مجله مهندسی مکانیک مدرس، اردیبهشت 1396، دوره 17، شماره 2، ص‌ص 10-18

ماهنامه علمی پژوهشی

مهندسی مکانیک مدرس

mme.modares.ac.ir

مدل‌سازی میکروسکوپی لایه‌ی کاتالیزور کاتدی پیل سوختی غشایی به‌منظور بررسی عامل پیچ و خم و ضریب نفوذ مؤثر

حسین فتحی[1]، سید حسین منصوری[2*]، امیر رئوف[3]

1- دانشجوی دکترا، مهندسی مکانیک، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان

2- استاد، مهندسی مکانیک، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان

3- استادیار، علوم زمین، دانشگاه اوترخت، اوترخت

* کرمان، صندوق پستی 7616914111، mansouri@uk.ac.ir

اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی کامل

دریافت: 18 آبان 1395

پذیرش: 14 دی 1395

ارائه در سایت: 03 بهمن 1395

کلید واژگان:

مدل‌سازی میکروسکوپی

لایه‌ی کاتالیزور کاتدی

جریان دوفازی

پیل سوختی غشایی

ضریب نفوذ مؤثر

چکیده

با توجه به اهمیت تأثیر شکل ساختاری و میزان حد اشباع لایه‌ی کاتالیزور کاتدی بر عملکرد پیل سوختی غشایی یک مدل میکروسکوپی به‌منظور شبیه‌سازی فرایندهای انتقال در این لایه ارائه می‌گردد. براساس این مدل، عامل پیچ و خم و ضریب نفوذ مؤثر لایه‌ی کاتالیزور با ضرایب تخلخل و حد اشباع‌های متفاوت به‌دست آمد. نحوه‌ی توزیع آب از حل معادلات جریان دوفازی با استفاده از روش حجم سیال حاصل گردید. در این تحقیق، ساختار لایه‌ی کاتالیزور با بهره‌گیری از فرض وجود آگلومره‌های کربنی به‌صورت دایره و کره‌های هم‌اندازه به‌ترتیب در محیط‌های دوبعدی و سه‌بعدی ایجاد گردید. برای قرارگیری آگلومره‌ها در سیستم از یک الگوریتم ترتیبی استفاده شد. مقایسه‌ای بین نتایج به‌دست آمده از میدان حل دوبعدی و سه‌بعدی انجام گردید. به‌علت عامل پیچ و خم بیشتر محیط دوبعدی از محیط سه‌بعدی، مقدار کمتری برای ضریب نفوذ مؤثر محیط دوبعدی به‌دست آمد. با این حال، ملاحظه گردید که منحنی تغییرات نتایج بر حسب ضریب تخلخل تقریباً یکسان است. ضریب نفوذ مؤثر لایه‌ی کاتالیزور با ضرایب تخلخل و حد اشباع‌های مختلف به‌دست آمد. با توجه به نتایج، افزایش حد اشباع باعث کاهش ضریب نفوذ مؤثر می‌شود که این امر به علت بسته شدن مسیرهای عبور گاز توسط آب موجود در سیستم است. همچنین، کاهش ضریب تخلخل باعث کاهش ضریب نفوذ مؤثر لایه‌ی کاتالیزور می‌گردد که این امر به‌علت افزایش عامل پیچ و خم است. کاهش ضریب نفوذ مؤثر اکسیژن در لایه‌ی کاتالیزور کاتدی باعث کاهش غلظت اکسیژن موجود در محل واکنش الکتروشیمیایی و در نتیجه موجب افت کارایی پیل سوختی غشایی می‌گردد.

Pore Scale Modelling of Cathode Catalyst Layer of PEM Fuel Cell to Investigate the Tortuosity and Effective Diffusivity

Hossein Fathi[1], Seyed Hossein Mansouri[1*], Amir Raoof[2]

1- Department of Mechanical Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

2- Department of Earth Sciences, Utrecht University, Utrecht, Netherlands

* P.O.B. 7616914111, Kerman, Iran, mansouri@uk.ac.ir

ARTICLE INFORMATION

Original Research Paper

Received 08 November 2016

Accepted 03 January 2017

Available Online 22 January 2017

Keywords:

Pore scale modelling

Cathode catalyst layer

Two-phase flow

PEM fuel cell

Effective diffusivity

ABSTRACT

According to the significant effect of the structure and saturation of cathode catalyst layer (CCL) on the operation of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), a pore scale model is presented to simulate the transport processes in CCL. Using this model, the tortuosity and macroscopic effective diffusivity of CCL with different porosities and saturation levels were obtained. The water distribution was obtained by solving two-phase flow equations using volume of fluid (VOF) method. The structure of CCL was reconstructed by assuming agglomerates as equally-sized circles and spheres in two-and three-dimensional domains, respectively. A sequential algorithm was used to determine the location of agglomerates in the computational domain with specific overlap. A comparison was made between the results obtained for three- and two-dimensional domains which showed 2D assumption results in an overestimating on effective diffusivity. However, the variation trend of effective diffusivity versus porosity was about the same. According to the results, due to the blocking effect of water presence in CCL, the increase of saturation causes less available pathways for gas to diffuse. Therefore, the effective diffusivity decreases as the saturation level increases. Moreover, the decrease of porosity leads to the increase of tortuosity which results in lower pathways for gas to diffuse into the domain and hence less effective diffusivity is obtained. The decrease of oxygen effective diffusivity of CCL causes a lack of oxygen concentration at the electrochemical reaction sites and leads to the decrease of the PEMFC performance.

Please cite this article using:

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

H. Fathi, S. H. Mansouri, A. Raoof, Pore Scale Modelling of Cathode Catalyst Layer of PEM Fuel Cell to Investigate the Tortuosity and Effective Diffusivity, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 17, No. 2, pp. 10-18, 2017 (in Persian)

[Downloaded from mme.modares.ac.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.10275940.1396.17.2.23.5]

1- مقدمه

پیل‌های سوختی وسایلی الکتروشیمیایی هستند که انرژی شیمیایی حاصل از یک واکنش شیمیایی را مستقیماً به انرژی الکتریکی تبدیل کرده و محدودیت سیکل کارنو را ندارند [1]. در بین تمام انواع پیل‌های سوختی، پیل‌های غشایی تبادل پروتون بیشترین توجه را به خود معطوف کرده‌اند [2]. به‌همین دلیل بررسی اتلافات موجود در این نوع پیل سوختی که باعث افت کارایی آن می‌شود از اهمیت فراوانی برخوردار است. یکی از مهم‌ترین عوامل کاهش کارایی پیل سوختی غشایی وجود موانعی بر مسیر انتقال اکسیژن در لایه‌ی کاتالیزور کاتدی است. لایه‌ی کاتالیزور از ذرات کربن، پوشیده شده توسط ذرات پلاتین (کاتالیزور) و لایه‌ی الکترولیت، و فضاهای خالی تشکیل شده است. از تجمع ذرات کربن یک محیط آگلومره‌ای تشکیل می‌شود. ما و همکاران [3] نشان دادند که اندازه‌ی آگلومره‌ها در حدود 100 تا 120 nm می‌باشد. واکنش‌های الکتروشیمیایی در ناحیه‌های سه‌فازی رخ می‌دهند که از الکترولیت، کربن (پوشیده شده از ذرات کاتالیزور) و گاز اکسیژن تشکیل شده‌اند. محصول این واکنش‌ها آب است که غالباً در حالت مایع می‌باشد [4]. آب مایع تولید شده مانع رسیدن اکسیژن به ناحیه‌ی واکنش شده و در نتیجه اکسیژن کمتری به محل واکنش می‌رسد. این امر موجب کاهش نرخ واکنش و در نتیجه کاهش شدت جریان می‌گردد. به‌منظور بهبود کارایی پیل سوختی، آب تولید شده می‌بایست از محیط پیل خارج گردد.

