

محاسبه تعداد، قطر و فرکانس تولید حباب‌های در حال صعود در سلول الکتروشیمیایی باتری‌ها

محمد طاهریان^۱، سعید ناهیدی^{*۲}

^۱ دانشگاه تهران

^۲ دانشجوی دکتری، مهندسی مکانیک، دانشگاه سمنان

دریافت: بهار ۹۹ پذیرش: بهار ۹۹

چکیده

اهمیت تبدیل انرژی در کاربری‌های آینده باعث تحقیقات بسیاری برای ارزیابی فرآیندهای الکتروشیمیایی شده است. در موارد خاص مورد مطالعه، اندازه-گیری کمیت‌های حاضر در واکنش‌های الکتروشیمیایی با روش‌های عددی موجود امکان‌پذیر نیست در نتیجه می‌بایست روش‌های جایگزین توسعه یابد. یکی از این روش‌ها، بررسی واکنش‌های تکاملی گازهای حاصل از واکنش با کمک نرم‌افزارهای محاسباتی است. سامانه‌های الکتروشیمیایی از مدیریت ضعیف و عدم تنظیم حباب‌های گاز در حال صعود آسیب می‌بینند. درک بهتر از رفتار حباب‌ها برای کمک به کاهش قدرت بیش از حد حباب‌های تولیدشده، صرفه‌جویی در انرژی و رفع موانع انتقال جرم طی واکنش‌های شیمیایی به کار می‌رود. یک نکته بسیار مهم در این زمینه، بررسی تعداد حباب‌ها، مقدار و فرکانس تولید آن‌ها است به طوری‌که در فرآیند الکتروشیمیایی و در اثر انجام واکنش، حباب گاز تشکیل می‌گردد و این حباب‌های گاز تولیدشده بر روی سطوح الکتروود قرار می‌گیرد و مانع از برخورد سیال به سطح الکتروودشده و شارژ باتری رخ نمی‌دهد که به این پدیده مقاومت حبابی می‌گویند. برای جلوگیری از رخ دادن این پدیده می‌توان با دخیل کردن پارامترهایی نظیر تغییر در انرژی سطحی سامانه با استفاده از سرفکتانت‌های خاص، تعداد، اندازه و نرخ تولید آن‌ها را کنترل کرد. اساس این بررسی طی آزمایش سرعت‌سنجی ذرات^{*} صورت پذیرفت. نرم‌افزار مورد استفاده در این تحقیق برای بررسی کمی رفتارهای فوق، نرم‌افزار متلب است. در ادامه استفاده از دستورهای مهم این نرم‌افزار جهت رسیدن به اهداف تحقیق اشاره می‌گردد.

* عهده‌دار مکاتبات: saednahidi@yahoo.com

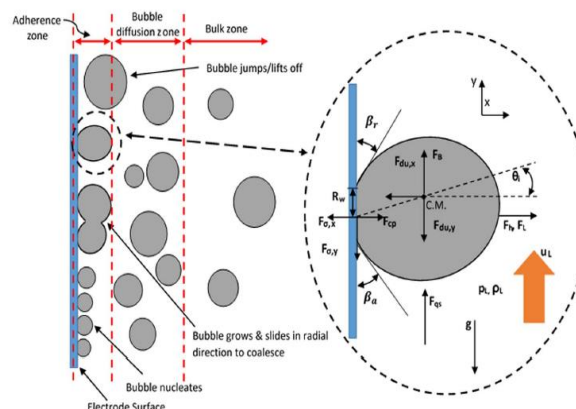
کلمات کلیدی: باتری شناور، هیدرودینامیک حباب، قطر اندازه حباب، تعداد حباب، فرکانس تولید حباب، سرعت‌سنجی ذرات

* Particle image Velocimetry(PIV)

۱- مقدمه

واکنش‌های تکامل گاز در فرآیندهای الکتروشیمیایی از اهمیت فراوانی برخوردار است. مثال‌های عمومی از این فرآیند کلروآلکالین و سلول‌های سوختی است. در این واکنش‌ها حباب‌های گاز با شدت و به‌طور دائم در حال شکل‌گیری و تاثیرگذاری بر این فرآیندها هستند.

