

جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات وعلوم المادة
قسم الفيزياء



مذكرة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: فيزياء

تخصص : فيزياء طاغوية

من إعداد : باديجة مباركة و بركيبة نورالهدى

بعنوان:

دراسة عددية لظاهرة انتقال الحرارة في خلية الوقود
صنف PEMFC

نوقشت يوم: 2016 / 05/ 24

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

أ. بوسعد عبد المالك	أستاذ مساعد أ	جامعة ورقلة	رئيسا
د. محسن حسين	أستاذ محاضر أ	جامعة ورقلة	ممتحنا
أ. تخة محمد	أستاذ مساعد أ	جامعة ورقلة	ممتحنا
أ.الزين عبد الله	أستاذ مساعد أ	جامعة ورقلة	مشرفا

الموسم الجامعي: 2017/2016

شكر و عرفان

نحمد الله تعالى على توفيقه لنا في انجاز هذه المذكرة
ونتقدم بالشكر الجزيل إلى الأستاذ المشرف
الذي كان نعم المؤطر والموجه وأسمى آيات الشكر الجزيل
والامتنان والثناء الخالص والتقدير إلى

« الأستاذ الزين عبدالله »

كما يشرفنا أن نتقدم بالشكر الجزيل الى الذين حملوا أقدم رسالة في الحياة

ونخص بالذكر الأستاذ محمد تنخة والأستاذ محسن حسين

كما نشكر كل من ساعدنا في إعداد هذه المذكرة

من بعيد أو قريب

من أمدنا لنا يد العون في جمع المراجع وإلى كل

الأساتذة « قسم الفيزياء »

وإلى كل من رفع معنوياتنا بكلمة أو حتى حرف

لن نذكر اسما سهوا وننسى أحبة لنا كانوا بقلوبهم معنا.

وشكرا

الإهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

إلهي لا يطيب الليل إلا بشكرك ولا يطيب النهار إلا بطاعتك .. ولا تطيب اللحظات إلا بذكرك .. ولا تطيب الآخرة إلا

بعفوك .. ولا تطيب الجنة إلا برؤيتك الله جل جلاله

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة .. ونصح الأمة .. إلى نبي الرحمة ونور العالمين

سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم

إلى ملاكي في الحياة .. إلى معنى الحب وإلى معنى الحنان والتفاني .. إلى بسمة الحياة وسر الوجود

إلى من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي إلى أغلى الحبايب *

إلى أمهاتنا الكرام

إلى من كلله الله بالهيبة والوقار .. إلى من علمني العطاء بدون انتظار .. إلى من أحمل أسمه بكل افتخار .. أرجو من الله أن يمد

في عمرك لترى ثماراً قد حان قطافها بعد طول انتظار وستبقى كلماتك نجوم أهتدي بها اليوم وفي الغد وإلى الأبد.

إلى أبائنا الأعزاء

إلى أخوتنا ورفاق دربي وهذه الحياة بدونكم لا شيء، معكم أكون أنا وبدونكم أكون مثل أي شيء .. في نهاية مشواري أريد أن

أشكركم على مواقفكم النبيلة إلى من تطلعتم لنجاحي بنظرات الأمل

إلى من يقصر المجال لذكرهم ويفيض القلب بحبهم من إخوان وأصدقاء وزملاء

إلى من تقاسمت معها أيامي الحلوة والمرّة في حياتي الجامعية

وأخيراً و ليس آخراً لكل من عرفتهم عن قريب أو عن بعيد لكل من ساهموا في نجاحي و وصولي الى هذه المنزلة اهدي لهم هذه

الهدية المتواضعة و اسأل من الله ان يجعله نبراسا لكل طالب علم

مباركة و نورالهدى

مجموع المصطلحات و المتغيرات

المصطلحات المستعملة

H_2O : التركيب الكيميائي للماء

H^+ : بروتون

m : غشاء (membran)

g : غاز (gaz)

المتغيرات

U^m : سرعة المزيج $[m s^{-1}]$

P : الضغط $[Pa]$

K : المفادية المطلقة في وسط مسامي $[m^2 s^{-1}]$

k_r : النفاذية relative

μ : اللزوجة الديناميكي $[Kg m^{-1} s^{-1}]$

M : الكتلة المولية $[kg mol^{-1}]$

C : التركيز $[mol m^{-3}]$

D : معامل الانتشارية $[m^2 s^{-1}]$

n_{drg} : معامل السحابة

λ_{H_2O/SO_3} : فحوة الماء علي غشاء $[mol_{SO_3}^{-1}mol_{H_2O}]$

ρ_{dry}^m : الكثافة في الغشاء الجاف $[kg m^{-3}]$

F : ثابت فرداي (faraday) $[C mol^{-1}]$

i : كثافة التيار البروتوني $[A m^{-2}]$

b : ثابت التمدد في الغشاء

λ : التوصيلية الحرارية $[W K^{-1} m^{-1}]$

σ : التوصيلية الكهربائية $[s m^{-1}]$

R : ثابت الغاز المثالي $[J mol^{-1}K^{-1}]$

Cp : حرارة النوعية في الضغط ثابت $[Jkg^{-1}K^{-1}]$

L : طول الغشاء $[m]$

h : سمك الغشاء $[m]$

q_T : التدفق الحراري $[W m^{-2}]$

q_c : تدفق الماء $[mol m^{-4}]$

جدول الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
2	دائرة إنتاج واستعمال الهيدروجين	الشكل 1-1
2	شكل ذرة الهيدروجين	الشكل 2-1
3	التحليل الكهربائي للماء	الشكل 3-1
5	الطحالب لإنتاج الهيدروجين	الشكل 4-1
7	طرق تخزين ونقل الهيدروجين والأكسجين	الشكل 5-1
12	يوضح مبدأ عمل خلايا الوقود	الشكل 1-2
13	خلية غشاء انتقال البروتون (PEMFC)	الشكل 2-2
14	عمل خلية غشاء انتقال البروتون (PEMFC)	الشكل 3-2
15	عمل خلية الوقود الميثانول المباشر DMFC	الشكل 4-2
16	عمل خلية الوقود الكانيك AFC	الشكل 5-2
17	عمل خلية وقود أسيد الفوسفوريك PAFC	الشكل 6-2
18	عمل خلية وقود الكربون المذاب MCFC	الشكل 7-2
19	عمل خلية الوقود الأكسجني الصلب SOFC	الشكل 8-2
21	يوضح نماذج لهذه التجاويف أو المجاري لثنائيات الأقطاب	الشكل 9-2
22	مجاري تشييت الغاز في الأقطاب	الشكل 10-2
23	اللباد الكربوني <i>Feutres de carbone</i>	الشكل 11-2
24	منطقة الاتصال الثلاثي	الشكل 12-2

25	غشاء التبادل	الشكل 2-13
26	الفرق بين البطارية وخلايا والوقود	الشكل 2-14
29	منحني نظري يوضح تغير جهد الخلية بدلالة التيار	الشكل 3-1
34	منحني تغير الجهد بدلالة الضغط	الشكل 3-2
35	منحني تأثير درجة الحرارة على جهد الخلية	الشكل 3-3
44	تمثل التقسيمات في الوسط المدروس بطريقة الفروق المنتهية	الشكل 3-4
46	يمثل منحنيات ومجسم تغيرات درجة الحرارة بدلالة الأبعاد y و x	الشكل 3-5

الفهرس

الصفحة	العنوان
I	تشكرات
III	قائمة المتغيرات والمصطلحات
V	جدول الأشكال
VII	الفهرس
X	المقدمة العامة
I الفصل الأول : طاقة الهيدروجين	
2	1-I مفهوم طاقة الهيدروجين
3	2-I إنتاج الهيدروجين
3	1-2-I التحليل الكهربائي
4	2-2-I التحليل الحراري
4	3-2-I التكنولوجيا الحيوية (التركيب الضوئي)
5	3-I طرق نقل الهيدروجين
6	1-3-I نقل الهيدروجين الغازي
6	2-3-I نقل الهيدروجين السائل
7	4-I منافع ومعوقات طرق نقل الهيدروجين
7	5-I تخزين الهيدروجين
8	1-5-I الهيدروجين المضغوط

8	2-5-I الهيدروجين السائل
9	3-5-I الهيدروجين ذو الترابط الكيميائي
II الفصل الثاني : خلايا الوقود	
10	1-II نبذة تاريخية عن تطور خلايا الوقود
10	2-II مفهوم خلايا الوقود
11	3-II مبدأ عمل خلايا الوقود
12	4-II أنواع وأصناف خلايا الوقود
13	1-4-II خلية الوقود غشاء انتقال البروتون PEMFC
15	2-4-II خلية الوقود الميثانول المباشر DMFC
16	3-4-II خلية الوقود الكانيك AFC
17	4-4-II خلية وقود أسيد الفوسفوريك PAFC
18	5-4-II خلية وقود الكربون المذاب MCFC
19	6-4-II خلية الوقود الأكسيد الصلب SOFC
21	5-II مكونات خلية الوقود من صنف PEMFC
21	1-5-II الصفائح ثنائية الأقطاب
22	2-5-II منطقة الانتشار
24	3-5-II المحفز (منطقة الاتصال الثلاثي)
25	4-5-II غشاء التبادل
26	6-II الفرق بين خلية الوقود والبطارية

27	7-II محاسن وعيوب خلايا الوقود
27	1-7-II المحاسن
28	2-7-II عيوب
III الفصل الثالث: الدراسة الترموديناميكية و الرياضية	
29	III الدراسة الترموديناميكية
29	1-III كثافة التيار
30	2-III الجهد النظري لخلية الوقود
31	1-2-III تأثير ضغط المتفاعلات على جهد الخلية
34	2-2-III تأثير درجة الحرارة على جهد الخلية
37	3-III الوسط المدروس لخلية الوقود
38	1-3-III معادلة حفظ كمية الحركة
39	2-3-III معادلة حفظ الكتلة
40	3-3-III معادلة حفظ الطاقة
43	4-III حل معادلة حفظ الطاقة
43	5-III الشروط الحدية
45	6-III النتائج الأولية المحصل عليها
46	7-III مناقشة النتائج
47	الخاتمة

المقدمة العامة

الطاقة كانت ولا تزال ليوماً هذا تحتل المراتب المتقدمة من حيث اهتمام الإنسانية بها سواء بالنسبة للمختصين في هذا المجال أو بالنسبة للإنسان العادي، فاستخدام الطاقة و تأثيرها في البيئة أحد أهم القضايا التي يواجهها العالم. لقد تأكد لدى العديد من العلماء أن مصادر الوقود التقليدي أو ما يعرف بالوقود الأحفوري (البتروال والغاز...) هي مصادر نافذة وآيلة للزوال هذا من جهة ومن جهة أخرى تأكد ضررها البالغ على البيئة.

إن الزيادة الكبيرة في استهلاك العالم من الطاقة وبالتحديد مصادر الطاقة الأحفورية هي ما يشكل الخطر الأكد على الاحتياطي المتبقي منها وذلك لأنه يهدد بسرعة نضوبه، وتتفاقم صورة وضع الطاقة العالمي حين نأخذ بعين الاعتبار أن هذه المصادر القابلة للاستنزاف تغطي أكثر من 90% من احتياجات البشر الحالية من الطاقة. وعلى ذلك فإن أي تحول باتجاه الاعتماد على مصادر بديلة سيأخذ وقتاً طويلاً لإعادة تشكيل أنماط الحياة الحالية باتجاه تقليل الاعتماد على المصادر الأحفورية وزيادة الاعتماد في ذات الوقت على البدائل.

