



Effect On Improving Hydrodynamic And Thermal Performance Of Primary Al-H₂O₂ Flow Battery By Adding Separator Membrane Among Anode And Cathode Electrodes Based On Experimental And Numerical Studies

Alireza Pazhan¹ | Saeed Nahidi^{2*}

1. MSc in mechanical engineering, Imam Hossein Comprehensive University. Email: alirezapazhan@yahoo.com

2. Corresponding Author, Academic Staf, Imam Hossein Comprehensive University. Email: Saeednahidi@yahoo.com

ARTICLE INFO

Article type:
Research Paper

Article History:

Received 05 January 2024

Revised 04 February 2024

Accepted 05 March 2024

Published Online 26 August 2024

Keywords:

Al-H₂O₂ flow battery, separator, hydrodynamic performance, thermal performance, temperature rise rate.

ABSTRACT

Al-H₂O₂ battery is a primary flow battery used in underwater systems. These batteries are of interest for air-independent power sources in underwater vehicles. Currently, with the development of the use of light and smart underwater vehicles and the need to increase the durability of the submarine, special attention has been paid to these batteries. In this study, the effect of the separator membrane on the Al-H₂O₂ battery on the hydrodynamic and thermal performance of this battery has been investigated numerically and experimentally. The use of the separator is to prevent short circuit in the battery, to control the corrosion rate of aluminum and also to improve the performance of the battery. Comsol software has been used to simulate the hydrodynamic and thermoelectrochemical performance of the Al-H₂O₂ battery. Also, k- ω turbulence model is used to solve momentum conservation equations. In order to validate the numerical results, experimental tests were performed. The numerical results were in good agreement with the experimental results. By increasing the current to two times in the case of using the separator, the average voltage has changed over time from 1.07 V in the case without the separator to 0.97 V in the case with the separator. The voltage change was about 10%, while the current increased by 100%. This indicates improved battery performance and higher power draw when using the separator. Experimental and numerical results showed that the use of a separator in the Al-H₂O₂ battery improves the performance of the battery due to the prevention of direct contact between the H₂O₂ and the aluminum surface.

Cite this article: Pazhan, A. & Nahidi, S. (2024). Effect On Improving Hydrodynamic And Thermal Performance Of Primary Al-H₂O₂ Flow Battery By Adding Separator Membrane Among Anode And Cathode Electrodes Based On Experimental And Numerical Studies. *Journal of Sustainable Energy Systems*, 3 (2), 113-138. DOI: <http://doi.org/10.22059/ses.2024.376446.1066>



© Alireza Pazhan, Saeed Nahidi

Publisher: University of Tehran Press.

DOI: <http://doi.org/10.22059/ses.2024.376446.1066>

1. Introduction

Al-H₂O₂ battery is a primary flow battery with aluminum as the anode and hydrogen peroxide as the oxidant. Various cathode electrodes can be used, such as graphite, nickel foam, or electrodes catalyzed by platinum or iridium. The battery can be used in underwater vehicles as an air independent power source. Challenges in optimizing the battery's performance include corrosion of the aluminum anode, loss of active surface due to contact with hydrogen peroxide, limited discharge rate, and hydrogen peroxide instability. A new arrangement called the two-flow battery has been proposed to address these challenges, involving methods like using a separator or a porous cathode electrode to separate hydrogen peroxide from aluminum. In this research, the effect of the separator on the performance of the Al-H₂O₂ battery has been investigated using numerical and experimental methods.

2. Material and Method

Electrochemical reaction in Al-H₂O₂ battery involves anodic half reaction, cathodic half reaction, corrosion side reaction, direct reaction of hydrogen peroxide with aluminum, and decomposition reaction of hydrogen peroxide. The battery system is simulated in Comsol software under experimental conditions with consideration for non-isothermal system. Heat transfer with the environment is considered for the cell and electrolyte tank. The k- ω turbulence model for fluid flow is used to simulate the two-phase flow of hydrogen gas and electrolyte. The aluminum used in the battery is of high purity with a small percentage of tin or stanate to reduce corrosion rate. The battery cell consists of cathode and anode with specific dimensions and distance. During experimental testing, the current of the circuit is set to 250 mA and the voltage is recorded using a voltmeter.

3. Result

By comparing the performance of the battery with and without the separator, it can be seen that the change in voltage with the doubling of the current was about 10%, while the current increased by 100% and increasing current did not significantly decrease voltage with separator, indicating improved battery performance. Also, the results show an acceptable agreement between the results of numerical and experimental tests. Numerical simulation results include different graphs for battery performance, including speed distribution, temperature distribution, and change of concentration of different species over time, in the states with separator and without separator. The results showed that the separator increases the flow rate and reduces the time of electrode and electrolyte being together. In both cases with and without the presence of a separator, the temperature of the anode is higher due to heat generation in the aluminum corrosion reaction. In numerical tests, the concentration of different species was also measured, and the results showed that the concentration of hydroxyl ion remained constant over time. Aluminate ion concentration also increases with time and doubles when using a separator. The increase in aluminate ion concentration indicates the conversion of aluminum metal to aluminate ion.

4. Discussion and Conclusion

The purpose of this article is to investigate the effect of the separator on the hydrodynamic and thermal performance of the Al-H₂O₂ battery. It was observed that the electrochemical and thermal performance of the battery is influenced by various factors. For this reason, two options of using a battery without a separator and using a separator to prevent the mixing of electrolytes were investigated. Comsol software was used for numerical simulation and experimental tests were also performed to validate the results. A short distance between the anode and the cathode in the battery can cause a short circuit, which is one of the reasons for using a separator. Separators are also used to control the corrosion rate of aluminum.

The battery voltage graph showed that using the separator resulted in a lower voltage drop when the current was doubled, indicating increased power and improved battery performance. Also, the experimental and numerical results showed that the use of a separator increases battery performance by preventing direct contact between hydrogen peroxide and aluminum.



انتشارات دانشگاه تهران

فصلنامه سیستم‌های انرژی پایدار

شاپا الکترونیک: ۲۹۸۰-۸۶۹۳

سایت نشریه: <https://ses.ut.ac.ir>

بهبود عملکرد هیدرودینامیکی و حرارتی باتری جریان آلومینیوم هیدروژن پراکسید با افزودن غشای جداکننده آند و کاتد بر اساس مطالعات تجربی و عددی

علیرضا پاژن^۱ | سعید ناهیدی^{۲*}

۱. کارشناسی ارشد، مهندسی مکانیک - گرایش مهندسی دریا، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران، ایران. رایانامه: alirezapazhan@yahoo.com

۲. نویسنده مسئول، استادیار، دانشکده فنی - مهندسی، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران، ایران. رایانامه: saeednahidi@yahoo.com

اطلاعات مقاله

چکیده

نوع مقاله:

پژوهشی

تاریخ‌های مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۰/۱۵

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۲/۱۱/۱۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۲/۱۵

تاریخ انتشار: ۱۴۰۳/۰۶/۰۵

کلیدواژه:

باتری جریان آلومینیوم - هیدروژن پراکسید،

جداکننده،

عملکرد هیدرودینامیکی،

عملکرد حرارتی،

نرخ افزایش دما.

باتری آلومینیوم - هیدروژن پراکسید، یک باتری جریان یک‌بار مصرف است. استفاده از این نوع از باتری‌ها در سامانه‌های زیرسطحی به عنوان یک منبع تأمین توان مستقل از هوا (AIP) همواره مورد توجه بوده است. هم‌اکنون نیز با توسعه استفاده از انواع زیرسطحی‌های سبک و هوشمند و نیاز به افزایش ماندگاری بیشتر در زیرسطح، به این باتری‌ها توجه ویژه شده است. در این مطالعه به صورت عددی و تجربی اثر جداکننده روی باتری آلومینیوم- هیدروژن پراکسید بر عملکرد هیدرودینامیکی و حرارتی این باتری بررسی شده است. استفاده از جداکننده به منظور جلوگیری از اتصال کوتاه در باتری، کنترل نرخ خوردگی آلومینیوم و همچنین بهبود عملکرد باتری است. برای شبیه‌سازی عملکرد هیدرودینامیکی و ترموالکتروشیمیایی باتری آلومینیوم- هیدروژن پراکسید از نرم‌افزار کامسول استفاده شده است. همچنین، از مدل اغتشاشی $k-\omega$ برای حل معادلات بقای مومنتوم استفاده شده است. به منظور اعتبارسنجی نتایج عددی، آزمایش‌های تجربی انجام شدند. نتایج عددی تطابق خوبی با نتایج تجربی داشتند. با افزایش جریان به دو برابر در حالت استفاده از جداکننده، متوسط ولتاژ طی زمان از $1/07$ ولت در حالت بدون جداکننده به $0/97$ ولت در حالت با جداکننده تغییر کرده است. تغییر ولتاژ حدود ۱۰ درصد بوده است، در حالی که جریان به اندازه ۱۰۰ درصد افزایش یافته است. این امر نشان‌دهنده بهبود عملکرد باتری و دریافت توان بالاتر هنگام استفاده از جداکننده است. نتایج تجربی و عددی نشان داد استفاده از جداکننده در باتری آلومینیوم- هیدروژن پراکسید به دلیل پیشگیری از تماس مستقیم میان هیدروژن پراکسید و سطح آلومینیوم عملکرد باتری را بهبود می‌دهد.

استناد: پاژن، علیرضا؛ ناهیدی، سعید. (۱۴۰۳). بهبود عملکرد هیدرودینامیکی و حرارتی باتری جریان آلومینیوم هیدروژن پراکسید با افزودن غشای جداکننده آند و کاتد بر اساس مطالعات تجربی و عددی. فصلنامه سیستم‌های انرژی پایدار، ۳ (۲) ۱۱۳-۱۳۸. DOI: <http://doi.org/10.22059/ses.2024.376446.1066>

ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.

© علیرضا پاژن، سعید ناهیدی

DOI: <http://doi.org/10.22059/ses.2024.376446.1066>



لیست علائم مخفف

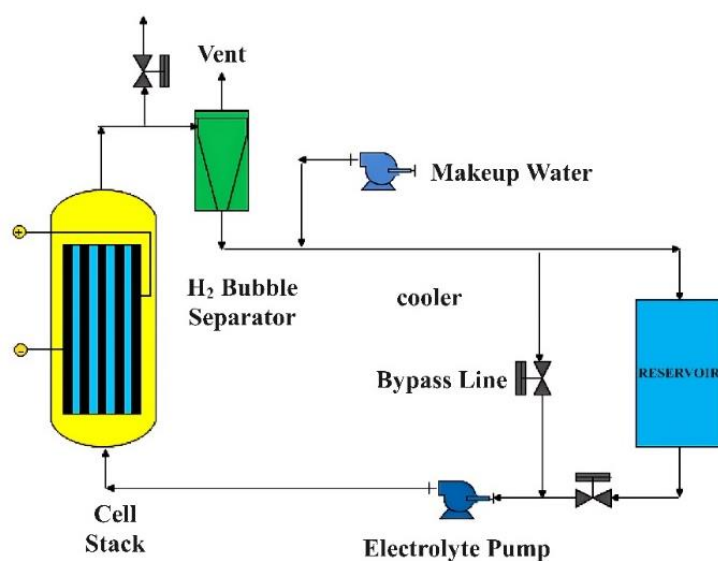
| علائم مخفف | شرح پارامتر مخفف شده | علائم مخفف | شرح پارامتر مخفف شده |
|----------------|-------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------------------|
| $v_{i,m}$ | ضریب استوکیومتری | Al-H ₂ O ₂ | آلومینیوم - هیدروژن پراکسید |
| i_m | چگالی جریان الکتریکی | AIP | منبع تأمین توان مستقل از هوا |
| i | چگالی جریان الکترون در معادله باتلر والمر | AUV | زیرسطحی‌های بدون سرنشین |
| i_0 | چگالی جریان تبدلی | $E_{eq,m}$ | اختلاف پتانسیل در شرایط تعادلی |
| α_a | ضریب انتقال آند | ΔG | تغییرات انرژی آزاد گیبس |
| η | پتانسیل اضافی | n | تعداد الکترون‌های درگیر در واکنش |
| α_c | ضریب انتقال کاتد | F | ثابت فارادی |
| i_{loc} | چگالی جریان تبدلی با تابعیت غلظتی | R | ثابت گازها |
| c_i | غلظت گونه i | T | دما |
| $\gamma_{i,a}$ | مرتبه واکنش آندی | K | ثابت تعادل |
| $\gamma_{t,c}$ | مرتبه واکنش کاتدی | E | پتانسیل سلول |
| N_i | شار جرمی | n | تعداد الکترون‌های در حال تبادل |
| $R_{i,tot}$ | سرعت خالص تولید یا مصرف گونه شیمیایی i | ϕ_s | پتانسیل الکتریکی الکترون |
| D_i | ضریب نفوذ جرمی | ϕ_l | پتانسیل الکتریکی الکترولیت |
| z_i | بار الکتریکی | E_f | پتانسیل رسمی اندازه‌گیری شده |
| $u_{m,i}$ | تحرک گونه i | $R_{i,molar}$ | نرخ تولید یا مصرف گونه‌های مختلف |
| p | فشار | u | سرعت الکترولیت |
| Q_{RH} | تولید گرمای واکنش | i_l | بردار چگالی جریان در الکترولیت |
| ρ | چگالی سیال | Q_l | منبع تولید یا مصرف جریان الکتریکی |
| C_p | ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت | i_s | جریان الکتریکی در داخل الکترون |
| q | شار حرارتی رسانش | Q_s | تولید یا مصرف بار الکتریکی در دامنه الکترون |
| q_r | شار حرارتی تابش | σ_s | هدایت الکتریکی الکترون |
| ΔH_m | تغییرات آنتالپی واکنش | α_p | ضریب انبساط حرارتی |
| $i_{n,s}$ | چگالی جریان | τ | تانسور تنش |
| ΔS_m | آنتروپی خالص واکنش | Q | منبع تولید یا مصرف انرژی به غیر از اتلاف ویسکوز |