بررسی اثر وجود آب مایع بر میزان ضریب نفوذ مؤثر[1] اکسیژن در لایه‌ی کاتالیزور کاتدی با ضرایب تخلخل مختلف در ابعاد میکرو و نانو اهیمت بسیار زیادی دارد. محاسبه‌ی این ضریب، میزان نفوذپذیری لایه‌ی کاتالیزور کاتدی را در شرایط مختلف تعیین می‌کند. برای بررسی اثر نحوه‌ی توزیع آب بر ضریب نفوذ مؤثر لایه‌ی کاتالیزور کاتدی با ضرایب تخلخل و حد اشباع‌های متفاوت نیاز به مدل‌های میکروسکوپی می‌باشد. در برخی مطالعات از وجود آب مایع در لایه کاتالیزور کاتدی صرف‌نظر شده است. به‌طور مثال، لانج و همکاران [5] ضریب نفود مؤثر را با درنظر گرفتن اثر نادسن[2] در لایه‌ی کاتالیزور با ساختارهای مختلف به‌دست آوردند. این ساختارها شامل ذرات کربن به‌صورت کره‌های هم‌اندازه بوده که به‌وسیله‌ی الکترولیت با ضخامت ثابت پوشیده شده‌اند. آنها با فرض عدم وجود آب مایع نشان دادند که اثر نادسن بر میزان ضریب نفوذ مؤثر چشم‌گیر است و استفاده از تقریب بروگمان [6] که اثر نادسن را درنظر نمی‌گیرد مقادیر بسیار بیشتری را برای نفوذ مؤثر نتیجه می‌دهد. همچنین، لیتستر و همکاران [7] فرآیندهای انتقال را در یک لایه‌ی کاتالیزور با ساختار واقعی به‌دست آمده از دستگاه نانو-سی تی با دقت 32.5 nm و در حالت خشک بررسی کردند. آن‌ها عامل پیچ و خم[3] لایه‌ی کاتالیزور را براساس بررسی میکروسکوپی ساختاری[4] و بررسی میکروسکوپی وابسته به انتقال[5] به‌دست آوردند. این مطالعات و بسیاری از مطالعات دیگر کاهش ضریب نفوذ مؤثر را بر اثر کاهش ضریب تخلخل نشان می‌دهند. علت این امر افزایش عامل پیچ و خم محیط است که مانع نفوذ آسان اکسیژن به داخل محیط می‌گردد. "شکل 1" قسمتی از ساختار لایه‌ی کاتالیزور کاتدی را به‌صورت شماتیک نشان می‌دهد.

در "شکل 1" ملاحظه می‌شود که وجود عامل پیچ و خم در لایه‌ی کاتالیزور باعث افزایش مسیر انتقال اکسیژن می‌گردد. این افزایش مسیر باعث

[1] Effective diffusivity
[2] Knudsen effect
[3] Tortuosity
[4] Structural morphology
[5] Transport-dependent morphology

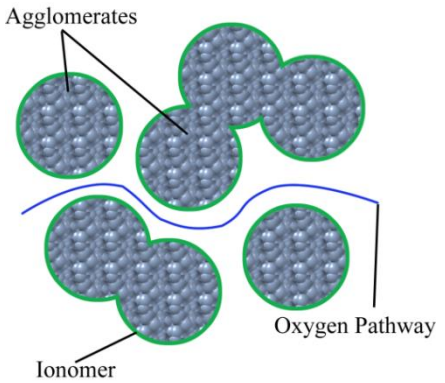

Fig. 1 Schematic representation of a cathode catalyst layer in PEM fuel cell.

شکل 1 قسمتی از ساختار لایه‌ی کاتالیزورکاتدی پیل سوختی غشایی به‌صورت شماتیک.

کاهش میزان نفوذپذیری محیط در برابر گاز می‌شود. بنابراین هرمقدار که عامل پیچ و خم بیشتر باشد، مقدار ضریب نفوذ مؤثر کمتر می‌گردد.

وجود آب مایع مانع دیگر موجود بر سر راه انتقال اکسیژن در لایه‌ی کاتالیزور است. در مدل‌های ماکروسکوپی، از فرض تصحیح بروگمان [8] برای اعمال اثر آب مایع بر فرآیندهای انتقال گاز استفاده شده است. مشکل عمده‌ی این فرض در نظر نگرفتن اثر نفوذ نادسن می‌باشد که در فرآیندهای انتقال در لایه‌ی کاتالیزور اهمیت بسیاری دارد. محاسبه‌ی ضریب نفوذ مؤثر لایه‌ی کاتالیزور کاتدی با فرض صرف‌نظر از وجود آب مایع و جریان دوفازی موجود، مقدار این ضریب را بسیار بیشتر از مشاهدات تجربی پیش‌بینی می‌کند [9]. بنابراین به مدل‌های پیشرفته‌تری نیاز است که بتوانند اثر وجود آب مایع بر ضریب نفوذ مؤثر لایه‌ی کاتالیزور کاتدی را بررسی کنند. موهارجه و وانگ [10] با استفاده از مدل شبکه‌ی بولتزمن شان-چن توزیع آب را به‌دست آورده و ضریب نفوذ مؤثر را محاسبه کردند. علاوه بر این، هاتزنلاب و همکاران [11] یک الگوی خاص را برای وارد کردن آب به لایه‌ی کاتالیزور کاتدی با ساختار واقعی به‌دست آمده از تصویربرداری‌های میکروسکوپی[6] به‌کار برده و ضریب نفوذ مؤثر را برای حد اشباع‌های مختلف محاسبه کردند. آب مایع در این الگو، کوچک‌ترین حفره‌ها در لایه‌ی کاتالیزور آب‌دوست و بزرگ‌ترین حفره‌ها در لایه‌ی کاتالیزور ضدآب را پیش از دیگر حفره‌ها پر می‌کند. مطالعات میکروسکوپی اشاره شده برای یک لایه‌ی کاتالیزور با ضریب تخلخل مشخص صورت گرفته‌اند، درحالی‌که محدوده‌ی ضرایب تخلخل برای لایه‌های کاتالیزور مختلف بسیار وسیع است. علاوه بر این، براساس دانش نویسندگان این مقاله، هیچ مطالعه‌ای بر روی لایه‌ی کاتالیزور کاتدی پیل سوختی غشایی انجام نشده است که معادلات جریان دوفازی را در ابعاد میکروسکوپی حل کرده باشد.

در مقاله‌ی حاضر، مدلی میکروسکوپی ارائه می‌گردد که با استفاده از آن می‌توان ضریب نفوذ مؤثر لایه‌ی کاتالیزور کاتدی را در یک سیستم دوفازی آب- هوا به‌دست آورد. لایه‌ی کاتالیزور به‌صورت عددی و با استفاده از الگوریتم پیشنهاد شده توسط لانج و همکاران [5] ایجاد گردید. ضرایب نفوذ مؤثر ساختارهای دو و سه‌بعدی لایه‌ی کاتالیزور کاتدی در حالت خشک به‌دست آمدند و نتایج دو سیستم باهم مقایسه گردیدند. براساس این مقایسه و به‌علت هزینه‌ی محاسباتی بسیار بالا برای هر شبیه‌سازی دوفازی و همچنین نیاز به تعداد زیاد شبیه‌سازی‌ها، حل معادلات حاکم جریان دوفازی

[6] FIB/SEM imaging

[Downloaded from mme.modares.ac.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.10275940.1396.17.2.23.5]

برای لایه‌ی کاتالیزور با ساختارهای دوبعدی انجام گردید. با استفاده از روش اجزای محدود، معادلات حاکم بر جریان دوفازی غیرحل‌شونده و جریان انتقال در لایه‌ی کاتالیزور کاتدی با ساختارهای متفاوت حل گردید.

2- معادلات حاکم

جریان سیال در لایه‌ی کاتالیزور با استفاده از حل مستقیم معادلات حاکم بر جریان دوفازی شبیه‌سازی گردید. برای تعیین توزیع آب در لایه‌ی کاتالیزور، معادله‌ی پیوستگی و معادله‌ی مومنتوم که شامل نیروی کشش سطحی می‌باشد حل می‌گردند. معادله‌ی مومنتوم عبارت است از:

$$\frac{\partial(\rho U)}{\partial t} + \nabla\cdot(\rho UU) - \nabla\cdot(\mu\nabla U) - \rho g = -\nabla p - F_{\mathrm{s}} \qquad (1)$$

که ρ دانسیته‌ی سیال، U سرعت سیال، t زمان، μ لزجت، p فشار، و F_{s} نیروی کشش سطحی هستند. معادله‌ی (1) و همین‌طور معادله‌ی پیوستگی در تمام دامنه‌ی محاسباتی و برای دوفاز حل می‌گردد. به عبارت دیگر، سرعت سیال، U، سرعت جریان دوفازی است که براساس خواص سیال در هر سلول محاسباتی تعیین می‌گردد. خواص سیال نیز توسط میانگین‌گیری حجمی خواص هر فاز براساس مقدار نسبت حجمی آن فاز در هر سلول محاسباتی به‌دست می‌آیند. چگونگی محاسبه‌ی نسبت حجمی هر فاز و خواص سیال در جریان دوفازی در قسمت 3 توضیح داده می‌شود. همچنین، از آن‌جا که مسافت آزاد میانگین آب مایع حدود 2.5×10^{-3} nm است، معادلات مومنتوم و پیوستگی در مقایس میکرو و نانو که ابعاد حفره‌های لایه‌ی کاتالیزور می‌باشند صادق هستند. در مقیاس‌های کوچکتر، روش‌های محیط پیوسته کاربرد نداشته و نیاز به مدل‌های دینامیک مولکولی است.

