



## مدل سازی میکروسکوپی لایه ی کاتالیزور کاتدی پیل سوختی غشایی به منظور بررسی عامل پیچ و خم و ضریب نفوذ مؤثر

حسین فتحی<sup>1</sup>، سید حسین منصوری<sup>2\*</sup>، امیر رئوف<sup>3</sup>

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

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

3- استادیار، علوم زمین، دانشگاه اوتراخت، اوتراخت

\* 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:

مدل سازی میکروسکوپی

لایه ی کاتالیزور کاتدی

جریان دوفازی

پیل سوختی غشایی

ضریب نفوذ مؤثر

### چکیده

با توجه به اهمیت تأثیر شکل ساختاری و میزان حد اشباع لایه ی کاتالیزور کاتدی بر عملکرد پیل سوختی غشایی یک مدل میکروسکوپی به منظور شبیه سازی فرایندهای انتقال در این لایه ارائه می گردد. براساس این مدل، عامل پیچ و خم و ضریب نفوذ مؤثر لایه ی کاتالیزور با ضرایب تخلخل و حد اشباع های متفاوت به دست آمد. نحوه ی توزیع آب از حل معادلات جریان دوفازی با استفاده از روش حجم سیال حاصل گردید. در این تحقیق، ساختار لایه ی کاتالیزور با بهره گیری از فرض وجود آگلومره های کربنی به صورت دایره و کره های هم اندازه به ترتیب در محیط های دوبعدی و سه بعدی ایجاد گردید. برای فرارگیری آگلومره ها در سیستم از یک الگوریتم ترتیبی استفاده شد. مقایسه ای بین نتایج به دست آمده از میدان حل دوبعدی و سه بعدی انجام گردید. به علت عامل پیچ و خم بیشتر محیط دوبعدی از محیط سه بعدی، مقدار کمتری برای ضریب نفوذ مؤثر محیط دوبعدی به دست آمد. با این حال، ملاحظه گردید که منحنی تغییرات نتایج بر حسب ضریب تخلخل تقریباً یکسان است. ضریب نفوذ مؤثر لایه ی کاتالیزور با ضرایب تخلخل و حد اشباع های مختلف به دست آمد. با توجه به نتایج، افزایش حد اشباع باعث کاهش ضریب نفوذ مؤثر می شود 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 لایه ی کاتالیزور می گردد که این امر به علت افزایش عامل پیچ و خم است. کاهش ضریب نفوذ مؤثر اکسیژن در لایه ی کاتالیزور کاتدی باعث کاهش غلظت اکسیژن موجود در محل واکنش الکتروشیمیایی و در نتیجه موجب افت کارایی پیل سوختی غشایی می گردد.

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

Hossein Fathi<sup>1</sup>, Seyed Hossein Mansouri<sup>1\*</sup>, Amir Raouf<sup>2</sup>

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.

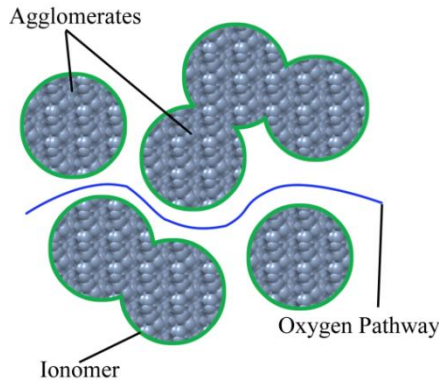
Please cite this article using:

H. Fathi, S. H. Mansouri, A. Raouf, 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)

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

H. Fathi, S. H. Mansouri, A. Raouf, 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)

## 1- مقدمه



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

شکل 1 قسمتی از ساختار لایه کاتالیزور کاتدی پیل سوختی غشایی به‌صورت شماتیک.

کاهش میزان نفوذپذیری محیط در برابر گاز می‌شود. بنابراین هر مقدار 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 لایه کاتالیزور است. در مدل‌های ماکروسکوپی، از فرض تصحیح بروگمان [8] برای اعمال اثر آب مایع بر فرآیندهای انتقال گاز استفاده شده است. مشکل عمده این فرض در نظر نگرفتن اثر نفوذ نادنس می‌باشد که در فرآیندهای انتقال در لایه کاتالیزور اهمیت بسیاری دارد. محاسبه ضریب نفوذ مؤثر لایه 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 لایه کاتالیزور کاتدی را بررسی کنند. موهارجیه 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 لایه کاتالیزور کاتدی با ساختار واقعی به‌دست آمده از تصویربرداری‌های میکروسکوپی<sup>۶</sup> به‌کار برده و ضریب نفوذ مؤثر را برای حد اشباع‌های مختلف محاسبه کردند. آب مایع در این الگو، کوچک‌ترین حفره‌ها در لایه کاتالیزور آب‌دوست و بزرگ‌ترین حفره‌ها در لایه کاتالیزور ضدآب را پیش از دیگر حفره‌ها پر می‌کند. مطالعات میکروسکوپی اشاره شده برای یک لایه کاتالیزور با ضریب تخلخل مشخص صورت گرفته‌اند، درحالی‌که محدوده ضرایب تخلخل برای لایه‌های کاتالیزور مختلف بسیار وسیع است. علاوه بر این، براساس دانش نویسندگان این مقاله، هیچ مطالعه‌ای بر روی لایه 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 لایه کاتالیزور کاتدی را در یک سیستم دوفازی آب- هوا به‌دست آورد. لایه کاتالیزور به‌صورت عددی و با استفاده از الگوریتم پیشنهاد شده توسط لانج و همکاران [5] ایجاد گردید. ضرایب نفوذ مؤثر ساختارهای دو و سه‌بعدی لایه 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