و عليه فسنقوم من خلال هذا البحث بالتحوال في محور الطاقة المتجددة فهي نظيفة لا تلوث البيئة، كما أنما لا تنفذ لكن مثل هذه الطاقات ك الطاقة الشمسية وطاقة الرياح باعتبارها احد البدائل تواجه مشاكل متعددة مثل عدم التواجد الدائم (ظروف مناخية...) ، وهنا تأتي طاقة خلايا الوقود الهيدروجينية لتحل تلك المشكلة، وهي تستعمل الهيدروجين كمصدر للوقود لتزويد العالم بالطاقة . وعملنا هذا يدخل ضمن المساهمة في إثراء البحث العلمي من اجل إعطاء دفع اكبر وشمولية أكثر كذلك لهذه البدائل.

تناولنا في هذه المذكرة الدراسة العددية لظاهرة انتقال الحرارة في خلية الوقود من صنف PEMFC، وهي تحتوي على ثلاثة فصول أساسية.

الفصل الأول تم التعريف بعنصر الهيدروجين كعنصر أساسي في الطبيعة و أساسي بالنسبة لبحثنا، وطرق إنتاج هذا العنصر بكميات كبيرة تسمح باستعماله كبديل طاقي يغطي احتياجات العالم، والتي تتلخص في التحليل الكهربائي والطرق الحرارية ... الخ ، ومن ثم طرق تخزينه الآمنة و نقله إلى المستعمل .

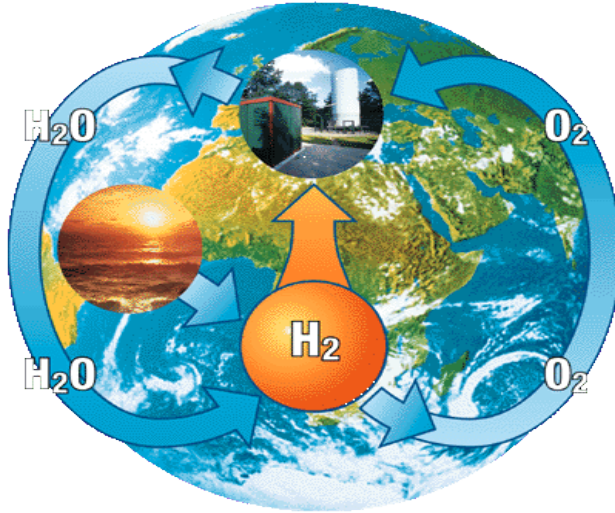
في الفصل الثاني الذي يعتبر هو جسم وقلب المذكرة لأنه يعرف بماهية خلايا الوقود أي تركيبها ومكوناتها ووظيفة كل عنصر، ثم مبدأ عمل هذه الخلايا وكيفية تحويل طاقة الهيدروجين إلى طاقة كهربائية، وأنواع وأنواع هذه الخلايا وميزات كل نوع ومجالات استخدامه، وتم التركيز الصنف **PEMFC** باعتباره النوع المدروس.

الفصل الثالث حاولنا فهم ثم ضبط الظواهر الفيزيائية التي تحدث على مستوى خلية الوقود بمعادلات رياضية تمكننا من التعامل معها وفهم سلوكها ومحاولة حل هذه المشاكل التي تحد تطور خلايا الوقود ، تم التركيز على الجانب الترموديناميكي والفيزيائي. وفي الأخير حاولنا معالجة معادلة الطاقة عدديا وبلغت الماتلاب لفهم أكثر لسلوك الحرارة وتوزيعها على مستوى الخلية والخروج بملخص عامة .

I الفصل الأول: طاقة الهيدروجين



يعد الوقود التقليدي الأحفوري (الفحم الحجري والنفط والغاز) ، أهم مصادر الطاقة كما يعد المصدر الرئيس لاضطراب الحياة المعاصرة بسبب تزايد معدل استهلاكه بسبب كثرة الماكينات المستهلكة للطاقة والتي أصبحت ملازمة لحياة الإنسان البسيط فضلا عن غيره (الهواتف المحمولة، المكيفات الهوائية،.....) ، وكذا وارتفاع أسعاره وتوقع استنزافه و التخوف من نضوب مصادره خلال العقود القليلة القادمة، وتعد نواتج احتراقه المنبعثة إلى الغلاف الجوي (ومنها ثاني أكسيد الكربون) أهم أسباب التلوث البيئي وظاهرة الاحتباس الحراري إذ تمتص جزيئاته الإشعاع الشمسي الضوئي ثم تبعثه بشكل إشعاع حراري يؤدي إلى ارتفاع درجة حرارة الأرض عن معدلها محدثاً تغيرات مناخية تؤثر بشكل سلبي في مجمل الحياة الإحيائية على الأرض والذي جعل المؤسسات البحثية العلمية تسعى لإيجاد بدائل غير ملوثة يمكن إنتاجها بموارد غير ناضبة تلي متطلبات الحياة من أشكال الطاقة وأحد أهم هذه الخيارات هو الهيدروجين.



الهيدروجين أحد البدائل الجديدة للطاقة، فهو مصدر طبيعي وغير ناضب ومتوفر في الطبيعة و لأن احتراقه لا يسبب في الغالب أية ملوثات بيئية، ولذا فإنه يحظى باهتمام واسع كوقود مستقبلي و كوريش لأنواع الوقود المعروفة في عصرنا خاصة الوقود التقليدي (البترول والغاز).

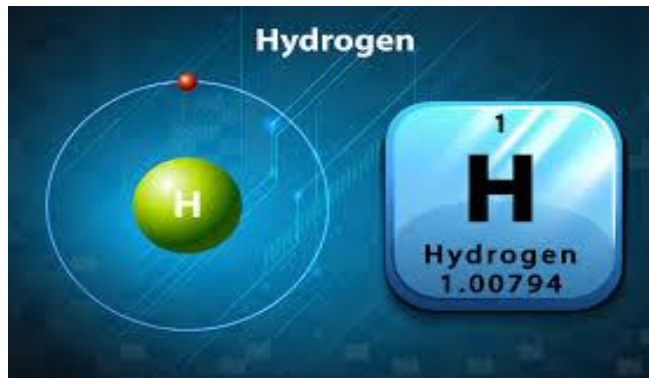
الهيدروجين له مزايا ايجابية عديدة بالمقارنة بمزايا أنواع الوقود المتوفرة ومصادر الطاقة البديلة، فالهيدروجين مثلاً يحتوي على أكبر كمية من الطاقة في وحدة الوزن مقارنة بالهروقات الأخرى، فمثلاً القيمة الحرارية في كيلو غرام من البنزين تبلغ $47200kj$ ، بينما كيلو غرام واحد من الهيدروجين يحتوي على $142000kj$.



الشكل 1-1: دائرة إنتاج واستعمال الهيدروجين

1-I مفهوم طاقة الهيدروجين

الهيدروجين من أبسط العناصر التي عرفها الإنسان، وهو العنصر الأول في الجدول الدوري ، حيث يتكون من بروتون واحد و إلكترون واحد ، وهو مكون أساسي حيث يمثل أكثر من 90% من تركيب الكون و 30% من كتلة الشمس، و هو ثالث أكثر العناصر توافراً على سطح الأرض.



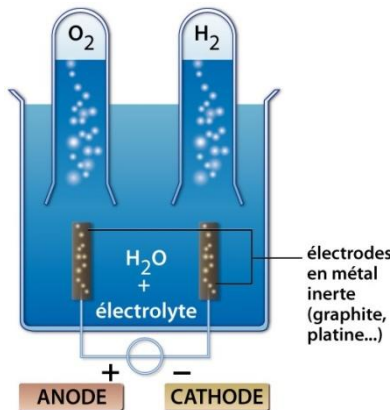
الشكل 1-2: شكل ذرة الهيدروجين

الهيدروجين غاز ليس له لون أو طعم أو رائحة، و هو غير سام، يتكون من جزيء ثنائي الذرة H_2 و لا يوجد بشكل خالص نقي في الطبيعة إلا بكميات ضئيلة، لكنه موجود بكثرة وأكثر من أي عنصر آخر بشكل مركبات، أي أنه مرتبط دائماً مع عنصر آخر، فهو يرتبط بالأكسجين مكوناً الماء H_2O ، و يرتبط مع الكربون مكوناً مركبات مختلفة مثل الميثان CH_4 ، وهو جزء من دورة أنيقة و نظيفة، لأن احتراقه ينتج بخار الماء وبهذا فإن حرقه لا يؤدي إلى إفناؤه بل إلى الاحتفاظ به بصورته الأصلية، كما أنه لا يبعث غازات دفيئة سامة مثل أول أكسيد الكربون أو ثاني أكسيد الكربون. و هو مصدر ثانوي للطاقة، لأنه يحتاج إلى مصدر أولي للطاقة لإنتاجه، ثم يُخزّن طاقة هذا المصدر و ينقلها للمستخدم أينما كان. [1]

2-I إنتاج الهيدروجين

1-2-I التحليل الكهربائي

التحليل الكهربائي هو العملية التي يمر بها التيار الكهربائي في الماء ومنه يكسر الروابط الكيميائية بين الهيدروجين والأكسجين، المحلول الالكتروليتي هو المادة الكيميائية السائلة التي يمكنها إمرار التيار الذي يساعد في عملية كسر الأواصر.



الشكل 1-3: التحليل الكهربائي للماء

عندما تنكسر الأواصر فلن ذرات الهيدروجين والأكسجين تصبح إما أيونات موجبة أو سالبة ، وبوجود القطبين الأنود الكاثود فلن أيونات الهيدروجين الموجبة تتجمع على الأنود (القطب السالب) ، بينما تستقر أيونات الأكسجين السالبة على الكاثود، و يتشكل الغاز عند كل طرف.

