن) می‌توان فرض نمود که توده‌ها استوانه‌هایی صلب با سطح بیرونی واکنش‌پذیر هستند که واکنش‌پذیری آنها مضرب معینی از واکنش‌پذیری یک سطح پلاتینی خالص می‌باشد. به این ترتیب دیگر لازم نیست که فرایندهای شماره ۵ و ۸ در مدل لایه کاتالیست به صورت مستقیم در نظر گرفته شوند.

فرایندهای شماره ۱ و ۲ در ناحیه حفره رخ می‌دهند و فرایندهای شماره ۴، ۶ و ۹ در لایه الکترولیت اتفاق افتاده و فرایندهای شماره ۳ و ۱۰ در مرز این دو ناحیه رخ می‌دهند. در نهایت فرایند شماره ۷ بر روی سطح بیرونی توده رخ می‌دهد. مقادیر تمامی پارامترهای به کاررفته در مدل ارائه شده در جدول ۱ بیان شده‌اند.

### ۳-۳-۲- مدل فرایندهای فضای حفره

در فضای حفره کاتد یک پیل سوختی پلیمری جریان گاز شامل گونه‌های بخار آب، اکسیژن و نیتروژن جریان دارد. این جریان توسط رویکرد فعال تشریح شده در بخش ۲-۲ مدل می‌شود. همان گونه که ذکر شد، ناحیه حفره متشکل از سه ناحیه به هم متصل کانال جریان گاز، فضای حفره‌ای لایه نفوذ گاز و فضای حفره‌ای لایه کاتالیست می‌باشد. بدیهی است که طول مشخصه این سه ناحیه با یکدیگر متفاوت است. لذا از روش مدل نمودن چندمقیاسی ارائه شده در بخش ۲-۴ با هدف کاهش هزینه محاسباتی شبیه‌سازی جریان تک‌فازی شامل چند گونه شیمیایی در ناحیه حفره استفاده شده است.

جدول ۱: مقادیر پارامترهای فیزیکی به کاررفته در مدل توده‌ای

Table 1. Values of physical parameters used in the agglomerate model

مقدار	پارامتر
۲۵۳ K	دمای عملکرد، $T$
1/5 atm	فشار عملکرد، $P$
$2/34 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [۲۱]	لزجت دینامیکی اکسیژن، $\mu^o$
$2/0.1 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [۲۱]	لزجت دینامیکی نیتروژن، $\mu^n$
$1/20 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [۲۱]	لزجت دینامیکی بخار آب، $\mu^w$
$8/45 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [۲۲]	ضریب نفوذ اکسیژن در نفیون، $D_N^o$
$8/45 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [۲۲]	ضریب نفوذ نیتروژن در نفیون، $D_N^n$
$1/1716160 \text{ V}$ [۲]	پتانسیل الکتریکی مدار باز، $E_{OC}$
0.16 V	پتانسیل الکتریکی عملکردی سلول، $V_{cell}$
$1100 \text{ kg kmol}^{-1}$	جرم مولی معادل نفیون، $EW$
$1920 \text{ kg m}^{-3}$ [۲۲]	چگالی نفیون خشک، $\rho^{DN}$
$0.3125 \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$ [۲۴]	ثابت هنری اکسیژن، $H^o$

۳-۴ مدل فرایندهای مرز بین ناحیه حفره و لایه الکترولیت

در مرز بین ناحیه حفره و لایه الکترولیت چگالی گونه‌های شیمیایی در فاز گاز و فاز الکترولیت در حال تعادل می‌باشند. از آنجا که چگالی اکسیژن و نیتروژن در فاز الکترولیت اندک است، از قانون هنری جهت بیان تعادل بین فاز گاز و فاز الکترولیت می‌توان استفاده نمود. این قانون بیان می‌دارد که:

$$\rho_{if,elect}^k = \frac{P_{if,gas}^k}{H^k} \quad (13)$$

در معادله فوق  $\rho_{if,elect}^k$  چگالی گونه  $k$  (در اینجا اکسیژن یا نیتروژن) در فاز الکترولیت در مرز بین ناحیه حفره و لایه الکترولیت،  $\rho_{if,gas}^k$  فشار جزئی گونه  $k$  در فاز گاز در مرز بین دو ناحیه مذکور و  $H^k$  ثابت هنری گونه  $k$  می‌باشد. با فرض مدل گاز ایده‌آل برای اکسیژن و نیتروژن موجود در فاز گاز،  $\rho_{if,gas}^k$  برابر می‌باشد با:

$$P_{if,gas}^k = \rho_{if,gas}^k R_u T \quad (14)$$

که  $\rho_{if,gas}^k$  چگالی گونه  $k$  در فاز گاز در مرز و  $R_u$  ثابت جهانی گاز می‌باشد. ادغام دو معادله (۱۳) و (۱۴) نتیجه می‌دهد که:

$$\rho_{if,elect}^k = \frac{P_{if,gas}^k}{H^k L B} \quad (15)$$

که  $H^{kLB}$  یک ضریب بی‌بعد برابر با  $H^k/R_u T$  می‌باشد. حال سؤال اصلی اینجا است که آیا رابطه مشابهی بین توابع توزیع چگالی مجهول در دو فاز گاز و الکترولیت برقرار می‌باشد؟ به‌عنوان مثال برای مرز افقی نشان داده شده در شکل ۲ که ناحیه بالا و پایین آن به ترتیب در فاز گاز و فاز الکترولیت می‌باشند، چگونه می‌توان  $f_2^k, f_3^k, f_5^k, f_6^k$  را به نحوی یافت که قانون هنری برقرار باشد؟ در اینجا تابع توزیع چگالی گونه  $k$  در فاز گاز می‌باشد. به‌طور مشابه چگونه می‌توان  $g_4^k, g_7^k, g_8^k$  را به نحوی تعیین نمود که قانون هنری برقرار باشد؟ در اینجا تابع توزیع چگالی گونه  $k$  در فاز الکترولیت می‌باشد. در ادامه این قسمت روند استخراج  $f_2^k, f_3^k$  و  $g_4^k, g_7^k, g_8^k$  شرح داده می‌شود.

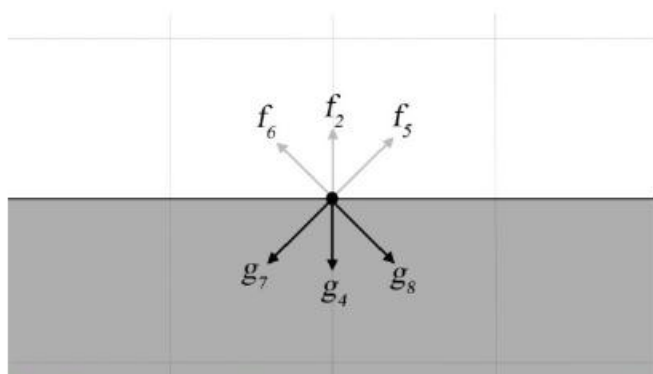


Fig. 2. Unknown density distribution functions in the gas phase ( $f_2, f_3, f_5, f_6$ ) and electrolyte phase ( $g_4, g_7, g_8$ ) on the interface of phases.

شکل ۲: توابع توزیع چگالی مجهول در فاز گاز ( $f_2, f_3, f_5, f_6$ ) و توابع توزیع چگالی مجهول در فاز الکترولیت ( $g_4, g_7, g_8$ ) در مرز دو فاز

$$D_N^w = 3.10 \times 10^{-3} \lambda (-1 + \exp(0.28\lambda)) \exp\left[\frac{-2436}{T}\right] \quad \text{for } 0 < \lambda < 3 \quad (8)$$

$$D_N^w = 4.17 \times 10^{-4} \lambda (1 + 161 \exp(-\lambda)) \exp\left[\frac{-2436}{T}\right] \quad \text{for } 3 < \lambda < 14$$

در رابطه فوق  $T$  دما بر حسب کلونین و  $\lambda$  میزان آب لایه الکترولیت بر حسب مول آب بر مول سایت‌های اسید سولفونیک می‌باشد. میزان آب در لایه الکترولیت را می‌توان به کمک چگالی آب درون لایه الکترولیت ( $\rho_{elect}^w$ ) از طریق رابطه زیر محاسبه نمود:

$$\lambda = \frac{\rho_{elect}^w EW}{\rho^{DN} MW^w} \quad (9)$$

در رابطه (۹)،  $MW^w$  جرم مولی آب،  $\rho^{DN}$  چگالی نفیون خشک و  $EW$  جرم مولی معادل نفیون (کیلوگرم نفیون بر تعداد مول سایت‌های اسید سولفونیک آن) می‌باشند که مقادیر آنها در جدول ۱ ارائه شده است. شایان ذکر است که اگرچه حل تحلیلی برای معادله نفوذ گونه‌های شیمیایی درون لایه نازک الکترولیت اطراف یک استوانه (توده) موجود است، در مدل ارائه شده در این مقاله به حل عددی این معادله به کمک روش شبکه-بولتزمن پرداخته می‌شود، چرا که در آرایش‌های واقعی توده‌ها شکل لایه الکترولیت ممکن است بسیار پیچیده‌تر از یک لایه نازک با ضخامت یکنواخت باشد تا بتوان برای آن حل تحلیلی یافت.