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 لایه کاتالیزور کاتدی است. لایه کاتالیزور از ذرات کربن، پوشیده شده توسط ذرات پلاتین (کاتالیزور) و لایه 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<sup>۱</sup> اکسیژن در لایه کاتالیزور کاتدی با ضرایب تخلخل مختلف در ابعاد میکرو و نانو اهمیت بسیار زیادی دارد. محاسبه‌ی این ضریب، میزان نفوذپذیری لایه کاتالیزور کاتدی را در شرایط مختلف تعیین می‌کند. برای بررسی اثر نحوه‌ی توزیع آب بر ضریب نفوذ مؤثر لایه 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 نفوذ مؤثر را با در نظر گرفتن اثر نادنس<sup>۲</sup> در لایه 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 نادنس بر میزان ضریب نفوذ مؤثر چشم‌گیر است و استفاده از تقریب بروگمان [6] که اثر نادنس را در نظر نمی‌گیرد مقادیر بسیار بیشتری را برای نفوذ مؤثر نتیجه می‌دهد. همچنین، لیبستر و همکاران [7] فرآیندهای انتقال را در یک لایه 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<sup>۳</sup> لایه کاتالیزور را براساس بررسی میکروسکوپی ساختاری<sup>۴</sup> و بررسی میکروسکوپی وابسته به انتقال<sup>۵</sup> 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 لایه کاتالیزور کاتدی را به‌صورت شماتیک نشان می‌دهد.

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

<sup>1</sup> Effective diffusivity

<sup>2</sup> Knudsen effect

<sup>3</sup> Tortuosity

<sup>4</sup> Structural morphology

<sup>5</sup> Transport-dependent morphology

<sup>6</sup> FIB/SEM imaging

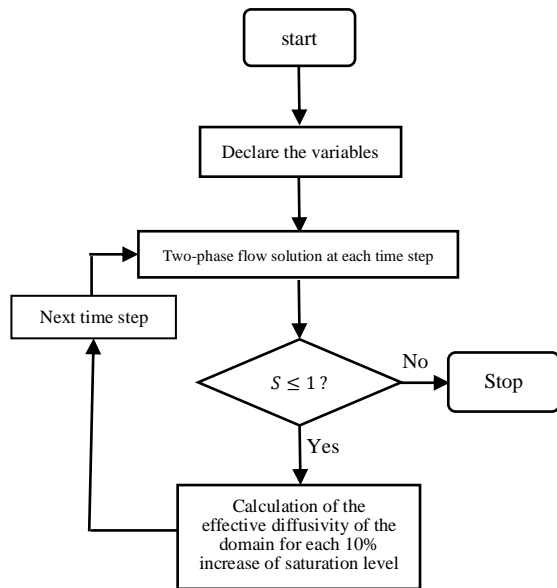


Fig. 2 Flowchart of numerical procedure.  $S$  is the total saturation of CCL.

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

در معادله (3)،  $H_{O_2}^{CC}$  ثابت حل شونده هائری نام دارد.

به علت وجود حفره های بسیار ریز در ابعاد نانو، ضریب نفوذ نادن،  $D_{O_2,Kn}$  نقش مهمی در میزان نفوذ اکسیژن ایفا می کند. این ضریب به صورت زیر تعیین می گردد [13]:

$$D_{O_2,Kn} = \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{O_2}}} \quad (4)$$

که  $d_p$  قطر حفره،  $R$  ثابت جهانی گازها،  $T$  دمای کاری، و  $M_{O_2}$  جرم مولکولی اکسیژن هستند. لانج و همکاران [5] نشان دادند که استفاده از قطر متوسط برای تمام حفره ها به جای قطر هر حفره اثر چندانی بر مقدار ضریب نفوذ مؤثر ندارد. به همین دلیل از قطر متوسط برای عبارت  $d_p$  در معادله (4) استفاده گردید. مقدار ضریب نفوذ اکسیژن در حفره های حاوی هوا در لایه کاتالیزور،  $D_{O_2}^a$ ، از فرمول بوسانکت [14] به صورت زیر تعیین می گردد:

$$D_{O_2}^a = \left( \frac{1}{D_{O_2-N_2}} + \frac{1}{D_{O_2,Kn}} \right)^{-1} \quad (5)$$