۱. مقدمه

سیستم‌های تأمین توان مدرن به طور فزاینده‌ای به سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی مانند باتری‌ها وابسته هستند. این سیستم‌ها نقش مهمی در برقراری تعادل بین تولید و تقاضا ایفا می‌کنند، به‌ویژه با افزایش ادغام منابع انرژی تجدیدپذیر مانند نیروگاه‌های خورشیدی و بادی که توان خروجی متناوبی دارند [۱]. یکی از منابع سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی، باتری‌های فعال شونده با آب دریا هستند. این باتری‌ها منابع انرژی بالقوه برای ابزارهای زیر آب مانند سونوبوی، دستگاه‌های دفاعی زیر آب، تجهیزات نجات هوا- دریا، زیرسطحی‌های بدون سرنشین و امواج رادیویی هواشناسی هستند [۲]. چنین باتری‌هایی را می‌توان برای طیف وسیعی از چرخه‌های کاری، از چند دقیقه تا چند روز، برای جریان کم و زیاد، پالس و عملکرد ثابت طراحی کرد [۳]. از آنجایی که آب دریا الکترولیت است، الکترودها در یک محفظه فشار قرار نمی‌گیرند و چگالی توان به طور بالقوه بسیار بالا است [۴]. به همین دلیل در دهه اخیر، محققان زیادی روی تحقیقات برای رسیدن به عملکرد بهینه این گونه باتری‌ها متمرکز شده‌اند. تحقیقات اخیر روی باتری‌های فعال شونده با آب دریا به توسعه انواع باتری‌های کاربردی با ساختارها و خواص مختلف برای برآوردن نیازهای کاربردهای نظامی و غیرنظامی منجر شده است [۵ و ۶]. یکی از عوامل مؤثر بر عملکرد باتری‌های فعال شونده با آب دریا، انتخاب ماده الکترون است که می‌تواند ولتاژ تخلیه و ظرفیت واقعی باتری را تعیین کند. آندها عموماً از فلزات نسبتاً ارزان قیمتی مانند لیتیوم، سدیم، منیزیم، آلومینیوم، روی و غیره ساخته می‌شوند که از لحاظ تئوری توان الکتریکی بالاتری را ارائه می‌دهند

[۷-۹]. با این حال، فلزات قلیایی لیتیوم و سدیم بسیار واکنش‌پذیر هستند و واکنش شدید آن‌ها با آب دریا به‌سختی قابل کنترل است، بنابراین استفاده از آن‌ها کمتر رایج است [۱۰]. روی به‌طور کلی با آب دریا واکنش جانبی ندارد، اما ولتاژ آن بسیار کمتر از منیزیم است و روی حل‌شده در تخلیه به‌راحتی کاهش می‌یابد و کریستال‌های دندربتی روی را تشکیل می‌دهد که به اتصال کوتاه در باتری منجر می‌شود [۱۱]. بنابراین، برای باتری‌های فعال‌شونده با آب دریا عمدتاً از فلزات ارزان و فراوان منیزیم و آلومینیوم به‌عنوان ماده‌اندی استفاده می‌کنند. در این بین، آلومینیوم با داشتن ظرفیت انرژی نظری بالا، توجه بسیاری از محققان را به توسعه باتری‌های آلومینیومی جلب کرده است [۱۲-۱۴].

باتری آلومینیوم آب دریا با ماده‌فعال هیدروژن پراکسید، یا به‌اختصار باتری آلومینیوم-هیدروژن پراکسید، یک باتری جریان‌ی یک‌بارمصرف است که در آن از آلومینیوم به‌عنوان الکترود آند استفاده می‌شود. الکترود کاتد مورد استفاده در این باتری یک الکترود خنثی است که سطح واکنش مورد نیاز برای اکسایش ماده‌اکسنده که در این باتری هیدروژن پراکسید است را فراهم می‌آورد. الکترودهای مختلفی برای کاتد مورد استفاده قرار می‌گیرند که شامل الکترود گرافیت، فوم نیکل، الکترودهای کاتالیزه‌شده با پلاتین، ایریدیم و غیره است. این باتری جریان‌ی بوده و الکترولیت آن آب دریا است که به آن هیدروژن پراکسید تزریق می‌شود و به‌عنوان اکسنده روی الکترود کاتد، تحت نیم‌واکنش کاهشی قرار می‌گیرد [۱۵ و ۱۶]. یک باتری متشکل از یک یا چند سلول است که به صورت سری یا موازی یا ترکیبی به یکدیگر متصل شده‌اند، تا ولتاژ و ظرفیت مورد نیاز را تأمین کنند. مجموعه‌ی مورد نظر برای شبیه‌سازی باتری آلومینیوم-هیدروژن پراکسید متشکل از سلول الکتروشیمیایی با ابعاد معین است. این سلول متشکل از سه بخش اصلی به همراه مخزن خارجی الکترولیت در نظر گرفته شده است. بخش اول الکترود آند، بخش دوم الکترولیت در حال جریان و بخش سوم نیز الکترود کاتد است. علاوه بر این سه دامنه، در خارج از سیستم مخزن ذخیره‌سازی الکترولیت قرار گرفته است. در شکل ۱ شماتیکی از باتری آلومینیوم-هیدروژن پراکسید نشان داده شده است.



شکل ۱. شماتیکی از باتری آلومینیوم - هیدروژن پراکسید

استفاده از این نوع باتری‌ها در سامانه‌های زیرسطحی به‌عنوان یک منبع تأمین توان مستقل از هوا (AIP) مورد توجه بوده، به طوری که در زیرسطحی‌های بدون سرنشین (AUV^۱) مانند ۳ هزار HUGIN مورد استفاده قرار گرفته است [۱۷]. در شکل ۲ زیرسطحی بدون سرنشین ۳ هزار HUGIN در کنار باتری آن نشان داده شده است.



ب

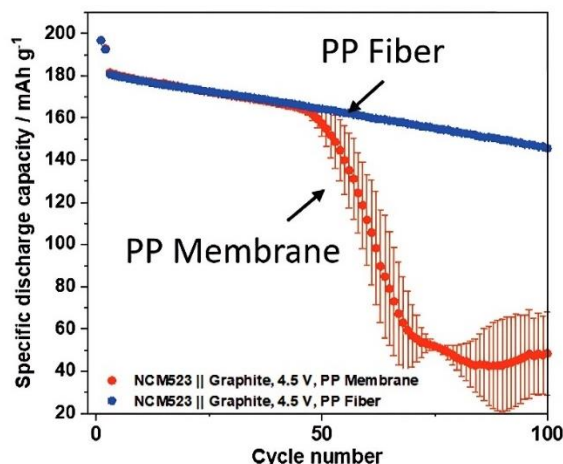


الف

شکل ۲. الف) زیرسطحی بدون سرنشین ۳ هزار HUGIN و ب) سیستم باتری این زیرسطحی [۱۸]

در پژوهش راثو و همکارانش [۱۹] به بررسی مشکلات و موانع موجود برای دستیابی به عملکرد بهینه باتری آلومینیوم-هیدروژن پراکسید پرداخته شده است. بر اساس جمع‌بندی‌های صورت‌گرفته توسط این محققان موانع و مشکلات اصلی در باتری آلومینیوم-هیدروژن پراکسید شامل نرخ بالای واکنش خوردگی آند آلومینیوم، از بین رفتن سطح فعال آلومینیوم بر اثر تماس با هیدروژن پراکسید، نرخ تخلیه محدود به واسطه موارد یادشده و ناپایداری هیدروژن پراکسید هستند. مارش و همکاران [۲۰] نیز در یک ثبت اختراع چیدمان جدیدی از باتری آلومینیوم-هیدروژن پراکسید تحت عنوان باتری دو جریانی ارائه کرده و در آن سعی کرده‌اند تا با ابتکاراتی موانع موجود در عملکرد این باتری رفع شود. بر اساس این مطالعه، از جمله موانع افزایش کارایی باتری آلومینیوم-هیدروژن پراکسید تماس مستقیم هیدروژن پراکسید با آلومینیوم است که به دو طریق هدررفت مواد بر اثر واکنش مستقیم و نیز کاهش سطح فعال آلومینیوم روی عملکرد باتری تأثیر منفی می‌گذارد و لذا برای جداسازی هیدروژن پراکسید و آلومینیوم دو روش را مورد توجه قرار دادند؛ اولین روش استفاده از یک جداکننده است که باید اجازه عبور اجزای کاتیونی به سمت آند را ندهد و از طرفی، رسانایی یونی مناسبی را فراهم آورد. دومین روش استفاده از یک الکتروکاتد متخلخل است که دو وظیفه اعم از فراهم آوردن سطح واکنش برای هیدروژن پراکسید و دیگری حائل شدن میان دو الکترولیت و پیشگیری از اختلاط آن‌ها را به صورت هم‌زمان انجام می‌دهد. تحقیقات مختلفی بر بهبود خواص جداکننده برای رفع مشکلاتی مانند قابلیت خیس‌شوندگی الکترولیت، پایداری حرارتی و رشد دندردیتی انجام شده‌اند. پوشش‌هایی با مواد مانند نانوذرات Al_2O_3 ، نانو سلولز، پلی‌ایمید و چارچوب‌های فلزی-آلی برای بهبود عملکرد جداکننده با افزایش جذب الکترولیت، هدایت یونی و پایداری حرارتی و در عین حال کاهش رشد دندردیتی و اتصال کوتاه داخلی ایجاد شده‌اند [۲۱-۲۴]. در پژوهشی اسون کلین^۱ و همکاران به بررسی تأثیر جداکننده و واکنش‌پذیری آن نسبت به الکترولیت بر عملکرد سلول‌های گرافیتی NCM523 با ولتاژ بالا پرداختند و تمرکز این پژوهش بر ارزیابی غشای پلی‌پروپیلنی و فیبر پلی‌پروپیلنی بود. نتایج نشان داد استفاده از غشای پروپیلنی عملکرد چرخه شارژ/دشارژ عالی را در ۴/۳ ولت با حفظ ظرفیت ۹۷ درصد پس از ۱۰۰ چرخه دارد [۲۵]. شکل ۳ نتیجه مقایسه عملکرد چرخه شارژ/دشارژ سلول‌های گرافیتی NCM523 با استفاده از جداکننده‌های فیبر پلی‌پروپیلنی و غشای پلی‌پروپیلنی را در پژوهش کلین و همکاران نشان می‌دهد.

در پژوهش دیگری که در بررسی اثر تخلخل جداکننده توسط کانان انجام شده است، استفاده از جداکننده با تخلخل کمتر، به افزایش ظرفیت باتری و کاهش امپدانس الکتریکی منجر شده است [۲۶]. در پژوهشی دیگر توسط لی و همکارانش [۲۷] یک شبه پیل سوختی آلومینیوم-هیدروژن پراکسید با استفاده از کاتد بر پایه فوم نیکل و استفاده از نانوسیم‌های اکسید کبالت (Co_3O_4) ساخته شده و اثر پارامترهای مختلف از جمله غلظت هیدروژن پراکسید، دما و دبی روی عملکرد باتری آلومینیوم-هیدروژن پراکسید مورد مطالعه قرار گرفت. با افزایش دبی به دلیل کاهش پلاریزاسیون غلظتی در الکتروکاتد عملکرد سلول بهتر می‌شود.



شکل ۳. مقایسه عملکرد چرخه شارژ/دشارژ سلول‌های گرافیتی NCM523 با استفاده از جداکننده‌های فیبر پلی‌پروپیلنی و غشای پلی‌پروپیلنی

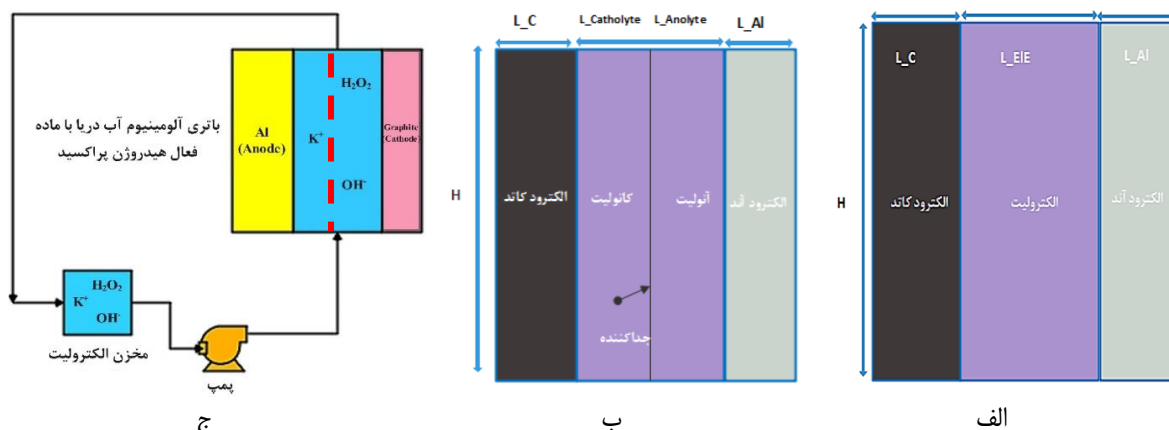
باتری‌های آلومینیوم - هیدروژن پراکسید به دلیل پتانسیل خود به عنوان ابزارهای ذخیره‌سازی انرژی ایمن و کارآمد، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. با این حال، توسعه این باتری‌ها با چالش‌هایی روبه‌رو است. خوردگی آند آلومینیوم، واکنش‌های جانبی ناخواسته و اتصال کوتاه باتری به دلیل فاصله کم بین آند و کاتد از جمله چالش‌های استفاده از این نوع باتری‌ها به شمار می‌روند. با غلبه بر این چالش‌ها، می‌توان امیدوار به تولید باتری‌های کارآمدتر، پایدارتر و با عمر طولانی‌تر بود. لذا افزودن جداکننده می‌تواند یکی از روش‌های کاهش این چالش‌ها و بهبود عملکرد باتری آلومینیوم - هیدروژن پراکسید باشد. با توجه به مطالعات انجام‌شده، به دلیل موقعیت ویژه‌ای که این باتری از آن برخوردار است، تحقیقات علمی انجام‌شده روی این نوع باتری انتشار محدودی داشته است. اگرچه در خصوص باتری آلومینیوم- هیدروژن پراکسید اطلاعات تجربی انتشار یافته است، اما می‌توان گفت که مطالعات عددی برای این باتری تا کنون انتشار نیافته است. از آنجا که تا کنون کمتر به اهمیت اثر حضور جداکننده بر عملکرد هیدرودینامیکی، ترمو الکتروشیمیایی و به طور کلی عملکرد بهینه این باتری توجه شده است، لذا در این مطالعه به صورت عددی و تجربی اثر جداکننده روی باتری آلومینیوم- هیدروژن پراکسید بر عملکرد هیدرودینامیکی و حرارتی این باتری توجه شده است. به همین منظور، در این مطالعه، ابتدا باتری جریان‌ی آلومینیوم- هیدروژن پراکسید بدون استفاده از جداکننده، که در آن امکان تماس میان آلومینیوم و هیدروژن پراکسید فراهم است، بررسی شده و سپس، با استفاده از جداکننده که از اختلاط دو الکترولیت جلوگیری می‌کند، مطالعه شده است. همچنین در شبیه‌سازی عددی علاوه بر ولتاژ باتری، سرعت الکترولیت، توزیع دما، غلظت یون هیدروکسیل و غلظت ذرات جامد آلومینات طی زمان برای باتری در دو حالت بدون جداکننده و با جداکننده مقایسه می‌شود تا اثر افزودن جداکننده بر عملکرد هیدرودینامیکی و حرارتی باتری جریان‌ی آلومینیوم هیدروژن پراکسید بررسی شود.