جهت مدل نمودن انتقال پروتون درون لایه الکترولیت، از روش تفاضل محدود جهت حل معادله زیر استفاده می‌شود:

$$\nabla \cdot (\sigma \nabla \phi) = 0 \quad (10)$$

که در معادله فوق  $\phi$  پتانسیل الکتریکی محلی و  $\sigma$  ضریب رسانایی پروتون محلی است که با معلوم بودن میزان آب به صورت زیر قابل محاسبه است [۲۹]:

$$\sigma = 100 (0.005139\lambda - 0.00326) \exp\left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (11)$$

پس از اعمال روش تفاضل محدود، معادله گسسته‌سازی شده زیر حاصل می‌شود:

$$\varphi_{p,q} = \frac{a_e \varphi_{p+1,q} + a_w \varphi_{p-1,q} + a_n \varphi_{p,q+1} + a_s \varphi_{p,q-1}}{a_e + a_w + a_n + a_s} \quad (12)$$

که برای گره‌های داخلی شبکه، ضرایب موجود در معادله فوق  $a_n = (\sigma_{p,q+1} + \sigma_{p,q})/2$ ,  $a_w = (\sigma_{p-1,q} + \sigma_{p,q})/2$ ,  $a_e = (\sigma_{p+1,q} + \sigma_{p,q})/2$  و  $a_s = (\sigma_{p,q-1} + \sigma_{p,q})/2$  می‌باشند. با محاسبه  $a_e, a_w, a_n, a_s$  یک دستگاه معادلات جبری به دست می‌آید که با روش‌های تکرارشونده قابل محاسبه است. در این پژوهش از روش فراآسایش پیش‌رونده [۳۰] جهت حل دستگاه معادلات مذکور استفاده می‌شود.

$$g_4^k = g_2^k - w_2 \rho_{if,elect}^k + \frac{w_4 \rho_{if,gas}^k}{H^{k,LB}} \quad (23)$$

جهت راستی‌آزمایی روند بیان شده فوق در محاسبه توابع توزیع چگالی مجهول در مرز از یک آزمایش ساده استفاده می‌شود. در این آزمایش یک لایه نازک الکترولیت بر روی یک صفحه افقی قرار داده می‌شود. جریان گاز به آرامی (با سرعتی کمتر از ۰.۰۱ متر بر ثانیه) بر روی سطح لایه الکترولیت حرکت می‌کند. با در نظر گرفتن مقدار  $H^{LB}$  برابر با ۱۰/۰ (که از مرتبه  $H^{k,LB}$  واقعی می‌باشد) و با انجام شبیه‌سازی حرکت آرام گاز بر روی لایه الکترولیت به روش شبکه-بولتزمن و بر اساس روند ارائه شده، نسبت چگالی در فاز گاز به چگالی در فاز الکترولیت محاسبه و در شکل ۳ ارائه شده است. همان گونه که در این شکل دیده می‌شود، بیشینه خطای نسبی نتایج نسبت به مقدار از پیش در نظر گرفته شده (۱۰/۰) برابر با ۰/۲۵ درصد می‌باشد که حاکی از دقت کافی روند ارائه شده در این بخش می‌باشد. با این وجود روند فوق تنها برای گونه‌های اکسیژن و نیتروژن قابل اعمال می‌باشد، چرا که قانون هنری برای گونه آب به دلیل چگالی بالای آب در لایه الکترولیت برقرار نمی‌باشد.

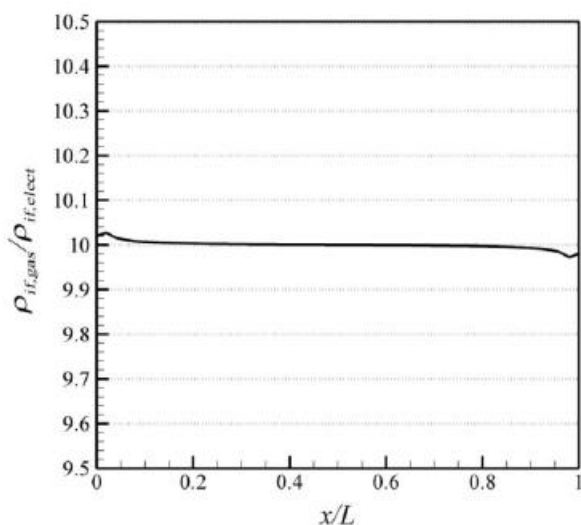


Fig. 3. The ratio of gas phase density to electrolyte phase density on their interfaces for  $H^{LB}=0.1$  from the proposed method.

شکل ۳: نسبت چگالی در فاز گاز به چگالی در فاز الکترولیت در مرز بین دو فاز، حاصل از شبیه‌سازی به کمک روند ارائه شده برای وقتی که  $H^{LB}=0.1$ .

در این تحقیق جهت محاسبه توابع توزیع چگالی مجهول آب در مرز ناحیه حفره و لایه الکترولیت، به عنوان مثال  $f_2^w$  و  $g_4^w$ ، روش نوینی ابداع و به کار گرفته شده است. در ادامه این بخش به شرح این روش پرداخته می‌شود. در معادله (۹) ارتباط بین میزان آب و  $\rho_{if,elect}^w$  بیان شده است. اگر رابطه مشابهی بین میزان آب و  $\rho_{if,gas}^w$  وجود داشته باشد، می‌توان به ارتباط بین  $\rho_{if,gas}^w$  و  $\rho_{if,elect}^w$  دست یافت. زاودزینسکی و همکاران [۳۱] نشان دادند که:

$$\lambda = 0.043 + 17.81RH - 39.85RH^2 + 36.0RH^3 \quad (24)$$

برای یافتن سایر توابع توزیع چگالی مجهول می‌توان از روند مشابهی استفاده نمود، با توجه به بخش ۲-۱ و ۲-۲:

$$f_2^{k,eq} = w_2 \rho_{if,gas}^k \left[ 1 + \frac{\bar{c}_i \cdot \bar{u}'}{c_i^2} + \frac{1}{2} \frac{(\bar{c}_i \cdot \bar{u}')^2}{c_i^4} - \frac{1}{2} \frac{\bar{u}' \cdot \bar{u}'}{c_i^2} \right] \quad (16)$$

که در رابطه (۱۶) عبارت درون کروشه در نزدیکی مرز بین دو ناحیه به خاطر شرایط عدم لغزش در مرز، تقریباً برابر با یک می‌باشد. از سوی دیگر با توجه به بخش ۲-۳ می‌توان نتیجه گرفت که:

$$g_2^{k,eq} = w_2 \rho_{if,elect}^k \quad (17)$$

با تقسیم دو معادله (۱۶) و (۱۷) بر یکدیگر نتیجه می‌شود که:

$$\frac{f_2^{k,eq}}{g_2^{k,eq}} = \frac{\rho_{if,gas}^k}{\rho_{if,elect}^k} = H^{k,LB} \quad (18)$$

به کمک ایده روش عقب‌جست در مورد بخش غیر تعادلی توابع توزیع چگالی (این ایده حاکی از آن است که بخش‌های غیر تعادلی توابع توزیع چگالی در دو جهت خلاف یکدیگر بر روی یک دیوار ساکن مثل مرز بین ناحیه حفره و لایه الکترولیت با یکدیگر برابر می‌باشند) می‌توان نتیجه گرفت که  $f_2^{k,neq} = f_4^{k,neq}$  که  $f_i^{k,neq} = f_i^k - f_i^{k,eq}$  بخش غیر تعادلی  $f_i^k$  می‌باشد. بنابراین سمت چپ معادله (۱۸) را می‌توان به صورت زیر بازنویسی نمود:

$$\frac{f_2^{k,eq}}{g_2^{k,eq}} = \frac{f_2^k - f_2^{k,neq}}{g_2^{k,eq}} = \frac{f_2^k - f_4^{k,neq}}{g_2^{k,eq}} = \frac{f_2^k - (f_4^k - f_4^{k,eq})}{g_2^{k,eq}} \quad (19)$$

جایگزینی معادله فوق در معادله (۱۸) و انجام عملیات جبری نتیجه می‌دهد که:

$$f_2^k = f_4^k - w_4 \rho_{if,gas}^k + w_2 \rho_{if,elect}^k H^{k,LB} \quad (20)$$

حال تمامی عبارت‌های سمت راست معادله فوق معلوم هستند و بنابراین  $f_2^k$  را می‌توان محاسبه نمود.

$g_4^k$  را به روش مشابهی می‌توان محاسبه نمود. بدین منظور، مشابه رابطه (۱۸) از رابطه زیر می‌توان شروع نمود:

$$\frac{f_4^{k,eq}}{g_4^{k,eq}} = \frac{\rho_{if,gas}^k}{\rho_{if,elect}^k} = H^{k,LB} \quad (21)$$

از آنجا که  $g_4^{k,neq} = g_2^{k,neq}$ ، سمت چپ معادله فوق را به صورت زیر می‌توان بازنویسی نمود:

$$\frac{f_4^{k,eq}}{g_4^{k,eq}} = \frac{f_4^{k,eq}}{g_4^k - g_4^{k,neq}} = \frac{f_4^{k,eq}}{g_4^k - g_2^{k,neq}} = \frac{f_4^{k,eq}}{g_4^k - (g_2^k - g_2^{k,eq})} \quad (22)$$

قرار دادن معادله فوق در معادله (۲۱) نتیجه می‌دهد که:

مشابهی یافت.

جهت راستی‌آزمایی روند ارائه‌شده فوق برای محاسبه توابع توزیع چگالی مجهول آب در مرز، از یک آزمایش عددی ساده می‌توان استفاده نمود. در این آزمایش، یک لایه نازک الکترولیت بر روی یک صفحه افقی قرار داده می‌شود. بخار آب به آرامی و با سرعتی کمتر از  $0.01 \text{ m/s}$  بر روی سطح لایه الکترولیت حرکت می‌کند. پس از شبیه‌سازی جریان به کمک روش شبکه-بولتزمن و بر اساس روند ارائه‌شده فوق، مقادیر  $\rho_{if,elect}^w$  و  $\rho_{if,gas}^w$  معین می‌شوند. سپس مقدار میزان آب بر روی سطح الکترولیت بر اساس  $\rho_{if,gas}^w$  و از طریق معادله (۲۵) مشخص می‌شود. همچنین میزان آب بر روی سطح الکترولیت بر اساس  $\rho_{if,elect}^w$  و از طریق معادله (۹) مشخص می‌شود و نسبت آنها محاسبه و در شکل ۴ ترسیم می‌شود. همان گونه که در این شکل مشاهده می‌شود، بیشینه تفاوت مقدار محاسبه و ترسیم‌شده با مقدار واقعی (۱/۰) تنها ۰/۰۱۵ درصد است که حاکی از دقت بالای روند ارائه‌شده می‌باشد.