فرآیند الکتروشیمیایی در مقیاس نانو، میکرو و ماکرو رخ می‌دهد که در کاربردهای بی‌شماری همانند سلول‌های سوختی، باتری‌ها، فرآیندهای تولید گاز هیدروژن، استخراج مواد معدنی، تصفیه آب، الکتروتراپی، حسگرها و موارد دیگر وجود دارد. این گازها حباب‌هایی تشکیل می‌دهند که در سامانه‌های الکتروشیمیایی نقش اساسی دارد. برای مثال حباب‌های گاز در سلول Hall-Heroult تأثیر بسیار مثبتی بر روی همگن‌سازی توزیع آلومینا و توزیع میدان حرارت در توده سیال دارد [۱]. نمونه دیگر تمیز کردن سطوح با کمک التراسونیک است که حباب‌های گاز تولیدی از سطح الکتروود جدا و با کمک تابش التراسونیک برای تمیز کردن سطوح به کار می‌رود [۲]. همچنین برای ترمیم سفرفه‌های آب‌های زیرزمینی به وسیله الکتروشیمیایی، اکسیژن تولیدشده به‌وسیله سلول الکتروشیمیایی در کنار گاز هیدروژن در یک واکنش از نوع رداکس[†] در یک فرآیند هوازی یا بی‌هوازی با تشکیل محیطی با درجه اکسایش بالا استفاده می‌گردد [۳]. در سلول‌های سوختی، کانال‌های حرکت سیال بین دو الکتروود با صعود حباب‌های گاز و تجمع آن‌ها مسدود می‌گردد [۴]. تمامی این نوع اختلال‌ها در سلول‌های الکتروشیمیایی ناشی از لایه چسبنده‌ای بر روی سطح الکتروودهاست. این اتفاق در اثر اشباع بیش‌ازحد حباب‌ها در سیال رخ می‌دهد. این لایه چسبنده باعث تشکیل یک ناحیه فعال بر روی سطح الکتروود می‌شود که مانع از برخورد توده واکنش نداده و تازه با سطح الکتروودها برای انجام مابقی واکنش‌ها می‌گردد [۵].



شکل (۱): نمودار شماتیک برای تعادل نیرو در حباب‌های در حال رشد و جدا شدن در منطقه پیوستن الکتروود عمودی با عدم وجود منابع خارجی و تقسیم‌بندی ناحیه مختصاتی

فرآیند تشکیل حباب شامل هسته‌گذاری، رشد و جداسازی است. علت اصلی برای تشکیل حباب، تولید یک فاز جدید است به این معنی که فاز

جدید گازی در فصل مشترک فاز جامد(الکتروود) و فاز مایع(محلول الکترولیت) شکل می‌گیرد. مطالعات اولیه سعی در پیدا کردن تشابه بین فرآیند تشکیل حباب حین الکترولیز و جوشش دارد. با این حال با توجه به ناهمگنی در سطح الکتروود(از جمله انرژی سطح ناشی از نقص‌های سطح در اندازه میکرون و پتانسیل) و فرآیندهای پیچیده از جمله انحلال گاز، فوق اشباع شدن، نفوذ، هسته‌گذاری حین فرآیند الکترولیز باعث پیچیدگی بیشتر نسبت به فرآیند جوشش می‌گردد که هنوز به‌طور کلی ناشناخته است.

رشد حباب در ابتدا توسط انتقال گاز حل‌شده به سطح مشترک گاز-مایع رخ می‌دهد و افزایش فشار داخل حباب طی زمان اتفاق می‌افتد. با این حال مکانیسم غالب برای رشد حباب در فرآیند الکترولیز در هم آمیختگی آن‌هاست که شامل موارد زیر می‌گردد:

- ۱- در هم آمیختگی حباب‌های کوچک بر سطح الکتروود
- ۲- رشد حباب‌ها با اندازه متوسط با جذب حباب‌های کوچک مجاور
- ۳- درهم آمیختگی حباب‌های در حال حرکت به این معنی که صعود حباب‌های بزرگ از سطح الکتروود درحالی‌که جذب حباب‌های کوچک ادامه می‌یابد.

جدا شدن حباب‌ها زمانی رخ می‌دهد که نیروهای بویانسی از نیروی چسبندگی سطح بزرگتر باشد و بستگی به وضعیت سطح الکتروود، پارامترهای الکتروشیمیایی و شرایط جریان محلول الکترولیتی(سرعت جریان) دارد.