۲. معادلات حاکم و شرایط مرزی حاکم بر آن

سیستم واقعی باتری آلومینیوم - هیدروژن پراکسید به دلیل انجام واکنش خوردگی که یک واکنش جانبی روی سطح الکترود آند است، حباب‌های گاز هیدروژن به عنوان محصول جانبی و نامطلوب تولید می‌شوند. بنابراین از نظر هیدرودینامیکی و سیالاتی این باتری یک سیستم دوفازی است که در آن فاز گاز ناپیوسته متشکل از حباب‌های هیدروژن در فاز پیوسته الکترولیت در جریان است. الکترود آند از جنس آلومینیوم، الکترود کاتد از جنس گرافیت و الکترولیت مورد استفاده پتاسیم هیدروکسید با غلظت ۳ مولار است.

۲.۱. هندسه

هندسه در نظر گرفته‌شده برای این باتری، هندسه دوبعدی به صورت شکل ۴ است. ابعاد و اندازه سلول مفروض برای شبیه‌سازی عددی، بر اساس سلول طراحی شده جهت انجام آزمایش‌های تجربی است.



شکل ۴. هندسه و ابعاد باتری آلومینیوم- هیدروژن پراکسید الف) بدون استفاده از جداکننده؛ ب) با استفاده از جداکننده؛ ج) شماتیک کل باتری

۲.۲. معادلات حاکم

در این پژوهش برای شبیه‌سازی عملکرد هیدرودینامیکی و ترمو الکتروشیمیایی باتری آلومینیوم- هیدروژن پراکسید از نرم‌افزار تجاری کامسول استفاده شده است. با توجه به اینکه که اگر بخواهیم شبیه‌سازی منطبق بر واقعیت داشته باشیم، باید فرایندهای فیزیکی- شیمیایی سیستم باتری و نیز پدیده تولید حباب روی سطح الکترودها و رشد و جدایش آن‌ها و ایجاد جریان دوفازی (بهتر است گفته شود جریان الکترولیت چندفازی) در یک مدل مورد بررسی قرار گیرند. اما با توجه به اینکه این سیستم پیچیده بوده و در شبیه‌سازی آن فیزیک‌های چندگانه‌ای درگیر هستند، لذا به دلیل دشواری‌های موجود در حل مسئله حاضر مقرر شده است که در شبیه‌سازی عملکرد هیدرودینامیکی و ترمو الکتروشیمیایی باتری، پدیده رشد و ائتلاف حباب‌های گازی تولیدشده در این فرایند، صرف‌نظر شود اگرچه نرخ تولید حباب روی سطح الکترودها به واسطه در نظر گرفتن معادلات ترمو الکتروشیمیایی قابل محاسبه خواهد بود. به منظور تنظیم پارامترهای شبیه‌سازی و نیز اعتبارسنجی نتایج به‌دست‌آمده به اطلاعات آزمایشگاهی نیاز خواهد بود. این اطلاعات از طریق انجام آزمایش‌های تجربی به دست خواهد آمد. بنابراین پس از شبیه‌سازی با مقادیر مفروضی از پارامترها نتایج حاصل برای متغیرهای مهم مانند نمودار ولتاژ- زمان، شار هیدروژن تولیدی، مورد سنجش و ارزیابی قرار می‌گیرند. در صورتی که نتایج شبیه‌سازی با مقادیر گزارش‌شده برای متغیرهای مورد نظر متفاوت باشد، روند باز تنظیم پارامترها صورت می‌گیرد تا در نهایت مقدار بهینه پارامترها به دست آید.

۲.۲.۱. واکنش‌های الکتروشیمیایی حاضر بر سیستم باتری آلومینیوم- هیدروژن پراکسید

واکنش الکتروشیمیایی شامل نیم‌واکنش آندی، نیم‌واکنش کاتدی و واکنش جانبی خوردگی، واکنش مستقیم هیدروژن پراکسید با آلومینیوم و واکنش تجزیه هیدروژن پراکسید است. در مراجع مختلف مکانیزم‌های گوناگونی برای مدل‌سازی واکنش‌های موجود در باتری آلومینیوم- هیدروژن پراکسید ارائه شده است [۱۷ و ۱۹]. در جدول ۱ مکانیزم‌های اتخاذی در این مطالعه عددی برای هر واکنش ارائه شده است.

جدول ۱. واکنش‌های الکتروشیمیایی در باتری آلومینیوم- هیدروژن پراکسید

| واکنش مربوط | نوع پدیده |
|---------------------------------------------------|------------------------------------|
| $2Al + 8OH^- \rightarrow 2AlO_2^- + 4H_2O + 6e^-$ | اکسایش آلومینیوم |
| $3H_2O_2 + 2e^- \rightarrow 6OH^-$ | کاهش هیدروژن پراکسید |
| $6H_2O + 6e^- \rightarrow 6OH^- + 3H_2$ | نیم‌واکنش کاهش در خوردگی آلومینیوم |
| $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$ | واکنش تجزیه هیدروژن پراکسید |

۲.۲.۲. ترمودینامیک واکنش‌های الکتروشیمیایی

یک واکنش الکتروشیمیایی شامل برهم‌کنشی است که تبادل الکترون با الکترودها را در بر می‌گیرد. این واکنش در یک نیم‌سل نمی‌تواند به تنهایی رخ دهد مگر اینکه به یک نیم‌سل دیگر مرتبط باشد، که در مجموع یک سلول الکتروشیمیایی کامل را تشکیل می‌دهند. هر یک از واکنش‌ها تغییرات انرژی آزاد گیبس مخصوص خود را دارند که تعیین‌کننده خودبه‌خودی بودن واکنش از لحاظ ترمودینامیکی بوده و با رابطه ۱ به پتانسیل تعادلی بین الکتروده و الکترولیت، مرتبط است.

$$E_{eq,m} = -\frac{\Delta G}{n_m F} \quad (1)$$

در این رابطه $E_{eq,m}$ اختلاف پتانسیل در شرایط تعادلی است و F ثابت فارادی و n تعداد الکترون‌های درگیر در واکنش است. m اندیس واکنش و ΔG تغییرات انرژی آزاد گیبس واکنش است. از روابط ترمودینامیکی استاندارد می‌توان رابطه ۲ را نوشت:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (2)$$

و در نهایت رابطه ۳ بین پتانسیل سلول با پتانسیل تعادلی آن در شرایط استاندارد برقرار خواهد بود:

$$E - E_{eq} = \frac{RT}{nF} \ln K \quad (3)$$

معادله ۳ به نام معادله نرنست شناخته می‌شود. این معادله الزاماً برای سیستم‌های خارج از حالت تعادل ترمودینامیکی صادق نیست، بلکه در شرایط تعادل ترمودینامیکی معتبر است. با فرض اینکه گونه‌های شیمیایی در فاز مایع رفتار ایده‌آل دارند (محلول ایده‌آل) و اثرات فعالیت را می‌توان به عنوان یک ثابت در نظر گرفت، برای واکنش تبدیل میان گونه‌های اکسایش یافته و کاهش یافته تک‌مولکولی رابطه ۴ را می‌توان نوشت:

$$[ox] = [red] \exp\left(\left(\frac{nF}{RT}\right)(\phi_s - \phi_l - E_f)\right) \quad (4)$$

بنابراین می‌توان گفت که در حالت تعادل، غلظت محصولات و واکنش‌دهنده‌ها در سطوح الکترولیت - الکتروده به کمک رابطه‌ای که به اختلاف پتانسیل بین دو فاز و دو پارامتر از واکنش یعنی n (تعداد الکترون‌های در حال تبادل به ازای یک مول واکنش‌دهنده) و (پتانسیل رسمی اندازه‌گیری شده E_f) ارتباط داده می‌شود. تفاوت اختلاف پتانسیل الکتروده و الکترولیت از مقدار تعادلی آن، به عنوان اضافه پتانسیل^۱ شناخته می‌شود و به یک واکنش خاص که در فصل مشترک روی می‌دهد نسبت داده می‌شود و نحوه محاسبه آن به صورت رابطه ۵ است:

$$\eta_m = \phi_s - \phi_l - E_{eq,m} \quad (5)$$

اضافه پتانسیل به پتانسیل الکتریکی الکتروده (ϕ_s) و الکترولیت (ϕ_l) وابسته است.

۲.۲.۳. سینتیک واکنش‌های الکتروشیمیایی

در این مطالعه نرخ تولید یا مصرف گونه‌های مختلف در معادلات الکتروشیمیایی که در فصل مشترک الکتروده - الکترولیت روی می‌دهد با استفاده از قانون فارادی به صورت رابطه ۶ به دست می‌آید:

$$R_{i,molar} = -\sum_m \frac{v_{i,m} i_m}{n_m F} \quad (6)$$

در رابطه ۶ i_m چگالی جریان الکتریکی و $v_{i,m}$ ضریب استوکیومتری جزء i در واکنش m است. برای بیان سینتیک واکنش الکتروشیمیایی، معادله باتلر-ولمر در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفته است، که یک فرایند برگشت‌پذیر را توصیف می‌کند و به صورت رابطه ۷ نوشته می‌شود:

$$i = i_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right) \quad (7)$$

قانون اهم برای جریان عبوری از الکترولیت با فرض رابطه خطی بین ولتاژ و چگالی جریان در میدان الکتریکی معتبر است. این فرض زمانی معتبر است که واکنش‌های الکتروشیمیایی در الکترودها سریع و افت پتانسیل در سطح مشترک الکترودها و الکترولیت ناچیز باشد. اگر واکنش‌های الکترودها با سرعت محدودی رخ دهد، توزیع جریان با رابطه توزیع جریان ثانویه بیان می‌شود. در مواردی که معادلات موازنه بار الکتریکی غیرخطی مورد نیاز باشد یا پلاریزاسیون الکترودها وابسته به غلظت باشد، از رابطه توزیع جریان ثالثیه استفاده می‌شود. در مدل‌سازی باتری آلومینیوم-هیدروژن پراکسید از این رابطه کاربری استفاده شده است و معادله سینتیکی معادله باتلر-ولمر با تابعیت غلظتی مورد استفاده قرار گرفته که در رابطه ۸ ارائه شده است.

$$i_{loc} = i_0 \left(\Pi \left(\frac{c_i}{c_{i,ref}} \right)^{\gamma_{i,a}} \exp \left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT} \right) - \Pi \left(\frac{c_i}{c_{i,ref}} \right)^{\gamma_{i,c}} \exp \left(\frac{-\alpha_c F \eta}{RT} \right) \right) \quad (8)$$

در این رابطه پارامترهای $\gamma_{t,c}$ و $\gamma_{i,a}$ به ترتیب مرتبه واکنش آندی و کاتدی نسبت به گونه i است.

۴.۲.۲. معادلات بقای جرم گونه‌های شیمیایی

موازنه جرم عمومی برای اجزای رقیق در یک الکترولیت توسط رابطه ۹ برای هر گونه i بیان می‌شود:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot N_i = R_{i,tot} \quad (9)$$

در این رابطه N_i شار جرمی جزء i و C_i غلظت گونه i است. شار جرمی در داخل الکترولیت به کمک معادلات نرنست-پلانک توصیف می‌شود و شار جرمی گونه‌های حل‌شده باردار (یون‌ها) را با مکانیزم‌های نفوذ، مهاجرت و جابه‌جایی در بر می‌گیرد. در معادله ۱۰ این شارها به ترتیب ترم‌های اول، دوم و سوم در سمت راست معادله هستند.

$$N_i = -D_i \nabla c_i - z_i u_{m,i} F c_i \nabla \phi_l + c_i u \quad (10)$$

در این رابطه پارامترهای z_i ، D_i و $u_{m,i}$ به ترتیب بار الکتریکی، ضریب نفوذ جرم و تحرک گونه i هستند. همچنین F ، ϕ_l و u به ترتیب ثابت فارادی، پتانسیل الکتریکی الکترولیت و سرعت الکترولیت هستند. چگالی جریان خالص را می‌توان با جمع کردن حاصل ضرب شار جرمی اجزای حامل بار الکتریکی در بار هر یک از آن‌ها به صورت رابطه ۱۱ بیان کرد:

$$i_l = F \sum z_i N_i \quad (11)$$

در رابطه ۱۱ بردار چگالی جریان در الکترولیت را نشان می‌دهد.

۵.۲.۲. معادلات بقای بار الکتریکی

برای به دست آوردن چگالی جریان در الکترولیت باید شار گونه‌های باردار را با یکدیگر جمع کرد، بنابراین جریان کل در الکترولیت به صورت رابطه ۱۲ است:

$$i_l = F \sum_{l=1}^n z_i \left(-D_i \nabla c_i - z_i u_{m,i} F c_i \nabla \phi_l \right) \quad (12)$$

در رابطه ۱۲ بردار چگالی جریان در الکترولیت است. قانون بقای بار الکتریکی در دامنه الکترولیت، معادله ۱۳ را به دست می‌دهد.

$$\nabla \cdot i_l = Q_l \quad (13)$$

در معادله ۱۳، Q_l منبع تولید یا مصرف جریان الکتریکی است. معادله ۱۴ نیز در کنار معادلات بقای جرم و بقای بار الکتریکی، حل می‌شود تا متغیر پتانسیل الکتریکی نیز از این دستگاه معادله دیفرانسیل قابل حصول باشد، این معادله شرط خنثی بودن الکتریکی محلول الکترولیت است.

$$\sum z_i c_i = 0 \quad (14)$$

معادله بقای بار الکتریکی در الکترودها جامد به صورت معادله ۱۵ است.

$$\nabla \cdot i_s = Q_s \quad (۱۵)$$

که در آن:

$$i_s = -\sigma_s \nabla \phi_s \quad (۱۶)$$

در رابطه ۱۶، ترم Q_s تولید یا مصرف بار الکتریکی در دامنه الکترود است.