از حل معادلات مومنتوم و پیوستگی برای لایه‌ی کاتالیزور توزیع آب در محیط برای حد اشباع‌های مختلف به‌دست آمد. سپس، به‌منظور تعیین مقدار ضریب نفوذ مؤثر لایه‌ی کاتالیزور اشباع یا نیمه اشباع، از اکسیژن به‌عنوان گاز عبورکننده از محیط دوفازی استفاده گردید. انتقال اکسیژن در لایه‌ی کاتالیزور به‌علت سرعت بسیار کم جریان در این لایه به‌صورت نفوذی است [5]. براین اساس، معادله‌ی انتقال اکسیژن در یک محیط دوفازی متشکل از آب-هوا به‌صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\nabla\cdot\left(sD^{\mathrm{w}}_{\mathrm{O}_2}\left(\nabla c^{\mathrm{w}}_{\mathrm{O}_2}\right)\right) + \nabla\cdot\left((1-s)D^{\mathrm{a}}_{\mathrm{O}_2}\left(\nabla c^{\mathrm{a}}_{\mathrm{O}_2}\right)\right) = 0 \qquad (2)$$

که $c^{\mathrm{w}}_{\mathrm{O}_2}$ و $c^{\mathrm{a}}_{\mathrm{O}_2}$ غلظت‌های اکسیژن به‌ترتیب در آب و هوا هستند. s حد اشباع در هر سلول از شبکه‌ی محاسباتی است که از حل جریان دوفازی در محیط حاصل می‌گردد. در معادله‌ی (2)، $D^{\mathrm{w}}_{\mathrm{O}_2}$ و $D^{\mathrm{a}}_{\mathrm{O}_2}$ ضرایب نفوذ اکسیژن به‌ترتیب در آب و هوا هستند. تمام ضرایب نفوذ در این تحقیق دارای واحد ($\mathrm{m^2s^{-1}}$) می‌باشند. معادله‌ی (2) انتقال گاز (اکسیژن) بدون درنظر گرفتن واکنش‌های الکتروشیمیایی را بیان می‌کند. هدف از حل این معادله عبور دادن اکسیژن از محیط دوفازی لایه های کاتالیزور با ضرایب تخلخل متفاوت و در شرایط حد اشباع های مختلف، s، بود. پس از حل این معادله، شار عبوری اکسیژن در مرز خروجی به‌دست آمده و با استفاده از معادله‌ی ضریب نفوذ مؤثر اکسیژن، که در قسمت 3 توضیح داده می‌شود، این ضریب در لایه‌های کاتالیزور با ضرایب تخلخل و حد اشباع‌های متفاوت به‌دست آمد. به این دلیل که مقدار شار عبوری اکسیژن در شرایط پایا موردنیاز بود، ترم‌های زمانی در معادله‌ی (2) حذف و این معادله به‌صورت پایا حل گردید. "شکل 2" فلوچارت روش حل را نشان می‌دهد.

به‌منظور برقراری ارتباط بین غلظت اکسیژن در سطح مشترک آب- هوا از قانون هانری [12] استفاده گردید:

$$c^{\mathrm{a}}_{\mathrm{O}_2} = H^{\mathrm{cc}}_{\mathrm{O}_2} c^{\mathrm{w}}_{\mathrm{O}_2} \qquad (3)$$

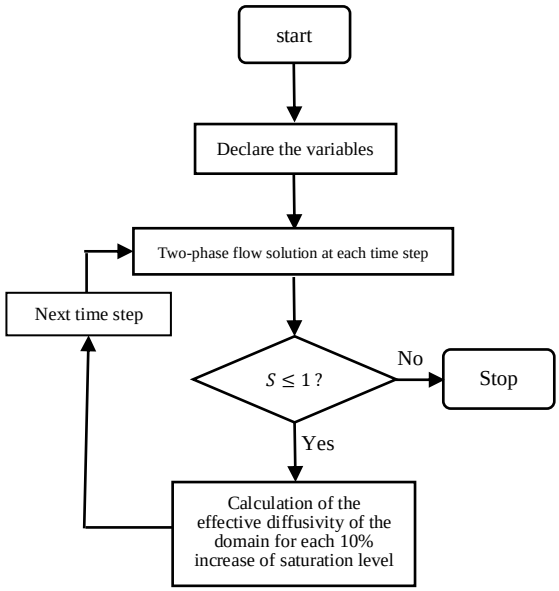

Fig. 2 Flowchart of numerical procedure. S is the total saturation of CCL.

شکل 2 فلوچارت روش محاسباتی. S نسبت حجم آب موجود در محیط متخلخل به حجم فضای خالی است.

در معادله‌ی (3)، $H^{\mathrm{cc}}_{\mathrm{O}_2}$ ثابت حل شوندگی هانری نام دارد.

به‌علت وجود حفره‌های بسیار ریز در ابعاد نانو، ضریب نفوذ نادسن، $D_{\mathrm{O}_2.\mathrm{Kn}}$، نقش مهمی در میزان نفوذ اکسیژن ایفا می‌کند. این ضریب به‌صورت زیر تعیین می‌گردد [13]:

$$D_{\mathrm{O}_2.\mathrm{Kn}} = \frac{d_{\mathrm{p}}}{3}\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{\mathrm{O}_2}}} \qquad (4)$$

که d_{p} قطر حفره، R ثابت جهانی گازها، T دمای کاری، و M_{O_2} جرم ملکولی اکسیژن هستند. لانج و همکاران [5] نشان دادند که استفاده از قطر متوسط برای تمام حفره‌ها به‌جای قطر هر حفره اثر چندانی بر مقدار ضریب نفوذ مؤثر ندارد. به‌همین دلیل از قطر متوسط برای عبارت d_{p} در معادله‌ی (4) استفاده گردید. مقدار ضریب نفوذ اکسیژن در حفره‌های حاوی هوا در لایه‌ی کاتالیزور، $D^{\mathrm{a}}_{\mathrm{O}_2}$، از فرمول بوسانکت [14] به‌صورت زیر تعیین می‌گردد:

$$D^{\mathrm{a}}_{\mathrm{O}_2} = \left(\frac{1}{D_{\mathrm{O}_2-\mathrm{N}_2}} + \frac{1}{D_{\mathrm{O}_2.\mathrm{Kn}}}\right)^{-1} \qquad (5)$$

که $D_{\mathrm{O}_2-\mathrm{N}_2}$ ضریب نفوذ باینری اکسیژن-نیتروژن در دمای کاری پیل سوختی است. نفوذ نادسن، $D_{\mathrm{O}_2.\mathrm{Kn}}$، در منافذی که کوچکتر هستند فرآیند غالب است در حالی‌که نفوذ بالک اکسیژن، $D_{\mathrm{O}_2-\mathrm{N}_2}$، مکانیزم کنترل‌کننده‌ی مقدار نفوذ در منافذ بزرگتر می‌باشد. ترکیب این دو حالت را براساس پیشنهاد بوسانکت [15] می‌توان با استفاده از معادله‌ی (5) اعمال نمود. در بسیاری از تحقیقات دیگر که بر روی نفوذ اکسیژن در لایه‌ی کاتالیزور خشک انجام شده‌اند نیز از این رابطه برای اعمال اثر نفوذ نادسن استفاده شده است [8،7،5]. در این تحقیق فرض گردید که آب حاصل از واکنش الکتروشیمیایی تنها در حفره‌های ثانویه ایجاد می‌گردد. چنین فرضی در تحقیق‌های دیگر نیز صورت گرفته است [16،8]. جدول 1 مقادیر پارامترهای استفاده شده در شبیه‌سازی‌ها را نشان می‌دهد.

3- مدل جریان دوفازی و مدل‌سازی میکروسکوپی

جریان دوفازی موجود در لایه‌ی کاتالیزور کاتدی پیل سوختی غشایی با

[Downloaded from mme.modares.ac.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.10275940.1396.17.2.23.5]

جدول 1 پارامترهای استفاده شده در شبیه‌سازی‌ها.

Table 1 Parameters used in simulations.