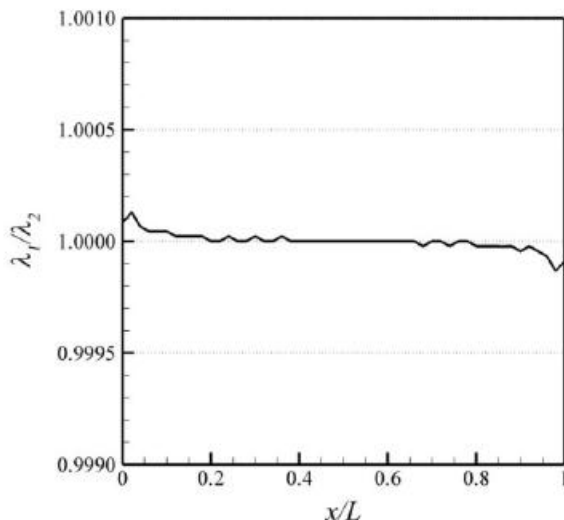


Fig. 4. The ratio of water content based on gas phase water density to water content based on electrolyte phase water density on their interfaces from the proposed method.

شکل ۴: نسبت میزان آب محاسبه شده بر اساس چگالی آب در فاز گاز به میزان آب محاسبه شده بر اساس چگالی آب در فاز الکترولیت در مرز بین دو فاز حاصل از شبیه‌سازی به کمک روند ارائه‌شده

۳-۵- مدل فرایندهای سطح توده

همان گونه که قبلاً در بخش ۳-۱ اشاره شد، با کاربرد ضریب کارایی و نسبت سطح مؤثر توده این امکان حاصل می‌شود که بتوان توده‌ها را به صورت استوانه‌هایی صلب با سطح بیرونی واکنش‌پذیر در نظر گرفت که واکنش کاهش اکسیژن بر روی سطح بیرونی آنها به صورت زیر رخ می‌دهد:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \quad (31)$$

نرخ واکنش فوق بر واحد سطح،  $v$  متناسب مستقیم با چگالی جریان الکتریکی،  $i$ ، از طریق رابطه  $i = j/4F$  دارد که  $F$  در این رابطه ثابت فارادی

در رابطه فوق  $RH$  رطوبت نسبی در مرز می‌باشد که برابر است با  $P^{wv}/P^{sat}$  که  $P^{wv}$  و  $P^{sat}$  به ترتیب فشار جزئی بخار آب در مرز و فشار اشباع آب می‌باشند. از آنجا که جریان گاز همدماً فرض شده است،  $P^{sat}$  ثابت می‌باشد. همچنین با فرض مدل گاز ایده‌آل برای بخار آب،  $P^{wv}$  برابر است با  $\rho_{if,gas}^w R_g T$  و بنابراین  $RH = \rho_{if,gas}^w R_g T / P^{sat}$ . جایگزینی این رابطه در معادله (۲۴) نتیجه می‌دهد که:

$$\lambda = a_0 + a_1 \rho_{if,gas}^w + a_2 (\rho_{if,gas}^w)^2 + a_3 (\rho_{if,gas}^w)^3 \quad (25)$$

که  $a_0, a_1, a_2, a_3$  ضرایب معلوم و به ترتیب برابر با  $0.43, 0.17/181(R_g T / P^{sat}), -39/185(R_g T / P^{sat})^2, 36/10(R_g T / P^{sat})^3$  می‌باشند. با برابر هم قرار دادن سمت راست معادلات (۹) و (۲۵)، معادله زیر نتیجه می‌شود:

$$b \rho_{if,elect}^w = a_0 + a_1 \rho_{if,gas}^w + a_2 (\rho_{if,gas}^w)^2 + a_3 (\rho_{if,gas}^w)^3 \quad (26)$$

که  $b$  یک ثابت معلوم و برابر با  $EW/(M_w^w \rho^{DM})$  می‌باشد. از معادله فوق می‌توان جهت محاسبه توابع توزیع چگالی مجهول آب (به‌عنوان مثال  $f_2^w$  در شکل ۲) استفاده نمود. با در نظر گرفتن ایده روش عقب‌جست در برابر هم قرار دادن بخش‌های غیر تعادلی توابع توزیع چگالی در جهت متقابل و با در نظر گرفتن اینکه در نزدیکی مرز ناحیه حفره و لایه الکترولیت سرعت جریان گاز تقریباً برابر با صفر است، می‌توان نوشت:

$$\rho_{if,gas}^w = \frac{f_2^{w,eq}}{w_2} = \frac{f_2^w - f_2^{w,neq}}{w_2} = \frac{f_2^w - f_4^{w,neq}}{w_2} = \frac{f_2^w - (f_4^w - f_4^{w,eq})}{w_2} \quad (27)$$

جایگزینی معادله فوق در معادله (۲۴) نتیجه می‌دهد که:

$$b \rho_{if,elect}^w = c_0 + c_1 f_2^w + c_2 (f_2^w)^2 + c_3 (f_2^w)^3 \quad (28)$$

که  $c_0, c_1, c_2, c_3$  ثابت‌هایی معلوم اند. جهت یافتن مقدار تابع توزیع چگالی مجهول در فاز گاز،  $f_2^w$ ، معادله فوق را می‌توان با یک الگوریتم ریشه‌یابی حل نمود. در این پژوهش از روش سکانت [۳۰] جهت یافتن جواب معادله فوق استفاده می‌شود.

جهت یافتن  $g_4^w$  از روش مشابهی به صورت زیر می‌توان استفاده نمود:

$$\rho_{if,elect}^w = \frac{g_4^{w,eq}}{w_4} = \frac{g_4^w - g_4^{w,neq}}{w_4} = \frac{g_4^w - g_2^{w,neq}}{w_4} = \frac{g_4^w - (g_2^w - g_2^{w,eq})}{w_4} \quad (29)$$

جایگزینی معادله فوق در معادله (۲۶) نتیجه می‌دهد که:

$$d_0 + d_1 g_4^w = a_0 + a_1 \rho_{if,gas}^w + a_2 (\rho_{if,gas}^w)^2 + a_3 (\rho_{if,gas}^w)^3 \quad (30)$$

حال معادله خطی فوق را به راحتی می‌توان حل نمود و مقدار تابع توزیع چگالی آب در فاز الکترولیت،  $g_2^w$ ، را یافت. سایر توابع توزیع چگالی مجهول آب در فاز الکترولیت ( $f_5^w$  و  $f_6^w$ ) یا فاز گاز ( $g_7^w$  و  $g_8^w$ ) را می‌توان با روند

$$D_{agg}^{o,eff} = D_N^{o,1.5} \quad (37)$$

که  $D_N^o$  ضریب نفوذ اکسیژن درون نفیون (ماده الکترولیت) و  $\epsilon_{agg}$  کسر نفیون درون توده می‌باشد. پس از محاسبه  $k_{sr}$  و  $E_{agg}$  در هر گره واقع بر سطح توده، از روش عقب‌جست ارائه‌شده توسط کمالی و همکاران [۳۳] برای شبیه‌سازی جریان تک‌فازی، واکنش‌دهنده و شامل چند گونه شیمیایی بر روی یک سطح استفاده می‌شود تا واکنش الکتروشیمیایی بر روی سطح توده مدل گردد. در ادامه این بخش نحوه به کارگیری روش ایشان به اختصار تشریح می‌شود. کمالی و همکاران [۳۳] نشان دادند که برای یک واکنش سطحی به صورت زیر:



که نسبت به  $A$  از مرتبه یک می‌باشد، لازم است ابتدا کسری از ذرات گونه  $A$  که به سطح واکنش برخورد کرده و تبدیل به محصول می‌شوند (یا همان عدد بی‌بعد  $k_{sr}^{LB}$ ) را یافت. بدیهی است که  $1 - k_{sr}^{LB}$  کسری از ذرات گونه  $A$  می‌باشد که به سطح واکنش برخورد کرده و واکنش نمی‌دهند. ایشان نشان دادند که برای آرایش شبکه D3Q19 مقدار  $k_{sr}^{LB}$  برابر است با:

$$k_{sr}^{LB} = \left( \frac{6k_{sr}\Delta t}{\Delta x} \right) / \left( 1 + \frac{k_{sr}\Delta x}{2D_A} \right) \quad (39)$$

که در معادله فوق  $k_{sr}^{LB}$  ثابت نرخ واکنش،  $\Delta t$  و  $\Delta x$  به ترتیب گام‌های زمانی و مکانی و  $D_A$  ضریب نفوذ گونه  $A$  در مخلوط می‌باشد. با اعمال روند استخراج مشابه می‌توان نشان داد که رابطه (۳۹) برای آرایش شبکه D2Q9 نیز برقرار است. پس از محاسبه  $k_{sr}^{LB}$  می‌توان شرط مرزی عقب‌جست را بازبینی نمود. به‌عنوان مثال برای دیواره عمودی نشان داده شده در شکل ۵ که واکنش شیمیایی سطحی  $A+B+\dots \rightarrow C+E+\dots$  روی آن رخ می‌دهد، مقادیر توابع توزیع چگالی مجهول گونه  $A$  برابر می‌باشند با:

$$\begin{aligned} f_3^A &= (1 - k_{sr}^{LB}) f_1^A \\ f_6^A &= (1 - k_{sr}^{LB}) f_8^A \\ f_7^A &= (1 - k_{sr}^{LB}) f_5^A \end{aligned} \quad (40)$$

و مقادیر توابع توزیع چگالی مجهول گونه  $C$  برابر می‌باشند با:

$$\begin{aligned} f_3^C &= \frac{MW^C}{MW^A} k_{sr}^{LB} f_1^A + f_1^C \\ f_6^C &= \frac{MW^C}{MW^A} k_{sr}^{LB} f_8^A + f_8^C \\ f_7^C &= \frac{MW^C}{MW^A} k_{sr}^{LB} f_5^A + f_5^C \end{aligned} \quad (41)$$

که در روابط فوق  $MW^A$  و  $MW^C$  به ترتیب جرم مولی گونه  $A$  و  $C$  می‌باشند.