۲.۲.۶. معادلات بقای مومنتوم

در بحث مدل سازی رفتار دینامیکی سیال ابتدا باید رژیم جریان سیال را تشخیص داد و سپس به صورت متناسب با این رژیم از مدل های شبیه سازی رفتار سیال استفاده کرد. عدد بدون بعد رینولدز معیار نوع رژیم سیال (آرام، گذرا یا درهم) در داخل مجاری است. با توجه به ابعاد سلول، رژیم جریانی آرام است. معادلات بقای مومنتوم به شرح رابطه ۱۷ است.

$$\rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \rho (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} = \nabla \cdot \left[-pI + \mu (\nabla \vec{u} + (\nabla \vec{u})^T) \right] + F \quad (۱۷)$$

معادله پیوستگی همراه با معادله بقای مومنتوم، توزیع سرعت و فشار را در سیستم به دست می دهد. برای سیال تراکم ناپذیر، معادله پیوستگی به صورت معادله ۱۸ است.

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (۱۸)$$

۲.۲.۷. معادلات بقای انرژی

معادله انرژی در محیط سیال به صورت معادله ۱۹ است،

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u \cdot \nabla T \right) + \nabla \cdot (q + q_r) = \alpha_p T \left(\frac{\partial p}{\partial t} + u \cdot \nabla p \right) + \tau \cdot \nabla u + Q \quad (۱۹)$$

در رابطه ۱۹ ρ چگالی سیال، C_p ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت، T دما، u بردار سرعت، q شار حرارتی رسانش، q_r شار حرارتی تابش و α_p ضریب انبساط حرارتی، p فشار، τ تانسور تنش و Q منبع تولید یا مصرف انرژی به غیر از اتلاف ویسکوز است. درخور یادآوری است که ترم سوم در سمت راست رابطه ۱۹، گرمای تولیدی در سیستم را نشان می دهد، که در باتری به دو دلیل عمده صورت می گیرد. - اثر ژول که به علت عبور جریان الکتریکی از داخل باتری پدید می آید. این انرژی برگشت ناپذیر بوده و هم در حالت شارژ و دشارژ باعث افزایش دمای باتری می شود.

انرژی تولید شده توسط واکنش های شیمیایی: این انرژی به دلیل وقوع واکنش های الکتروشیمیایی مطلوب و یا واکنش خوردگی نامطلوب در باتری رخ می دهد و به خلاف اثر ژول برگشت پذیر است. علامت انرژی آزاد شده یا گرفته شده هنگام شارژ و دشارژ قرینه است.

انتقال بار الکتریکی در مواد رسانای جامد و الکترولیت باعث تولید گرمای ژول مطابق معادله ۲۰ می شود:

$$Q_{JH} = -(i_s \cdot \nabla \phi_s + i_l \cdot \nabla \phi_l) \quad (۲۰)$$

برای دامنه الکترود یا الکترولیت این منبع حرارت کلی است. با استفاده از قانون فارادی برای واکنش الکترودی m در فصل مشترک فازهای رسانای الکترون و یون موازنه انرژی فوق مطابق معادله ۲۱ خواهد بود:

$$Q_m = \left(\left(\frac{\Delta H_m}{n_m F} \right) - \left(\frac{\Delta G_m}{n_m F} - \eta_{m,tot} \right) \right) i_m \quad (۲۱)$$

در این رابطه ΔH_m تغییرات آنتالپی واکنش، ΔG_m انرژی آزاد گیبس واکنش است که به صورت رابطه ۲۲ تعریف می شود:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (۲۲)$$

که در آن ΔS_m آنتروپی خالص واکنش است. پتانسیل تعادلی واکنش با استفاده از معادله ۲۳ به انرژی آزاد گیبس واکنش ارتباط پیدا می کند:

$$E_{eq,m} = \frac{\Delta G_m}{n_m F} \quad (۲۳)$$

در این معادله $\eta_{m,tot}$ مقدار کل اضافه پتانسیل است، که به صورت رابطه ۲۴ تعریف می‌شود:

$$\eta_{m,tot} = \phi_s - \phi_l - E_{eq,m} \quad (24)$$

معادله ۲۵ رابطه بین تغییر آنترپی و مشتق دمایی پتانسیل تعادلی استاندارد را نشان می‌دهد:

$$\frac{\partial E_{eq,m}}{\partial T} = \frac{\Delta S_m}{n_m F} \quad (25)$$

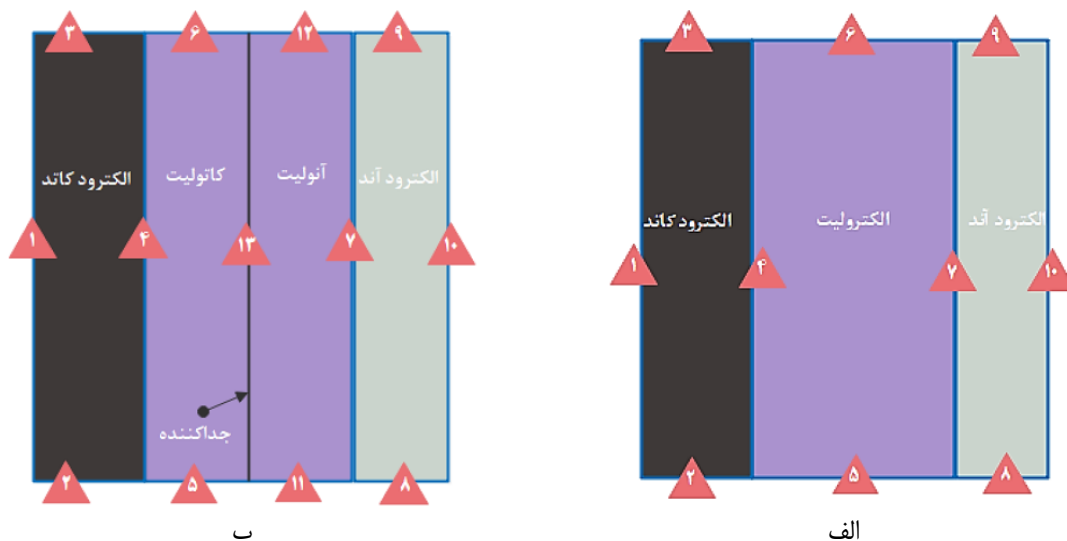
منبع محلی گرما به دلیل واکنش الکتروشیمیایی به رابطه ۲۶ منتهی می‌شود:

$$Q_m = \left(\phi_s - \phi_l - E_{eq,m} + T \frac{\partial E_{eq,m}}{\partial T} \right) i_m \quad (26)$$

در رابطه ۲۶، عبارت اضافه پتانسیل، افت‌های فعال‌سازی برگشت‌ناپذیر را نشان می‌دهد و بخش دیگر، منبع گرمای برگشت‌پذیر به دلیل تغییر آنترپی خالص طی واکنش الکتروشیمیایی است. مقدار منبع گرمای کلی به دلیل انجام واکنش‌های شیمیایی در سطح یک الکتروود برابر با مجموع گرمای آزاد شده در هر یک از واکنش‌ها است.

۳.۲. شرایط مرزی

بر اثر واکنش مستقیم میان آلومینیوم و هیدروژن پراکسید، اکسید آلومینیوم، نیم‌واکنش‌های کاتدی و آندی روی سطح آلومینیوم به صورت هم‌زمان اتفاق می‌افتد. در شکل ۵ شماره‌بندی مرزهای مربوط به باتری آلومینیوم-هیدروژن پراکسید نشان داده شده است.



شکل ۵. شماره‌بندی شرایط مرزی اعمال شده بر هندسه باتری آلومینیوم-هیدروژن پراکسید در حالت الف) بدون جداکننده و ب) با جداکننده در مطالعه عددی

در جدول ۲ شرایط مرزی برای فیزیک‌های مختلف به کاررفته در شبیه‌سازی باتری در حالت بدون جداکننده و با جداکننده نشان داده شده است. به منظور مدل‌سازی جداکننده در سیستم با اضافه کردن یک نود لایه نازک الکترولیت^۱ در نرم‌افزار اضافه شده است. معادلات مربوط به این بخش به صورت رابطه ۲۷ است.

$$\begin{aligned} \Delta\phi &= \phi_l - \phi_m = -\frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{c_{l,l}}{c_{l,m}} \right) \\ n.I_l &= n.I_m \\ n.N_l &= \frac{n.I_l}{z_i F} \end{aligned} \quad (27)$$

اندیس m و l در معادلات یادشده، به ترتیب مربوط به الکترولیت مایع و سطح جداکننده است.

جدول ۲. شرایط مرزی در شبیه‌سازی باتری آلومینیوم - هیدروژن پراکسید با جداکننده

| ردیف | فیزیک | شرط مرزی | بیان ریاضی | محل اعمال شرط مرزی در هندسه با جداکننده | محل اعمال شرط مرزی در هندسه بدون جداکننده |
|------|----------------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------|
| | | لایه نازک الکترولیت | رابطه (۲۷) | ۱۳ | - |
| | | شار صفر | $-\vec{n} \cdot \vec{N}_i = 0$ | ۷ و ۴ | ۷ و ۴ |
| | | عایق الکتریکی | $\vec{n} \cdot \vec{i}_l = 0, -\vec{n}_s \cdot \vec{i}_s = 0$ | ۱۲ و ۳ و ۵ و ۶ و ۸ و ۹ و ۱۱ و ۱۲ | ۹ و ۸ و ۶ و ۵ و ۳ و ۲ |
| ۱ | توزیع جریان ثالثیه | چگالی جریان | $i_{n,s} = I_{total} [\text{mA/cm}^2]$ | ۱ | ۱ |
| | | ورودی | $-\vec{n} \cdot \vec{N}_i = \vec{n} \cdot (\vec{u}c_{0,i})$ | ۱۱ و ۵ | ۵ |
| | | خروجی | $-\vec{n} \cdot D_i \nabla c_i = 0$ | ۱۲ و ۶ | ۶ |
| | | پتانسیل الکتروود | $\phi_{s,bnd} = 0$ | ۱۰ | ۱۰ |
| | | منبع گرمای مرزی | $-\vec{n} \cdot \vec{q} = d_z Q_b$ | ۷ و ۴ | ۷ و ۴ |
| ۲ | انتقال حرارت در سیال | پیوستگی دمایی | $T_l = T_s$ | ۱۳ و ۷ و ۴ | ۷ و ۴ |
| | | ورودی | $-\vec{n} \cdot \vec{q} = d_z \rho \Delta H \vec{u} \cdot \vec{n}$ | ۱۱ و ۵ | ۵ |
| | | خروجی | $-\vec{n} \cdot \vec{q} = 0$ | ۱۲ و ۶ | ۶ |
| | | عایق حرارتی | $-\vec{n} \cdot \vec{q} = 0$ | ۸ و ۲ | ۸ و ۲ |
| ۳ | انتقال حرارت در جامد | پیوستگی دمایی | $T_l = T_s$ | ۷ و ۴ | ۷ و ۴ |
| | | شار حرارتی | $-\vec{n} \cdot \vec{q} = h(T_{ext} - T_s)$ | ۱۰ و ۹ و ۳ و ۱ | ۱۰ و ۹ و ۳ و ۱ |
| | | دیواره ساکن | $\vec{u} \cdot \vec{n} = 0$ | ۱۳ و ۷ و ۴ | ۷ و ۴ |
| ۴ | جریان سیال | سرعت ورودی | $\vec{u} = -U_0 \vec{n}, U_0 = u_{in} [\text{m/s}]$ | ۵ | ۵ |
| | | فشار | $p = p_0, p_0 = 0 [\text{Pa}](\text{gage})$ | ۶ | ۶ |

بر اساس شرایط مرزی یادشده در جدول ۲، توضیح مختصری از هر یک از این شرایط مرزی به شرح زیر است:

۱. فیزیک توزیع جریان ثالثیه: این فیزیک برای حل معادلات بقای جرم و بار الکتریکی استفاده می‌شود. این فیزیک خود شامل الکترولیت، الکتروود و جداکننده می‌شود. شرط مرزی شار صفر عبارت است از: شار مولی اجزای عبوری که از مرزهای یادشده صفر است. شرط مرزی عایق الکتریکی به معنای عدم انتقال بار الکتریکی در مرز است. شرط مرزی چگالی جریان، مقدار چگالی جریان عبوری از مرز الکتروود را نشان می‌دهد. مفهوم شرط مرزی ورودی، برابری نرخ جریان جرم ورودی و خروجی اجزا در مرز است. شرط مرزی جریان خروجی نیز به این معناست که در مرز خروجی انتقال جرم با مکانیزم نفوذ مولکولی در جهت عمود بر مرز برابر صفر است. شرط مرزی پتانسیل الکتروود برای بیان پتانسیل صفر در الکتروود آند است.
۲. فیزیک انتقال حرارت در سیال: این فیزیک برای حل معادلات بقای انرژی استفاده می‌شود. شرط مرزی منبع گرمای مرزی به مفهوم برابری شار انتقال حرارت عبوری در جهت عمود بر سطح با میزان حرارت تولیدشده به واسطه واکنش در مرز الکتروود و الکترولیت است. طبق شرط مرزی پیوستگی دما، در فصل مشترک دو سطح که با هم در تماس هستند دما مقدار یکسانی دارد؛ یعنی دمای سمت الکتروود و سمت الکترولیت با هم برابرند. طبق شرط مرزی جریان ورودی، انرژی ورودی که وارد

مرز می‌شود با انرژی خروجی از مرز برابر است. طبق شرط مرزی جریان خروجی انتقال حرارت به روش هدایت در مرز خروجی صفر است که دلیل آن صفر بودن گرادیان دما طی حرکت سیال است.

۳. فیزیک انتقال حرارت در جامد: برای حل معادلات بقای انرژی در الکتروود آند و به دست آوردن توزیع دما در الکتروود آند از این فیزیک استفاده شده است. چون این باتری در عمل شامل چندین سل است که در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند و شبیه‌سازی برای یک سل میانی انجام شده است و فرض شده که انتقال حرارت بین سل‌های مجاور صورت نگیرد. برای مرزهای بیرونی الکتروود کاتد و آند از شرط مرزی عایق حرارتی استفاده شده است. مطابق شرط مرزی پیوستگی دما، در فصل مشترک الکتروود و الکتروولیت مقدار دمای یکسانی دارند؛ یعنی دمای سمت الکتروود و سمت الکتروولیت با هم برابرند. شرط مرزی شار حرارتی به معنای صفر بودن شار حرارتی عبوری از مرزهای یادشده در قسمت مربوطه است.