پارامتر	واحد	مقدار
T	(K)	353 [16]
p	(atm)	1.5 [16]
d_{p}	(nm)	100
$D_{\mathrm{O_2-N_2}}$	($\mathrm{cm^2s^{-1}}$)	0.275 [17]
$D^{\mathrm{w}}_{\mathrm{O_2}}$	($\mathrm{cm^2s^{-1}}$)	6.395×10^{-5} [18]
$H^{\mathrm{cc}}_{\mathrm{O_2}}$		42.785 [19]
σ	($\mathrm{Nm^{-1}}$)	0.063 [20]

استفاده از روش حجم سیال[1] شبیه‌سازی گردید. در تحقیقات زیادی از این روش برای حل معادلات جریان دوفازی در مسائل دارای ابعاد میکرو و نانو استفاده گردیده است [22,21]. در تحقیق حاضر، معادلات پیوستگی و مومنتوم (معادله‌ی (1)) به‌منظور تعیین حجم فاز مایع در هر سلول از شبکه‌ی محاسباتی حل گردیدند. در روش حجم سیال، پارامتر α تعیین کننده‌ی نسبت حجمی آب در هر سلول است. بنابراین مقدار این پارامتر برای سلول حاوی هوا صفر و برای سلول حاوی آب یک است. سلول‌هایی که ناحیه‌ی مرز مشترک آب-هوا را شامل می‌شوند دارای مقدار α بین صفر و یک می‌باشند. جابجایی مرز مشترک را می‌توان با استفاده از حل معادله‌ی انتقال برای α به‌صورت زیر به‌دست آورد:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (U\alpha) + \nabla \cdot (\alpha(1-\alpha)U_{\mathrm{r}}) = 0 \tag{6}$$

که U سرعت جریان دوفازی و U_{r} سرعت سطح مشترک هستند. دو جمله‌ی اول معادله‌ی (6) حرکت پارامتر α به‌همراه جریان را بیان می‌کند و جمله‌ی آخر بر مرز مشترک آب-هوا اعمال می‌گردد. این جمله یک اثر فشردگی را ایجاد می‌کند که امکان وجود مرز مشترک نازک را فراهم می‌نماید [23]. در روش حجم سیال، معادلات مومنتوم و بقای جرم حل شده و حجم فاز مایع (F_{v}) در هر سلول محاسباتی به‌صورت $F_{\mathrm{v}} = \alpha V_{cell}$ به‌دست می‌آید که V_{cell} حجم سلول محاسباتی است. در این روش، نیروی کشش سطحی اشاره شده در معادله‌ی (1) به‌صورت زیر به‌دست می‌آید:

$$F_{\mathrm{s}} = \sigma\kappa(x)n \tag{7}$$

که در این معادله n بردار عمود بر سطح مشترک آب-هوا است و به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$n = \frac{\nabla\alpha}{|\nabla\alpha|} \tag{8}$$

در معادله‌ی (7)، κ انحنای سطح مشترک است که به‌صورت زیر تعیین می‌گردد:

$$\kappa(x) = \nabla . n \tag{9}$$

خواص سیال استفاده شده در معادله‌ی (1) از میانگین‌گیری حجمی خواص دو سیال در هر سلول محاسباتی به‌دست می‌آیند. برای مثال چگالی به‌صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\rho = \alpha\rho_{\mathrm{a}} + (1-\alpha)\rho_{\mathrm{w}} \tag{10}$$

که ρ_{a} و ρ_{w} به‌ترتیب چگالی هوا و آب هستند. لزجت نیز به‌طور مشابه حاصل می‌شود.

در این تحقیق آب تولید شده توسط واکنش‌های الکتروشیمیایی، با استفاده از فرض خروج آب از سطح آگلومره‌ها به سمت حفره‌های بین آگلومره‌ها با شار ثابت و عمود بر سطح، مدل گردید. "شکل 3" فرض خروج آب از آگلومره‌ها را به‌طور شماتیک نشان می‌دهد.

[1] Volume of Fluid Method

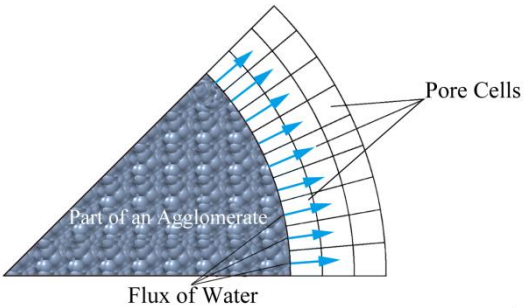

Fig. 3 Schema of water exit from the agglomerates toward the pore spaces

شکل 3 نمایش شماتیک فرض خروج آب از آگلومره‌ها به سمت فضاهای خالی

موهارجه و همکاران [10] نشان دادند که رژیم جریان دوفازی در لایه‌ی کاتالیزور پیل سوختی غشایی وابسته به نسبت لزجت دوفاز و عدد مویینگی است. نسبت لزجت در یک پیل سوختی که در دمای 80 ℃ کار می‌کند برابر با 18 است. عدد مویینگی، نسبت نیروی لزجت به نیروی مویینگی، به صورت $\mathrm{Ca} = \mu_2 U_2/\sigma$ تعریف می‌شود که μ_2 و U_2 به‌ترتیب لزجت و سرعت فاز مایع در جریان دوفازی است. براساس تحقیق موهارجه و همکاران [10]، چنانچه عدد مویینگی در یک محیط دارای جریان سیال کمتر از 10^{-5} باشد، جریان از نوع مویین خواهد بود. آن‌ها همچنین نشان دادند که جریان در لایه‌ی کاتالیزور کاتدی پیل سوختی غشایی از نوع مویین است. بنابراین، مقدار شار آب ورودی به محیط باید به‌اندازه‌ای کوچک باشد که جریان را از حالت مویین خارج نکند. براساس مقدار شار انتخاب شده در مدل حاضر، عدد مویینگی در حدود 1.6×10^{-5} به‌دست آمد که می‌تواند تضمین کننده‌ی وجود جریان مویین در محیط حل باشد. علاوه براین، فرض شار ثابت باعث ایجاد آگلومره‌های آب‌دوست می‌گردد. درحالی‌که ماهیت لایه‌ی کاتالیزور به‌علت وجود ذرات تفلون در آن از نوع ضدآب است. بااین وجود، هاتزنلاب و همکاران [11] نشان دادند که ضدآب یا آب‌دوست بودن لایه‌ی کاتالیزور تنها بر میزان سطح خشک آگلومره‌ها تأثیر چشم‌گیری دارد و بر مقدار نفوذ مؤثر گاز تأثیر چندانی ندارد. ضمن این‌که در صورت باز بودن مرزهای اطراف، ضد آب بودن محیط باعث خروج آب تولید شده می‌گردد که مقدار خروج آب به شدت ضدآب بودن سطح آگلومره‌ها بستگی دارد. با توجه به این‌که در این تحقیق مرزها بسته هستند، این موضوع بررسی نگردید. علت بسته بودن مرزها دستیابی به حد اشباع‌های مختلف در بازه‌ی صفر تا یک بود. با حل معادلات جریان دوفازی، نحوه‌ی توزیع آب ناشی از خاصیت مویینگی به‌دست آمد. با ادامه‌ی حل جریان دوفازی، شار آب روی سطح آگلومره‌ها باعث افزایش حد اشباع لایه‌ی کاتالیزور گردید. سپس، به‌منظور بررسی اثر حد اشباع بر ضریب نفوذ، معادله‌ی انتقال اکسیژن حل شد. از کد متن باز اپن فوم[2] [24] برای حل معادلات حاکم استفاده گردید. پیشتر، کارایی این نرم‌افزار توسط مقایسه‌ی نتایج آن با سینتیک لوکاس-واشبرن در ابعاد میکرو معتبرسازی گردیده است [25]. در این نرم‌افزار، از روش‌های عددی اویلر برای مشتقات زمانی، خطی گوس برای معادلات گرادیان و دیورژانس و خطی گوس تصحیح شده برای معادلات لاپلاس استفاده گردید.

در حل معادله‌ی (2) از شرط مرزی دریشله برای دو مرز روبروی هم و از شرط مرزی نیومن برای باقی مرزها استفاده گردید. براین اساس، غلظت اکسیژن برای دو مرز روبروی هم ثابت فرض گردیده و باقی مرزها نسبت به انتقال اکسیژن، عایق در نظر گرفته شدند. مقدار ضریب نفوذ مؤثر بی‌بعد، D،

[2] OpenFOAM

[Downloaded from mme.modares.ac.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.10275940.1396.17.2.23.5]

برای هر دامنه‌ی حل با ضریب تخلخل و حد اشباعیت مشخص به‌صورت زیر محاسبه گردید:

$$D = \frac{L}{A} \cdot \frac{J}{D_{O_2-N_2}(c_1 - c_2)} \tag{11}$$

که J شار خروجی اکسیژن محاسبه شده بر روی مرز خروجی با واحد [$mols^{-1}$]، L طول دامنه‌ی حل، A سطح مقطع هندسه‌ی محاط بر دامنه‌ی حل، و c_1 و c_2 نسبت‌های مولی اکسیژن با واحد [$molm^{-3}$] به‌ترتیب در مرز ورودی برابر با یک و در مرز خروجی برابر با صفر می‌باشند. در معادله‌ی (11)، از ضریب نفوذ باینری اکسیژن-نیتروژن به‌عنوان ضریب نفوذ مرجع استفاده شده است.