يمكن أداء التحليل الكهربائي في درجات الحرارة العالية و يعرف بالتحليل الكهربائي البخاري ، ويعمل بطريقة مشابهة كثيرا للتحليل الكهربائي السابق، والاختلاف بينهما هو بدلا من استعمال كمية قياسية من التيار الكهربائي فلن الحرارة تطبق بدلا من ذلك، وهذا يقلل من مجموع الكمية المطلوبة من الطاقة الكهربائية لإنتاج غاز الهيدروجين. [2]

2-2-1 التحليل الحراري

هو تحويل الماء إلى بخار ومن ثم رفع درجة حرارته إلى 2500 درجة مئوية حيث يتحلل الماء إلى الأوكسجين و الهيدروجين. إن هذه الطريقة رغم كونها تحويلا مباشرا للطاقة الحرارية إلى هيدروجين إلا أنها ليست مدرجة على جدول أعمال أية شركة صناعية أو مركز أبحاث، ومن بين هذه الصعوبات التي تواجه هذه الطريقة مشكلة صناعة الأجهزة التي تتحمل درجات الحرارة العالية المطلوبة. [2]

3-2- I التكنولوجيا الحيوية (التركيب الضوئي)

تستطيع بعض أنواع البكتيريا والطحالب إنتاج الهيدروجين عن طريق مجموعة من الإنزيمات، فالطحالب الخضراء من جنس (تشالميدوموناس Chlamydomonas)، وكذلك الطحالب الخضراء المزرقة التي تصنف ضمن البكتيريا المعروفة (سيانوباكتريا Cyanobacteria)، تستطيع إنتاج الهيدروجين عن طريق تحليل الماء بوجود الضوء،

ليتكون الأوكسجين والهيدروجين ، وفي الواقع فإن بعض خلايا الكائنات الحية الدقيقة تنتج الهيدروجين للتخلص

من القوة الاختزالية ومن الإلكترونات التي تنتج من تفاعلات الهدم للمادة العضوية، حيث تتكون جزيئات

الهيدروجين عن طريق تفاعل الإلكترونات مع أيونات الهيدروجين بوجود إنزيمات الهيدروجيناز Hydrogenases

يذكر أنه في عام 1998 تم تصميم نظام متكامل لمفاعل ضوئي يستخدم الطحالب الخضراء المزرققة من

جنس نوستوك لإنتاج غاز الهيدروجين، وفي نفس الوقت تمت أكسدة هذا الغاز لتوليد التيار الكهربائي، وقد

اكتسب هذا النظام أهمية خاصة نظرا لإمكانية استخدامه في الأماكن النائية التي تفتقر لشبكات توزيع الطاقة

الكهربائية.

وتبقى هذه الطريقة لها مشكلاتها الخاصة، حيث تبلغ كفاءة هذه الطريقة حوالي $2\% \rightarrow 1\%$ فقط في

الأجواء الطبيعية رغم أنه في بعض التجارب المخبرية وصلت الكفاءة إلى حوالي $9\% [2]$.



الشكل 1-4: الطحالب لإنتاج الهيدروجين

3-I طرق نقل الهيدروجين

كي تتمكن من الاستعمال الفعال للهيدروجين كحامل طاقي في المستقبل، فلا بد من اعتماد نظام

موثوق به وقادر على تخزين الهيدروجين دون خطر تسريه وقادر على الاستجابة للمتطلبات الطاقية سواء من ناحية

الجودة أو التكاليف. وتنبك حاليا مجموعات من فرق البحث على هذه المسألة التي رُصد لها ميزانيات هامة

ضمن برامج البحث والتطوير في هذا الميدان، فحزن الهيدروجين على العموم لا يطرح أي مشكل تقني أكثر من الغاز الطبيعي، إلا أن ضعف الكثافة الطاقية الحجمية لديه تعوق استعماله في حالته الغازية في وسائل النقل نظرا لكبر حجمه، واستعمال الهيدروجين سائل ينهي مشكلة الحجم، إلا أن التكلفة الطاقية لتسييل نفس كمية من الهيدروجين هي أكبر أربعة أضعاف منها عند ضغط الغاز إلى 700 bar فضغط الهيدروجين إلى نفس المقدار يستوجب 10% من الكمية الطاقية المتوفرة عليها الغاز قبل ضغطه في حين يستوجب تسييل الغاز 40% من الطاقة الأصلية للغاز قبل تسييله. [1]

1-3-I نقل الهيدروجين الغازي

يتم نقل الهيدروجين بشكله الغازي خلال شبكة من خطوط الأنابيب هذه تستعمل عموما اليوم لتوزيع الهيدروجين على مسافة قصيرة للاستعمال الصناعي ولكن يجب أن يعمل نظام أوسع إذا أصبح الهيدروجين مصدر الوقود الطاقة ونظام خطوط الأنابيب هذا يمكن أن يكون مشابه للطريقة التي يوزع بها الغاز الطبيعي. يعتقد بعض الخبراء أن الطريق الوحيد لمعالجة مسألة التوزيع هي تحويل أنظمة خط أنابيب الغاز الطبيعي إلى الهيدروجين ويعتقد هؤلاء المؤيدين بأن المقاييس والأجهزة في نهاية خط الأنابيب هي فقط التي يمكن تعديلها لدعم نقل الهيدروجين وهناك أيضا شاحنات لنقل الهيدروجين كغاز مضغوط. [1]

3-3-I نقل الهيدروجين السائل

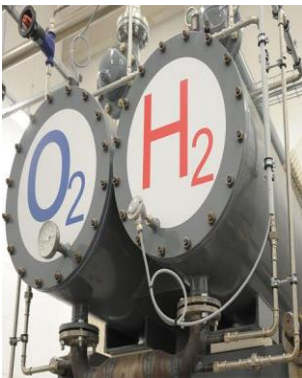
إن نقل الهيدروجين بصيغته السائلة يمكن أن يأخذ الكثير من الأشكال وكما الغازولين الآن، الهيدروجين يمكن أن ينقل عن طريق الشاحنات وعربات القطار أو السفن ، هذه الطريقة يمكن أن تكون غالية وصعبة، فهي تأخذ حوالي واحد وعشرون ناقلة لهيدروجين لحمل ما يكافئ ناقلة غازولين واحدة. [1]

4-I منافع ومعوقات طرق نقل الهيدروجين

أن البنية التحتية لنقل الهيدروجين لم تكتمل لحد الآن ويعتقد بعض الخبراء أن مسألة كيفية إنتاج وتوزيع وتخزين الهيدروجين يمكن أن يجاب عنها في نفس الوقت الذي سيطبق فيه البناء التحتي بشكل صحيح ، وبغض النظر عن الطرق التي تستعمل في النهاية فإن إيجاد بناء النقل التحتي سيبقي يكلف ملايين الدولارات وهذه الكلفة العالية هي إحدى العقبات الكبرى أمام تطوير طرق نقل الهيدروجين نحو الأفضل .

5-I تخزين الهيدروجين

بما أن الهيدروجين من أخف العناصر و له وزن جزيئي صغير جداً فإن تسربه من الخزانات و الأنابيب يعتبر أسهل بكثير من تسرب الوقود التقليدي، و على أية حال سواء كان استخدام هذا الهيدروجين كوقود للنقل أو لتوليد الطاقة فإنه من الضروري وجود طرق فعالة و قليلة التكلفة لتخزينه، هذا بالإضافة إلى توفر وسيلة نقل الهيدروجين من المكان الذي ينتج فيه إلى مكان استخدامه، يمكن أن نقسم طرق تخزين الهيدروجين إلى ثلاثة طرق رئيسية : أ. بالشكل المضغوط ب. بالشكل السائل ج. بواسطة الرابطة الكيميائية. [3]



الشكل 1-5: طرق تخزين ونقل الهيدروجين والأكسجين

1-5-I الهيدروجين المضغوط

إن عملية ضغط الهيدروجين مشابهة لعملية ضغط الغاز، ولكن بما أن الهيدروجين أقل كثافة فإن الضواغط يجب أن تزود بموانع تسرب أكثر إحكاما، يضغط الهيدروجين عادة إلى قيم تتراوح بين $25 \rightarrow 200 \text{ bar}$ وذلك في حال تخزينه في خزانات اسطوانية الشكل ذات سعات صغيرة بحدود 50Liters هذه الخزانات التي تصنع عادة من الألمنيوم أو من مركبات الكربون-الغرافيت ويمكن استخدامها في مجالي المشاريع الصناعية الصغيرة والنقل على حد سواء.

أما في حال كان استخدام الهيدروجين سيتم على نطاق أوسع فإن الضغوط التي يمكن أن تستعمل لهذه الغاية تتراوح بين $500 \rightarrow 600 \text{ bar}$ ، وعلى الرغم من ذلك فإننا نلاحظ أن بعض أكبر خزانات الهيدروجين المضغوط في العالم تستعمل ضغوطا تتراوح فقط $16 \text{ bar} \rightarrow 12.3$ [3]

2-5-I الهيدروجين السائل

تستعمل عملية تمييع الهيدروجين من أجل تقليل الحجم اللازم لتخزين كمية مفيدة من الهيدروجين (خصوصا في حالة المركبات)، وبما أن الهيدروجين لا يتميع حتى يصل إلى الدرجة 253°C أي أعلى من الصفر المطلق بـ 20°C فقط فإن هذه العملية تنصف بأنها طويلة ومركزة، وقد تصل نسبة الضياعات في الطاقة المختزنة في الهيدروجين إلى 40%، ولكن مع ذلك فإن أفضلية الهيدروجين السائل تنبع من ارتفاع نسبة الطاقة الناتجة عن الكتلة فيه لتصل إلى ثلاثة أضعاف ما هي عليه في البنزين، وهو أكثر أنواع الوقود كثافة (تركيزا) طاقيا بعد الوقود النووي وهذا ما دفع إلى استخدامه في كل برامج الفضاء، وفي حال تخزين الهيدروجين السائل فإننا بحاجة إلى خزانات كظومة. [3]

I-5-3 الهيدروجين ذو الترابط الكيميائي

استخدام الهيدريدات المعدنية (الصلبة) والسائلة ومركبات الكربون الماصة هي الطرق الرئيسية المتبعة في

عملية ربط الهيدروجين كيميائيا ، إنما أكثر الطرق أمانا حيث أنه لن يتحرر أي هيدروجين في حال حدوث طارئ،

لكنها كبيرة الحجم وثقيلة. الهيدريدات الصلبة (المعدنية) مثل مركبات Mg_2Ni ، $FeTi$ ، $LaNi_5$

تستخدم لتخزين الهيدروجين عن طريق ربطه كيميائيا بسطح المادة، ولضمان إمكانية تخزين حجم كبير من

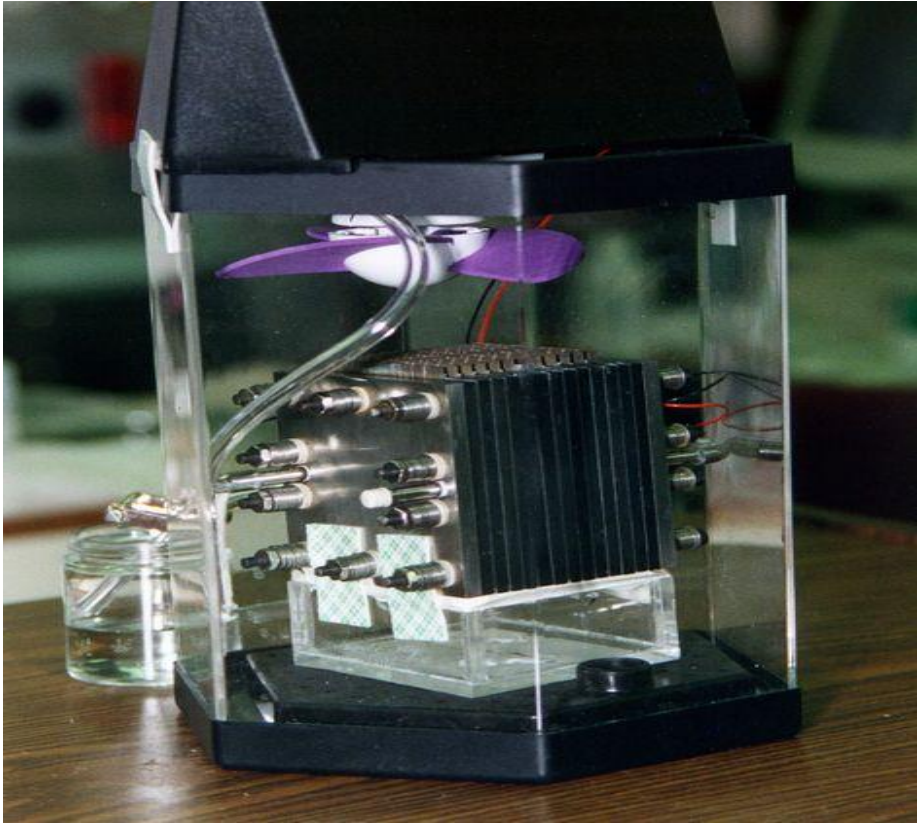
الهيدروجين، يتم استخدام حبيبات من المادة الأساس لزيادة سطوح الارتباط، ثم يتم شحن المادة (تزويدها