۴. فیزیک جریان سیال: شرط مرزی دیواره ساکن به معنای عدم لغزش سیال روی دیواره آند و کاتد است. فشار سیال نیز در خروجی برابر فشار اتمسفریک لحاظ شده است. در ادامه نیز فیزیک جریان سیال و مدل آشفتگی استفاده شده توضیح داده شده است.

۳. روش حل عددی

در این مطالعه برای درک بهتر رفتار باتری جریانی در شرایط مختلف، بررسی تجربی و عددی مورد توجه قرار گرفته است. بنابراین، به منظور شبیه‌سازی عددی این باتری در نرم‌افزار کامسول، سیستم تا حد ممکن شبیه به شرایط آزمایشی مدل‌سازی شده و سیستم غیر هم دما در نظر گرفته شده است. برای سلول و نیز مخزن الکتروولیت انتقال حرارت با محیط در نظر گرفته شده و فیزیک انتقال حرارت برای هر دو دامنه جامد و سیال لحاظ شده است. همچنین، اثر دما بر خواص فیزیکی محلول الکتروولیت شامل ویسکوزیته و همچنین، ضرایب نفوذ جرم اجزای گوناگون در نظر گرفته شده است. معادلات الکتروشیمیایی در کلی‌ترین حالت توزیع جریان ثالثیه و با سینتیک باتلر-والمر همراه با تابعیت غلظتی حل شده است.

۳.۱. فیزیک Turbulent Flow برای حل معادلات بقای مومنتم

برای دستیابی به توزیع میدان سرعت و فشار در داخل الکتروولیت، به دلیل جریان دوفازی گاز هیدروژن و الکتروولیت از مدل‌های توربولنت برای جریان سیال استفاده شده است. در این میان مدل $k-\omega$ دارای موقعیتی خوب از لحاظ تناسب دقت و حجم محاسبات است. برای دامنه الکتروولیت به منظور محاسبات مربوط به توزیع سرعت و فشار از این فیزیک استفاده شده است.

۳.۲. پارامترهای مورد نظر در شبیه‌سازی باتری آلومینیوم-هیدروژن پراکسید

در جدول ۳ پارامترهای گوناگون مورد استفاده در شبیه‌سازی باتری آلومینیوم-هیدروژن پراکسید به همراه شرح هر یک و مقادیر آنها ارائه شده است.

جدول ۳. شرح جزئیات پارامترهای مورد استفاده در شبیه‌سازی باتری آلومینیوم-هیدروژن پراکسید

| نام پارامتر | واحد | مقدار عددی | شرح پارامتر |
|-------------|----------------------|--------------------|-----------------------|
| T_surr | [K] | ۲۹۶ | دمای محیط |
| T_st | [K] | ۲۹۸ | دمای استاندارد |
| T_ref | [K] | ۳۱۶ | دمای اولیه الکتروولیت |
| Sigma_C | [S/m] | ۳۳۰ | رسانایی الکتریکی کاتد |
| Sigma_Al | [S/m] | $\times 10^7 / 83$ | رسانایی الکتریکی آند |
| rho_H2O2 | [Kg/m ³] | ۱۴۵۰ | چگالی هیدروژن پراکسید |
| rho_ele | [Kg/m ³] | ۱۱۴۰ | چگالی الکتروولیت |
| rho_C | [Kg/m ³] | ۲۲۶۰ | چگالی کاتد |
| rho_Al | [Kg/m ³] | ۲۷۰۰ | چگالی آلومینیوم |
| R | [J/mol.K] | ۸/۳۱۴ | ثابت جهانی گازها |
| Q | [liter/h] | ۹/۳۳ | دبی محلول الکتروولیت |

ادامه جدول ۳.

| شرح پارامتر | مقدار عددی | واحد | نام پارامتر |
|------------------------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------|
| جرم مولکولی اکسیژن | ۳۲ | [g/mol] | MW_O2 |
| جرم مولکولی هیدروژن پراکسید | ۳۴ | [g/mol] | MW_H2O2 |
| جرم مولکولی هیدروژن | ۲ | [g/mol] | MW_H2 |
| جرم مولکولی آلومینیوم | ۲۶/۹۸ | [g/mol] | MW_Al |
| جرم مولکولی یون هیدروکسید | ۱۷ | [g/mol] | M_OH |
| جرم مولکولی پتاسیم | ۳۹/۱ | [g/mol] | M_K |
| جرم مولکولی آب | ۱۸ | [g/mol] | M_H2O |
| عمق سلول | ۵۰ | [mm] | L_width |
| طول مخزن الکترولیت | ۱۰ | [cm] | L_T |
| فاصله بین دو الکترود | ۱۰ | [mm] | L_ele |
| ضخامت کاتد | ۱ | [mm] | L_C |
| ضخامت آند | ۱ | [mm] | L_Al |
| ضریب رسانش حرارتی الکترولیت | ۰/۷ | [W/(m.K)] | k_ele |
| ضریب رسانش حرارتی کاتد | ۴۰۰ | [W/(m.K)] | k_C |
| ضریب رسانش حرارتی آند | ۲۳۷ | [W/(m.K)] | k_Al |
| چگالی جریان تبدلی واکنش خوردگی (اکسایشی) | $\times 510^{-5}$ | [A/cm ²] | i0_Corrosion_H2 |
| چگالی جریان تبدلی کاتد | $\times 110^{-6}$ | [A/cm ²] | i0_Cathode |
| چگالی جریان تبدلی آند | $\times 510^{-6}$ | [A/cm ²] | i0_Anode |
| چگالی جریان کل | -۵ | [mA/cm ²] | I_total |
| ضریب جابه‌جایی انتقال حرارت با محیط | ۱۰ | [W/(m.K)] | h_surr |
| ارتفاع سلول | ۵۰ | [mm] | H |
| ثابت فارادی | ۹۶۴۸۵ | [C/mol] | F |
| پتانسیل تعادلی واکنش خوردگی (کاهشی) | -۰/۸۳ | [V] | E0_CorrosionH2 |
| پتانسیل تعادلی واکنش خوردگی (اکسایشی) | -۲/۳۵ | [V] | E0_CorrosionAl |
| پتانسیل تعادلی واکنش کاتدی اصلی | -۰/۲۴ | [V] | E0_Cathode |
| پتانسیل تعادلی واکنش آندی اصلی | -۲/۳۵ | [V] | E0_Anode |
| ضریب نفوذ جرم یون هیدروکسید | $\times 2/510^{-9}$ | [m ² /s] | D0_OH |
| ضریب نفوذ جرم یون پتاسیم | $\times 96/110^{-9}$ | [m ² /s] | D0_K |
| ضریب نفوذ جرم هیدروژن پراکسید | $\times 7/110^{-9}$ | [m ² /s] | D0_H2O2 |
| ضریب نفوذ یون آلومینات | $\times 210^{-10}$ | [m ² /s] | D0_AlO2 |
| قطر مخزن | ۸ | [cm] | D_T |
| ظرفیت گرمایی ویژه الکترولیت | ۲۰۰۳ | [J/Kg.K] | Cp_ele |
| ظرفیت گرمایی ویژه کاتد | ۳۴۳ | [J/Kg.K] | Cp_C |
| ظرفیت گرمایی آند | ۸۹۷ | [J/Kg.K] | Cp_Al |
| غلظت اولیه یون هیدروکسید | ۳ | [mol/dm ³] | cOH_init |
| غلظت اولیه هیدروژن پراکسید | ۰/۴ | [mol/dm ³] | cH2O2_init |
| غلظت اولیه یون آلومینات | ۰ | [mol/dm ³] | cAlO2_init |
| غلظت سطحی آلومینیوم | $\times 344/110^{-5}$ | [mol/m ²] | cAl_ref |
| ضریب انتقال یونی آندی کاتد | ۰/۵ | | alpha_a_H2O2 |
| ضریب انتقال یونی آندی آند | ۰/۵ | | alpha_a_Al |

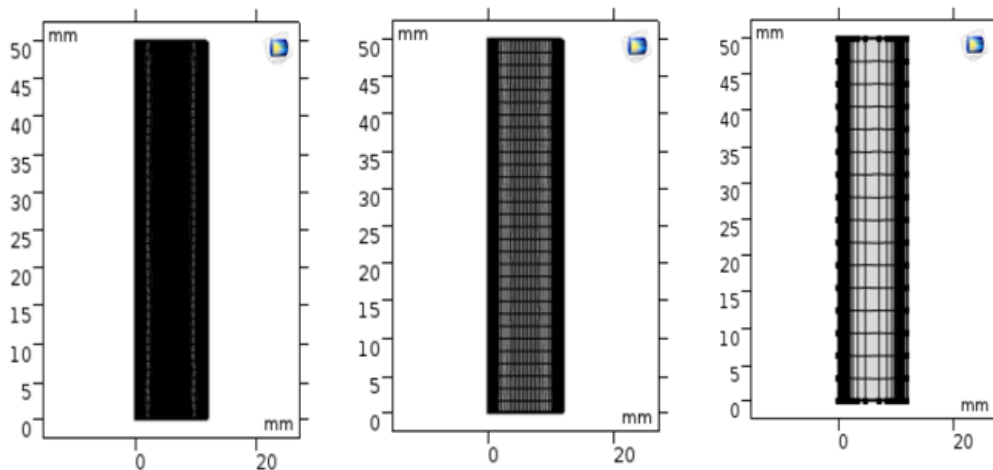
پارامترهای مورد نظر در شبیه‌سازی باتری آلومینیوم- هیدروژن پراکسید با جداکننده مشابه پارامترهای شبیه‌سازی باتری بدون جداکننده است.

۴. بررسی استقلال نتایج از شبکه‌بندی هندسه

به منظور بررسی استقلال نتایج از شبکه‌بندی هندسه در شبیه‌سازی باتری آلومینیوم هیدروژن پراکسید، دو حالت بدون جداکننده و با جداکننده مورد توجه قرار گرفته است.

۴.۱. بررسی استقلال نتایج از شبکه‌بندی هندسه در حالت بدون استفاده از جداکننده

در شکل ۶ نحوه شبکه‌بندی هندسه نشان داده شده که آرایش مربعی برای مش‌ها در نظر گرفته شده است. در نزدیکی نواحی کاتد و آند به دلیل تغییرات بیشتر و در فاصله کم از مش لایه مرزی ۱ استفاده شده است. به منظور بررسی استقلال نتایج از شبکه‌بندی، شبکه‌بندی هندسه برای ۶ حالت مختلف آماده شده، که نتایج ولتاژ متوسط آن ارائه شده است. در جدول ۴ نتایج شبیه‌سازی برای ولتاژ با شبکه‌بندی‌های بررسی شده مختلف نشان داده شده است.

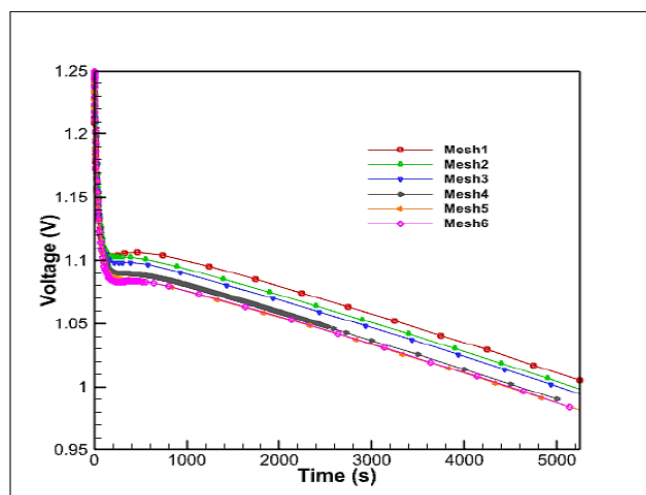


شکل ۶. نمونه‌هایی از شبکه‌بندی‌های بررسی شده

جدول ۴. نتایج استقلال از شبکه‌بندی‌های بررسی شده

| شماره مش | المان‌های دامنه | المان‌های روی مرزها | ولتاژ متوسط (V) |
|----------|-----------------|---------------------|-----------------|
| ۱ | ۴۱۰ | ۱۲۲ | ۱/۰۶۴۴ |
| ۲ | ۷۲۰ | ۱۵۴ | ۱/۰۵۶۵ |
| ۳ | ۹۸۰ | ۱۷۸ | ۱/۰۵۲۴ |
| ۴ | ۲۲۵۰ | ۲۷۰ | ۱/۰۴۲۱ |
| ۵ | ۴۰۰۵ | ۳۵۸ | ۱/۰۴۰۳ |
| ۶ | ۴۲۷۵ | ۳۷۰ | ۱/۰۴۲۵ |

در شکل ۷ نمودار ولتاژ در شبکه‌بندی‌های بررسی شده مختلف نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، اختلاف نمودارها در دو شبکه‌بندی ۵ و ۶ ناچیز است و تقریباً نتایج بر هم منطبق است.



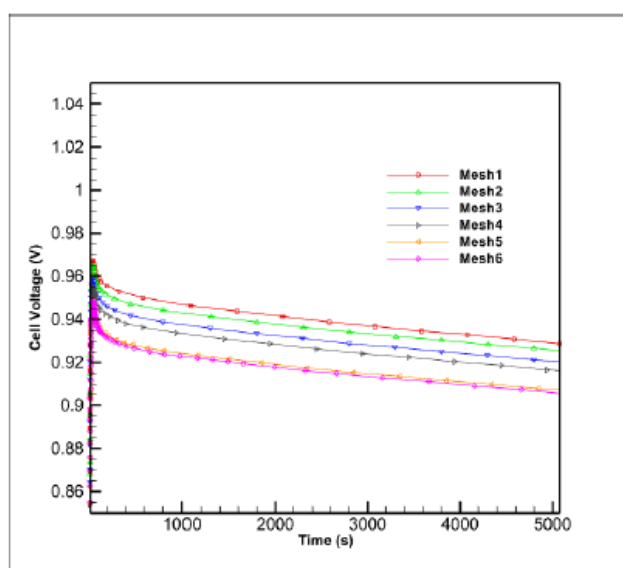
شکل ۷. نمودار ولتاژ برای شبکه‌بندی‌های مختلف باتری آلومینیوم-هیدروژن پراکسید بدون جداکننده

۲.۴. بررسی استقلال نتایج از شبکه‌بندی هندسه در حالت با استفاده از جداکننده

در جدول ۵ مشخصات شبکه‌بندی‌های بررسی شده مختلفی که در شبیه‌سازی این باتری به کار رفته، ارائه شده است. همچنین نتایج هر یک از این شبکه‌بندی‌های بررسی شده در تخمین مقدار متوسط ولتاژ باتری طی زمان بیان شده است. در شکل ۸ نیز نمودار ولتاژ در شبیه‌سازی با شبکه‌بندی‌های بررسی شده گوناگون نشان داده شده است.