که  $D_{O_2-N_2}$  ضریب نفوذ باینری اکسیژن-نیتروژن در دمای کاری پیل سوختی است. نفوذ نادن،  $D_{O_2,Kn}$ ، در منافذی که کوچکتر هستند فرآیند غالب است در حالی که نفوذ بالک اکسیژن،  $D_{O_2-N_2}$ ، مکانیزم کنترل کننده مقدار نفوذ در منافذ بزرگتر می باشد. ترکیب این دو حالت را براساس پیشنهاد بوسانکت [15] می توان با استفاده از معادله (5) اعمال نمود. در بسیاری از تحقیقات دیگر که بر روی نفوذ اکسیژن در لایه کاتالیزور خشک انجام شده اند نیز از این رابطه برای اعمال اثر نفوذ نادن استفاده شده است [8,7,5]. در این تحقیق فرض گردید که آب حاصل از واکنش الکتروشیمیایی تنها در حفره های ثانویه ایجاد می گردد. چنین فرضی در تحقیق های دیگر نیز صورت گرفته است [16,8]. جدول 1 مقادیر پارامترهای استفاده شده در شبیه سازی ها را نشان می دهد.

### 3- مدل جریان دوفازی و مدل سازی میکروسکوپی

جریان دوفازی موجود در لایه کاتالیزور کاتدی پیل سوختی غشایی با

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

### 2- معادلات حاکم

جریان سیال در لایه کاتالیزور با استفاده از حل مستقیم معادلات حاکم بر جریان دوفازی شبیه سازی گردید. برای تعیین توزیع آب در لایه کاتالیزور، معادله پیوستگی و معادله مومنوم که شامل نیروی کشش سطحی می باشد حل می گردند. معادله مومنوم عبارت است از:

$$\frac{\partial(\rho U)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho U U) - \nabla \cdot (\mu \nabla U) - \rho g = -\nabla p - F_s \quad (1)$$

که  $\rho$  دانسیته سیال،  $U$  سرعت سیال،  $t$  زمان،  $\mu$  لزجت،  $p$  فشار، و  $F_s$  نیروی کشش سطحی هستند. معادله (1) و همین طور معادله پیوستگی در تمام دامنه محاسباتی و برای دوفاز حل می گردد. به عبارت دیگر، سرعت سیال،  $U$ ، سرعت جریان دوفازی است که براساس خواص سیال در هر سلول محاسباتی تعیین می گردد. خواص سیال نیز توسط میانگین گیری حجمی خواص هر فاز براساس مقدار نسبت حجمی آن فاز در هر سلول محاسباتی به دست می آیند. چگونگی محاسبه نسبت حجمی هر فاز و خواص سیال در جریان دوفازی در قسمت 3 توضیح داده می شود. همچنین، از آن جا که مسافت آزاد میانگین آب مایع حدود  $2.5 \times 10^{-3}$  nm است، معادلات مومنوم و پیوستگی در مقیاس میکرو و نانو که ابعاد حفره های لایه کاتالیزور می باشند صادق هستند. در مقیاس های کوچکتر، روش های محیط پیوسته کاربرد نداشته و نیاز به مدل های دینامیک مولکولی است.

از حل معادلات مومنوم و پیوستگی برای لایه کاتالیزور توزیع آب در محیط برای حد اشباع های مختلف به دست آمد. سپس، به منظور تعیین مقدار ضریب نفوذ مؤثر لایه کاتالیزور اشباع یا نیمه اشباع، از اکسیژن به عنوان گاز عبورکننده از محیط دوفازی استفاده گردید. انتقال اکسیژن در لایه کاتالیزور به علت سرعت بسیار کم جریان در این لایه به صورت نفوذی است [5]. براین اساس، معادله انتقال اکسیژن در یک محیط دوفازی متشکل از آب-هوا به صورت زیر نوشته می شود:

$$\nabla \cdot (s D_{O_2}^w (\nabla c_{O_2}^w)) + \nabla \cdot ((1-s) D_{O_2}^a (\nabla c_{O_2}^a)) = 0 \quad (2)$$