همچنین، می‌توان ضریب نفوذ مؤثر بی‌بعد را برحسب تابعی از ضریب تخلخل، ε، و عامل پیچ و خم، τ، بیان کرد [7]:

$$D = \frac{\varepsilon}{\tau} \tag{12}$$

محاسبه‌ی ضریب نفوذ مؤثر بی‌بعد توسط معادله‌ی (12) مقدار ضریب نفوذ مؤثر بی‌بعد را تنها با دانستن خواص فیزیکی لایه‌ی متخلخل (میزان ضریب تخلخل و عامل پیچ و خم) به‌دست می‌دهد. در این تحقیق برای تعیین مقدار عامل پیچ و خم لایه‌ی کاتالیزور، ابتدا معادله‌ی انتقال گاز (معادله‌ی (2)) بر روی لایه‌های کاتالیزور با ضرایب تخلخل و حد اشباع‌های مختلف حل گردید و ضرایب نفوذ مؤثر بی‌بعد از رابطه‌ی (11) به‌دست آمد. سپس، با دانستن ضریب نفوذ مؤثر بی‌بعد و ضریب تخلخل لایه‌ی کاتالیزور در هر شبیه‌سازی، عامل پیچ و خم برای ساختار لایه‌ی کاتالیزور توسط معادله‌ی (12) حاصل گردید.

در تحقیق حاضر، اندازه‌ی آگلومره‌ها را 100 nm در نظر گرفتیم. در بسیاری از تحقیقات دیگر نیز از این اندازه برای آگلومره‌ها استفاده شده است [3, 26, 27]. برای ایجاد محیط متخلخل، از الگوی چینش ارائه شده توسط لانج و همکاران [5] استفاده گردید. براساس این الگو، اولین آگلومره به‌صورت تصادفی در محیط قرار می‌گیرد. آگلومره‌های بعدی با شرط حداکثر تداخل 20% شعاع با آگلومره‌های قبلی یک به یک و به‌طور تصادفی در محیط جای می‌گیرند. این فرآیند تا رسیدن به ضریب تخلخل موردنظر ادامه می‌یابد. لانج و همکاران [5] نشان دادند که تداخل آگلومره‌ها تا حداکثر 30% مقدار شعاع و همچنین میزان ضخامت لایه‌ی الکترولیت اثر چندانی بر ضریب نفوذ مؤثر ندارند. بنابراین، لایه‌ی الکترولیت به‌عنوان قسمتی از آگلومره فرض گردید. به‌منظور دستیابی به همگرایی در نتایج، شبیه‌سازی‌های زیادی بر روی لایه‌ی کاتالیزور با ساختارهای متفاوت و ابعاد مختلف انجام گردید که در "شکل 4" مشاهده می‌گردد. با توجه به نتایج ارائه شده در شکل 4، انتخاب دامنه‌ی حل با ابعاد $1 \times 1\ \mu m^2$ در محیط دوبعدی باعث تغییرات کمتر از 5% در نتایج می‌شود.

4- نتایج و بحث

4-1- مقایسه‌ی حل دوبعدی و سه‌بعدی

هدف اصلی در این تحقیق بررسی اثر ضریب تخلخل و میزان حد اشباع بر ضریب نفوذ مؤثر لایه‌ی کاتالیزور کاتدی است. این امر نیازمند تعداد زیادی شبیه‌سازی می‌باشد. به‌منظور کاهش هزینه‌های محاسباتی، شبیه‌سازی‌ها بر روی محیط‌های دوبعدی صورت پذیرفت. شبیه‌سازی در محیط دوبعدی مقدار ضریب نفوذ مؤثر را کمتر از حالت سه‌بعدی تخمین می‌زند. به‌منظور تعیین میزان این انحراف در نتایج، چندین شبیه‌سازی درحالت خشک برای ساختارهای مختلف محیط سه‌بعدی با ابعاد $1 \times 1 \times 1\ \mu m^3$ دارای

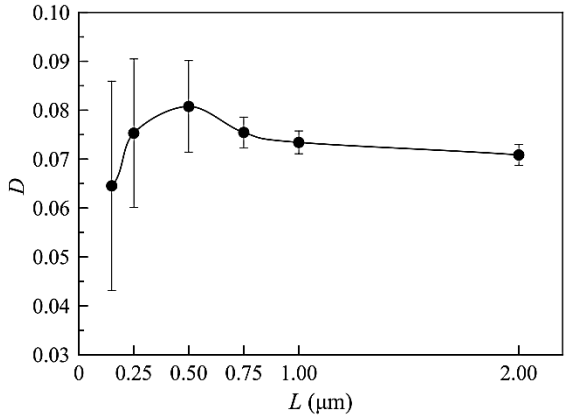

Fig. 4 The investigation of domain size on the results of the simulations. The computational domains in simulations are squares with the length of L and the porosity of 0.42.

شکل 4 بررسی اثر اندازه‌ی دامنه‌ی حل بر نتایج شبیه‌سازی. در تمام شبیه‌سازی‌ها، دامنه‌ی حل به‌صورت یک مربع با ضلع L و ضریب تخلخل 0.42 در نظر گرفته شده است.

آگلومره‌های کروی به قطر 100 nm انجام گرفت. مقایسه‌ی نتایج حاصل از شبیه‌سازی‌های دوبعدی و سه‌بعدی در "شکل 5" نشان داده شده است. عامل پیچ و خم در محیط دوبعدی از مقدار آن در محیط سه‌بعدی با ضریب تخلخل برابر بیشتر است. برای مثال، با استفاده از معادله‌ی (12) و نتایج حاصل از شبیه‌سازی‌ها، عامل پیچ و خم برای لایه‌ی کاتالیزور با ضریب تخلخل 0.50 برابر با 5.10 و 2.83 به‌ترتیب در ساختارهای دوبعدی و سه‌بعدی به‌دست آمد. بنابراین، محیط دوبعدی دارای عامل پیچ و خم بیشتر و در نتیجه ضریب نفوذ مؤثر کمتری خواهد بود. همچنین، انسداد کامل مسیرهای نفوذ گاز در محیط دوبعدی در ضریب تخلخل بیشتری نسبت به محیط سه‌بعدی اتفاق می‌افتد. این امر به‌دلیل صرف‌نظر کردن از جهت سوم انتقال (z) در ساختار دوبعدی لایه‌ی کاتالیزور برای عبور اکسیژن است. با این حال، "شکل 5" نشان می‌دهد که نحوه‌ی تغییرات ضریب نفوذ مؤثر نسبت به ضریب تخلخل در هر دو محیط دوبعدی و سه‌بعدی تقریباً یکسان است. این بدین معنا است که می‌توان از نتایج حاصل از حل دوبعدی اثر حد اشباع را بر

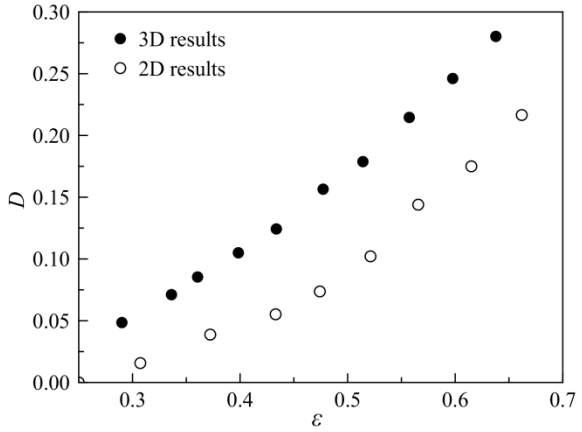

Fig. 5 The comparison between the results of two- and three-dimensional simulations.

شکل 5 مقایسه‌ی نتایج حاصل از شبیه‌سازی‌های دوبعدی و سه‌بعدی در حالت خشک.

[Downloaded from mme.modares.ac.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.10275940.1396.17.2.23.5]

ضریب نفوذ مؤثر بررسی کرد. ضمن این‌که، افزایش آب در اطراف آگلومره‌های آب‌دوست مشابه افزایش اندازه‌ی آگلومره‌ها و کاهش ضریب تخلخل است. بنابراین، نتیجه‌ی حاصل از "شکل 5" که در حالت خشک به‌دست آمده است برای شرایطی که آب در سیستم وجود دارد نیز قابل تعمیم است.