جدول ۵. نتایج شبیه‌سازی برای شبکه‌بندی‌های بررسی شده مختلف

| شماره مش | المان‌های دامنه | المان‌های روی مرزها | ولتاژ متوسط (V) |
|----------|-----------------|---------------------|-----------------|
| ۱ | ۱۲۰۰ | ۲۲۰ | ۰/۹۳۹۹۹ |
| ۲ | ۱۸۶۰ | ۲۷۴ | ۰/۹۳۵۶۷ |
| ۳ | ۲۴۸۰ | ۳۲۴ | ۰/۹۳۰۳۷۱ |
| ۴ | ۳۷۲۰ | ۴۲۴ | ۰/۹۲۵۷۸۱ |
| ۵ | ۵۷۶۰ | ۵۴۴ | ۰/۹۱۶۸۰۳ |
| ۶ | ۷۲۰۰ | ۶۴۴ | ۰/۹۱۵۷۹۹ |



شکل ۸. نمودار ولتاژ برای شبکه‌بندی‌های مختلف باتری آلومینیوم-هیدروژن پراکسید با جداکننده

۵. آماده‌سازی سیستم تست‌های تجربی باتری آلومینیوم-هیدروژن پراکسید

۵.۱. مواد اولیه مورد استفاده در آزمایش

آلومینیوم مورد استفاده در این دسته از باتری‌ها، آلومینیوم با خلوص بالای ۹۹/۹۹ درصد است. برای کاهش میزان خوردگی درصد کمی از مقدار قلع یا استانات نیز در ساختار آن استفاده شده است. ضخامت آلومینیوم ریخته‌گری شده حدود ۱ میلی‌متر است. صفحات آلومینیوم به اندازه دلخواه برش داده می‌شوند و مورد استفاده قرار می‌گیرند. در شکل ۹ تصویر از نمونه الکتروود آلومینیوم نشان داده شده است.



شکل ۹. نمونه‌ای از آند آلومینیوم در حال توزین

کاتد مورد استفاده در این باتری‌ها باید یک ماده رسانا و خنثی باشد که سطح لازم را برای واکنش فراهم کند. در شکل ۱۰ نمونه‌ای از کاتد گرافیتی نشان داده شده است.



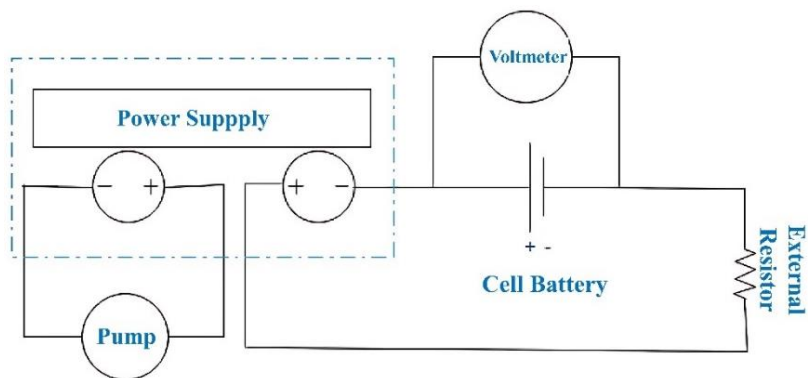
شکل ۱۰. نمونه‌ای از کاتد گرافیتی

سیستم آزمایشگاهی از اجزای مختلفی تشکیل شده است. در جدول ۶ اجزای مختلف به همراه شرح کار آن‌ها ذکر شده است.

جدول ۶. اجزای گوناگون تشکیل‌دهنده سیستم آزمایشگاهی

| ردیف | اجزا | شرح کاربرد |
|------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| ۱ | منبع تغذیه | تأمین ولتاژ و جریان برای پمپ تأمین ولتاژ کمکی در مدار جریان ثابت |
| ۲ | مخزن الکترولیت | دریافت الکترولیت از خروجی سلول و ذخیره به منظور پمپ کردن مجدد |
| ۳ | سلول (باتری) | جزء مورد مطالعه |
| ۴ | مقاومت‌های آجری (یا مدار تأمین جریان ثابت) | جزئی از سیستم به منظور تأمین جریان ثابت |
| ۵ | مولتی‌متر | اندازه‌گیری ولتاژ دو سر باتری طی آزمایش |
| ۶ | دوربین لیزری | ثبت تصاویر حباب‌های تولیدی روی الکتروود آند |
| ۷ | ترازو با دقت گرم | اندازه‌گیری جرم مواد اولیه برای تهیه محلول |
| ۸ | ترازو با دقت صدم گرم | اندازه‌گیری وزن آلومینیوم قبل و پس از انجام آزمایش |

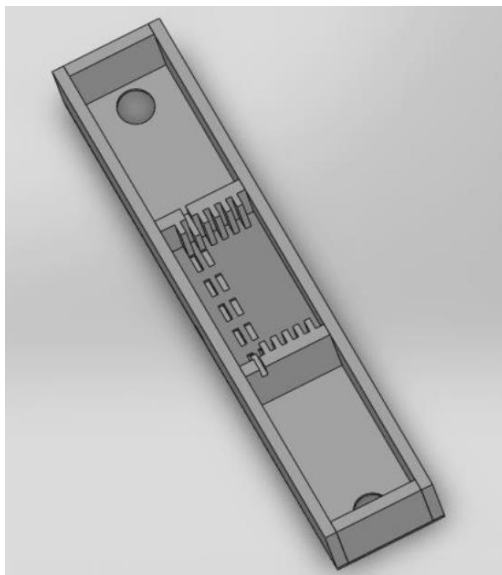
در شکل ۱۱ نیز نمایش مدار از منظر الکتریکی ارائه شده است.



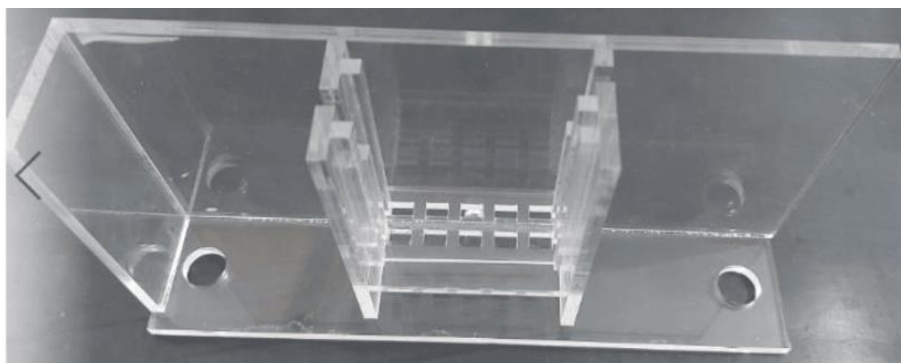
شکل ۱۱. نمایش مدار الکتریکی سیستم

شایان توجه است که سیستم یادشده برای انجام تست‌های باتری آلومینیوم - هیدروژن پراکسید بدون جداکننده و با جداکننده مورد استفاده قرار گرفت.

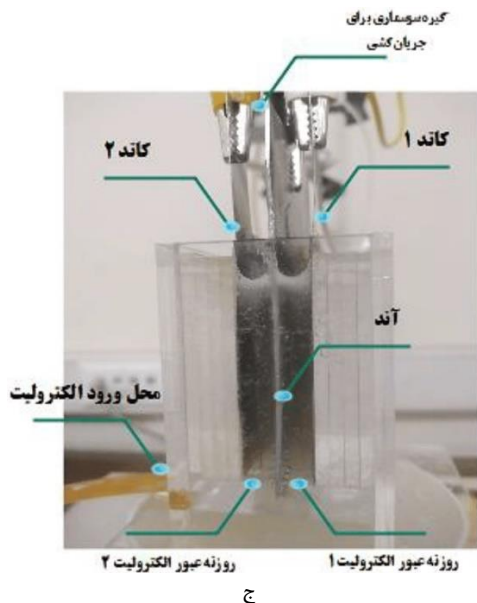
در شکل ۱۲ نیز اجزای مختلف نمونه‌ای از سلول در مراحل مختلف پژوهش نشان داده شده است.



الف



ب

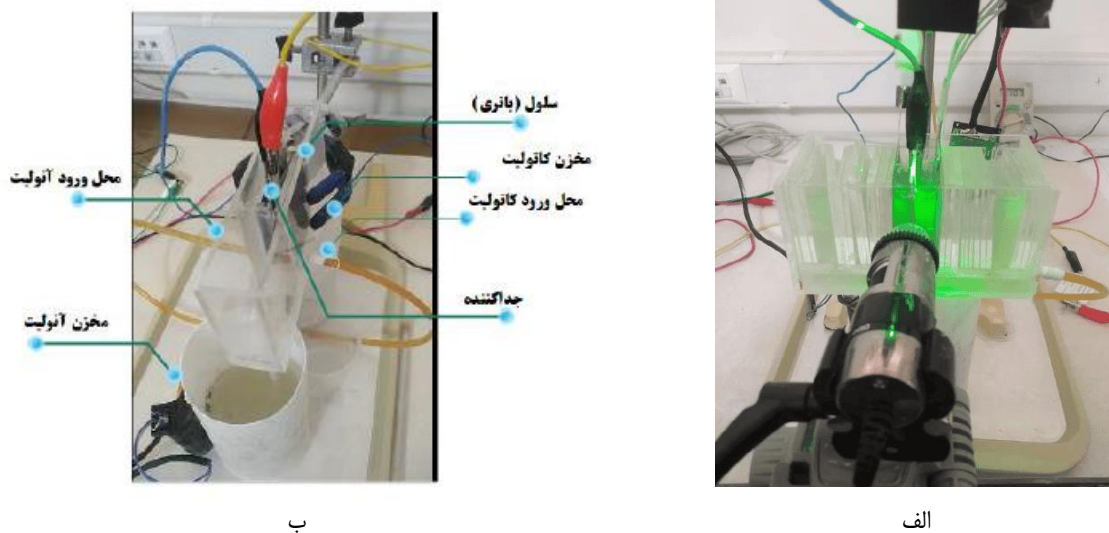


ج

شکل ۱۲. الف) نمونه‌ای از سلول طراحی شده در نرم‌افزار سالیید ورکس؛ ب) نمونه‌ای از سلول هنگام ساخت؛ ج) نمونه‌ای از سلول ساخته شده هنگام آزمایش

۲.۵. فرایند انجام تست‌های تجربی

به منظور انجام این آزمایش، محلول الکترولیت مورد نظر، ۳ مولار پتاس و ۰/۴ مولار هیدروژن پراکسید، تهیه شده است. سلول مورد نظر متشکل از کاتد و آند با ابعاد (۵cm × ۵cm) و فاصله ۱۰ mm است. در شکل ۱۳ نمایی از سیستم تحت آزمایش نشان داده شده است. جریان مدار روی ۲۵۰ mA تنظیم شده و با استفاده از ولت‌سنج در طول مدت آزمایش، ولتاژ دو سر باتری یادداشت شده است.



شکل ۱۳. سیستم تحت آزمایش برای باتری آلومینیوم-هیدروژن پراکسید الف) با جداکننده و ب) بدون جداکننده

همان‌طور که در شکل ۱۳ مشاهده می‌شود، این سیستم از دو سلول موازی تشکیل شده است. چگالی جریان متناظر با این سیستم در حالت بدون جداکننده به صورت رابطه ۲۹ محاسبه می‌شود.

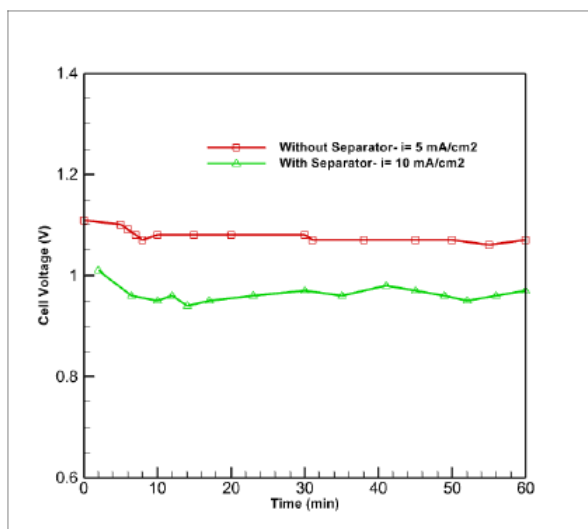
$$\text{Total Current} = 250 \text{ mA}, \text{TotalArea} = 2 * 5 * 5 = 50 \text{ cm}^2 \rightarrow \text{CurrentDensity} = 5 \text{ mA/cm}^2 \quad (29)$$

مقدار چگالی جریان برای این باتری در حالت استفاده از جداکننده به صورت رابطه ۳۰ محاسبه می‌شود.

$$\text{Total Current} = 250 \text{ mA}, \text{TotalArea} = 5 * 5 = 25 \text{ cm}^2 \rightarrow \text{CurrentDensity} = 10 \text{ mA/cm}^2 \quad (30)$$

۵.۳. نتایج آزمایشگاهی برای باتری آلومینیوم-هیدروژن پراکسید

با توجه به اهمیت ولتاژ پایدار و جریان استحصال از باتری جریانی، در این مطالعه به بررسی ولتاژ در شرایط مختلف عملکردی باتری پرداخته شده است. به همین منظور، در شکل ۱۴ نتایج تجربی حاصل از آزمایش برای رفتار ولتاژ باتری طی زمان برای این سیستم در دو حالت بدون استفاده از جداکننده و با استفاده از جداکننده پس از عبور از نوسانات اولیه برای جریان ثابت 250 mA نشان داده شده است.