بالهيدروجين) عن طريق حقن الهيدروجين بضغط عالية داخل الخزان المملوء بالجزئيات الدقيقة من المادة، إن

عملية ارتباط الهيدروجين مع المادة تتوافق مع إطلاقه لكميات من الحرارة، وهذه الحرارة يجب أن نعيد تقديمها

لفصل الهيدروجين عن المادة من جديد. [3]

II الفصل الثاني: خلايا الوقود



II-1 نبذة تاريخية عن تطور خلايا الوقود

في عام 1838 اكتشف *Christian Friedrich* لأول مرة مبدأ الخلايا التي تستخدم الأنابيب على شكل U مع اثنين من أقطاب البلاتين ، وفي عام 1839 قام السيد *William Grove* باستغلال هذه الطريقة في صنع خلية الوقود عن طريق غمس قطبي البلاتين في محلول الحامض الكبريتي ، كانت الاستطاعة منخفضة جدا في حدود $0.73 V$ ، وفي نهاية القرن التاسع عشر (1895) تم تركيب أول خلية وقود ذات استطاعة ($1.5 kw$) باستعمال مادة قابلة للانحلال بالكهرباء (KOH) مذوبة في درجة حرارة ($450^{\circ}C$) ، وفي عام (1921) اكتشف (*E. Baur*) الأهمية من هذه الحركية و قام بتركيب خلية ذات درجة حرارة عالية ($1000^{\circ}C$) ، وفي عام (1930) فقد كان (*E. Baur*) و (*P. Pries*) أول من استخدم الشوارد الصلبة من اجل درجة حرارة التشغيل 1000 درجة مئوية . و قد تم إحداث أهم تطور للخلية من قبل المهندس الإنجليزي *Francis T. Bacon* ، وقد أجرى *Bacon* التحضيرات الأولية في *Cambridge* عام (1930) على خلية الوقود (هيدروجين / أكسجين) في المحلول (KOH) ، و في عام (1953) تمكن من تركيب أول نموذج ذو استطاعة ملحوظة من اجل كثافة التيار تقدر بـ $1A cm^{-2}$ في $0.8 V$

وفي أواخر عام (1980) وبعد اكتشاف غشاء تبادل البروتون (*PEM*) متنوع (*Nafion*) تم استئناف وتسارع تطوير خلايا الوقود، وكان استعمال هذه التقنية لبعثات الفضاء الجوي. [4]

II-2 مفهوم خلايا الوقود

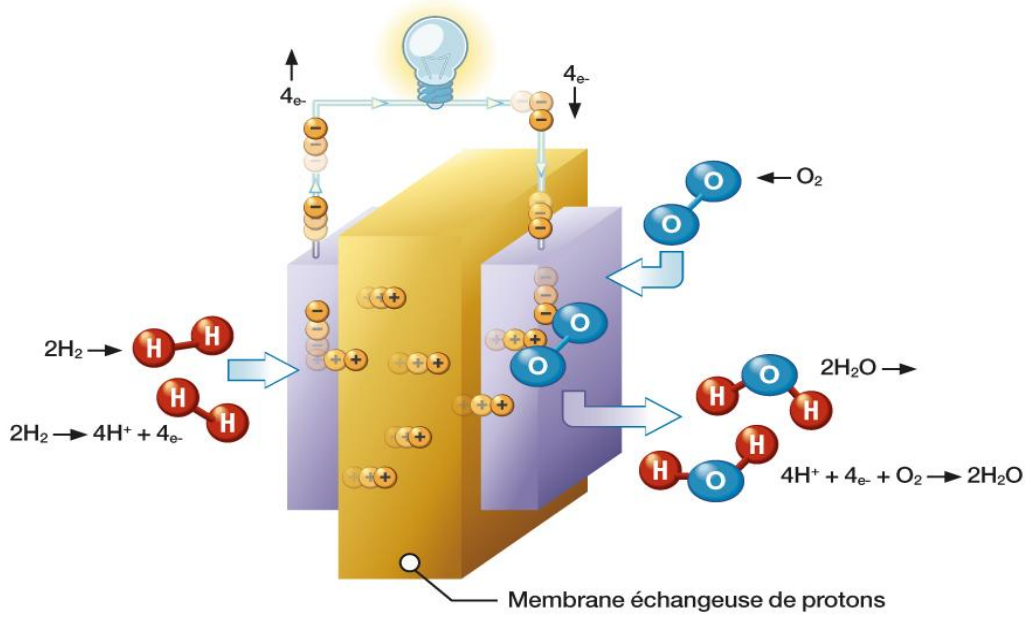
مع التطور التكنولوجي والصناعي الكبير الذي يشهده هذا العصر والذي مازال في تطور أيضا، أصبحت معظم الأشياء من حولنا إن لم تكن جميعها تعتمد على الكهرباء ، لذلك بدأ العلماء بالبحث عن

وسائل وطرق تمكنهم من الاستفادة من عدة مصادر وظواهر حولهم لإنتاج الطاقة الكهربائية، وإحدى هذه المصادر الرئيسية هي ما يعرف بخلايا الوقود ، وهي تحويل الطاقة الكيميائية المخزنة باستخدام الهيدروجين و الأوكسجين إلى طاقة كهربائية، و خلايا الوقود تعمل بصفة مستمرة لأن وقودها (الهيدروجين مثلاً) و الأوكسجين يأتيان من مصادر خارجية، كما أن خلايا الوقود في حد ذاتها ليست سوى رقائق مسطحة تنتج كل واحدة منها فولطاً كهربائياً واحداً، وهذا يعني أنه كلما زاد عدد الرقائق المستخدمة كلما زادت قوة الجهد الكهربائي، و تطوير خلايا الوقود تسير جنباً إلى جنب مع أسس بناء الهيدروجين (الإنتاج والنقل والتخزين)[5]

II-3 مبدأ عمل خلايا الوقود

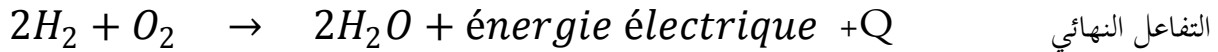
خلايا الهيدروجين هي خلايا وقود تستعمل الهيدروجين والأوكسجين كموائع تشغيل، و لتوضيح مبدأ عمل خلايا الوقود سنكتفي بشرح آلية العمل في خلية ذات غشاء تبادل البروتونات، وتعتمد فكرة عملها على وجود غشاء فاصل و المحفز الذي يصنع عادة من مسحوق البلاتين الذي يكسو ورق الكربون أو القماش بطبقة رقيقة جداً، ويوضع الجانب المطلي بالبلاتين جهة غشاء تبادل البروتونات، لدى دخول الهيدروجين (H_2) إلى الخلية يعمل البلاتين على فصله إلى بروتون و إلكترون ويسمح الغشاء الفاصل بمرور الشحنات الموجبة (البروتونات) ولا يسمح بمرور الشحنات السالبة (الإلكترونات) التي لا تجد وسيلة للعبور إلا من خلال مجمعات التيار، والحصول على تيار كهربائي مستمر (DC)، وفي الناحية المقابلة من الغشاء عند القطب الثاني (المهبط) يتحد الإلكترون مع البروتون بوجود المحفز مرة أخرى ومع وجود الأوكسجين يتكون الماء (H_2O) وتنتشر الحرارة. [7] كما في الشكل (2 - 1).

Fonctionnement d'une pile à combustible



الشكل 1-2: يوضح مبدأ عمل خلايا الوقود

التفاعل يتم وفق المعادلات:



4-II أنواع وأصناف خلايا الوقود

تختلف أنواع خلايا الوقود باختلاف درجة حرارة التشغيل والوسيط الكيميائي المستخدم وهناك عدد من

خلايا الوقود التي تم تطويرها في المخابر حول العالم. كل منها يستخدم إلكترونيات ومحفزات تعمل في درجات

حرارة تشغيل مختلفة، و تشمل الاختلافات الأخرى في تشغيل بعض خلايا الوقود بالهيدروجين النقي بينما يمكن

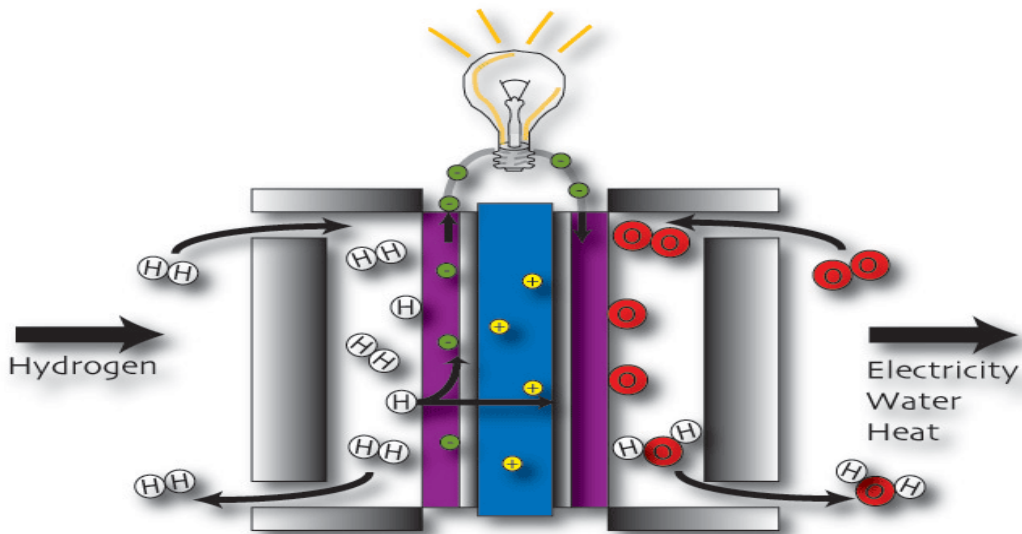
أن يحصل البعض الآخر على الهيدروجين من الوقود الاحفوري ، وهذه الاختلافات تجعل من استخدام بعض

خلايا الوقود أمرًا مناسبًا في السيارات والحافلات ، بينما تعمل أنواع الخلايا الأخرى بشكل أفضل للاستخدامات غير المتحركة مثل توليد الطاقة و منها:

II-4-1 خلية الوقود غشاء انتقال البروتون PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cells