هنگامی که سرعت واکنش سطحی بسیار زیاد باشد، تمامی جرم گونه  $A$  بر روی سطح تبدیل به محصول می‌شود و یا به عبارت دیگر چگالی گونه  $A$  بر روی سطح برابر با صفر خواهد بود. لذا با توجه به اینکه چگالی

می‌باشد. از سوی دیگر، چگالی جریان الکتریکی تابعی از چگالی اکسیژن و افت پتانسیل فعال سازی از طریق معادله باتلر-فولمر [۲۰] می‌باشد. بنابراین با فرض اینکه چگالی اکسیژن درون توده با چگالی اکسیژن بر روی سطح توده ( $\rho_{as}^o$ ) برابر است، معادله نرخ واکنش الکتروشیمیایی بر روی سطح توده را می‌توان به صورت زیر بیان نمود:

$$r'' = \frac{\alpha_{agg}^{eff} j^{ref}}{4F} \left( \frac{\rho_{as}^o}{\rho^{o,ref}} \right) \left[ \exp \left( -\frac{\alpha_c F \eta}{R_u T} \right) - \exp \left( \frac{(1 - \alpha_c) F \eta}{R_u T} \right) \right] \quad (32)$$

که  $j^{ref}$  چگالی جریان الکتریکی مرجع،  $C_{O_2}^{ref}$  چگالی مرجع اکسیژن،  $\alpha_c$  ضریب انتقال کاتد،  $\eta$  افت پتانسیل فعال‌سازی کلی (که ابتدا با حل معادله پتانسیل الکتریکی  $\phi$  بدست آمده و سپس با استفاده از رابطه  $\eta = V_{cell} - E_{oc} - \phi$  افت پتانسیل فعال‌سازی در هر گره محاسبه می‌شود) و  $\alpha_{agg}^{eff}$  نسبت سطح مؤثر توده می‌باشد که برای توده‌های استوانه‌ای از طریق معادله زیر قابل محاسبه می‌باشد:

$$\alpha_{agg}^{eff} = \frac{S_a \rho_{agg}^{agg} e_{Pt}}{2} \quad (33)$$

که  $e_{Pt}$  کسر سطح مؤثر ذرات پلاتین،  $r_{agg}$  شعاع توده،  $\rho_{agg}$  نسبت جرم ذرات پلاتین درون یک توده به حجم آن توده (که تابعی از میزان پلاتین به کاررفته در لایه کاتالیست و نیز آرایش توده‌ها می‌باشد) و  $S_a$  نسبت مساحت سطح به جرم یک ذره پلاتین (که برای یک ذره پلاتین به شعاع  $r_{Pt}$  و چگالی  $\rho_{Pt}$  برابر است با  $3/r_{Pt}\rho_{Pt}$ ) می‌باشد. معادله (۳۲) را می‌توان به صورت  $r'' = k_{sr}\rho_{as}^o$  بیان داشت که  $k_{sr}$  ثابت نرخ واکنش الکتروشیمیایی و برابر است با:

$$k_{sr} = \frac{\alpha_{agg}^{eff}}{4F} \left( \frac{j^{ref}}{\rho^{o,ref}} \right) \left[ \exp \left( -\frac{\alpha_c F \eta}{R_u T} \right) - \exp \left( \frac{(1 - \alpha_c) F \eta}{R_u T} \right) \right] \quad (34)$$

با این وجود در عمل چگالی اکسیژن درون توده کمتر از چگالی اکسیژن بر روی سطح توده است. استفاده از ضریب کارایی یک روش معمول برای لحاظ کردن چنین اختلاف چگالی است. با استفاده از ضریب کارایی می‌توان معادله نرخ سابق ( $r'' = k_{sr}\rho_{as}^o$ ) را به صورت ( $r'' = E_{agg} k_{sr}\rho_{as}^o$ ) اصلاح نمود که  $E_{agg}$  ضریب کارایی توده می‌باشد. این ضریب برای توده‌های استوانه‌ای به صورت زیر بیان می‌شود [۳۲]:

$$E_{agg} = \frac{2I_1(\Phi_1)}{\Phi_1 I_0(\Phi_1)} \quad (35)$$

که  $I_0$  و  $I_1$  به ترتیب توابع بسل پیراسته نوع اول از مرتبه صفر و از مرتبه یک می‌باشند و  $\Phi_1$  یک پارامتر بی‌بعد می‌باشد که به مدول تیبلز معروف است. برای توده‌های استوانه‌ای این مدول برابر است با [۳۲]:

$$\Phi_1 = r_{agg} \sqrt{\frac{k_{sr} S_a \rho_{agg}}{D_{agg}^{o,eff}}} \quad (36)$$

در رابطه فوق  $D_{agg}^{o,eff}$  ضریب نفوذ مؤثر اکسیژن درون توده می‌باشد و برابر است با:



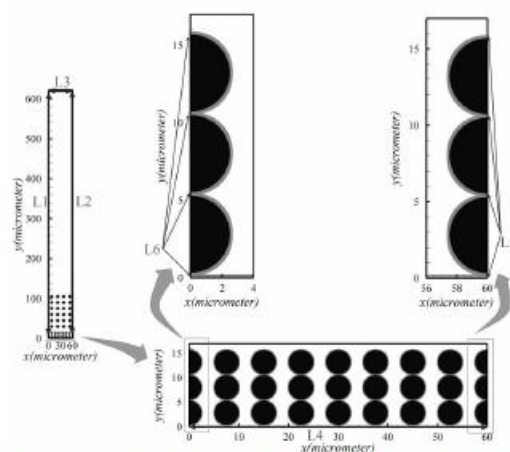


Fig. 6. Computation domain consists of catalyst layer, gas diffusion layer and gas channel (Agglomerates and their covering electrolyte film are also shown)

شکل ۶: دامنه محاسباتی شامل لایه کاتالیست، لایه نفوذ گاز و کانال جریان گاز (توده‌ها و لایه الکترولیتی که آنها را پوشانده است نیز در شکل نشان داده شده‌اند)

کربنی که به صورت استوانه‌هایی به قطر  $8 \mu m$  فرض شده‌اند، در نظر گرفته می‌شود. دو آرایش منظم و غیر منظم توده‌ها در لایه کاتالیست در نظر گرفته می‌شوند. در آرایش منظم که آرایش مبنا می‌باشد، ستون‌های شامل توده‌ها که بر روی غشا قرار می‌گیرند، عیناً مشابه یکدیگر می‌باشند. هر ستون شامل سه توده به شعاع  $2/5 \mu m$  می‌باشد که خط تقارن آن  $7/5 \mu m$  از خط تقارن ستون مجاور فاصله دارد (شکل ۶).

آرایش نامنظم توده‌ها با تغییر شعاع و موقعیت مرکز برخی از توده‌های واقع در آرایش منظم حاصل می‌گردد. اگرچه در این پژوهش تنها این دو نمونه آرایش توده شبیه سازی می‌شوند، بیان‌های واقعی‌تر از آرایش توده‌ها در لایه کاتالیست که با تصویربرداری الکترونی قابل دستیابی است را نیز می‌توان به کمک مدل ارائه‌شده در این فصل شبیه سازی نمود، اما هدف این مقاله نمی‌باشد.

#### ۴-۲- شرایط مرزی ناحیه حفره

همان گونه که در بخش ۳-۱ ذکر گردید، ناحیه حفره که مخلوط هوا و بخار آب در آن جریان دارد، از سه بخش تشکیل شده است: کانال جریان گاز، فضای حفره‌ای لایه نفوذ گاز و فضای حفره‌ای لایه کاتالیست. همان گونه که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، مرزهای خارجی ناحیه حفره شامل ورودی در سمت چپ (خط L1)، خروجی در سمت راست (خط L2)، دیوار کانال در بالا (خط L3) و مرز بین این ناحیه و لایه الکترولیت در پایین می‌باشد. در ورودی شرط مرزی فشار ثابت برای تمامی گونه‌ها به روش  $\rho$  و  $u$  می‌باشد [۳۵] اعمال می‌گردد. بدین منظور فشار جزئی ورودی هر یک از گونه‌ها به کمک پارامترهای ورودی ارائه‌شده در جدول ۲ معین می‌شود. در خروجی شرط مرزی فشار کل ثابت چنان اعمال می‌شود که اختلاف فشار ثابت بین فشار کل ورودی و فشار کل خروجی برقرار باشد. با این همه، تنها فشار

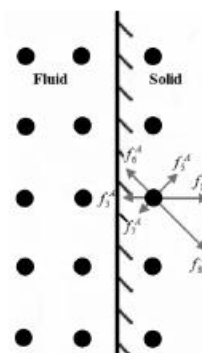


Fig. 5. A vertical wall and the way bounce-back boundary condition is to be applied.