شکل ۱۴. مقایسه نتایج ولتاژ باتری آلومینیوم-هیدروژن پراکسید در حالت با جداکننده و بدون جداکننده در جریان ثابت 250 mA

درخور یادآوری است که نمودار ولتاژ حاصل از عملکرد این باتری در حالت بدون جداکننده برای چگالی جریان 5 mA/cm^2 و برای حالت با جداکننده برای چگالی جریان 10 mA/cm^2 ارائه شده است. با توجه به نتایج ارائه شده در شکل ۱۴، علی‌رغم افزایش چگالی جریان به دو برابر، متوسط ولتاژ طی زمان از $1/0.7$ ولت در حالت بدون جداکننده به $0/97$ ولت در حالت با جداکننده تغییر کرده و تغییرات ولتاژ عملکردی با زمان حدود ۱۰ درصد بوده است.

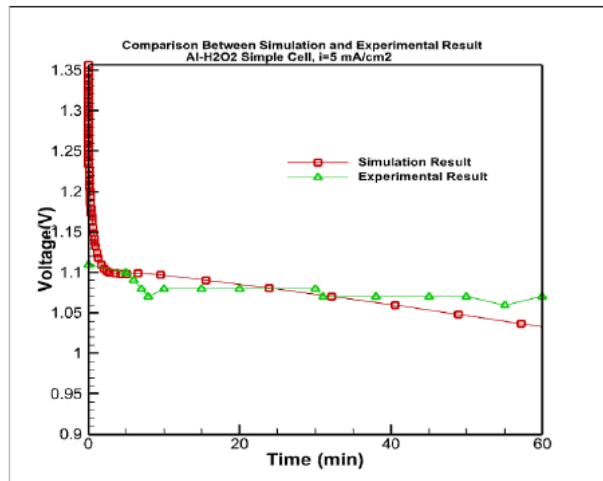
۶. اعتبارسنجی حل عددی به کمک تست‌های تجربی

در این بخش به بررسی نتایج حاصل از شبیه‌سازی و صحت‌سنجی با آزمایش‌های تجربی برای باتری آلومینیوم-هیدروژن پراکسید در دو حالت بدون استفاده از جداکننده و با استفاده از جداکننده پرداخته می‌شود.

۶.۱. اعتبارسنجی حل عددی به کمک تست‌های تجربی برای باتری آلومینیوم-هیدروژن پراکسید بدون جداکننده

در شکل ۱۵ نمودار ولتاژ خروجی از نرم‌افزار شبیه‌سازی با مقادیر ولتاژ تجربی حاصل برای باتری آلومینیوم-هیدروژن پراکسید در حالت بدون جداکننده نشان داده شده است.

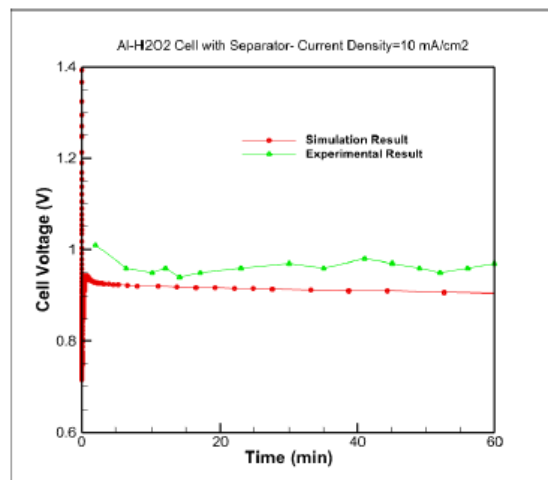
بر اساس شکل ۲۳، نتایج آزمایشگاهی و شبیه‌سازی از تطابق قابل قبولی برخوردار هستند. خروجی دیگر از شبیه‌سازی را که می‌توان با نتیجه آزمایش مقایسه کرد، مقدار شار هیدروژن تولیدی است. متوسط شار تولید هیدروژن بر این اساس برابر $0.0311 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$ است که با مقدار حاصل از آزمایش‌های تجربی 0.0286 حدود ۸ درصد فاصله دارد که مقداری قابل قبول است.



شکل ۱۵. نمودار ولتاژ حاصل از نتایج شبیه‌سازی و آزمایشگاهی برای باتری آلومینیوم- هیدروژن پراکسید بدون جداکننده

۲.۶. اعتبارسنجی حل عددی به کمک تست‌های تجربی برای باتری آلومینیوم- هیدروژن پراکسید با جداکننده

در این بخش مشابه حالت بدون جداکننده، به منظور ارزیابی نتایج حاصل از شبیه‌سازی، ولتاژ باتری طی زمان با نتایج تجربی مقایسه می‌شود. در شکل ۱۶ نتایج تجربی و شبیه‌سازی مقایسه شده است. با توجه به این شکل می‌توان صحت شبیه‌سازی را با دقت قابل قبولی تأیید کرد.

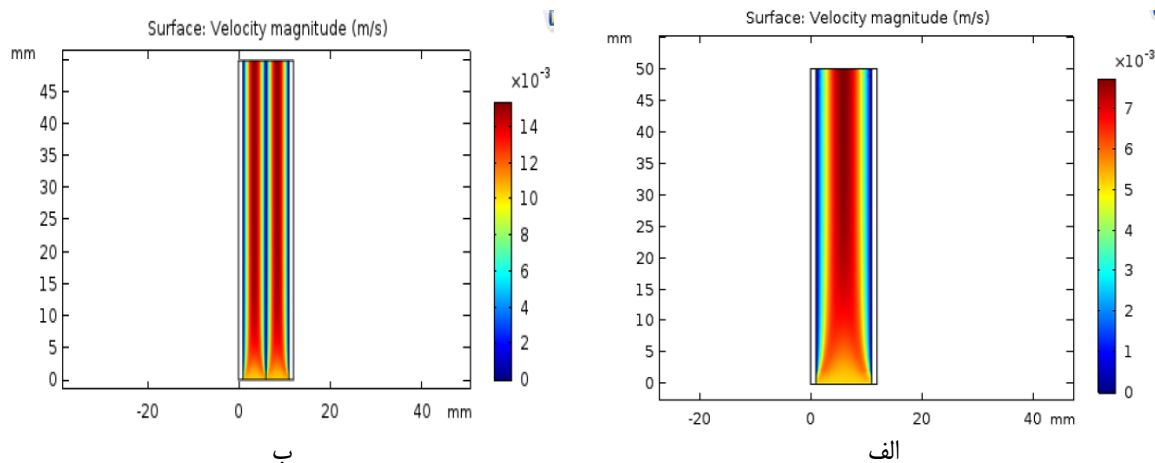


شکل ۱۶. مقایسه بین نتایج تجربی و آزمایشگاهی برای باتری آلومینیوم- هیدروژن پراکسید با جداکننده

۲.۷. ارائه و بحث بر نتایج عددی

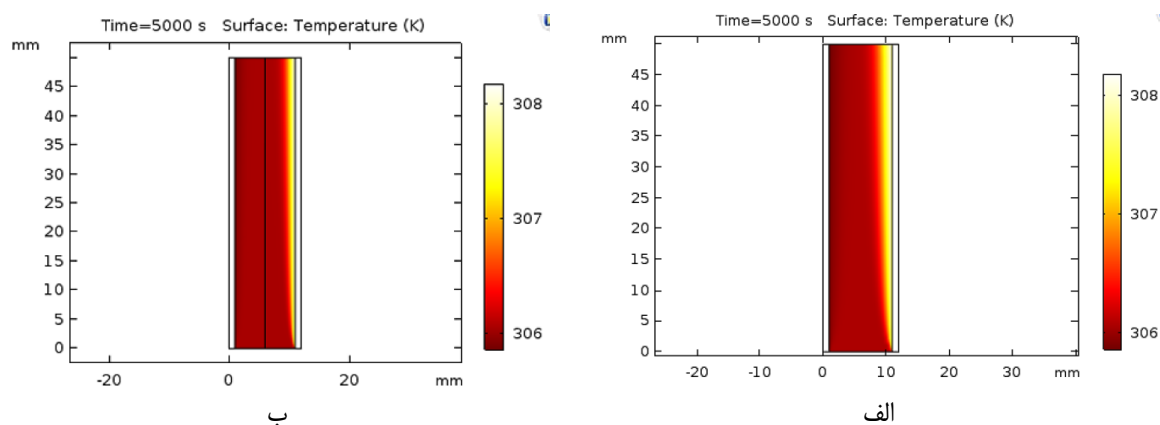
در این قسمت نتایج شبیه‌سازی شامل نمودار توزیع سرعت، نمودار توزیع دما، نمودار تغییر غلظت گونه‌های مختلف طی زمان، نمودار تولید هیدروژن در طول الکترود برای باتری در دو حالت بدون جداکننده و با جداکننده ارائه شده است. در شکل ۱۷ نمودار توزیع سرعت الکترولیت نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۱۷ مشخص است، جداکننده باعث افزایش سرعت جریان می‌شود و در نتیجه، زمان کنار هم بودن الکترود و الکترولیت کاهش می‌یابد. الگوی سرعت باید به گونه‌ای باشد که با توجه به لایه مرزی نازک ایجادشده، همه سطوح فعال آندی و همچنین سطوح کاتدی، به صورت یکنواخت و یکسان تحت واکنش الکتروشیمیایی قرار گیرند. به همین منظور، نیاز است سرعت در جوار دیواره به صورت تقریباً یکسان در نظر گرفته شود. با دبی جریان یکسان ورودی به مخزن باتری، حضور جداکننده به افزایش سرعت الکترولیت و در نتیجه، افزایش نرخ واکنش الکتروشیمیایی منجر شده است. درخور یادآوری است تا زمانی که جریان الکترولیت به صورت کاملاً آشفته و بدون لایه

مرزی حبایی باشد، این روند افزایشی وجود داشته اما با توجه به بررسی‌های انجام‌شده حضور لایهٔ حبایی در نزدیکی دیواره‌های الکترودی به ایجاد عایق الکتریکی (فاصله انداختن بین الکترولیت و الکترودها) منجر شده و با افزایش مقاومت الکتریکی الکترولیت، به کاهش خوردگی آند و کاهش نرخ جریان و افت ولتاژ سریع منجر خواهد شد.



شکل ۱۷. نمودار پروفیل سرعت الکترولیت برای باتری آلومینیوم-هیدروژن پراکسید الف) در حالت بدون جداکننده و ب) با جداکننده

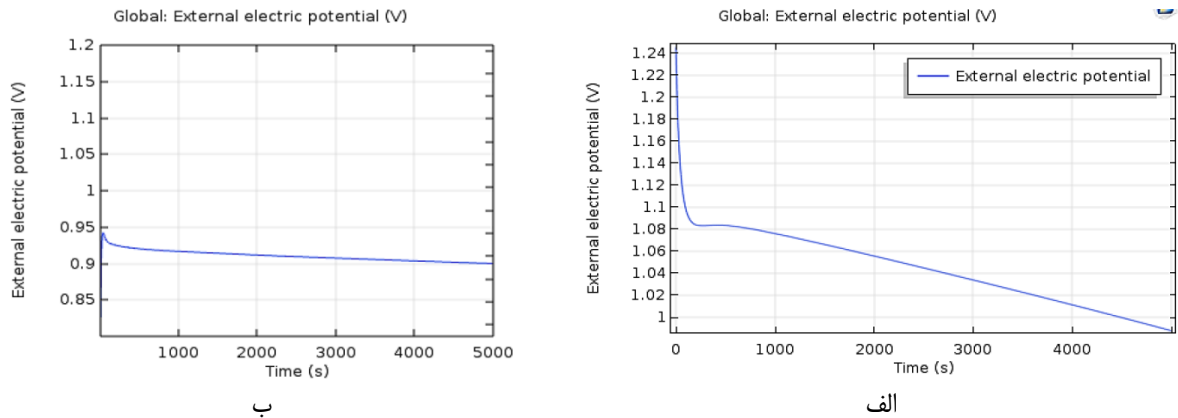
در شکل ۱۸ توزیع دما در داخل الکترولیت در زمان ۵ هزار ثانیه نمایش داده شده است. دمای الکترولیت در مجاورت آند ۳۰۸ کلون بوده و نسبت به سیال در مجاورت کاتد دو درجه گرم‌تر است. علت این مسئله تولید حرارت بیشتر در آند به دلیل وقوع واکنش خوردگی است. در واقع در نزدیکی دیوارهٔ کاتدی، واکنش دیونیز هیدروژن پراکسید رخ داده که واکنشی گرمازا بوده و در نتیجه، همواره افزایش دما در مجاورت کاتد بالاتر از دمای آندی است. درخور یادآوری است که مدت زمان اجرای نرم‌افزار ۵ هزار ثانیه در نظر گرفته شده است.



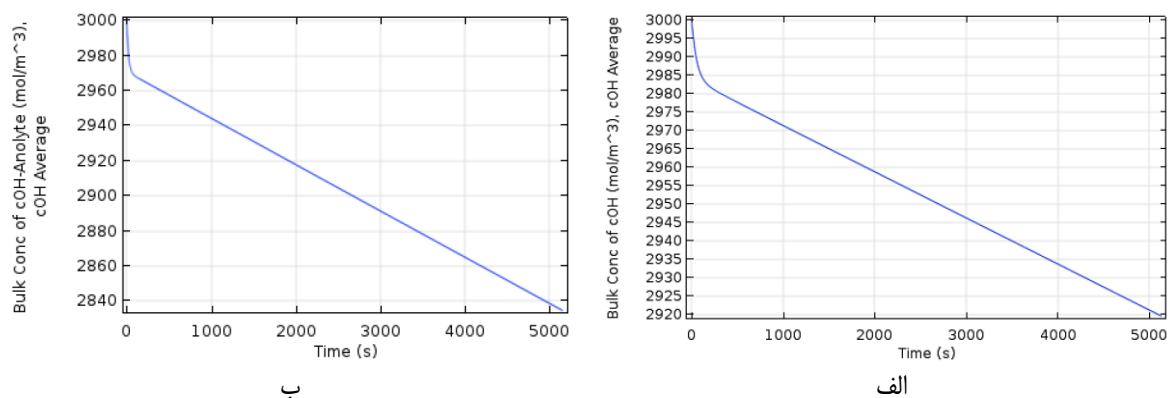
شکل ۱۸. نمودار توزیع دمای الکترولیت برای باتری آلومینیوم-هیدروژن پراکسید الف) در حالت بدون جداکننده و ب) با جداکننده

ولتاژ متوسط باتری طی زمان نیز در شکل ۱۹ نمایش داده شده است. رفتار ولتاژ طی زمان نزولی است. همان‌طور که در آزمایش تجربی نشان داده شد، در حالت استفاده از جداکننده، با افزایش جریان به دو برابر، تغییر ولتاژ طی زمان حدود کمتر از ۱۰ درصد بوده است، در حالی که جریان به اندازهٔ ۱۰۰ درصد افزایش یافته که این امر نشان‌دهندهٔ بهبود عملکرد باتری و دریافت توان بالاتر هنگام استفاده از جداکننده است.