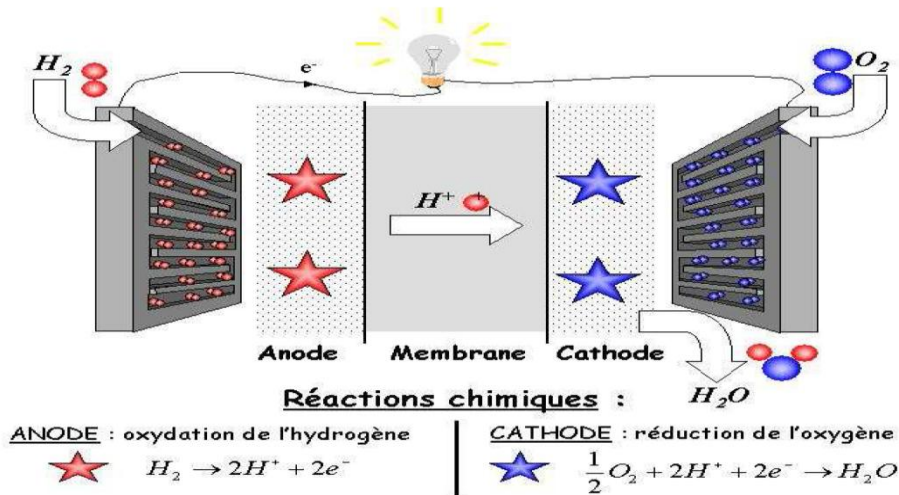
خلايا الوقود ذات غشاء التبادل البروتوني (PEMFC) هي من أفضل أنواع خلايا الوقود للاستخدام كمصدر كهربائي يغذي وسائل النقل الذي قد يستخدم في المستقبل كبديل لمحركات الاحتراق الداخلي التي تستخدم الديزل أو الغازولين كوقود . [5]

تستخدم هذه الخلايا غشاء صلب بوليمري (غشاء بلاستيكي رقيق) كوسيط. هذا البوليمر نافذ للبروتونات المشبعة بالماء ولا يمرر الإلكترونات، الوقود المستخدم في خلايا غشاء التبادل البروتوني هو الهيدروجين وحاملات الشحنة هي ايونات الهيدروجين الموجبة (البروتونات). في القطب الموجب ينقسم الهيدروجين إلى ايونات هيدروجين (بروتونات) والإلكترونات. تعبر ايونات الهيدروجين الوسيط إلى القطب السالب بينما تسري الإلكترونات عبر دائرة خارجية لتولد الكهرباء، الأكسجين (من الهواء) يندمج مع الكاتيونات وايونات الهيدروجين مكوناً الماء. [6]



الشكل 2-2: خلية غشاء انتقال البروتون (PEMFC)

مقارنة مع الأنواع الأخرى من خلايا الوقود فإن خلايا غشاء التبادل البروتوني تولد طاقة أكبر لوزن أو حجم خلية اقل، خاصية الكثافة الكهربائية العالية هذه تجعلها خلايا وقود ذات وزن خفيف، بالإضافة إلى ذلك أنها تعمل بدرجة حرارة اقل من 100°C أي أنها تعمل بسرعة (لأن ظروف عملها موفرة)، هذه الميزات والاستجابة السريعة لتغير الطلب على الكهرباء التي تؤمنها خلايا الوقود هذه يجعلها المرشح الأكبر للاستخدام في الآليات الكهربائية المختلفة، المزايا الأخرى التي يقدمها الوسيط الصلب مقارنة بالوسيط السائل ، فان بناء الخلايا يكون أسهل من حيث وصل القطبين الموجب والسالب والوسيط، لذا فان تكلفة تصنيعه أقل، أيضاً فان الوسيط الصلب محصن أكثر ضد المشاكل المختلفة التي تتعرض لها خلايا الوقود مثل التآكل، بالتالي فان الميزة الأهم للوسيط الصلب على الأنواع الأخرى لخلايا الوقود انه يعمل على زيادة عمر خلية الوقود وبالتالي المكسب ككل. لكن لدرجة الحرارة المنخفضة مساوئها أيضاً، فدرجة حرارة تشغيل خلية الوقود ذات غشاء التبادل البروتوني منخفضة اقل من 100°C هي ليست عالية لتكفي لتشكيل الوقود ذاتياً داخل الخلية، أيضاً من مساوئها انه لا بد أن يكون الوسيط مشبع بالماء حتى يعمل بشكل نظامي ، أي لا بد من التحكم و السيطرة بشكل كامل ويجذر على درجة رطوبة القطبين الموجب والسالب لها.

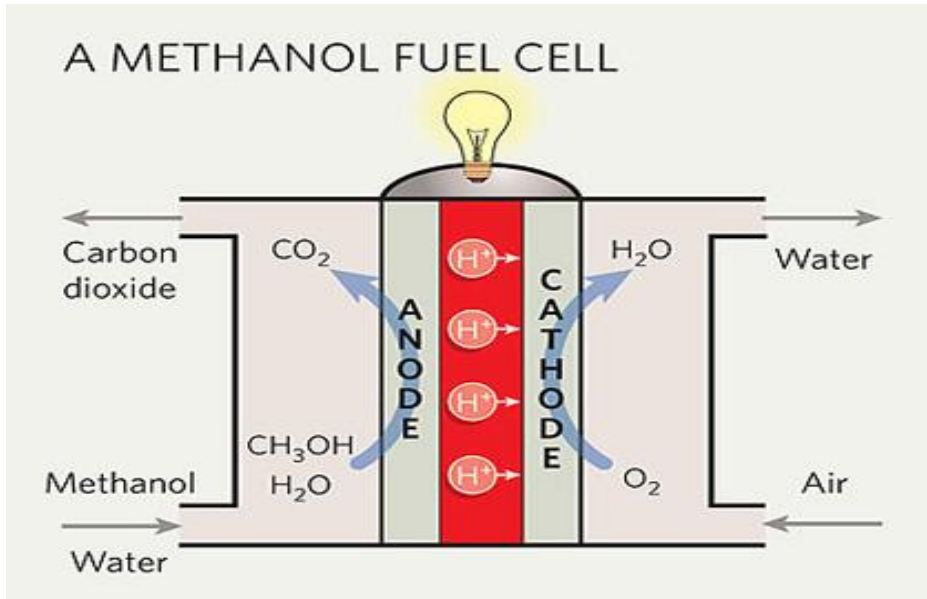


الشكل 2-3: عمل خلية غشاء انتقال البروتون (PEMFC)

II-4-2 خلية الوقود الميثانول المباشر DMFC : Direct Methanol Fuel Cells

التقنية المستخدمة في خلايا الميثانول DMFC لازالت بمراحل مبكرة من التطور، لكنها مرشحة للاستخدام بتغذية الهواتف النقالة وأجهزة الكمبيوتر المحمولة بالسنوات المقبلة. خلايا الميثانول مشابهة لخلايا الوقود ذات غشاء التبادل البروتوني بأن لها وسيط بوليميري وحاملات الشحنة هي أيونات الهيدروجين (البروتونات)، لكن الميثانول السائل (OH_3OH) يؤكسد بوجود الماء في القطب الموجب ويولد ثاني أكسيد الكربون (CO_2)، ومنه الإلكترونات تسري بالدائرة الخارجية مكونة تيار كهربائي، و أيونات الهيدروجين تعبر من خلال الوسيط وتتفاعل مع الأكسجين من الوسط الخارجي (الجو) ومع الإلكترونات من الدائرة الخارجية وتشكل ماء عند القطب السالب. [5]

اختبرت هذه الخلايا بدرجات حرارة ما بين $50^{\circ}C \rightarrow 120^{\circ}C$ ، درجة الحرارة المنخفضة هذه وعدم الحاجة لمولد وقود جعلت من خلايا الميثانول مرشح جيد للتطبيقات الصغيرة والمتوسطة الحجم، مثل الهواتف الخلوية و الحواسيب المحمولة، إضافة إلى وسائل النقل.



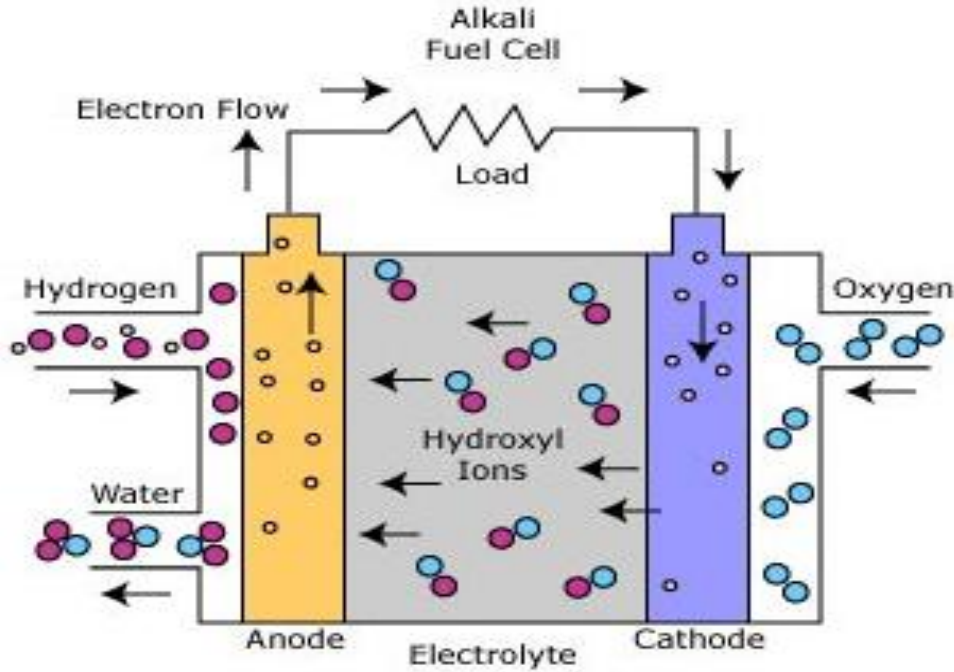
الشكل 2-4: عمل خلية الوقود الميثانول المباشر DMFC

Alkaline Fuel Cells : AFC 3-4-II خلية الوقود الكانيك

خلايا الوقود القلوية هي أحد أكثر التقنيات تطورا واستعملت منذ منتصف الستينات تستخدم خلايا الوقود كوسيط تركيز هيدروكسيد محفوظ في مصفوفة مثقبة مستقر KOH ، تركيز هيدروكسيد البوتاسيوم يمكن أن يتغير بتغير درجة حرارة الخلية . تكون حاملات الشحنة في الخلايا القلوية هي أيونات الهيدروكسيل OH Hydroxyl ion التي تسري من القطب السالب إلى القطب الموجب حيث تتحد مع الهيدروجين لتنتج الماء و الكترولونات. الماء المولد في القطب الموجب يعود للقطب السالب ليعيد توليد أيونات الهيدروكسيل. [5]

درجة حرارة التشغيل تتراوح ما بين 65°C إلى 220°C، وتستخدم خلايا الوقود القلوية في وسائل

النقل، فحساسيتها للمواد الملوثة مثل (CO₂) وحاجتها إلى أكسجين وهيدروجين نقي يعتبر عتبة في طريق استخدامها في الوقت الحالي.