که  $c_{O_2}^a$  و  $c_{O_2}^w$  غلظت های اکسیژن به ترتیب در آب و هوا هستند.  $s$  حد اشباع در هر سلول از شبکه محاسباتی است که از حل جریان دوفازی در محیط حاصل می گردد. در معادله (2)،  $D_{O_2}^a$  و  $D_{O_2}^w$  ضرایب نفوذ اکسیژن به ترتیب در آب و هوا هستند. تمام ضرایب نفوذ در این تحقیق دارای واحد  $(m^2 s^{-1})$  می باشند. معادله (2) انتقال گاز (اکسیژن) بدون در نظر گرفتن واکنش های الکتروشیمیایی را بیان می کند. هدف از حل این معادله عبور دادن اکسیژن از محیط دوفازی لایه های کاتالیزور با ضرایب متخلخل متفاوت و در شرایط حد اشباع های مختلف،  $s$ ، بود. پس از حل این معادله، شار عبوری اکسیژن در مرز خروجی به دست آمده و با استفاده از معادله ضریب نفوذ مؤثر اکسیژن، که در قسمت 3 توضیح داده می شود، این ضریب در لایه های کاتالیزور با ضرایب متخلخل و حد اشباع های متفاوت به دست آمد. به این دلیل که مقدار شار عبوری اکسیژن در شرایط پایا مورد نیاز بود، ترم های زمانی در معادله (2) حذف و این معادله به صورت پایا حل گردید. "شکل 2" فلوچارت روش حل را نشان می دهد.

به منظور برقراری ارتباط بین غلظت اکسیژن در سطح مشترک آب-هوا از قانون هائری [12] استفاده گردید:

$$c_{O_2}^a = H_{O_2}^{CC} c_{O_2}^w \quad (3)$$

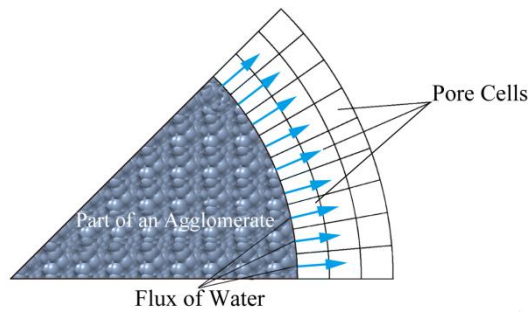


Fig. 3 Schema of water exit from the agglomerates toward the pore spaces

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

موهارجه و همکاران [10] نشان دادند که رژیم جریان دوفازی در لایه کاتالیزور پیل سوختی غشایی وابسته به نسبت لزجت دوفاز و عدد موینگی است. نسبت لزجت در یک پیل سوختی که در دمای  $80^\circ\text{C}$  کار می کند برابر با 18 است. عدد موینگی، نسبت نیروی لزجت به نیروی موینگی، به صورت مایع در جریان دوفازی است. براساس تحقیق موهارجه و همکاران [10]، چنانچه عدد موینگی در یک محیط دارای جریان سیال کمتر از  $10^{-5}$  باشد، جریان از نوع موین خواهد بود. آن ها همچنین نشان دادند که جریان در لایه کاتالیزور کاتدی پیل سوختی غشایی از نوع موین است. بنابراین، مقدار شار آب ورودی به محیط باید به اندازه های کوچک باشد که جریان را از حالت موین خارج نکند. براساس مقدار شار انتخاب شده در مدل حاضر، عدد موینگی در حدود  $1.6 \times 10^{-5}$  به دست آمد که می تواند تضمین کننده وجود جریان موین در محیط حل باشد. علاوه بر این، فرض شار ثابت باعث ایجاد آگلومرهای آب دوست می گردد. درحالی که ماهیت لایه کاتالیزور به علت وجود ذرات تفلون در آن از نوع ضد آب است. باین وجود، هاتزنلاب و همکاران [11] نشان دادند که ضد آب یا آب دوست بودن لایه کاتالیزور تنها بر میزان سطح خشک آگلومرها تأثیر چشم گیری دارد و بر مقدار نفوذ مؤثر گاز تأثیر چندانی ندارد. ضمن این که در صورت باز بودن مرزهای اطراف، ضد آب بودن محیط باعث خروج آب تولید شده می گردد که مقدار خروج آب به شدت ضد آب بودن سطح آگلومرها بستگی دارد. با توجه به این که در این تحقیق مرزها بسته هستند، این موضوع بررسی نگردید. علت بسته بودن مرزها دستیابی به حد اشباع های مختلف در بازه صفر تا یک بود. با حل معادلات جریان دوفازی، نحوه توزیع آب ناشی از خاصیت موینگی به دست آمد. با ادامه حل جریان دوفازی، شار آب روی سطح آگلومرها باعث افزایش حد اشباع لایه کاتالیزور گردید. سپس، به منظور بررسی اثر حد اشباع بر ضریب نفوذ، معادله انتقال اکسیژن حل شد. از کد متن باز اپن فوم<sup>2</sup> [24] برای حل معادلات حاکم استفاده گردید. پیشتر، کارایی این نرم افزار توسط مقایسه نتایج آن با سینتیک لوکس-واشبرن در ابعاد میکرو معتبر سازی گردیده است [25]. در این نرم افزار، از روش های عددی اوپلر برای مشتقات زمانی، خطی گوس برای معادلات گرادیان و دیورژانس و خطی گوس تصحیح شده برای معادلات لاپلاس استفاده گردید. در حل معادله (2) از شرط مرزی درিশله 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 بی بعد،  $D$ ،

جدول 1 پارامترهای استفاده شده در شبیه سازی ها.