در این باتری یون هیدروکسیل طی واکنش‌ها با توجه به استوکیومتری مصرف می‌شود، در شکل ۲۰ نیز غلظت متوسط یون هیدروکسیل طی زمان نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۲۰ مشخص است غلظت متوسط یون هیدروکسیل در هر دو حالت تقریباً برابر است و تغییری نکرده است.

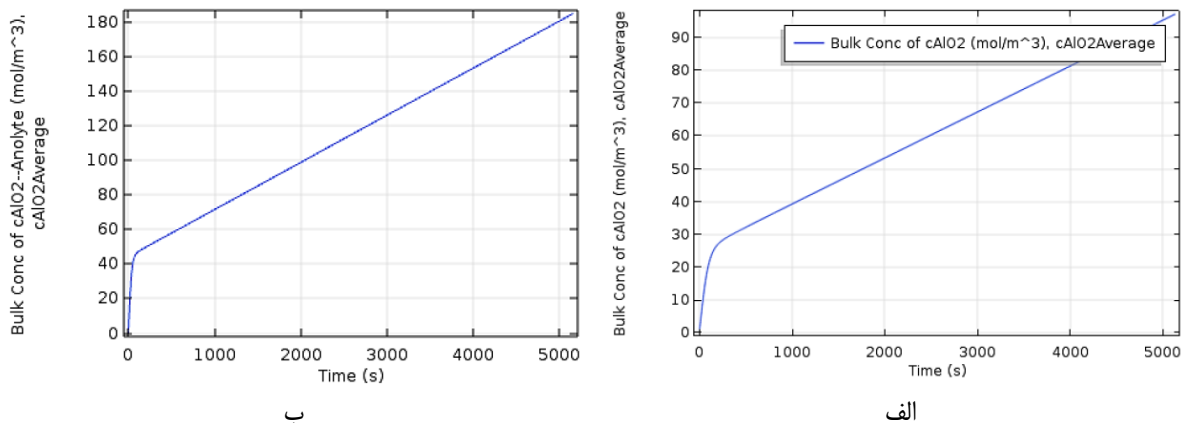


شکل ۱۹. نمودار ولتاژ باتری طی زمان برای باتری آلومینیوم-هیدروژن پراکسید (الف) در حالت بدون جداکننده و (ب) با جداکننده



شکل ۲۰. غلظت یون هیدروکسید طی زمان برای باتری آلومینیوم-هیدروژن پراکسید (الف) در حالت بدون جداکننده و (ب) با جداکننده

غلظت یون AlO_2^- در تصویر شکل ۲۱ نمایش داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، با گذر زمان غلظت متوسط این گونه در الکترولیت افزایش می‌یابد. یکی از محصولات عملکرد باتری، آلومینات ناشی از خوردگی آلومینیوم طی فرایند دشارژ باتری است. هرچه جریان دهی بالاتر باشد، نرخ خوردگی متناسب با رابطه بالتر - والمر (روابط ۷ و ۸) و همچنین رابطه ۱۰، افزایش می‌یابد. به همین دلیل همان‌طور که در شکل ۲۱ مشخص است غلظت متوسط یون آلومینات در حالت استفاده از جداکننده تقریباً دو برابر شده است. به طور کلی می‌توان گفت که افزایش غلظت ذرات جامد آلومینات و در نتیجه، خوردگی آلومینیوم، ناشی از جریان دهی بیشتر و افزایش ولتاژ در باتری است. به همین دلیل، در حالت با جداکننده که چگالی جریان دو برابر حالت بدون جداکننده است، غلظت ذرات جامد آلومینات در حالت با جداکننده بیشتر از حالت بدون جداکننده است.



شکل ۲۱. غلظت ذرات جامد آلومینات طی زمان برای باتری آلومینیوم-هیدروژن پراکسید (الف) در حالت بدون جداکننده و (ب) با جداکننده

۸. جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این مقاله با انجام آزمایش تجربی و عددی، اثر جداکننده روی باتری آلومینیوم-هیدروژن پراکسید بر عملکرد هیدرودینامیکی و حرارتی باتری بررسی شده است. در بررسی‌ها و مطالعات تجربی انجام‌شده، مشاهده شده است که عملکرد الکتریکی و حرارتی این باتری تحت تأثیر عوامل مختلفی قرار می‌گیرد. لذا در مطالعات عددی و نیز مطالعات آزمایشگاهی دو گزینه مورد مطالعه قرار گرفت. گزینه اول، استفاده از باتری جریان‌ی آلومینیوم-هیدروژن پراکسید بدون استفاده از جداکننده، که در آن امکان تماس میان آلومینیوم و هیدروژن پراکسید فراهم است. گزینه دوم، استفاده از جداکننده است که از اختلاط دو الکترولیت جلوگیری می‌کند. به این ترتیب در این پژوهش دو مقوله به لحاظ شبیه‌سازی و آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار گرفت. برای شبیه‌سازی عددی باتری از نرم‌افزار کامسول استفاده شد. به منظور اعتبارسنجی از نتایج عددی، آزمایش‌های تجربی مربوطه در این پژوهش انجام شد. پارامترهای تنظیمی در این آزمایش شامل چگالی جریان تبادل و واکنش‌ها بوده است. معمولاً در باتری چون فاصله بین آند و کاتد کم است، این فاصله کم باعث اتصال کوتاه در باتری می‌شود. به همین دلیل، یکی از دلایل استفاده از جداکننده، جلوگیری از اتصال کوتاه است. همچنین، به دلیل کنترل نرخ خوردگی آلومینیوم از جداکننده استفاده شده است. نمودار ولتاژ حاصل از این باتری در حالت بدون جداکننده در چگالی جریان 5 mA/cm^2 به دست آمده و در حالت استفاده از جداکننده چگالی جریان 10 mA/cm^2 طی زمان ثبت شده است. با افزایش جریان به دو برابر، متوسط ولتاژ طی زمان از $1/07$ ولت در حالت بدون جداکننده به $0/97$ ولت در حالت با جداکننده تغییر کرده است. تغییر ولتاژ حدود 10 درصد بوده است، در حالی که جریان به اندازه 100 درصد افزایش یافته است. لذا با افزایش جریان به دو برابر ولتاژ باتری در حالت با جداکننده نسبت به حالت بدون جداکننده مقدار قابل توجهی کاهش پیدا نکرده و این امر نشان‌دهنده بهبود عملکرد باتری و دریافت توان بالاتر هنگام استفاده از جداکننده است. نتایج تجربی و عددی نشان داد استفاده از جداکننده در باتری آلومینیوم-هیدروژن پراکسید به دلیل پیشگیری از تماس مستقیم میان هیدروژن پراکسید و سطح آلومینیوم عملکرد باتری را بهبود می‌دهد.

۹. پیشنهادها

پیشنهاد می‌شود برای بهبود کارایی باتری و افزایش دانسیته جریان خروجی از باتری در تحقیقات آتی روی موارد زیر تحقیقات بیشتری صورت گیرد:

الف) الکتروکاتالیزور آلومینیوم: اگر در آلیاژ ساخته‌شده برای الکتروکاتالیزور آلومینیوم مواد بازدارنده خوردگی همانند گالیم، استانات به مقدار مناسب به کار برده شود و همچنین، به‌خوبی ریخته‌گری شده باشد، میزان خوردگی آلومینیوم کمتر خواهد بود و آلومینیوم مصرف‌شده بیشتر در واکنش اصلی و برای تولید جریان به کار خواهد رفت.

ب) افزودنی‌ها به الکترولیت: یکی دیگر از عوامل مؤثر بر خوردگی، افزودنی‌هایی است که به الکترولیت اضافه می‌شود. از جمله این موارد می‌توان به سدیم استانات اشاره کرد. پیشنهاد می‌شود پس از تکمیل تحقیقات روی ساخت آند مناسب، روی این موارد نیز پژوهش‌هایی صورت گیرد.

ج) هندسه سیستم: با توجه به محدودیت فضا برای کاربرد این باتری‌ها، پس از تکمیل تحقیقات در حوزه ارتقای باتری از منظر ولتاژ و خوردگی، بهینه‌سازی در هندسه سیستم نیز می‌تواند اهداف بعدی تحقیقات باشد.

منابع

1. Palanisamy S, Shanmugasundaram L, Chenniappan S. Energy Storage Systems for Smart Power Systems. *Artif Intell Smart Power Syst.* 2023;99–114.
2. Feng Y, Wang R chu, Peng C qun. Influence of aging treatments on microstructure and electrochemical properties in Mg–8.8 Hg–8Ga (wt%) alloy. *Intermetallics.* 2013;33:120–5.
3. Wilcock WSD, Kauffman PC. Development of a seawater battery for deep-water applications. *J Power Sources.* 1997;66(1–2):71–5.
4. Hasvold Ø, Lian T, Haakaas E, Størkersen N, Perelman O, Cordier S. CLIPPER: a long-range, autonomous underwater vehicle using magnesium fuel and oxygen from the sea. *J Power Sources.* 2004;136(2):232–9.
5. Liu Q, Yan Z, Wang E, Wang S, Sun G. A high-specific-energy magnesium/water battery for full-depth ocean application. *Int J Hydrogen Energy.* 2017;42(36):23045–53.
6. Zhang J, Liu H, Huang J, Liu Y, Fang H, Zhang Q, et al. In situ synthesis of AgCl@ Ag plates as binder-free cathodes in a magnesium seawater-activated battery. *J Electrochem Soc.* 2022;169(5):50502.
7. Deng S hao, Yuan L jun, Chen Y bo, Wang B. Electrochemical synthesis and performance of polyaniline/MnO₂/graphene oxide composites cathode for seawater battery. *Appl Surf Sci.* 2022;581:152261.
8. Lv Y, Xu Y, Cao D. The electrochemical behaviors of mg, mg–Li–Al–Ce and mg–Li–Al–Ce–Y in sodium chloride solution. *J Power Sources.* 2011;196(20):8809–14.
9. Lee B, Paek E, Mitlin D, Lee SW. Sodium metal anodes: emerging solutions to dendrite growth. *Chem Rev.* 2019;119(8):5416–60.
10. Lin D, Liu Y, Cui Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries. *Nat Nanotechnol.* 2017;12(3):194–206.
11. Qin R, Wang Y, Yao L, Yang L, Zhao Q, Ding S, et al. Progress in interface structure and modification of zinc anode for aqueous batteries. *Nano Energy.* 2022;98:107333.
12. Vlaskin MS, Shkolnikov EI, Bersh A V, Zhuk AZ, Lisicyn A V, Sorokovikov AI, et al. An experimental aluminum-fueled power plant. *J Power Sources.* 2011;196(20):8828–35.
13. Li Q, Bjerrum NJ. Aluminum as anode for energy storage and conversion: a review. *J Power Sources.* 2002;110(1):1–10.
14. Yang S, Knickle H. Design and analysis of aluminum/air battery system for electric vehicles. *J Power Sources.* 2002;112(1):162–73.
15. Chen J, Xu W, Wang X, Yang S, Xiong C. Progress and Applications of Seawater-Activated Batteries. *Sustainability.* 2023;15(2):1635.
16. Kim Y, Lee W geun. Primary Seawater Batteries. In: *Seawater Batteries: Principles, Materials and Technology.* Springer; 2022. p. 37–90.
17. Hasvold O, Johansen KH. The alkaline aluminium hydrogen peroxide semi-fuel cell for the HUGIN 3000 autonomous underwater vehicle. In: *Proceedings of the 2002 Workshop on Autonomous Underwater Vehicles, 2002.* IEEE; 2002. p. 89–94.
18. Kongsberg Maritime AS. Autonomous Underwater Vehicle–AUV: The HUGIN Family. 2009.
19. Rao BML, Hoge WH, Zakrzewski J, Shah S, Hamlen RP, Halliop W. Aluminum-sea water battery for undersea vehicle. In: *Proceedings of the 6th International Symposium on Unmanned Untethered Submersible Technology.* IEEE; 1989. p. 100–8.
20. Marsh CL, Licht SL, Matthews DE. Dual flow aluminum hydrogen peroxide battery. Google Patents; 1995.
21. Shin DM, Son H, Park KU, Choi J, Suk J, Kang ES, et al. Al₂O₃ ceramic/nanocellulose-coated non-woven separator for lithium-metal batteries. *Coatings.* 2023;13(5):916.
22. Cheon J, Park SH, Kim Y, Yim T. Aluminum oxide and ethylene bis (diphenylphosphine)-incorporated poly (imide) separators for lithium-ion batteries. *Bull Korean Chem Soc.* 2022;43(9):1103–10.
23. Ding L, Li D, Du F, Zhang D, Zhang S, Xu R, et al. Fabrication of Nano-Al₂O₃ in-situ coating lithium-ion battery separator based on synchronous biaxial stretching mechanism of β-crystal polypropylene. *Ind Eng Chem Res.* 2022;61(30):11034–45.
24. Yang LY, Cao JH, Liang WH, Wang YK, Wu DY. Effects of the separator MOF-Al₂O₃ coating on battery rate performance and solid–electrolyte interphase formation. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2022;14(11):13722–32.
25. Klein S, Wrogemann JM, van Wickeren S, Harte P, Bärman P, Heidrich B, et al. Understanding the Role of Commercial Separators and Their Reactivity toward LiPF₆ on the Failure Mechanism of High-Voltage NCM523|| Graphite Lithium Ion Cells. *Adv Energy Mater.* 2022;12(2):2102599.
26. Rajagopalan Kannan DR, Terala PK, Moss PL, Weatherspoon MH. Analysis of the separator thickness and porosity on the performance of lithium-ion batteries. *Int J Electrochem.* 2018;2018.
27. Lei T, Tian YM, Wang GL, Yin JL, Gao YY, Wen Q, et al. An alkaline Al–H₂O₂ semi-fuel cell based on a nickel foam supported Co₃O₄ nanowire arrays cathode. *Fuel Cells.* 2011;11(3):431–5.