شکل ۵: دیواره عمودی و نحوه اعمال شرط مرزی عقب‌جست

گونه  $A$  بر روی سطح برابر با  $\sum_i f_i^A$  می‌باشد و با در نظر گرفتن رابطه (۴۰) می‌توان نتیجه گرفت که در چنین حالتی  $k_{sr}^{LB}$  برابر با ۲ بوده است

$$\lim_{k_{sr} \rightarrow \infty} k_{sr}^{LB} = 2$$

به این ترتیب با توجه به رابطه (۳۹)، لازم است که گام زمانی به صورت

زیر معین گردد:

$$\Delta t = \frac{\Delta x^2}{6D_i} \quad (42)$$

جهت مشاهده راستی‌آزمایی روش شبیه‌سازی جریان تک‌فازی، واکنش‌دهنده و شامل چند گونه شیمیایی بر روی یک سطح که در بالا مطرح شد، می‌توان به یکی دیگر از پژوهش‌های نویسنده‌گان [۳۴] مراجعه نمود. در این پژوهش پس از محاسبه  $k_{sr}$  و  $B_{agg}$  با استفاده از معادلات (۳۴) و (۳۵) در هر گره واقع بر سطح توده، از روش عقب‌جست تشریح‌شده در فوق برای شبیه‌سازی جریان تک‌فازی، واکنش‌دهنده و شامل چند گونه شیمیایی بر روی سطح توده استفاده می‌شود.

بدین منظور ابتدا  $k_{sr}^{LB}$  از طریق معادله (۳۹) مشخص می‌شود (در اینجا  $k_{sr}^{LB} = k_{sr} B_{agg}$ ) و سپس در شرط عقب‌جست گونه‌های برخوردکننده به سطح توده، تغییرات لازم همان گونه که در معادلات (۴۰) و (۴۱) نشان داده شده است، اعمال می‌شود.

#### ۴-۳- دامنه محاسباتی و شرایط مرزی

۴-۱- انواع آرایش توده‌ها

جهت ارزیابی توانایی‌های مدل ارائه‌شده در این فصل، بخش کوچکی از الکتروکاتد یک پیل سوختی پلیمری شبیه‌سازی می‌شود. همان گونه که در شکل ۶ نشان داده شده است، دامنه محاسباتی از سه لایه موازی یکدیگر تشکیل یافته است: لایه کاتالیست، لایه نفوذ گاز و کانال جریان گاز.

پس از انجام بررسی‌های لازم، یک مدل شبکه-بولتزمن چندمقیاسی برای سه لایه مذکور با واحدهای شبکه به ترتیب برابر با  $0.1 \mu m$ ،  $0.1 \mu m$  و  $2/5 \mu m$  به کار گرفته می‌شود. جزئیات بیشتر دامنه محاسباتی در جدول ۲ ارائه می‌شود. لایه نفوذ گاز به عنوان محیطی با توزیع یکنواخت رشته‌های

جدول ۲: پارامترهای هندسی و شرایط مرزی و اولیه برای آرایش مبنا

Table 2. Geometric parameters and initial and boundary conditions for the base case.

مقدار	پارامتر
۶۰ μm	طولی شبیه‌سازی شده از الکتروود کاتد
۱۵ μm	ضخامت لایه کاتالیست
۱۰۰ μm	ضخامت لایه نفوذ گاز
٪۷۸	میزان تخلخل لایه نفوذ گاز
۵۰۰ μm	ارتفاع کانال جریان گاز
۱/۵ atm	فشار ورودی
۵×۱۰ <sup>-۲</sup> atm	اختلاف فشار بین ورودی و خروجی
۷۹ به ۲۱	نسبت مولی نیتروژن به اکسیژن در هوای ورودی
٪۶۵	رطوبت نسبی هوای ورودی
۱/۵ atm	فشار اولیه
۴/۶۷	میزان آب اولیه لایه الکتروولیت
۷۹ به ۲۱	نسبت مولی اولیه نیتروژن به اکسیژن
٪۶۵	رطوبت نسبی اولیه

کل خروجی معلوم بوده و فشار جزئی گونه‌ها در خروجی مجهول می‌باشد. بنابراین با فرض اینکه کسر مولی هر گونه در خروجی برابر با کسر مولی آن گونه در یک گره قبل از خروجی می‌باشد (که با توجه به اینکه نسبت مولی گونه‌ها در طی یک واحد شبکه تغییر چندانی نمی‌کند، فرضی منطقی است) می‌توان فشار جزئی هر گونه در خروجی را محاسبه نمود. پس از محاسبه فشار جزئی خروجی هر گونه از روش ژو و هی [۳۵] استفاده می‌شود.

برای ارضای شرط عدم لغزش بر روی دیواره کانال و سطح رشته‌های کربنی لایه نفوذ گاز از روش رایج عقب‌جست میان-راه استفاده می‌شود. روند نوین ارائه شده در بخش ۳-۴ جهت ارضای شرط تعادل گونه‌های مختلف در مرز بین ناحیه حفره و لایه الکتروولیت استفاده می‌شود. در نهایت چگالی اولیه تمامی گونه‌ها در ناحیه حفره برابر با چگالی آنها در ورودی قرار داده می‌شود.

#### ۳-۴- شرایط مرزی لایه الکتروولیت

همان گونه که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، لایه الکتروولیت که توده‌ها را پوشانده است دارای مرزهایی با ناحیه حفره، توده و غشا (خط L4) می‌باشد. گرادیان چگالی گونه‌ها و نیز گرادیان پتانسیل الکتریکی بر روی لبه‌های سمت راست و چپ لایه الکتروولیت (به ترتیب خطوط L5 و L6) صفر در نظر گرفته می‌شود. این شرط مرزی را به صورت زیر می‌توان بیان داشت:

$$\frac{d\rho^*}{dx} = 0, \quad \frac{d\varphi}{dx} = 0 \quad (43)$$

که  $\rho^*$  و  $\phi$  به ترتیب چگالی گونه  $k$  و پتانسیل الکتریکی محلی‌اند. در مرز بین لایه الکتروولیت و غشا شرایط مرزی زیر به کار گرفته می‌شوند:

$$\frac{d\rho^*}{dy} = 0, \quad \varphi = -0.1V \quad (44)$$

در رابطه فوق فرض شده است که اختلاف پتانسیل الکتریکی از الکتروود آند تا مرز بین الکتروود کاتد و غشا برابر با ۰/۱ ولت است. همچنین فرض می‌شود که ضریب پساوی خالص انتقال آب از میان غشا برابر صفر می‌باشد. به عبارت دیگر انتقال خالص آبی بین کاتد و آند صورت نمی‌گیرد. البته در صورتی که انتقال خالص آب عددی غیر از صفر باشد نیز می‌توان از مدل ارائه شده در این فصل برای شبیه سازی کاتد استفاده نمود.

جهت اعمال شرط تعادل گونه‌های مختلف در مرز بین لایه الکتروولیت و ناحیه حفره، روند ارائه شده در بخش ۳-۴ به کار گرفته می‌شود. از آنجا که جریان الکتریکی از این مرز عبور نمی‌کند، گرادیان پتانسیل الکتریکی در جهت عمود بر این مرز برابر صفر در نظر گرفته می‌شود. در نهایت در مرز بین لایه الکتروولیت و توده‌ها از شرط مرزی عقب‌جست ذکر شده در بخش ۳-۴ استفاده می‌شود. جهت حل عددی معادله انتقال پروتون یا همان معادله (۱۰)، لازم است مقدار  $\phi$  بر روی مرز بین الکتروولیت و توده‌ها مشخص گردد. جهت این امر از معادله زیر استفاده می‌شود:

$$\sigma \frac{\partial \varphi}{\partial n} = a_{\text{agg}}^{\text{eff}} j^{\text{eff}} \left( \frac{\rho_{\text{as}}^0}{\rho^{\text{eff}}} \right) \left[ \exp \left( -\frac{\alpha_c F \eta}{R_u T} \right) - \exp \left( \frac{(1 - \alpha_c) F \eta}{R_u T} \right) \right] \quad (45)$$

که افت پتانسیل فعالسازی محلی،  $\eta$ ، برابر است با:

$$\eta = V_{\text{cell}} - E_{\text{oc}} - \varphi \quad (46)$$

در رابطه فوق  $V_{\text{cell}}$  و  $E_{\text{oc}}$  به ترتیب پتانسیل الکتریکی سلول و پتانسیل الکتریکی مدار باز می‌باشند. فرم تفاضل محدود معادله (۴۳) یک معادله جبری غیر خطی می‌باشد که با روش ریشه‌یابی سکانت [۳۰] حل می‌گردد. مقدار اولیه چگالی آب در لایه الکتروولیت به نحوی انتخاب می‌شود که میزان آب اولیه لایه الکتروولیت مطابق جدول ۲ برابر با ۴/۶۷ باشد. همچنین چگالی‌های اولیه اکسیژن و نیتروژن درون لایه الکتروولیت بر اساس مقادیر اولیه شان در ناحیه حفره به نحوی انتخاب می‌شوند که قانون هنری از ابتدای کار در مرز بین ناحیه حفره و لایه الکتروولیت برقرار باشد.

برنامه کامپیوتری به زبان فورتن و با قابلیت پردازش موازی تحت استاندارد اوپن.ام‌پی جهت اجرای مدل ارائه شده در این فصل تهیه شد. اگرچه شبیه‌سازی‌های صورت گرفته در این فصل تنها برای طول کوچکی از کاتد (۶۰ μm) و تنها برای ۱۵ ms می‌باشند، به کمک ابر رایانه‌های قدرتمند می‌توان از این مدل جهت شبیه‌سازی بخش بزرگتری از کاتد در یک بازه زمانی طولانی‌تر استفاده نمود.

۵- ارائه و تحلیل نتایج

نفوذ گاز پس از گذشت  $14/793 \text{ ms}$  از شروع شبیه‌سازی برای دو آرایش منظم و غیر منظم توده‌ها دیده می‌شود. همان گونه که در این شکل مشاهده می‌شود، کسر مولی اکسیژن هم در جهت نفوذش از بین ستون‌های توده‌ها به سمت غشا و هم در جهت جریان کلی سیال بر روی لایه کاتالیست کاهش می‌یابد که این کاهش‌ها به دلیل مصرف اکسیژن طی واکنش الکتروشیمیایی می‌باشد. شکل ۸- (ب) بیانگر کاهش غیریکنواخت اکسیژن به موازات لایه کاتالیست برای آرایش غیر منظم توده‌ها می‌باشد. این امر ناشی از برهم خوردن میدان جریان در اثر غیر یکنواخت بودن سطح لایه کاتالیست (که از ستون‌های غیر منظم توده‌ها تشکیل یافته است) می‌باشد.