Table 1 Parameters used in simulations.

پارامتر	واحد	مقدار
$T$	(K)	353 [16]
$p$	(atm)	1.5 [16]
$d_p$	(nm)	100
$D_{O_2-N_2}$	$(\text{cm}^2\text{s}^{-1})$	0.275 [17]
$D_{O_2}^w$	$(\text{cm}^2\text{s}^{-1})$	$6.395 \times 10^{-5}$ [18]
$H_{O_2}^{cc}$		42.785 [19]
$\sigma$	$(\text{Nm}^{-1})$	0.063 [20]

استفاده از روش حجم سیال<sup>1</sup> شبیه سازی 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 مومنوم (معادله 1) به منظور تعیین حجم فاز مایع در هر سلول از شبکه محاسباتی حل گردیدند. در روش حجم سیال، پارامتر  $\alpha$  تعیین کننده نسبت حجمی آب در هر سلول است. بنابراین مقدار این پارامتر برای سلول حاوی هوا صفر و برای سلول حاوی آب یک است. سلول هایی که ناحیه مرز مشترک آب-هوا را شامل می شوند دارای مقدار  $\alpha$  بین صفر و یک می باشند. جایجایی مرز مشترک را می توان با استفاده از حل معادله انتقال برای  $\alpha$  به صورت زیر به دست آورد:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (U\alpha) + \nabla \cdot (\alpha(1-\alpha)U_T) = 0 \quad (6)$$

که  $U$  سرعت جریان دوفازی و  $U_T$  سرعت سطح مشترک هستند. دو جمله اول معادله (6) حرکت پارامتر  $\alpha$  به همراه جریان را بیان می کند و جمله آخر بر مرز مشترک آب-هوا اعمال می گردد. این جمله یک اثر فشرده گی را ایجاد می کند که امکان وجود مرز مشترک نازک را فراهم می نماید [23]. در روش حجم سیال، معادلات مومنوم و بقای جرم حل شده و حجم فاز مایع ( $F_V$ ) در هر سلول محاسباتی به صورت  $F_V = \alpha V_{cell}$  به دست می آید که  $V_{cell}$  حجم سلول محاسباتی است. در این روش، نیروی کشش سطحی اشاره شده در معادله (1) به صورت زیر به دست می آید:

$$F_s = \sigma \kappa(x)n \quad (7)$$

که در این معادله  $n$  بردار عمود بر سطح مشترک آب-هوا است و به صورت زیر تعریف می شود:

$$n = \frac{\nabla \alpha}{|\nabla \alpha|} \quad (8)$$

در معادله (7)،  $\kappa$  انحنای سطح مشترک است که به صورت زیر تعیین می گردد:

$$\kappa(x) = \nabla \cdot n \quad (9)$$

خواص سیال استفاده شده در معادله (1) از میانگین گیری حجمی خواص دو سیال در هر سلول محاسباتی به دست می آیند. برای مثال چگالی به صورت زیر حاصل می شود:

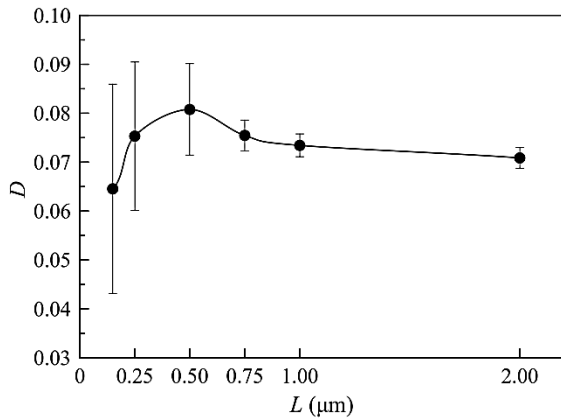
$$\rho = \alpha \rho_a + (1-\alpha)\rho_w \quad (10)$$

که  $\rho_a$  و  $\rho_w$  به ترتیب چگالی هوا و آب هستند. لزجت نیز به طور مشابه حاصل می شود.

در این تحقیق آب تولید شده توسط واکنش های الکتروشیمیایی، با استفاده از فرض خروج آب از سطح آگلومرها به سمت حفره های بین آگلومرها با شار ثابت و عمود بر سطح، مدل گردید. "شکل 3" فرض خروج آب از آگلومرها را به طور شماتیک نشان می دهد.