علاوه بر این تأثیر بر روی انتقال جرم، این اتفاق باعث تشکیل یک لایه با سپر الکتریکی می‌گردد که باعث کاهش اثر رسانش و افزایش مقاومت اهمی روی سطوح می‌شود. ویژگی‌های این لایه بستگی به ویژگی‌های فصل مشترک این سه فاز دارد، یعنی جامد، گاز و مایع که به ترتیب نشان‌دهنده الکتروود، حباب و توده سیال است. این فصل مشترک کاملاً به هم مرتبط هستند. متغیرهایی که بر این پارامتر تأثیر می‌گذارد عبارتند از: هندسه الکتروودها، حفره‌ها، قابلیت خیس شدن سطوح (شاخص انرژی سطحی در فصل مشترک)، ترکیب حباب، شیمی سیال، سرعت جریان و اجزای واکنشی [۶، ۷].

از سوی دیگر، قابلیت جدا شدن و رهایش حباب‌ها از سطح الکتروودها، باعث افزایش انتقال جرم در آن نقاط می‌گردد. این افزایش به‌اندازه حباب‌ها و سرعت جدا شدن آن‌ها از سطح بستگی دارد. در نهایت با تغییر متغیرهای فوق و بررسی تعداد حباب‌ها و فرکانس تولید آن‌ها در هر ناحیه سلول الکتروشیمیایی به سمت رسیدن به نقطه بهینه عملیاتی آزمایش‌ها صورت می‌پذیرد [۸].

۲- روش تحقیق

فیلمی حاوی حباب‌ها با نرخ تولید متغیر و در حال صعود برای فرآیند پردازش تصویر استفاده می‌گردد. فریمی از این فیلم در شکل (۲) قابل مشاهده است.

-محاسبه قطر حباب‌ها:

در محاسبه قطر معادل، قطر دایره‌ای به اندازه ناحیه جداشده (دایره‌های سفید با مرز قرمز جدا شده) در نظر گرفته می‌شود و با استفاده از فرمول (۱-۱) محاسبه می‌گردد.

$$D = \sqrt{\frac{4 \times Area}{\pi}} \quad (1-1)$$

-محاسبه مساحت حباب‌ها:

تعداد پیکسل‌های درون ناحیه جدا شده به عنوان کمیتی اسکالر گزارش می‌گردد.

برای اندازه‌گیری قطر حباب کد به شکل زیر در نرم افزار نوشته می‌شود:

`D = regionprops (BW, 'EquivDiameter')`

برای نوشتن کد متلب برای این پخش از پروژه، ابتدا داده‌های تصویر را وارد نرم‌افزار کرده و سپس با دستور `im2bw` به فرمت سیاه‌وسفید تبدیل می‌شود. در دستور `regionprops`، نرم‌افزار محیط دور عکس اصلی که در آن ذرات حباب یا سیال دیگری قرار دارند نیز شامل می‌شود. در نتیجه می‌بایست این داده از بقیه جدا و حذف گردد. حذف درایه اول از ماتریس قطر اندازه ذره و محیط را به روش زیر است.

`D (1).EquivDiameter= []`

پس از رسیدن به قطر معادل، در ادامه دستور قبل تعداد ذرات در هر عکس مشخص می‌گردد. بدین‌صورت که کلیه ذراتی که در مرحله قطر معادل آن‌ها محاسبه گردید و متلب آن‌ها را به‌عنوان ذره مستقل تشخیص داد وارد ماتریس دیگری می‌گردد. با کمک دستور `length` تعداد درایه‌های این ماتریس معین می‌گردد. تعداد درایه‌های این ماتریس با تعداد ذرات درون صفحه برابر است. برای محاسبه نرخ تولید حباب، تعداد حباب‌های هر جفت عکس را از یکدیگر کم کرده و سپس تقسیم‌بر زمان عملیاتی می‌گردد. زمان عملیاتی یا همان تعداد فریم‌ها در هر ثانیه در قسمت `properties` فیلم قابل دستیابی است. تعداد فریم‌های در هر ثانیه این فیلم ۱۰ است. پس از عملیات پردازش تصویر برای هر فریم، با کم کردن تعداد حباب‌ها در فریم `n` از فریم `n-1` تقسیم بر ۱/۱۰ فرکانس تولید آن حساب می‌شود. عملیات پردازش تصویر برای ۲۴ فریم از این فیلم انجام شد [۹].