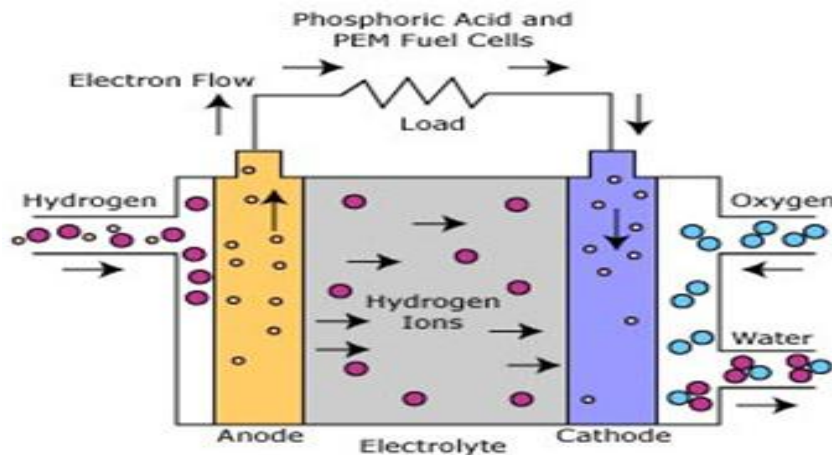
الشكل 2-5: عمل خلية الوقود الكانيك AFC

II-4-4-4 خلايا وقود أسيد الفوسفوريك PAFC Phosphoric Acid Fuel Cells

خلايا الوقود الحمضية الفسفورية من أول أنواع الخلايا التي توفرت بشكل تجاري ، بدأ تطويرها منذ منتصف الستينات، لذا فهي متطورة من ناحية أداءها واستقرارها و كلفتها، هذه الخصائص جعلت من الخلايا الحمضية الفسفورية مرشحا جيدا للاستخدام المبكر. تستخدم خلايا الوقود PAFC الحمض الفسفوري H_3PO_4 Phosphoricacide كوسيط حيث أن التشرد هذا الوسيط هو 100%، لكن نسبة التشرد هذه تنخفض مع انخفاض درجة الحرارة لذا فخلايا الحمض الفسفوري تحتاج حرارة عالية للعمل بحدود

$$[5].150^{\circ}C \rightarrow 220^{\circ}C$$

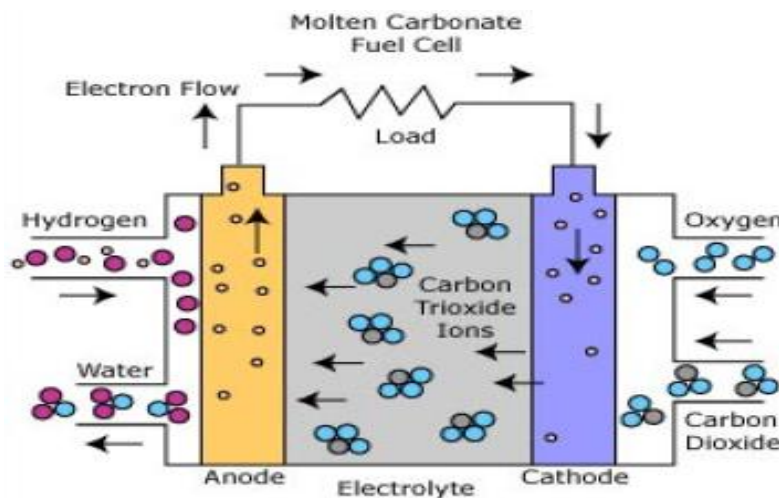
حاملات الشحنة في هذا النوع من خلايا الوقود هي ايونات الهيدروجين H^+ ، كما في خلايا الوقود ذات غشاء التبادل البروتونات PEMFC ، حيث يتم توصيل الهيدروجين إلى القطب الموجب Anode ويتم فصله لبروتون وإلكترون، تمر البروتونات خلال الوسيط وتندمج مع الأكسجين (غالباً من الهواء) في القطب السالب Cathode لتكون الماء، الإلكترونات السالبة تتحرك في دائرة كهربائية خارجية بحيث نحصل على كهرباء وعمل مفيد، هذه العمليات الجارية في خلايا الوقود تنتج كهرباء وحرارة .



الشكل 2-6: عمل خلايا وقود أسيد الفوسفوريك PAFC

5-4-II خلاية وقود الكربون المذاب *MCFC* : Molten Carbonate Fuel Cells

و هي تسمح باستخدام الغاز الطبيعي كوقود مباشرة بدون الحاجة لاستخدام وحدة لمعالجة الغاز ويمكن استخدام وقود ذو طاقة حرارية منخفضة من المصانع ومصادر الوقود الأخرى، طورت خلايا وقود الكربون المائعة بمنتصف الستينات حيث تم تطوير طرق استخراج المواد المصنعة منها **endurance**، وتم تطوير أداءها وقدرة تحملها بشكل مختلف تماما عن طريقة عمل بقية أنواع الخلايا. حيث أنها تستخدم محلول مكون من خليط من *MCFC* تعمل خلايا الوقود وكربونات البوتاسيوم ، **Carbonate Lithium** الأملاح الكربونية المذابة كوسيط، لا بد أن تعمل خلايا *MCFC* بدرجة حرارة عالية 650°C ، عند تسخينها لدرجة حرارة هذه أو أعلى يذوب الملح ويصبح المحلول ناقلاً لأيونات الكربون CO_3 ، و يستخدم حالياً خليطاً من الأملاح هي (كربونات الليثيوم)، تتدفق هذه الأيونات من القطب السالب للقطب الموجب حيث تدمج مع الهيدروجين لإعطاء ماء و ثاني أكسيد الكربون و الألكترونات، حيث تسري هذه الألكترونات بدارة خارجية و تعود للقطب السالب مولدة كهرباء و حرارة. [5] خلايا الوقود *MCFC* يمكن استخدامها كذلك لتوليد بخار ذو ضغط عالي يستخدم في العديد من التطبيقات التجارية والصناعية.



الشكل 2-7: عمل خلاية وقود الكربون المذاب *MCFC*

II-4-6 خلية الوقود الأكسيد الصلب *SOFC*

وقد طورت خلايا الوقود هذه في نهاية الخمسينات ، الوسيط هنا صلب فهو لا يسمح بمرور الغاز من

قطب كهربائي إلى الآخر لذا فان المادة تحتوي على مسامات لتسمح بمرور الايونات، عند القطب السالب

تنفصل جزيئات O_2 إلى ايونات وأربعة الالكترونات، حاملات الشحنة في خلايا وقود الأكسيد الصلب هو

ايونات الأكسجين. ايونات الأكسجين تعبر الوسيط وتتحد مع الهيدروجين في القطب الموجب وتحرر

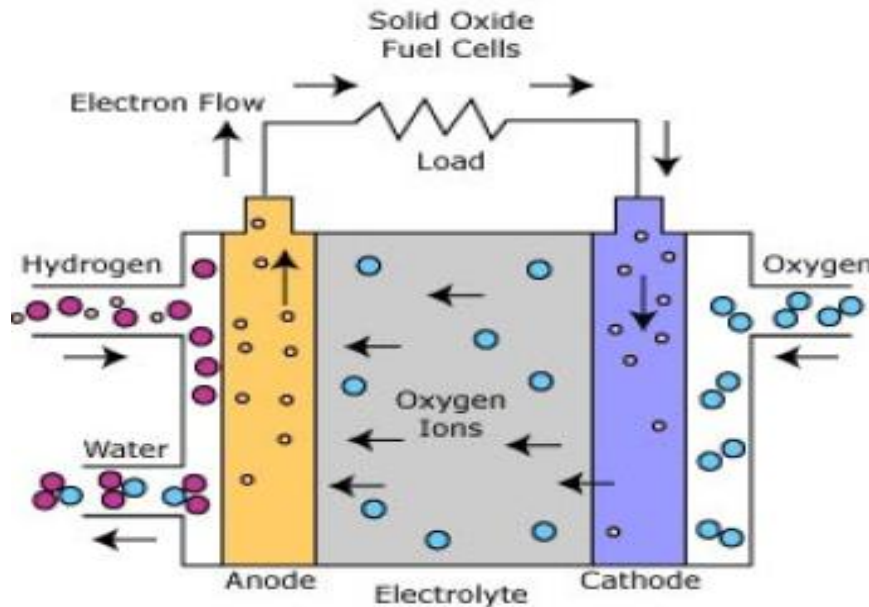
الكترونات حيث تسري هذه الالكترونات بدارة كهربائية خارجية فنحصل على تيار كهربائي وحرارة. [5]

تعمل خلايا الوقود *SOFC* عند درجات حرارة عالية جدا $600^{\circ}C \rightarrow 1000^{\circ}C$ يؤدي إلى

الحاجة إلى وقت طويل للوصول إلى ظروف التشغيل النظامية ، وأيضا يكون رد فعل الخلية لتغيرات الطلب على

الكهرباء بطيء جداً، لذا فهذا النوع من الخلايا يستخدم للتطبيقات الكبيرة مثل مولدات الكهرباء للمصانع أو

كتوليد مركزي واسع النطاق في المحطات.



الشكل 2-8: عمل خلية الوقود الأكسيد الصلب *SOFC*

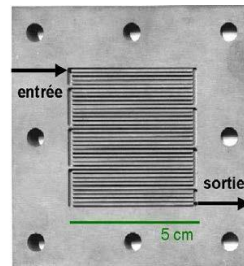
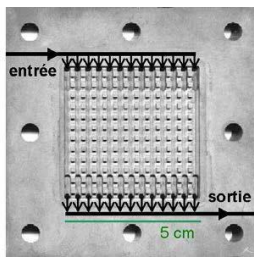
جدول يمثل أنواع الخلايا: [4]

المردود	درجة الحرارة	Cathode الكاثود	المنحلة في الكهراء (الوسيط)	Anode الأنود	أنواع الخلايا
(50 – 70)%	(60 – 90)°C	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	Polymère perflouré (SO ₃ ⁻ H ⁺)	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	غشاء انتقال البروتون (PEMFC)
(20 – 30)%	(60 – 90)°C	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	Polymère perflouré (SO ₃ ⁻ H ⁺)	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	ميثانول المباشر (DMFC)
(50 – 70)%	(150 – 200)°C	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	Polybenzimidazole PBI + acide فوسفوريك 90 %	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	غشاء انتقال البروتون (HT – HT) (PEMFC)
(55)%	(160 – 220)°C	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	PO ₄ H ₃ (85 – 100)%	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	الفوسفوريك اسيد (PAFC)
(60 – 70)%	(50 – 250)°C	$\frac{1}{2}O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^+$	KOH(8 – 12 N)	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	ألكالينيك (AFC)
(55)%	(650)°C	$\frac{1}{2}O_2 + 2CO_2 + 2e^- \rightarrow 2CO_3^{2-}$	(LI ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ / Na ₂ CO ₃)	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	كربونات مذوب (MCFC)
(60 – 65)%	(750 – 1050)°C	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow 2H^{-2}$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow 2H^{-2}$	$H_2 + 2O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	الأكسيد الصلب (SOFC)