<sup>2</sup> OpenFOAM

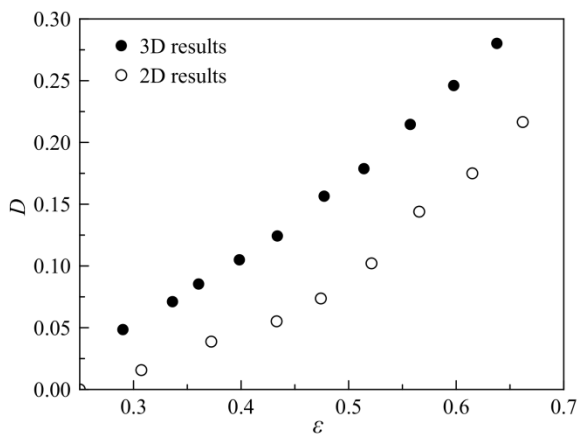
<sup>1</sup> Volume of Fluid Method



**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 به صورت 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 به ترتیب در ساختارهای دوبعدی و سه‌بعدی به دست 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 به دلیل صرف نظر 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.

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

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

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  $[molm^{-3}]$  به ترتیب در مرز ورودی برابر با یک و در مرز خروجی برابر با صفر می‌باشند. در معادله‌ی (11)، از ضریب نفوذ باینری اکسیژن-نیتروژن به عنوان ضریب نفوذ مرجع استفاده شده است.

همچنین، می‌توان ضریب نفوذ مؤثر بی‌بعد را برحسب تابعی از ضریب تخلخل،  $\epsilon$ ، و عامل پیچ و خم،  $\tau$ ، بیان کرد [7]:

$$D = \frac{\epsilon}{\tau} \quad (12)$$

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) به دست 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) به دست 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. 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 لانچ و همکاران [5] استفاده گردید. براساس این الگو، اولین آگلومره به صورت تصادفی در محیط قرار می‌گیرد. آگلومره‌های بعدی با شرط حداکثر تداخل 20% شعاع با آگلومره‌های قبلی یک به یک و به طور تصادفی در محیط جای می‌گیرند. این فرآیند تا رسیدن به ضریب تخلخل مورد نظر ادامه می‌یابد. لانچ 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 به عنوان قسمتی از آگلومره فرض گردید. به منظور 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. به منظور 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. به منظور تعیین میزان این انحراف در نتایج، چندین شبیه‌سازی در حالت خشک برای ساختارهای مختلف محیط سه‌بعدی با ابعاد  $1 \times 1 \times 1 \mu m^3$  دارای

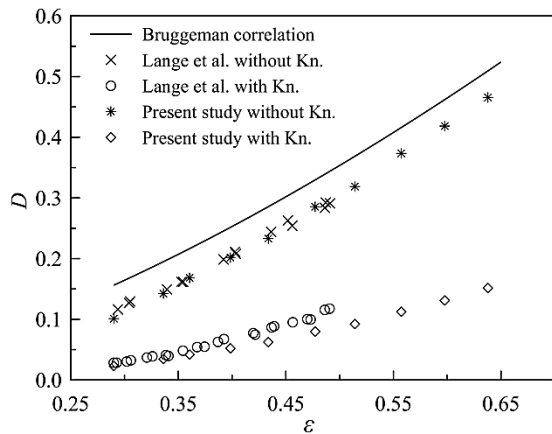


Fig. 6 The comparison between the results of three-dimensional simulations and the results obtained by Bruggeman correlation [6] and Lange et al. [5]

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 به شدت ضریب نفوذ مؤثر را کاهش می‌دهد. علت این امر ضریب نفوذ بسیار کمتر اکسیژن در آب نسبت به هوا است (حدود 4 مرتبه بزرگی). به همین دلیل، یافتن راه‌هایی برای خروج آب تولید شده در لایه‌ی کاتالیزور کاندی 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:

$$\frac{D_{\text{eff}}}{D_{\text{O}_2-\text{N}_2}} = \varepsilon_A^{1.5} \left( \frac{\varepsilon_A}{\varepsilon} \right) \quad (14)$$

که  $D_{\text{eff}}$  ضریب نفوذ مؤثر محیط متخلخل،  $\varepsilon_A$  نسبت حجم هوای موجود در خاک به حجم کل خاک و  $\varepsilon$  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:

$$\frac{D_{\text{eff}}}{D_{\text{O}_2-\text{N}_2}} = \varepsilon^{1.5} (1 - S)^{2.5} \quad (15)$$

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

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- معبر سازی 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.

$$D = \varepsilon^{1.5} \quad (13)$$

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 موینگی، 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 به شدت کاهش می‌دهد. این امر به‌علت ضریب نفوذ بسیار کمتر اکسیژن در آب نسبت به نفوذ آن در هوا می‌باشد.