۳- نتایج پروژه

نتایج قطر حباب، تعداد و فرکانس تولید حباب به شرح زیر است:



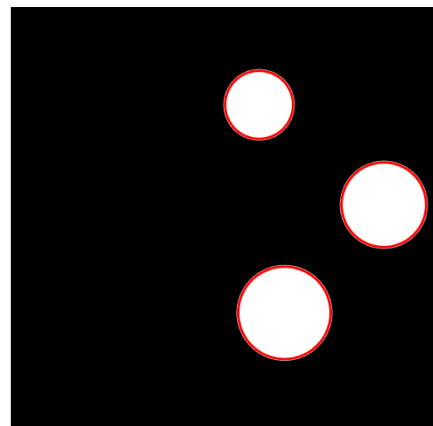
شکل (۲): فریمی از حباب‌های در حال صعود

پس از اینکه اطلاعات تصویر وارد نرم‌افزار گردید، با استفاده از دستور `im2bw` عکس تبدیل به تصویر دودویی می‌گردد. در این سیستم‌ها شدت تصویر هر پیکسل صفر و یا یک دیده می‌شود. صفر حالتی است که آن پیکسل سیاه دیده می‌شود و یک حداکثر روشنایی در نظر گرفته می‌شود. برای استفاده از این دستور می‌بایست آستانه‌ای برای در نظر گرفتن روشنایی حساب کرد. برای مثال در سیستم ۸ بیتی شدت روشنایی پیکسل‌ها از صفر تا ۲۵۵ تعیین می‌گردد. با گرفتن آستانه تا مقدار ۱۲۵، پیکسل‌هایی با شدت روشنایی بالاتر از این مقدار سفید (مقدار ۱) و پایین‌تر از آن سیاه (مقدار ۰) فرض می‌شود. بر همین مبنا شدت پیکسل‌های عکس دودویی در نقاطی که پیوسته از ۱ است یک شیء در نظر گرفته می‌شود. در واقع با دودویی کردن عکس حباب‌ها را از پس زمینه جدا کرده و قطر، تعداد و فرکانس تولید آن محاسبه می‌گردد.

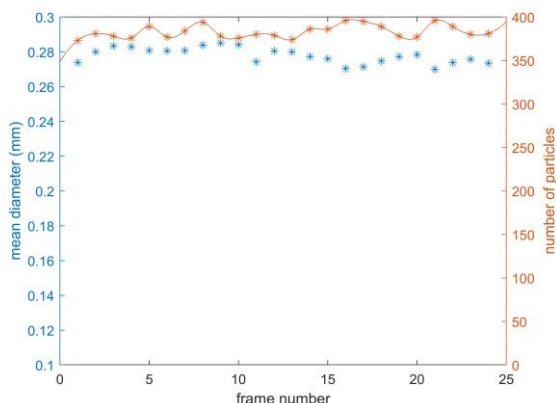
پس از آن با استفاده از دستور `regionprops` ویژگی‌های عکس ذخیره می‌گردد. فهرستی از مهم‌ترین متغیرهای اندازه‌گیری شده در جدول (۱) نشان داده شده است.

جدول (۱): مهم‌ترین متغیرهای اندازه‌گیری شده دستور `regionprops`

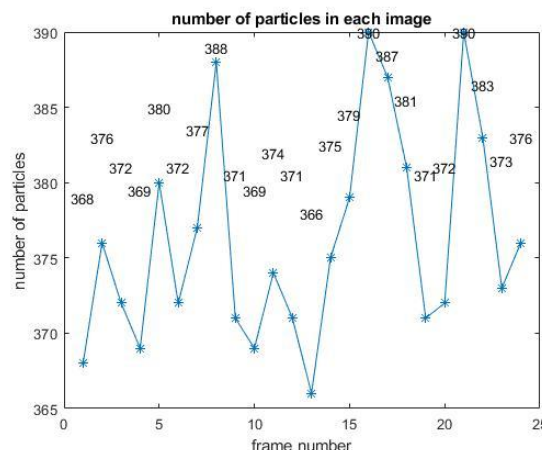
لیست پارامترها	توضیحات
area	اندازه‌گیری مساحت
equivdiameter	قطر معادل مجموعه پیکسل‌ها



شکل (۲): شماتیکی از حباب‌های گاز برای محاسبه مساحت و قطر حباب‌ها



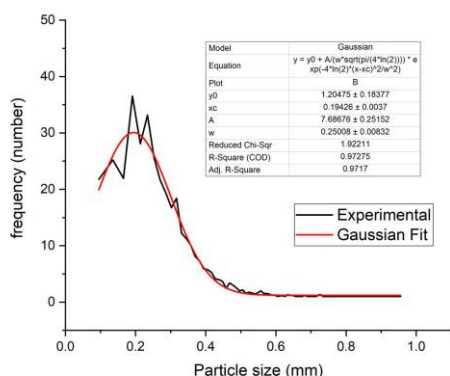
شکل (۶): نمودار توامان قطر و تعداد حباب‌ها برای ۲۴ فریم