در شکل ۷ بردارهای سرعت جریان گاز شامل اکسیژن، نیتروژن و بخار آب در فضای حفره برای هر دو آرایش منظم و نامنظم توده‌ها قابل مشاهده است. همان گونه که مشاهده می‌شود، سرعت جریان در فضای بین لایه کاتالیست و رشته‌های کربنی لایه نفوذ گاز به مراتب بیشتر از سرعت جریان در فضای بین توده‌های لایه کاتالیست می‌باشد. شایان بتوان با تسامح معادله حاکم بر سیال در فضای بین توده‌ها را تنها از نوع پخش (دیفیوژن) تلقی نمود. مقایسه شکل‌های ۷- (الف) و ۷- (ب) حاکی از آن است که وقتی آرایش توده‌ها نامنظم می‌باشد، میدان جریان در ناحیه بین توده‌ها و رشته‌های کربنی نیز دچار نامنظمی می‌شود. در شکل ۸ کسر مولی اکسیژن در لایه کاتالیست و در بخش پایینی لایه

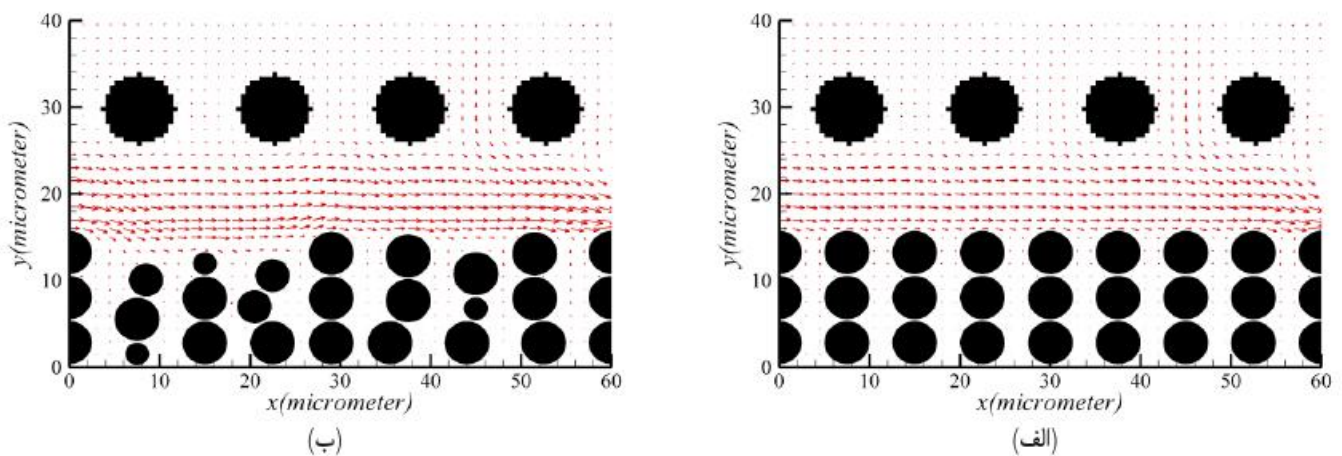


Fig. 7. The flow field in a portion of pore region after 14.793 ms for two agglomerate arrangements. (a) Uniform agglomerate arrangement, (b) Non-uniform agglomerate arrangement

شکل ۷: میدان جریان در بخشی از فضای حفره پس از گذشت  $14/793 \text{ ms}$  برای دو آرایش مختلف توده‌ها، (الف) آرایش منظم توده‌ها، (ب) آرایش نامنظم توده‌ها

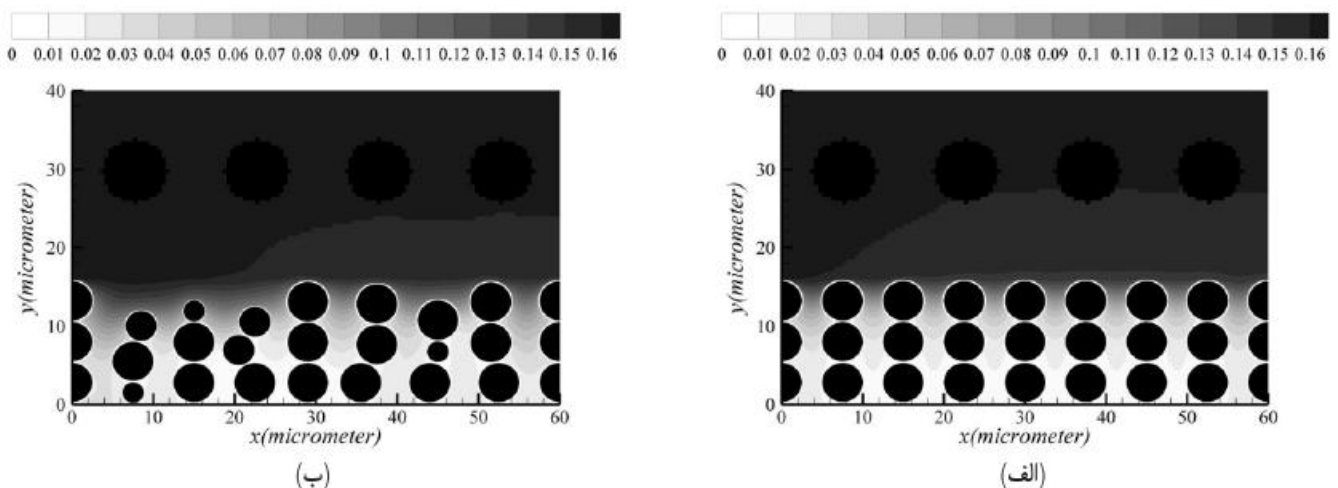


Fig. 8. Oxygen mole fraction in a portion of pore region after 14.793 ms for two agglomerate arrangements. (a) Uniform agglomerate arrangement, (b) Non-uniform agglomerate arrangement

شکل ۸: توزیع کسر مولی اکسیژن در بخشی از ناحیه حفره پس از گذشت  $14/793 \text{ ms}$  برای دو آرایش مختلف توده‌ها، (الف) آرایش منظم توده‌ها، (ب) آرایش نامنظم توده‌ها.

چگالی اکسیژن چندان شدید نخواهد بود.

در شکل ۹ کسر مولی بخار آب در لایه کاتالیست و بخش پایینی لایه نفوذ گاز پس از گذشت  $14/793$  ms از شروع شبیه سازی برای آرایش‌های منظم و غیر منظم توده‌ها دیده می‌شود. مشابه شکل قبل در مورد اکسیژن، کسر مولی بخار آب هم به سمت غشا و هم در جهت جریان کلی سیال بر روی لایه کاتالیست به علت واکنش الکتروشیمیایی افزایش می‌یابد.

شکل ۱۰ نشان‌دهنده میزان آب لایه الکترولیت می‌باشد. همان گونه که در این شکل آشکار است، میزان آب لایه الکترولیت تنها بر روی سر ستون‌ها که در تماس مستقیم با جریان هوای ورودی‌اند، بر روی مقدار اولیه ( $4/67$  معادل رطوبت نسبی ۶۵ درصدی هوای ورودی) ثابت باقی می‌ماند. این امر در حالی است که در سایر نقاط به دلیل جذب آب تولیدی بر روی

مقایسه شکل‌های ۸-الف) و ۸-ب) نشان می‌دهد که آرایش نامنظم (و درحقیقت واقعی‌تر) توده‌ها می‌تواند به توزیع غیر همگن اکسیژن منجر شود. این امر خود حاکی از اهمیت به کارگیری روش‌های عددی مانند روش شبکه-بولتزمن است که می‌تواند غیر منظم بودن آرایش توده‌ها در لایه کاتالیست را مدل نمایند.

شکل ۸-ب) همچنین بیان می‌دارد که در جاهایی که توده‌ها به یکدیگر نزدیک‌تراند، مثلاً ستون‌های چهارم و پنجم از سمت چپ، کاهش چگالی اکسیژن بیشتری بین ستون‌ها اتفاق می‌افتد. این امر از آنجا ناشی می‌شود که نفوذ اکسیژن در میان چنین ستون‌های نزدیک به هم، به قیمت گزافان بیشتر چگالی اکسیژن اتفاق می‌افتد. از سوی دیگر وقتی فاصله توده‌ها از یکدیگر بیشتر است، مثلاً ستون‌های ششم و هفتم از سمت چپ، کاهش

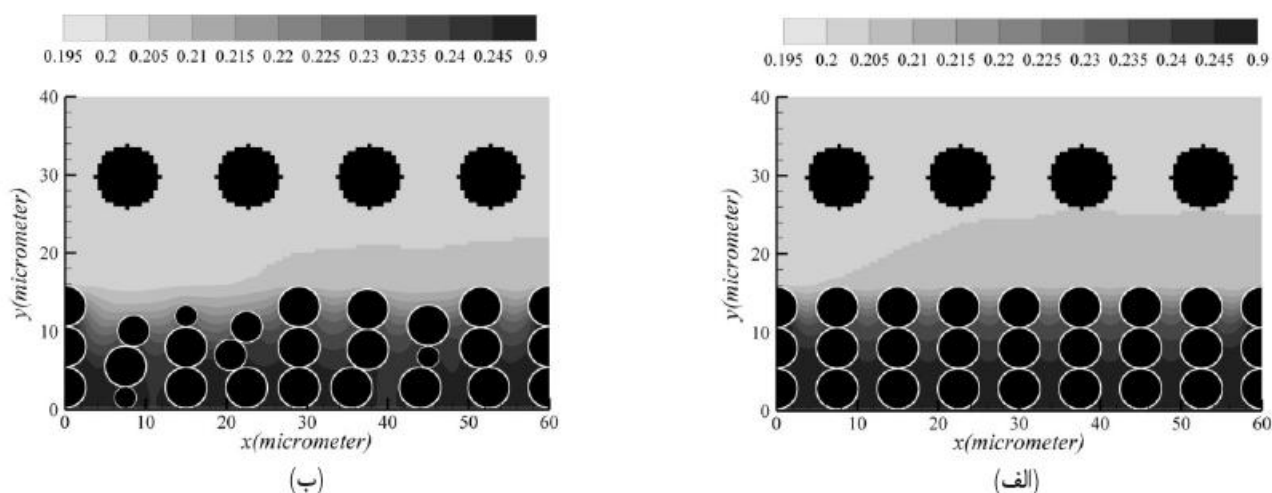


Fig. 9. Water vapor mole fraction in a portion of pore region after 14.793 ms for two agglomerate arrangements. (a) Uniform agglomerate arrangement, (b) Non-uniform agglomerate arrangement

شکل ۹: توزیع کسر مولی بخار آب در بخشی از ناحیه حفره پس از گذشت  $14/793$  ms برای دو آرایش مختلف توده‌ها، الف) آرایش منظم توده‌ها، ب) آرایش نامنظم توده‌ها.