5-II مكونات خلية الوقود من صنف PEMFC

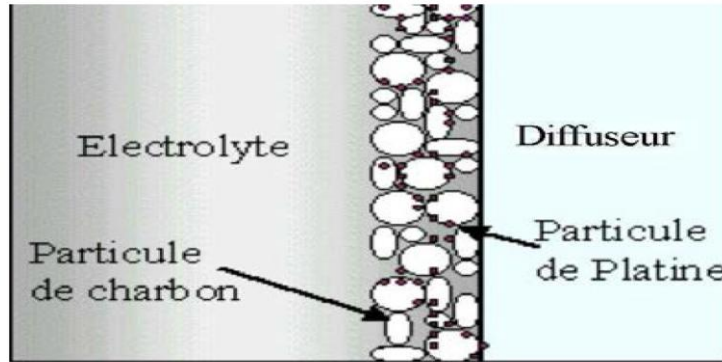
1-5-II الصفائح ثنائية الأقطاب

صفائح القطبين أو الألواح ثنائية الأقطاب تساعد على توزيع الغاز وتجميع الإلكترونات وكذلك عملية تصريف ناتج التفاعلات الذي يتمثل في الماء المتجمع عند الكاثود، يتم تصنيع هذه الصفائح عادة من مادة الغرافيت الصلب ذو الكثافة العالية، هذه المادة لديها ناقلية فائقة للإلكترونات وكذلك مقاومة جيدة لظاهرة التآكل للمادة الذي تسببه مخلفات التأكسد في الخلية، وتضمن هذه الألواح (الصفائح) إمدادات الغاز أي توزيع الغاز على جانبي الخلية أو جوانب الخلايا في حالة تكديس أو تجميع لعدة خلايا، قنوات التغذية بالغاز تكون منقوشة على سطح الصفائح بأشكال متنوعة تضمن توزيع منتظم للغاز على سطح الخلية وكذلك القيام بتصريف الماء السائل. الشكل [2-9] يوضح نماذج لهذه التجاويف أو المجاري، تسمح كذلك هذه الصفائح بعملية التبريد لقلب الخلية باستعمال سائل تبريد للحد من ارتفاع درجة الحرارة التي تسبب أضرار لا رجعة فيها، كل هذه الوظائف تجعل الصفائح أكبر سمك بالنسبة لباقي الأجزاء، لذلك فالأبحاث العلمية متوجهة نحو تحسينها لتكون بأقل وزن وحجم.



الشكل 2-9: يوضح نماذج لهذه التجاويف أو المجاري لثنائيات الأقطاب

المصعد: وهو القطب السالب لخلية الوقود ويمكن أن يكون له عدة مهام ، فهو يقود الإلكترونات المحررة من جزئيات الهيدروجين ليتم استعمالها في تغذية دائرة كهربائية خارجية ، كما أنه يحتوي على مجال وظيفتها تشتيت غاز الهيدروجين على سطح المحفز *Catalyst*.



الشكل 2-10: مجاري تشتيت الغاز في الأقطاب

المهبط: وهو القطب الموجب لخلية الوقود، ويحتوي على مجال لتوزيع الأكسجين على سطح المحفز، كما أنه يقود الإلكترونات بالاتجاه الخلفي من الدارة الكهربائية الخارجية للمحفز حيث تتوحد جزئيات الأوكسجين وأيونات الهيدروجين لتشكيل الماء .

II-5-2 منطقة الانتشار

طبقة الانتشار هي طبقة موجودة على مستوى القطبين الأنود و الكاثود وتكون من جهة انسياب الهيدروجين

أو الأوكسجين وهي رقيقة سمكها من رتبة الميكرومتر μm ولهذه الطبقة هدفين أو وظيفتين أساسيتين:

✓ ضمان توزيع وتشتيت منتظم للمتفاعلات على سطح الالكترود أو القطب الموجب والسالب.

✓ تسمح بانتقال الإلكترونات من الأنود *Anode* إلى الكاثود *Cathode* عبر الدارة الخارجية أو مجمعات

التيار. و لأجل أن تقوم هذه الطبقة بهذه الوظيفة فهي تتميز بميزتين أساسيتين:

(الناقلية الجيدة ، ذات وسط مسامي من اجل تسهيل اختراقها من قبل الجزيئات).

وعموما تصنع هذه الطبقة من (اللباد الكربوني) *Feutres de carbone* ، المعادن الرغوية

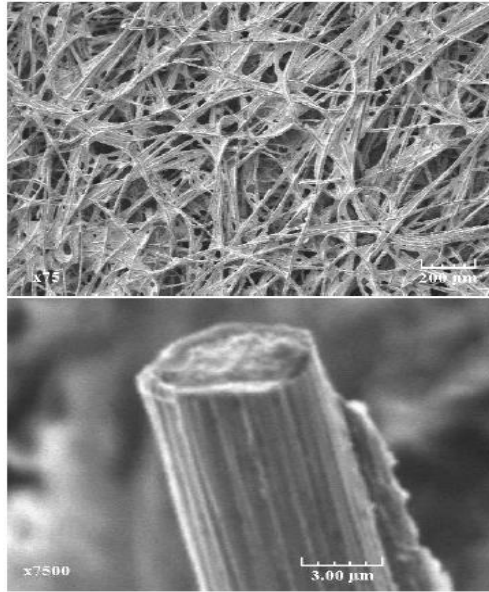
mousses métalliques) يطلق اسم المواد الرغوية على المواد التي تكون بنيتها عبارة عن بنية مهجنة

من البنية الصلبة والطور الغازي قد تكون هذه المواد معدنية (معادن رغوية) أو سيراميكية (سيراميك رغوي) أو

بلاستيكية(البلاستيك الرغوي) ، ولتسهيل عملية تصريف أو إفراغ الماء المتجمع في كومة الصفائح يتم معالجة

الطبقات بمادة التيفلون *TEFLON*، هذه المعالجة تقلل من خطر تراكم الماء السائل الذي يقلل من التأثير و

الوصول إلى الأقطاب.

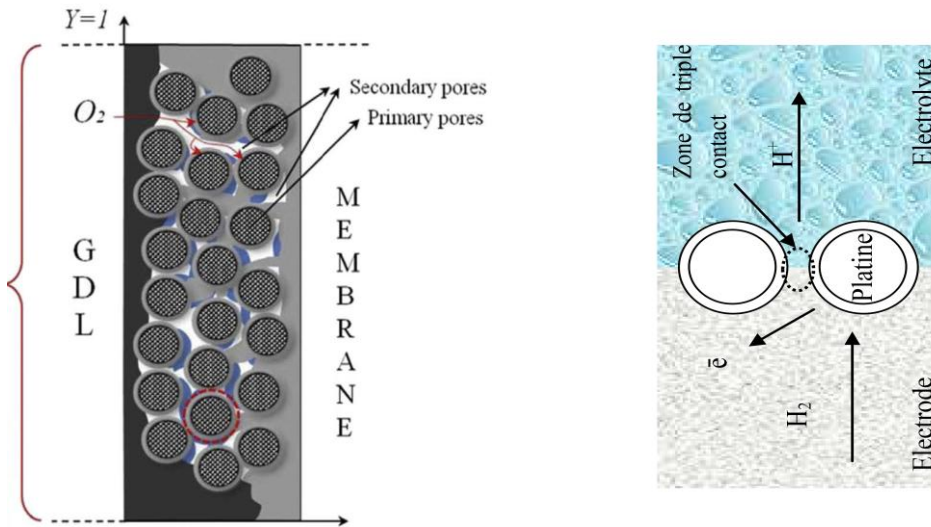


الشكل 2-11: اللباد الكربوني *Feutres de carbone*

3-5-II المحفز

المحفز هو عبارة عن طبقة نشطة وسط خلية الوقود على كل جانب من غشاء التبادل، وتعتبر هي مقر حدوث التفاعلات الكهروكيميائية وتقوم بتسريع حركة الأكسدة للهيدروجين على مستوى الأنود والاختزال للأوكسجين على مستوى الكاثود، لأنها تحتوي على مواد محفزة لهذه التفاعلات.

هذه الطبقة ذات تركيب معقد لأنها تقوم بثلاث أو بعدة وظائف، تسمح بمرور البروتونات بين منطقة التفاعلات وغشاء التبادل، تسمح بمرور الإلكترونات عبر الدارة الخارجية للمحرك الكهربائي وكذلك بنفاذ الغاز إلى المنطقة. ولوظائف هذه المنطقة الثلاث فهي تسمى منطقة الاتصال الثلاثي.



الشكل 2-12: منطقة الاتصال الثلاثي

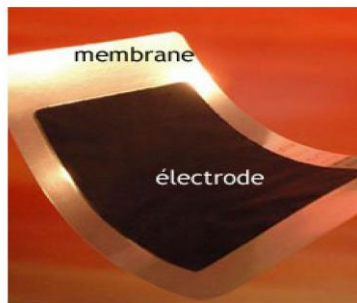
يدخل في تصنيع هذه الطبقة الكربون الأسود والبلاتين Platinum والذهب وبعض المعادن الثمينة

الأخرى وذلك للخصائص الفيزيائية التي تتمتع بها هذه المعادن التي تسهم مباشرة في كفاءة هذه المنطقة.

II-4-5 غشاء التبادل

الالكتروليت أو غشاء التبادل البروتوني هو المكون الأساسي أو العنصر الأساسي من العناصر المكونة لخلية الوقود *PEMFC* ، وهو يفصل بين المكونين أو القطبين الأنود *Anode* و الكاثود *Cathode* ، ودوره متعدد، وأفضلية وكفاءة و مردود الخلية يتعلق بشكل كبير على الخصائص الميكانيكية والكهربائية والكيميائية لغشاء التبادل.

وبعد محاولات عديدة من الأبحاث العلمية تم التوجه في الأخير إلى استعمال الغشاء البوليميري ذو البنية المشبعة بالفلور من اجل ضمان استقرار كيميائي في وسط الأكسدة والاختزال، وتحدد الإشارة هنا إلى أن الموصلية للغشاء للبروتونات تعتمد كذلك على درجة حرارة التشغيل وتركيز المواد المتفاعلة وحالة الغشاء الرطبة. ومادة البوليمر لها خاصية وهي احتجاز كمية من الماء لإبقاء الغشاء رطب لان لزيادة المردود يجب أن يبقى الغشاء رطب فعند جفافه مثلا في حالة ارتفاع درجة الحرارة أكثر من المطلوب فيحدث في هذه الحالة تشققات على مستوى الغشاء وتؤدي هذه الظاهرة إلى مرور الغازات من القطب الأول إلى الثاني و زيادة على هذا فان جزئ الهيدروجين صغير الحجم ينساب عبر المسامات وبهذا لا يضطر الالكتروليت من المرور عبر الدارة الخارجية.