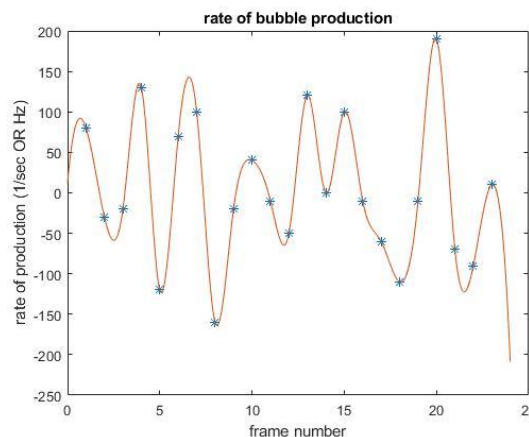
شکل (۳): تعداد حباب‌ها در هر ۲۴ فریم

از آن جایی که ماهیت فیلم تولید حباب‌ها توزیعی شبیه به گوسین دارد نمودار فراوانی بر حسب قطر اندازه این ۲۴ فریم در شکل (۷) نشان داده شده است.

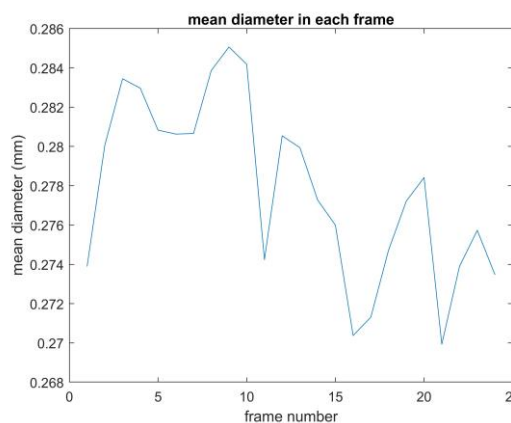
همانطور که مشاهده می‌شود تعداد حباب‌ها در بازه ۳۶۵ الی ۳۹۰ است.



شکل (۷): نمودار توزیع فراوانی بر حسب قطر اندازه ذره ۲۴ فریم



شکل (۴): فرکانس تولید حباب



شکل (۵): قطر اندازه حباب در هر فریم

اندازه قطر حباب‌ها در حدود ۰.۲۷ میلی‌متر است.

مراجع

- [1] M. Alam, W. Yang, K. Mohanaragam, G. Brooks, and Y. S. Morsi, "Investigation of Anodic Gas Film Behavior in Hall-Heroult Cell Using Low Temperature Electrolyte," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 44, no. 5, pp. 1155-1165, 2013.
- [2] P. Birkin, D. Offin, C. Vian, and T. Leighton, "Electrochemical 'bubble swarm' enhancement of ultrasonic surface cleaning," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 33, pp. 21709-21715, 2015.
- [3] X. Mao, S. Yuan, N. Fallahpour, A. Ciblak, J. Howard, I. Padilla, R. Loch-Caruso, and A. N. Alshwabkeh, "Electrochemically induced dual reactive barriers for transformation of TCE and mixture of contaminants in groundwater," *Environmental science &*

technology, vol. 46, no. 21, pp. 12003-12011, 2012.

- [4] G. Lu, and C. Wang, "Electrochemical and flow characterization of a direct methanol fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 134, no. 1, pp. 33-40, 2004.
- [5] F. Hine, and K. Murakami, "Bubble effects on the solution IR drop in a vertical electrolyzer under free and forced convection," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 127, no. 2, pp. 292-297, 1980.
- [6] H. Matsushima, T. Iida, and Y. Fukunaka, "Observation of bubble layer formed on hydrogen and oxygen gas-evolving electrode in a magnetic field," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 16, no. 2, pp. 617-623, 2012.
- [7] H. Vogt, and R. Balzer, "The bubble coverage of gas-evolving electrodes in stagnant electrolytes," *Electrochimica Acta*, vol. 50, no. 10, pp. 2073-2079, 2005.
- [8] H. Cheng, K. Scott, and C. Ramshaw, "Intensification of water electrolysis in a centrifugal field," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 149, no. 11, pp. D172-D177, 2002.
- [9] <https://www.mathworks.com/products/image.html>