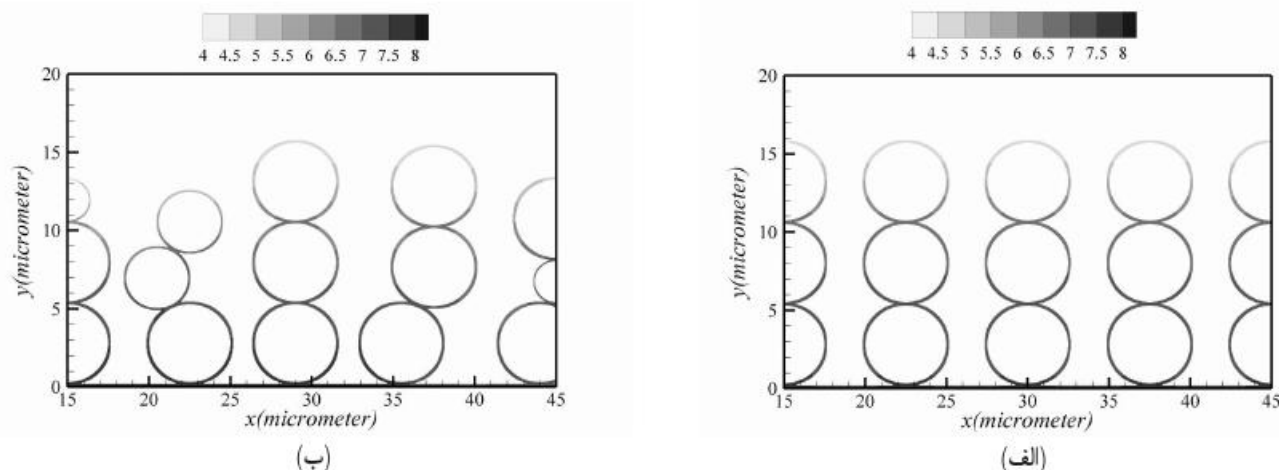


Fig. 10. Electrolyte water content in the electrolyte film after 14.793 ms for two agglomerate arrangements. (a) Uniform agglomerate arrangement, (b) Non-uniform agglomerate arrangement

شکل ۱۰: توزیع میزان آب در لایه الکترولیت پس از گذشت  $14/793$  ms برای دو آرایش مختلف توده‌ها، الف) آرایش منظم توده‌ها، ب) آرایش نامنظم توده‌ها

ثابت برابر  $0.1 \text{ V}$  در مرز لایه کاتالیست و غشا به یک مقدار کمینه بر روی سر ستون‌ها کاهش می‌یابد. این امر بدین معنی است که در چنین مواردی مقاومت لایه الکترولیت در مقابل جریان پروتون موجب  $0.14 \text{ V}$  افت پتانسیل الکتریکی می‌گردد. مقدار افت پتانسیل الکتریکی به شدت تابع میزان آب و ضخامت لایه الکترولیت می‌باشد. با بررسی شکل ۱۱-ب) می‌توان دریافت که وقتی که آرایش توده‌ها نامنظم باشد، توزیع پتانسیل الکتریکی تا حدودی غیر یکنواخت خواهد بود.

در شکل ۱۲ توزیع چگالی جریان بر روی مرز بین لایه کاتالیست و غشاء (خط  $L4$  در شکل ۷) برای هر دو آرایش منظم و نامنظم توده‌ها نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود، نمودارهای چگالی جریان بین صفر و مقدار ماکزیممی در حدود  $4000 \text{ A m}^{-2}$  در حال نوسان است.

سطح توده‌ها میزان آب لایه الکترولیت افزایش می‌یابد. این افزایش وقتی که توده‌ها به غشا نزدیک‌تر باشند، محسوس‌تر است، چرا که آب تولیدی در این توده‌ها به سختی می‌تواند خود را به جریان کلی سیال بر روی لایه کاتالیست برساند.

مقایسه شکل ۱۰-الف) و ۱۰-ب) آشکار می‌سازد که هنگامی که آرایش توده‌ها منظم باشد، افزایش میزان آب از سطح لایه کاتالیست به سمت غشا یکنواخت است و هنگامی که آرایش توده‌ها نامنظم می‌باشد، این افزایش ممکن است غیر یکنواخت و حتی غیر یکنوا باشد. شکل ۱۰-ب) همچنین نشان می‌دهد که در جاهایی که توده‌ها به یکدیگر نزدیک‌ترند، میزان آب بیشتر است.

توزیع پتانسیل الکتریکی محلی در لایه الکترولیت برای آرایش منظم و غیر منظم توده‌ها در شکل ۱۱ دیده می‌شود. پتانسیل الکتریکی از یک مقدار

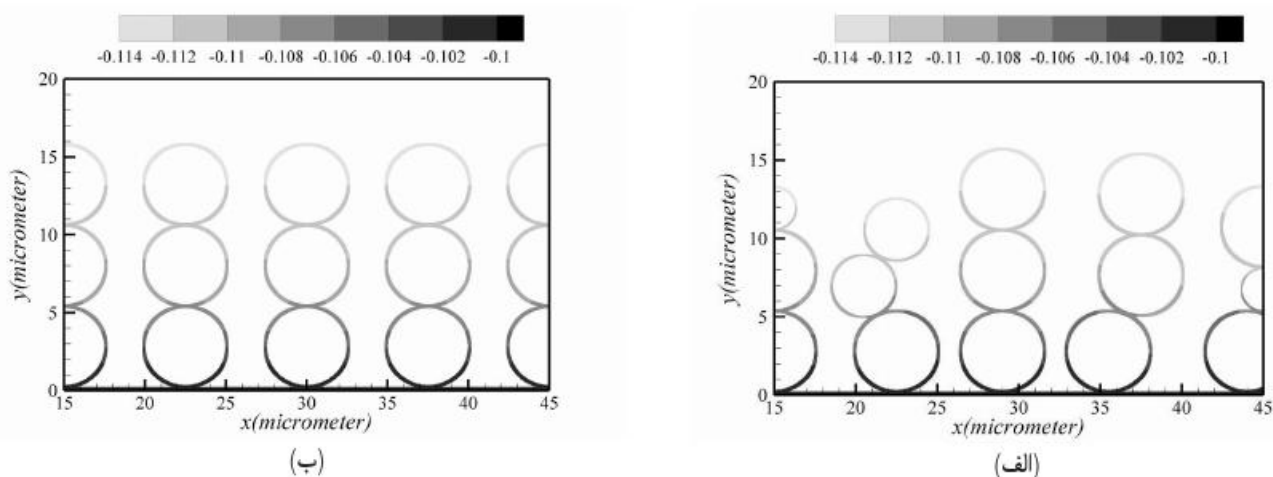


Fig. 11. Electric potential (V) in the electrolyte film after 14.793 ms for two agglomerate arrangements. (a) Uniform agglomerate arrangement, (b) Non-uniform agglomerate arrangement

شکل ۱۱: توزیع پتانسیل الکتریکی برحسب  $V$  در لایه الکترولیت پس از گذشت  $14.793 \text{ ms}$  برای دو آرایش مختلف توده‌ها، الف) آرایش منظم توده‌ها، ب) آرایش نامنظم توده‌ها.

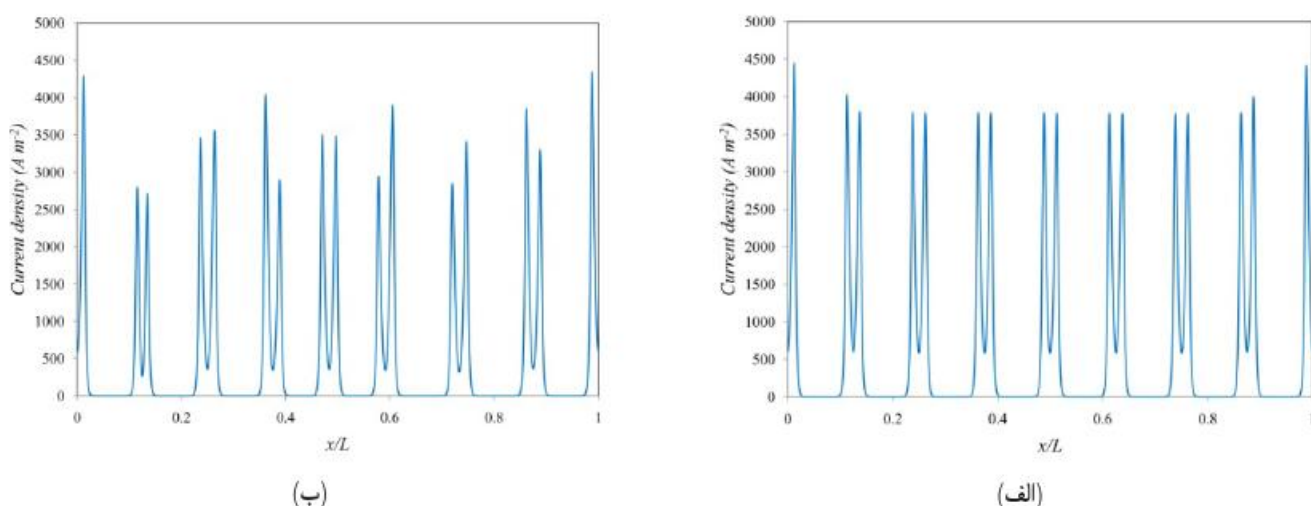


Fig. 12. Current density distribution ( $\text{Am}^{-2}$ ) on the interface of membrane and catalyst layer after 14.793 ms for two agglomerate arrangements. (a) Uniform agglomerate arrangement, (b) Non-uniform agglomerate arrangement

شکل ۱۲: توزیع چگالی جریان الکتریکی برحسب  $\text{Am}^{-2}$  در مرز غشاء و لایه کاتالیست پس از گذشت  $14.793 \text{ ms}$  برای دو آرایش مختلف توده‌ها، الف) آرایش منظم توده‌ها، ب) آرایش نامنظم توده‌ها.