بدون اثر نادسن مقایسه کرد. نتیجه‌ی این مقایسه در "شکل 10" نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که در صورت صرف نظر 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 بی بعد را نیز نشان می‌دهد که صرف نظر از آن اختلاف زیادی در نتایج ایجاد می‌نماید. به طوری که 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 در نظر گرفته نشود (خط چین افقی در شکل 10). همچنین، ملاحظه گردید که نتایج حاصل از فرض دوبعدی برای دامنه‌ی محاسباتی در حالتی که نفوذ نادسن در نظر گرفته نشود تفاوت چندانی با نتایج حاصل از شبیه سازی سه بعدی ندارد. بنابراین، نتایج ارائه شده در "شکل 10" می‌تواند اعتبار مدل را در حالت غیر خشک نیز اثبات کند.

### 5- نتیجه گیری

در این تحقیق، از یک مدل میکروسکوپی برای بررسی فرآیندهای نفوذ اکسیژن در یک لایه کاتالیزور کاتدی استفاده گردید. شبیه سازی‌ها 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 لایه کاتالیزور به دست آمد. ضریب نفوذ مؤثر لایه کاتالیزور کاتدی بر اساس نفوذ اکسیژن در محیط متشکل از آب-هوا محاسبه گردید. حل شونده‌ی اکسیژن در آب و اثرات نادسن بر ضریب نفوذ اکسیژن در محاسبات منظور شد. ضریب نفوذ مؤثر به دست آمده برای ضرایب تخلخل متفاوت با تقریب تجربی بروگمان، و همچنین با نتایج گزارش شده توسط لانچ و همکاران [5] مقایسه گردید. تطابق خوبی میان نتایج و داده‌های موجود در دو حالت وجود اثر نادسن و عدم وجود آن به دست آمد. 132 شبیه سازی برای لایه کاتالیزور کاتدی با ضرایب تخلخل و حد اشباع‌های مختلف انجام شد. ملاحظه گردید که اثر وجود آب مایع در لایه کاتالیزور به شدت مقدار ضریب نفوذ مؤثر را کاهش می‌دهد. علت این امر ضریب نفوذ

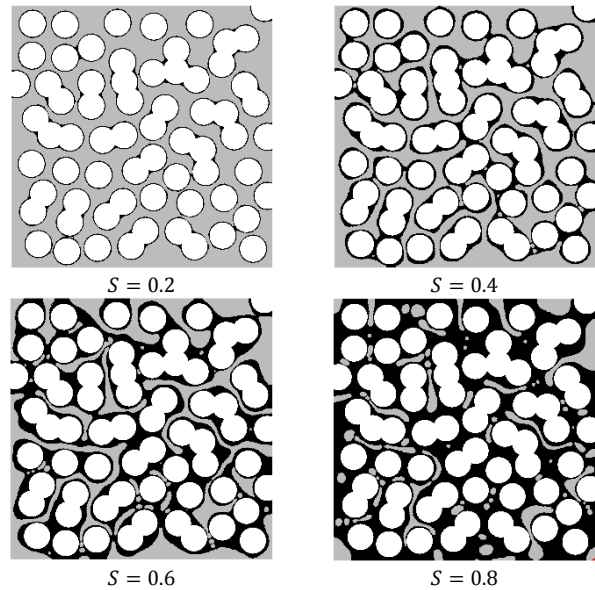


Fig. 7 The distribution of liquid water in a cathode catalyst layer with the porosity if 0.50. Water is in black, air is in gray, and agglomerates are in white.

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

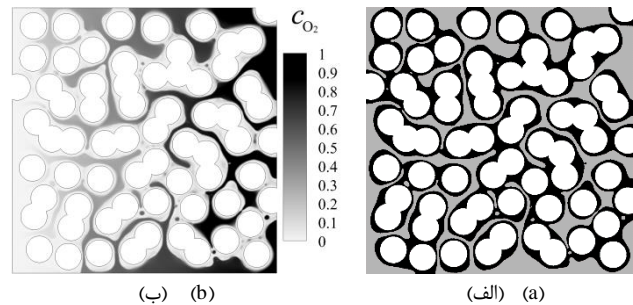


Fig. 8 The distribution of a) liquid water, and b) oxygen concentration in a cathode catalyst layer under the porosity and saturation level of 0.50.

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

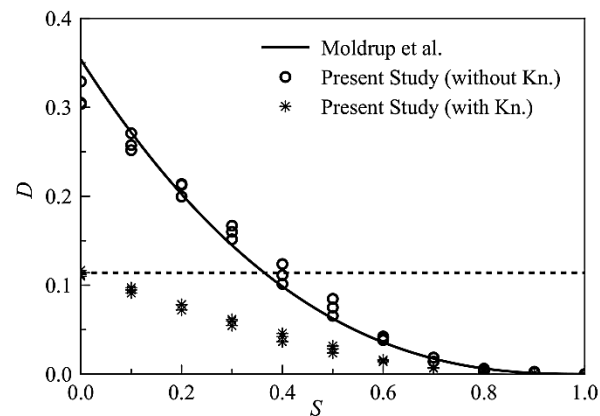


Fig. 10 The comparison of normalized effective diffusivity obtained by our model with and without Knudsen effect with the results of Moldrup et al. [30] model. Simulations were performed for a layer with the porosity of 0.50. Horizontal dashed-line shows the effect of Knudsen diffusion versus the impact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