4-2- معتبرسازی مدل

مدل حاضر توسط مقایسه‌ی نتایج حاصل از شبیه‌سازی‌های سه‌بعدی با داده‌های تجربی به‌دست آمده از تقریب بروگمان [6] و همین‌طور با نتایج عددی ارائه شده توسط لانج و همکاران [5] معتبرسازی گردید. آزمایش‌های بروگمان برای یک محیط محاسباتی که کره‌هایی جامد به‌صورت منظم در آن قرار گرفته‌اند معتبر است. چنین محیطی فارغ از تعداد کره‌ها همواره دارای ضریب تخلخل 0.4760 می‌باشد. بنابراین معادله‌ی تقریب بروگمان که به‌صورت زیر بیان می‌شود، ضریب نفوذ مؤثر بی‌بعد را به میزان 0.3388 تخمین می‌زند.

$$D = \varepsilon^{1.5} \tag{13}$$

در تحقیق حاضر، معادله‌ی انتقال اکسیژن برای یک محیط محاسباتی سه‌بعدی دارای 125 کره که به‌طور منظم قرار گرفته‌اند و ضریب تخلخلی برابر با 0.4767 ایجاد می‌کنند حل گردید. ضریب نفوذ مؤثر بی‌بعد این محیط متخلخل برابر 0.3204 به‌دست آمد که دارای تطابق خوبی با تقریب بروگمان است. علت تفاوت در نتایج را می‌توان در ایجاد کره‌ها با استفاده از شبکه‌ی منظم ساختاری دانست. همچنین، چندین شبیه‌سازی برای محیط متخلخل متشکل از ذرات کربن با ابعاد 32 nm انجام گردید. چنین محیطی در مدل ارائه شده توسط لانج و همکاران [5] به‌کار رفته است. در "شکل 6" نتایج حاصل از شبیه‌سازی‌ها و مقایسه‌های صورت گرفته نشان داده شده‌اند. "شکل 6" نشان می‌دهد که مدل حاضر با تقریب خوبی نتایج ارائه شده در مدل‌ها و آزمایش‌های گذشته را در دو حالت وجود اثر نفوذ نادسن و عدم وجود آن پیش‌بینی می‌کند. ملاحظه می‌گردد که اثر نفوذ نادسن بر ضریب نفوذ مؤثر بسیار قابل ملاحظه است. این امر به‌علت اندازه‌ی بسیار کوچک حفره‌ها در لایه‌ی کاتالیزور می‌باشد.

4-3- حل جریان دوفازی

به‌منظور دستیابی به حد اشباع‌های مختلف در محیط محاسباتی، معادلات جریان دوفازی با استفاده از روش حجم محدود حل گردیدند. سپس، از نتایج محاسبات جریان غیر حل شونده در حد اشباع‌های مختلف برای شبیه‌سازی نفوذ اکسیژن استفاده گردید. از معادله‌ی (11) برای تخمین ضریب نفوذ مؤثر بی‌بعد در کل دامنه‌ی حل بهره گرفته شد. این فرآیند برای لایه‌ی کاتالیزور با ضرایب تخلخل و حد اشباع‌های مختلف به‌کار گرفته شد. انجام این فرآیندهای محاسباتی نیازمند 132 شبیه‌سازی بود. "شکل 7" توزیع آب را برای یک محیط با ضریب تخلخل 0.50 و حد اشباع‌های متفاوت نشان می‌دهد که در آن S نسبت حجم آب موجود در محیط متخلخل به حجم فضای خالی است. به‌دلیل خاصیت مویینگی، آب به حفره‌های کوچک‌تر نفوذ کرده و آن‌ها را مسدود می‌کند. به‌طوری‌که امکان نفوذ بیشتر اکسیژن از طریق این حفره‌ها وجود ندارد.

همچنین، اثر حل شدن اکسیژن در آب و انسداد حفره‌ها توسط آب در "شکل 8" نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که وجود آب مایع در محیط مقدار نفوذ اکسیژن را به‌شدت کاهش می‌دهد. این امر به‌علت ضریب نفوذ بسیار کمتر اکسیژن در آب نسبت به نفوذ آن در هوا می‌باشد.

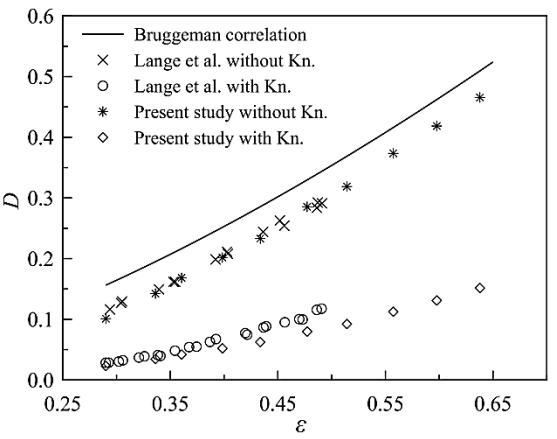

Fig. 6 The comparison between the results of three-dimensional simulations and the results obtained by Bruggeman correlation [6] and Lange et al. [5]

شکل 6 مقایسه‌ی نتایج حاصل از شبیه‌سازی‌های سه‌بعدی در حالت خشک با تقریب بروگمان [6] و نتایج ارائه شده توسط لانج و همکاران [5]

به‌منظور درک بهتر اثرات ضریب تخلخل و حد اشباع بر ضریب نفوذ مؤثر، صفحه‌ای از نتایج حاصل از 132 شبیه‌سازی عبور داده شد که در "شکل 9" نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که ضریب نفوذ مؤثر همواره بر اثر افزایش مقدار هوای موجود در محیط (یک منهای مقدار حد اشباع) و ضریب تخلخل افزایش می‌یابد. "شکل 9" نشان می‌دهد که افزایش حد اشباع به‌شدت ضریب نفوذ مؤثر را کاهش می‌دهد. علت این امر ضریب نفوذ بسیار کمتر اکسیژن در آب نسبت به هوا است (حدود 4 مرتبه بزرگی). به‌همین دلیل، یافتن راه‌هایی برای خروج آب تولید شده در لایه‌ی کاتالیزور کاتدی از سیستم ضروری است.

4-4- مقایسه‌ی نتایج حل جریان دوفازی با نتایج تجربی

در گذشته مطالعات تجربی زیادی در زمینه‌ی علوم زمین به‌منظور پیش‌بینی نرخ نفوذ گاز در محیط‌های متخلخل موجود در طبیعت، مانند خاک‌ها انجام شده است [28]. برای مثال، مولدراپ و همکاران [30,29] ضریب نفوذ گاز در خاک‌های مختلف با حد اشباع متغیر را با استفاده از یک عبارت خطی وابسته به میزان آب موجود در سیستم به‌دست آوردند. این معادله پیش‌تر توسط مارشال [31] به‌صورت زیر ارائه گردیده است:

$$\frac{D_{\mathrm{eff}}}{D_{\mathrm{O_2-N_2}}} = {\varepsilon_{\mathrm{A}}}^{1.5}\left(\frac{\varepsilon_{\mathrm{A}}}{\varepsilon}\right) \tag{14}$$

که D_{eff} ضریب نفوذ مؤثر محیط متخلخل، ε_{A} نسبت حجم هوای موجود در خاک به حجم کل خاک و ε نسبت حجم فضای خالی به حجم کل خاک هستند. واضح است که مقدار این دو نسبت در محیط خشک یکسان است. معادله‌ی (14) را می‌توان براساس حد اشباع کل محیط (S)، نسبت حجم آب موجود در محیط متخلخل به حجم فضای خالی، به‌صورت زیر بازنویسی کرد:

$$\frac{D_{\mathrm{eff}}}{D_{\mathrm{O_2-N_2}}} = \varepsilon^{1.5}(1-S)^{2.5} \tag{15}$$

باید یادآور شد که معادله‌ی (15) برای محیط‌های خاکی به‌دست آمده است. اندازه‌ی حفره‌ها در این محیط‌ها بسیار بزرگتر از اندازه‌ی حفره‌ها در لایه‌ی کاتالیزور است. وجود حفره‌های بزرگ باعث کاهش تأثیر نفوذ نادسن می‌شود. بنابراین نتایج حاصل از معادله‌ی (15) را می‌توان با نتایج مدل حاضر

[Downloaded from mme.modares.ac.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.10275940.1396.17.2.23.5]

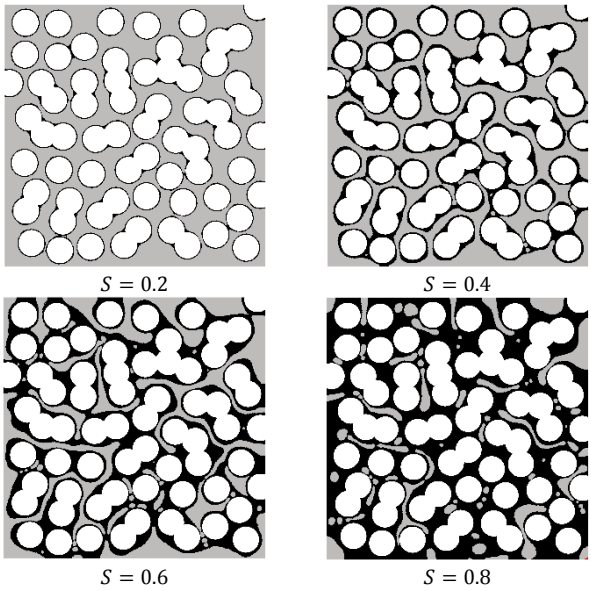

Fig. 7 The distribution of liquid water in a cathode catalyst layer with the porosity if 0.50. Water is in black, air is in gray, and agglomerates are in white.