Sources, 115 (2003): 81-89.

- [9] Rao, R. M., D. Bhattacharyya, R. Rengaswamy, S. R. Choudhury, "A two-dimensional steady state model including the effect of liquid water for a PEM fuel cell cathode", *Journal of Power Sources*, 173 (2007): 375-393.
- [10] Srinivasarao, M., D. Bhattacharyya, R. Rengaswamy and S. Narasimhan, "Performance analysis of a PEM fuel cell cathode with multiple catalyst layers", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010): 6356-6365.
- [11] Sahraoui, M., C. Kharrat, K. Halouani, "Two-dimensional modeling of electrochemical and transport phenomena in the porous structures of a PEMFC", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009): 3091-3103.
- [12] Khan, M. A., B. Sundén and J. Yuan, "Analysis of multi-phase transport phenomena with catalyst reactions in polymer electrolyte membrane fuel cells - A review", *Journal of Power Sources*, 196 (2011): 7899-7916.
- [13] Bhatnagar, P. L., E. P. Gross and M. Krook, "A model for collision processes in gases, I. small amplitude processes in charged and neutral one-component systems", *Phys Rev*, 94 (1954): 511-525.
- [14] Mohamad, AA., "Lattice Boltzmann method, Fundamentals and engineering applications with computer codes", 1st ed., Heidelberg, Springer, 2011.
- [15] Succi, S., "The lattice Boltzmann equation for fluid dynamics and beyond numerical mathematics and scientific computation", 1st ed., Oxford, Clarendon Press, 2001.
- [16] Sukop, M.C. and D.T. Thorne, "Lattice Boltzmann modeling, An introduction for geoscientists and engineers", 1st ed., Heidelberg, Springer, 2007.
- [17] Gunstensen, A. K., D. H. Rothman, S. Zaleski, G. Zanetti, "Lattice Boltzmann model of immiscible fluids", *Phys Rev A*, 43 (1991): 4320-4327.
- [18] Shan, X. and H. Chen, "Lattice Boltzmann model for simulating flows with multiple phases and components", *Phys Rev E*, 47 (1993): 1815-1820.
- [19] Swift, M. R., W. R. Osborn and J. M. Yeomans, "Lattice Boltzmann simulation of nonideal fluids", *Phys Rev Lett* 75 (1995): 830-833.
- [20] Mench, M. M., "Fuel Cell Engines", John Wiley & Sons, Inc, New Jersey, 2008.
- [21] Incropera, F. P., D. P. DeWitt, T. L. Bergman and A. S. Lavine, "Fundamentals of Heat and Mass Transfer", John Wiley and Sons, New Jersey, 2007.
- [22] Parthasarathy, S. A., S. Srinivasan, A. J. Appleby and C. R. Martin, "Temperature dependence of the electrode

مقایسه دو شکل ۱۲-الف) و ۱۲-ب) حاکی از آن است که وقتی که آرایش توده‌ها نامنظم می‌باشد، قله‌ها متفاوت از یکدیگر بوده و به صورت غیر یکنواخت توزیع می‌شوند. شایان ذکر است که با کاهش اندازه توده‌ها از میزان نوسانات کاسته می‌شود.

## ۶- نتیجه گیری

توزیع کسر مولی گونه‌ها در ناحیه حفره و توزیع میزان آب و پتانسیل الکتریکی در لایه الکترولیت برای دو آرایش منظم و غیر منظم توده‌ها ارائه و تحلیل شدند. تحلیل نتایج بیانگر اهمیت استفاده از روش‌هایی مانند روش شبکه- بولتزمن است که می‌توانند توزیع غیر منظم توده در لایه کاتالیست را لحاظ کنند. در واقع مدل ارائه شده در این فصل کمک بزرگی در جهت شبیه‌سازی واقعی‌تر لایه کاتالیست کاتد یک پیل سوختی غشائی- پلیمری می‌باشد.

## منابع

- [1] In collection: Li, X., "Green Energy for Sustainability and Energy Security". In "Green Energy, Basic Concepts and Fundamentals", Li, X., ed., Springer, London, pp. 1-16, 2011.
- [2] Larminie, J., and A. Dicks, "Fuel cell systems explained", John Wiley & Sons, Chichester, 2003.
- [3] Wang, Y., K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, and X. C. Adroher, "A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research", *Applied Energy*, 88 (2011): 981-1007.
- [4] Harvey, D., J. G. Pharoah, and K. Karan, "A comparison of different approaches to modelling the PEMFC catalyst layer", *Journal of Power Sources*, 179 (2008): 209-219.
- [5] Sun, W., B. A. Peppley and K. Karan, "An improved two-dimensional agglomerate cathode model to study the influence of catalyst layer structural parameters", *Electrochimical Acta*, 50 (2008): 3359-3374.
- [6] Das, P.K., X. Li, Z. S. Liu, "A three-dimensional agglomerate model for the cathode catalyst layer of PEM fuel cells", *Journal of Power Sources*, 179 (2008): 186-199.
- [7] Shah, A. A., G. S. Kim, W. Gervais, A. Young, K. Promislow, J. Li and S. Ye, "The effects of water and microstructure on the performance of polymer electrolyte fuel cells", *Journal of Power Sources*, 160 (2006): 1251-1268.
- [8] Siegel, N. P., M. W. Ellis, D. J. Nelson, von M. R. Spakovsky, "Single domain PEMFC model based on agglomerate catalyst geometry", *Journal of Power*

- [29] Springer, T. E., T. A. Zawodzinski and S. Gottesfeld, "Polymer electrolyte fuel cell model", *Journal of the Electrochemical Society*, 138 (1991): 2334-2342.
- [30] Burden, R. L. and J. D. Faires, "Numerical Analysis", CENGAGE Learning, Boston, 2010.
- [31] Zawodzinski, Jr., T.A., M. Neeman, L. O. Sillerud and S. Gottesfeld, "Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes", *Journal of Physical Chemistry*, 95 (1991): 6040-6044.
- [32] Davis, M. E. and R. J. Davis, "Fundamentals of Chemical Reaction Engineering", McGraw-Hill, Inc, Boston, 2003.
- [33] Kamali, M. R., S. Sundaresan, H. E. A. Van den Akker and J. J. J. Gillissen, "A multi-component two-phase lattice Boltzmann method applied to a 1-D Fischer-Tropsch reactor", *Chemical Engineering Journal*, 207-208 (2012): 587-595.
- [34] Molaemanesh, G. R. and M. H. Akbari, "A three-dimensional pore-scale model of the cathode electrode in polymer-electrolyte membrane fuel cell by lattice Boltzmann method", *J Power Sources*, 258 (2014): 89-97.
- [35] Zou, Q. and X. He, "On pressure and velocity boundary conditions for the lattice Boltzmann BGK model", *Physics of Fluids*, 9 (1997): 1591-1598.
- kinetics of oxygen reduction at the platinum/Nafion® interface—A microelectrode investigation", *Journal of Electrochemical Society*, 139 (1992): 2530-2537.
- [23] Satterfield, M. B., P. W. Majsztrik, H. Ota, J. B. Benziger and A. B. Bocarsly, "Mechanical properties of Nafion and titania/Nafion composite membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44 (2006): 2327-2345.
- [24] Parthasarathy, A., S. Srinivasan, A. J. Appleby and C. R. Martin, "Pressure dependence of the oxygen reduction reaction at the Platinum microelectrode/Nafion interface", *Journal of the Electrochemical Society*, 139 (1992): 2856-2862.
- [25] Kulikovskiy, A. A., "Two-dimensional numerical modelling of a direct methanol fuel cell", *Journal of Applied Electrochemistry*, 30 (2000): 1005-1014.
- [26] Li, G. and P. G. Pickup, "Ionic conductivity of PEMFC electrodes: effect of Nafion loading", *Journal of the Electrochemical Society*, 150 (2003): C745-C752.
- [27] Lee, S.J., S. Mukerjee, J. McBreen, Y. T. Rho and T. H. Lee, "Effects of Nafion impregnation on performances of PEMFC electrodes", *Electrochimica Acta*, 43 (1998): 3693-3701.
- [28] Montupally, S., A. J. Becker and J. M. Weidner, "Diffusion of water in Nafion 115 membranes", *Journal of the Electrochemical Society*, 147 (2000): 3171-3177.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده کنید:



Please cite this article using:

G. R. Molaemanesh and M. H. Akbari, "Effects of Agglomerate Arrangement on Cathode Catalyst Layer Performance in a PEM fuel cell", *Amirkabir J. Mech. Eng.*, 49(1) (2017) 203-218.  
DOI: 10.22060/mej.2016.790