شکل 10 مقایسه‌ی ضریب نفوذ مؤثر بی بعد به دست آمده از مدل میکروسکوپی حاضر با اعمال و بدون اعمال اثر نفوذ نادسن با تقریب به دست آمده از مدل مولدراپ و همکاران [30]. محاسبات برای لایه کاتالیزور با ضریب تخلخل 0.50 انجام گردید. خط چین افقی اثر نفوذ نادسن را در مقابل اثر وجود آب نشان می‌دهد.

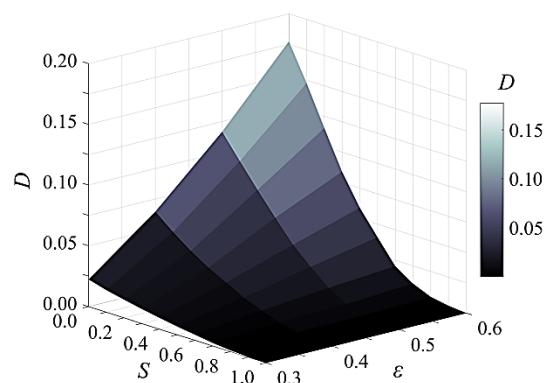


Fig. 9 A surface fitted on the results of the simulations which shows the variation of normalized effective diffusivity versus saturation and porosity.

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

1	مرز ورودی	بسیار کمتر اکسیژن در آب نسبت به هوا است (حدود 4 مرتبه بزرگی).
2	مرز خروجی	همچنین، با استفاده از ضریب نفوذ مؤثر بی بعد به دست آمده از شبیه سازی ها
A	حاوی هوا	مقدار عامل پیچ و خم برای حالت خشک در شرایط دوبعدی و سه بعدی
eff	مؤثر	حاصل گردید. با توجه به مقادیر کمتر ضریب نفوذ مؤثر در محیط دوبعدی
Kn	اثر نادسن	نسبت به محیط سه بعدی مقدار عامل پیچ و خم بیشتری حاصل گردید. این
N <sub>2</sub>	نیتروژن	بدان معنا است که چنانچه محیطی پر پیچ و خم تر باشد مقدار ضریب نفوذ
O <sub>2</sub>	اکسیژن	مؤثر آن کمتر خواهد بود.

### 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 proton 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. Barzgary, 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. Djalali, 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. Djalali, 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

نتایج این تحقیق، در شرایط عدم وجود اثرات نادسن، تطابق خوبی با تقریب های نیمه تجربی نفوذ گاز در خاک های اشباع و نیمه اشباع ارائه شده توسط مولدراپ و همکاران [30] دارند. در مدل حاضر، آب تولید شده توسط واکنش های الکتروشیمیایی به صورت شار ثابت خروجی از سطح آگلومرها به سمت حفره های بین آگلومرها فرض گردید. هرچند، اعمال دقیق تر واکنش های الکتروشیمیایی در شبیه سازی های جریان دوفازی، به همراه ساختار واقعی سه بعدی لایه کاتالیزور و اعمال اثر ضد آب بودن این لایه می توانند موضوعات مناسبی برای تحقیقات آینده باشند.

### 6- فهرست علائم

A	سطح مقطع هندسه ی محاط بر دامنه ی حل (m <sup>2</sup> )
c	غلظت (molm <sup>-3</sup> )
Ca	عدد مویبگی
D	ضریب نفوذ بی بعد
d <sub>p</sub>	قطر حفره (m)
F <sub>s</sub>	نیروی کشش سطحی (N)
g	شتاب گرانش (ms <sup>-2</sup> )
H <sup>cc</sup>	ثابت حل شوندگی هانری
J	شار خروجی اکسیژن (mols <sup>-1</sup> )
L	طول دامنه ی حل (L)
M	جرم مولکولی (grmol <sup>-1</sup> )
p	فشار (atm)
R	ثابت جهانی گازها (Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
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 <sup>-1</sup> )
U <sub>r</sub>	سرعت سطح مشترک آب-هوا (ms <sup>-1</sup> )

### علائم یونانی

α	نسبت حجمی آب در هر سلول محاسباتی
ε	ضریب تخلخل
μ	لزجت سیال (Pas)
ρ	دانسیته ی سیال (kgm <sup>-3</sup> )
σ	کشش سطحی (Nm <sup>-1</sup> )
τ	عامل پیچ و خم

### بالانویس ها

a	هوا
w	آب

### زیرنویس ها



- [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. Spemjak, 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.