شکل 7 توزیع آب در لایه‌ی کاتالیزور با ضریب تخلخل 0.50. در این شکل‌ها آب با رنگ مشکی، هوا با رنگ خاکستری، و آگلومره‌ها با رنگ سفید نشان داده شده‌اند.

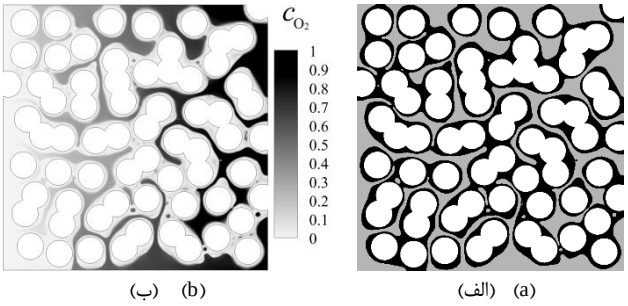

Fig. 8 The distribution of a) liquid water, and b) oxygen concentration in a cathode catalyst layer under the porosity and saturation level of 0.50.

شکل 8 توزیع الف) آب مایع، و (ب) غلظت اکسیژن برای یک لایه‌ی کاتالیزور با ضریب تخلخل و حد اشباعیت 0.50.

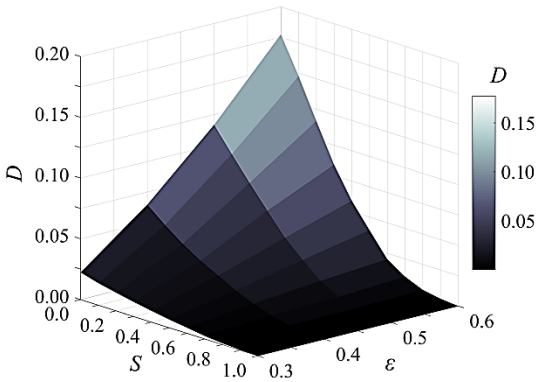

Fig. 9 A surface fitted on the results of the simulations which shows the variation of normalized effective diffusivity versus saturation and porosity.

شکل 9 سطح عبور داده شده از نقاط حاصل از نتایج شبیه‌سازی‌ها که تغییرات ضریب نفوذ مؤثر بی‌بعد را برحسب مقدار حد اشباع و ضریب تخلخل نشان می‌دهد.

بدون اثر نادسن مقایسه کرد. نتیجه‌ی این مقایسه در "شکل 10" نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که در صورت صرف‌نظر از اثر نفوذ نادسن، مدل حاضر با تقریب تجربی ارائه شده تطابق خوبی دارد.

"شکل 10" اثر قابل توجه نفوذ نادسن بر مقدار ضریب نفوذ مؤثر بی‌بعد را نیز نشان می‌دهد که صرف‌نظر از آن اختلاف زیادی در نتایج ایجاد می‌نماید. به‌طوری‌که مقدار D با اعمال اثر نفوذ نادسن و در حالت خشک معادل با مقدار آن در شرایط حد اشباع 0.40 است وقتی اثر نادسن درنظر گرفته نشود (خط‌چین افقی در شکل 10). همچنین، ملاحظه گردید که نتایج حاصل از فرض دوبعدی برای دامنه‌ی محاسباتی در حالتی‌که نفوذ نادسن درنظر گرفته نشود تفاوت چندانی با نتایج حاصل از شبیه‌سازی سه‌بعدی ندارد. بنابراین، نتایج ارائه شده در "شکل 10" می‌تواند اعتبار مدل را در حالت غیرخشک نیز اثبات کند.

5- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، از یک مدل میکروسکوپی برای بررسی فرآیندهای نفوذ اکسیژن در یک لایه‌ی کاتالیزور کاتدی استفاده گردید. شبیه‌سازی‌ها بر روی لایه‌های کاتالیزور با ساختارهای متفاوت و در محدوده‌ی وسیعی از حد اشباع انجام گردید. با استفاده از روش حجم محدود برای حل معادلات جریان دوفازی، توزیع آب در لایه‌ی کاتالیزور به‌دست آمد. ضریب نفوذ مؤثر لایه‌ی کاتالیزور کاتدی براساس نفوذ اکسیژن در محیط متشکل از آب-هوا محاسبه گردید. حل شوندگی اکسیژن در آب و اثرات نادسن بر ضریب نفوذ اکسیژن در محاسبات منظور شد. ضریب نفوذ مؤثر به‌دست آمده برای ضرایب تخلخل متفاوت با تقریب تجربی بروگمان، و همچنین با نتایج گزارش شده توسط لانج و همکاران [5] مقایسه گردید. تطابق خوبی میان نتایج و داده‌های موجود در دو حالت وجود اثر نادسن و عدم وجود آن به‌دست آمد. 132 شبیه‌سازی برای لایه‌ی کاتالیزور کاتدی با ضرایب تخلخل و حد اشباع‌های مختلف انجام شد. ملاحظه گردید که اثر وجود آب مایع در لایه‌ی کاتالیزور به‌شدت مقدار ضریب نفوذ مؤثر را کاهش می‌دهد. علت این امر ضریب نفوذ

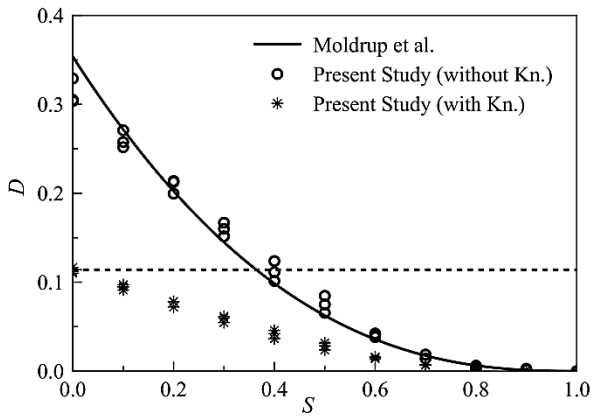

Fig. 10 The comparison of normalized effective diffusivity obtained by our model with and without Knudsen effect with the results of Moldrup et al. [30] model. Simulations were performed for a layer with the porosity of 0.50. Horizontal dashed-line shows the effect of Knudsen diffusion versus the impact of liquid water presence.

شکل 10 مقایسه‌ی ضریب نفوذ مؤثر بی‌بعد به‌دست آمده از مدل میکروسکوپی حاضر با اعمال و بدون اعمال اثر نفوذ نادسن با تقریب به‌دست آمده از مدل مولدراپ و همکاران [30]. محاسبات برای لایه‌ی کاتالیزور با ضریب تخلخل 0.50 انجام گردید. خط‌چین افقی اثر نفوذ نادسن را در مقابل اثر وجود آب نشان می‌دهد.

[Downloaded from mme.modares.ac.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.10275940.1396.17.2.23.5]

بسیار کمتر اکسیژن در آب نسبت به هوا است (حدود 4 مرتبه بزرگی). همچنین، با استفاده از ضریب نفوذ مؤثر بی‌بعد به‌دست آمده از شبیه‌سازی‌ها مقدار عامل پیچ و خم برای حالت خشک در شرایط دوبعدی و سه‌بعدی حاصل گردید. با توجه به مقادیر کمتر ضریب نفوذ مؤثر در محیط دوبعدی نسبت به محیط سه‌بعدی مقدار عامل پیچ و خم بیشتری حاصل گردید. این بدان معنا است که چنانچه محیطی پر پیچ و خم‌تر باشد مقدار ضریب نفوذ مؤثر آن کمتر خواهد بود.

نتایج این تحقیق، در شرایط عدم وجود اثرات نادسن، تطابق خوبی با تقریب‌های نیمه تجربی نفوذ گاز در خاک‌های اشباع و نیمه اشباع ارائه شده توسط مولدراپ و همکاران [30] دارند. در مدل حاضر، آب تولید شده توسط واکنش‌های الکتروشیمیایی به‌صورت شار ثابت خروجی از سطح آگلومره‌ها به سمت حفره‌های بین آگلومره‌ها فرض گردید. هرچند، اعمال دقیق‌تر واکنش‌های الکتروشیمیایی در شبیه‌سازی‌های جریان دوفازی، به‌همراه ساختار واقعی سه‌بعدی لایه‌ی کاتالیزور و اعمال اثر ضدآب بودن این لایه می‌توانند موضوعات مناسبی برای تحقیقات آینده باشند.

6- فهرست علایم

A	سطح مقطع هندسه‌ی محاط بر دامنه‌ی حل (m^2)
c	غلظت ($molm^{-3}$)
Ca	عدد مویینگی
D	ضریب نفوذ بی‌بعد
d_p	قطر حفره (m)
F_s	نیروی کشش سطحی (N)
g	شتاب گرانش (ms^{-2})
H^{cc}	ثابت حل شوندگی هانری
J	شار خروجی اکسیژن ($mols^{-1}$)
L	طول دامنه‌ی حل (L)
M	جرم مولکولی ($grmol^{-1}$)
p	فشار (atm)
R	ثابت جهانی گازها ($Jkg^{-1}K^{-1}$)
S	نسبت حجم آب موجود در محیط متخلخل به حجم فضای خالی
s	حد اشباع در هر سلول محاسباتی
T	دما (K)
U	سرعت جریان (ms^{-1})
U_r	سرعت سطح مشترک آب-هوا (ms^{-1})

علایم یونانی

α	نسبت حجمی آب در هر سلول محاسباتی
ε	ضریب تخلخل
μ	لزجت سیال (Pas)
ρ	دانسیته‌ی سیال (kgm^{-3})
σ	کشش سطحی (Nm^{-1})
τ	عامل پیچ و خم

بالانویس‌ها

a	هوا
w	آب

زیرنویس‌ها

1	مرز ورودی
2	مرز خروجی
A	حاوی هوا
eff	مؤثر
Kn	اثر نادسن
N_2	نیتروژن
O_2	اکسیژن

7- مراجع

[1] H. Hassanzadeh, S. H. Glokar, M. Barzgary, Modeling of two phase and non-isothermal flow in polymer electrolyte fuel cell, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 15, No. 2, pp. 313-322, 2015. (in Persian فارسی)

[2] M. Seddig, M. Maerefat, M. Mirzaei, Analysis of electrochemical characteristics of a proton exchange membrane fuel cell at the cathode catalyst by Lattice-Boltzmann method, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 12, No. 1, pp. 115-127, 2012. (in Persian فارسی)

[3] S. Ma, C.-H. Solterbeck, M. Odgaard, E. Skou, Microscopy studies on pronton exchange membrane fuel cell electrodes with different ionomer contents, *Applied Physics A*, Vol. 96, No. 3, pp. 581-589, 2009.

[4] H. Hassanzadeh, A. Ferdowsara, M. Barzagary, Modeling of two phase flow in the cathode of gas diffusion layer of proton exchange membrane fuel cell, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 14, No. 2, pp. 55-62, 2014. (in Persian فارسی)

[5] K. J. Lange, P.-C. Sui, N. Djilali, Pore scale simulation of transport and electrochemical reactions in reconstructed PEMFC catalyst layers, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 157, No. 10, pp. B1434-B1442, 2010.

[6] V. D. Bruggeman, Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen, *Annals of Physics*, Vol. 416, No. 7, pp. 636-664, 1935.

[7] S. Litster, W. Epting, E. Wargo, S. Kalidindi, E. Kumbur, Morphological Analyses of Polymer Electrolyte Fuel Cell Electrodes with Nano-Scale Computed Tomography Imaging, *Fuel Cells*, Vol. 13, No. 5, pp. 935-945, 2013.

[8] M. El Hannach, J. Pauchet, M. Prat, Pore network modeling: application to multiphase transport inside the cathode catalyst layer of proton exchange membrane fuel cell, *Electrochimica Acta*, Vol. 56, No. 28, pp. 10796-10808, 2011.

[9] K. J. Lange, P.-C. Sui, N. Djilali, Pore scale modeling of a proton exchange membrane fuel cell catalyst layer: Effects of water vapor and temperature, *Journal of Power Sources*, Vol. 196, No. 6, pp. 3195-3203, 2011.

[10] P. P. Mukherjee, Q. Kang, C.-Y. Wang, Pore-scale modeling of two-phase transport in polymer electrolyte fuel cells—progress and perspective, *Energy & Environmental Science*, Vol. 4, No. 2, pp. 346-369, 2011.

[11] T. Hutzenlaub, J. Becker, R. Zengerle, S. Thiele, Modelling the water distribution within a hydrophilic and hydrophobic 3D reconstructed cathode catalyst layer of a proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, Vol. 227, No. 38, pp. 260-266, 2013.

[12] W. Henry, Experiments on the quantity of gases absorbed by water, at different temperatures, and under different pressures, *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, Vol. 93, No. 3, pp. 29-276, 1803.

[13] E. A. Mason, A. Malinauskas, *Gas transport in porous media: the dusty-gas model*, 1st Edition, Vol. 20, pp. 12-14, Netherlands: Springer, 2006.

[14] W. G. Pollard, R. D. Present, On Gaseous Self-Diffusion in Long Capillary Tubes, *Physical Review*, Vol. 73, No. 7, pp. 762-774, 1948.

[15] R. Wu, Q. Liao, X. Zhu, H. Wang, Pore network modeling of cathode catalyst layer of proton exchange membrane fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, No. 15, pp. 11255-11267, 2012.

[16] R. M. Rao, R. Rengaswamy, Dynamic characteristics of spherical agglomerate for study of cathode catalyst layers in proton exchange membrane fuel cells (PEMFC), *Journal of Power Sources*, Vol. 158, No. 1, pp. 110-123, 2006.

[17] E. N. Fuller, P. D. Schettler, J. C. Giddings, New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients, *Industrial & Engineering Chemistry*, Vol. 58, No. 5, pp. 18-27, 1966.

[18] W. Hayduk, H. Laudie, Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions, *AIChE Journal*, Vol. 20, No. 3, pp. 611-615, 1974.

[19] J. C. Amphlett, R. Baumert, R. F. Mann, B. A. Peppley, P. R. Roberge, T. J. Harris, Performance modeling of the Ballard Mark IV solid polymer electrolyte fuel cell I. Mechanistic model development, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 142, No. 1, pp. 1-8, 1995.

[20] N. Vargaftik, B. Volkov, L. Voljak, International tables of the surface tension of water, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol. 12, No. 3, pp. 817-820, 1983.

[21] A. Bedram, A. Moosavi, Breakup of Droplets in Micro and Nanofluidic

[Downloaded from mme.modares.ac.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.10275940.1396.17.2.23.5]

[27] T. Sousa, C. Rangel, Pore scale modelling of a cathode catalyst layer in fuel cell environment: agglomerate reconstruction and variables optimization, *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 20, No. 2, pp. 541-554, 2016.
[28] G. Liu, B. Li, K. Hu, M. T. Van Genuchten, Simulating the gas diffusion coefficient in macropore network images: Influence of soil pore morphology, *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 70, No. 4, pp. 1252-1261, 2006.
[29] P. Moldrup, T. Olesen, J. Gamst, P. Schjønning, T. Yamaguchi, D. Rolston, Predicting the gas diffusion coefficient in repacked soil water-induced linear reduction model, *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 64, No. 5, pp. 1588-1594, 2000.
[30] P. Moldrup, T. Chamindu Deepagoda, S. Hamamoto, T. Komatsu, K. Kawamoto, D. E. Rolston, L. W. de Jonge, Structure-dependent water-induced linear reduction model for predicting gas diffusivity and tortuosity in repacked and intact soil, *Vadose Zone Journal*, Vol. 12, No. 3, pp. 1-11, 2013.
[31] T. Marshall, The diffusion of gases through porous media, *Journal of Soil Science*, Vol. 10, No. 1, pp. 79-82, 1959.
T-Junctions, *Journal of Applied Fluid Mechanics*, Vol. 6, No. 1, pp. 81-86, 2013.
[22] A. Bedram, A. Moosavi, S. K. Hannani, A novel method for producing unequal sized droplets in micro-and nanofluidic channels, *The European Physical Journal E*, Vol. 38, No. 9, pp. 1-9, 2015.
[23] H. Weller, A new approach to VOF-based interface capturing methods for incompressible and compressible flow, *OpenCFD Ltd., Report TR/HGW/04*, 2008.
[24] *Free Open Source CFD*, Accessed on 14 August 2016, http://www.openfoam.org.
[25] N. K. Palakurthi, S. Konangi, U. Ghia, K. Comer, Micro-scale simulation of unidirectional capillary transport of wetting liquid through 3D fibrous porous media: Estimation of effective pore radii, *International Journal of Multiphase Flow*, Vol. 77, No. 4, pp. 48-57, 2015.
[26] F.-Y. Zhang, D. Spernjak, A. K. Prasad, S. G. Advani, In situ characterization of the catalyst layer in a polymer electrolyte membrane fuel cell, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 154, No. 11, pp. B1152-B1157, 2007.

[Downloaded from mme.modares.ac.ir on 2024-10-12]

[DOR: 20.1001.1.10275940.1396.17.2.23.5]