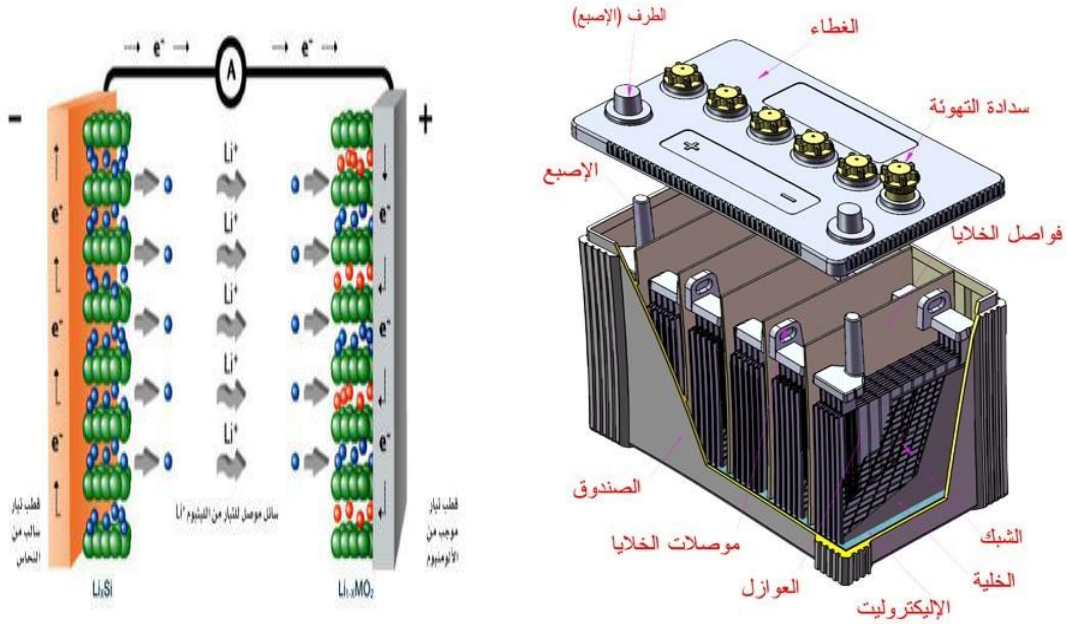
الشكل 2-13: غشاء التبادل

6-II الفرق بين خلية الوقود والبطارية

إن البطارية وخليّة الوقود كلاهما يعتبران من الأدوات الكهروكيميائية التي تقوم بتحويل الطاقة الكيماوية المخزنة إلى الطاقة الكهربائية، التفاعل الكيميائي في البطارية يطلق الإلكترونات التي تنتقل بين نقاط الأطراف والخارج كطاقة كهربائية، وعلامة على ذلك فإنه عندما تطلق الطاقة الكهربائية من البطارية فإن طاقة البطارية المخزونة تستهلك لأن البطارية عبارة عن نظام خزن مغلق ويمكنها فقط إنتاج طاقة كثيرة قبل انتهاء عمرها الزمني ويكون من الضروري أن يعاد شحنها أو تستبدل من جهة أخرى، على عكس خلية الوقود فهي محول طاقة وليس أداة لتخزين الطاقة إذ أن تفاعلاتها الكيماوية تحول الهيدروجين و الأوكسجين إلى ماء وأثناء العملية تنتج الكهرباء.

إن خلية الوقود ستزودنا بالقدرة طالما هي تزود بالوقود ، فهي لا تنتهي أو تتطلب إعادة الشحن كما في

البطارية، ويمكن أن يعاد ملئها بالهيدروجين كما يملأ خزان السيارات. [1]



الشكل 2-14: الفرق بين البطارية وخلايا والوقود

7-II محاسن وعيوب خلايا الوقود

1-7-II المحاسن

- 1- لا يوجد تلوث أو استهلاك لمصادر الوقود (مثل البترول والغاز)، حيث إن الهيدروجين ينتج من الماء وبالأكسدة يعود إلى ماء مره أخرى ولا توجد أي عوادم جانبية ضارة على صحة الإنسان والبيئة.
- 2- أمانة للغاية: حيث إن تكنولوجيا الهيدروجين لا تحتوي على أية عناصر تسبب أية أخطار ممكنة.
- 3 - كفاءة التشغيل عالية جدًا: لأنها تحول الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية بشكل مباشر مما يؤدي إلى تقليل فقدان الطاقة بشكل يكاد يكون مهملاً.
- 4- هادئة في التشغيل: معامل الضجيج معدوم اي لا يمكن أن تسمع لخلية الوقود أي صوت أثناء عملها.
- 5- عمرها أطول ولا تحتاج إلى صيانة مكثفة (صيانتها أقل).
- 6- يمكن التحكم في حجمها حسب الطاقة الكهربائية التي نحتاجها للتشغيل.
- 8- لا توجد أجزاء ذات حركة ميكانيكية.
- 9- مرونة في استخدام الوقود.
- 10- السرعة والسهولة في التركيب.
- 11- تزويد المركبات الفضائية والأقمار الصناعية بالكهرباء.

II-7-2 العيوب

1- إنتاج الهيدروجين: يعتبر إنتاج الهيدروجين هو أهم عائق في انتشار تقنية خلايا الوقود حيث يعتبر هذا العنصر اخف الغازات الموجودة في الطبيعة لذلك يحتاج في تخزينه لخزانات كبيرة الحجم وتقنيات صعبه في نقله وتداوله.

2- إنتاج مواد تتحمل درجات الحرارة العالية .

3- التكلفة العالية حتى الآن، وهذه عقبات يجب التغلب عليها بزيادة الأبحاث وتشجيع هذه التكنولوجيا لما لها من مميزات فريدة. ولا تزال الأبحاث مستمرة في تطوير الخلايا وتقليل سعرها ووزنها وحجمها وزيادة كفاءتها وطاقاتها مما يجعلها مناسبة للعديد من التطبيقات العملية الأخرى. وتنصب الأبحاث حالياً على إيجاد تطبيقات جديدة لخلايا الوقود، حتى تصبح بديلا لكل صور الطاقة الأخرى، وتكون بحق وقود المستقبل.

مستوى الصعوبة	العوائق	مجال التطبيق
عال	التكلفة، المتانة، البنية التحتية للوقود، خزين الوقود	وسائل المواصلات
متوسط عال منخفض	التكلفة، البنية التحتية للوقود المتانة تخزين الوقود	محطات توليد الطاقة الثابتة
منخفض عال متوسط	التكلفة المتانة ، تصغير النظام الوقود وتغليفه	الأجهزة المتنقلة
متوسط عال منخفض	التكلفة، البنية التحتية للوقود المتانة تخزين الوقود	محطات توزيع الطاقة

***III* الفصل الثالث :**

الدراسة الترموديناميكية و الرياضية

III الدراسة الترموديناميكية لخلية الوقود

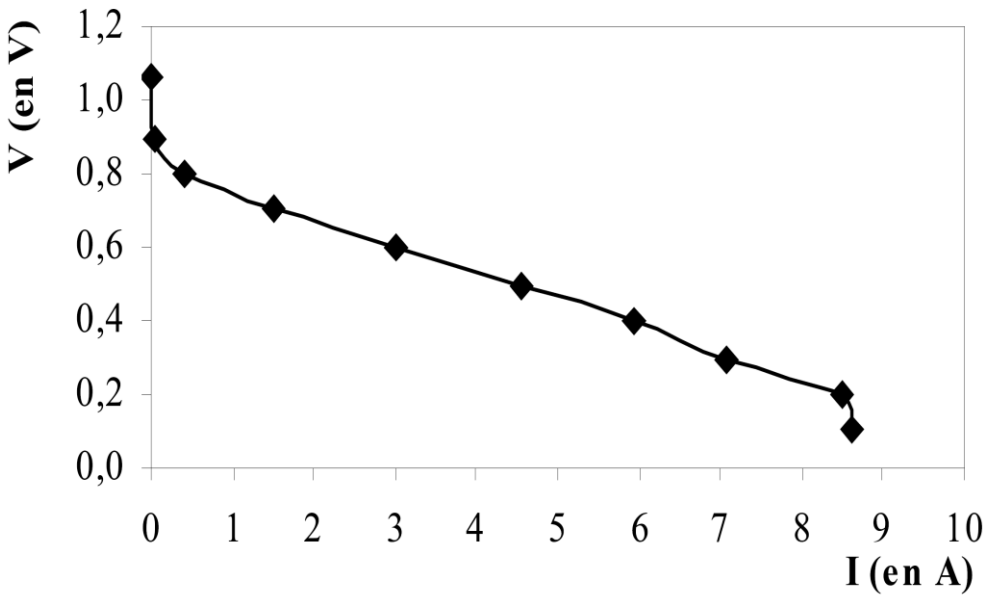
III-1 كثافة التيار

التفاعلات الكهروكيميائية *électrochimiques* هي تفاعلات سطحية تحدث على مستوى

سطح المادة لان حركة الالكترونات في المعادن تكون على السطح الخارجي ، وكثافة التيار هي خاصية فيزيائية

تميز خلية الوقود ويتم التعبير عنها بالأمبير / السنتيمتر $[Acm^{-2}]$ ، وعادة يؤخذ السطح بالنسبة للالكترود

لانه العنصر الفعال في الخلية، وكثافة التيار تتعلق بعدة متغيرات (نوع الخلية، تدفق الوقود، ...). [8]



الشكل 3-1: منحنى نظري يوضح تغير جهد الخلية بدلالة التيار

تفسير المنحنى

المنحنى يظهر ثلاث مناطق مختلفة ومتصلة، المنطقة الأولى في المجال $(0 \rightarrow 0.5)A$ حيث يلاحظ

انحدار واضح في قيمة الجهد الذي تولده الخلية، ويعزى هذا الميل إلى طاقة التشغيل وجهد التشغيل الزائد حيث

الطاقة الحركية تفقد بسبب حركة الالكترونات المحررة، المنطقة الثانية محددة بالمجال $(8 \rightarrow 0.5)A$ هذا

الانخفاض في الجهد يكون بسبب المقاومة الكهربائية الاومية والتي تكون أساسا على مستوى الالكتروليت

(غشاء التبادل). المنطقة الثالثة أكبر من $(8A)$ يرجع هذا الانحدار إلى عدة أسباب أهمها وجود مشاكل و

عوائق في انتشار المادة، القيمة القصوى التي تم التوصل إليها في مجمل الدراسات بالاعتماد على المنحني هي

$(8.5 A)$ هذه القيمة توافق القيمة الحدية لاستطاعة الخلية.

نلاحظ كذلك من المنحني أن القيمة $(I = 0 A)$ توافق الجهد على أطراف الخلية اقل من

في الدراسات التطبيقية العملية هذه القيمة تبقى ضمن الإشكاليات غير المضبوطة $(V = 1.23 v)$

الأسباب مثل النفاذية عبر الغشاء تولد قوى داخلية تؤثر على مردود الخلية.

III-2 الجهد النظري لخلية الوقود

في نظام كهروكيميائي جهد التوازن الذي يعرف في الشروط النظامية من الضغط ودرجة الحرارة وهو الفرق في

الكمون بين القطبين [9] ويعطى بالعلاقة:

$$\Delta E_{Cell}^0 = E_{Cathode}^0 - E_{anode}^0 \dots \dots \dots 1$$

حيث: $E_{cathode}^0$ الجهد القياسي للاختزال و E_{anode}^0 الجهد القياسي للتأكسد

الطاقة العظمى التي يمكن للخلية إن تقدمها في الشروط العيارية من الضغط ودرجة الحرارة هي عبارة عن

الطاقة الحرة لجيبس ΔG^0 وتسمى كذلك المحتوى الحراري للتفاعل.

معادلة فراداي تربط أو تعطي العلاقة بين الجهد النظري في القطب الكهربائي (الالكترونود) وطاقة أو دالة

جيبس وتعطى بالعلاقة:

$$\Delta G^0 = -nF \Delta E_{cell}^0 \Rightarrow \Delta E_{cell}^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} \dots \dots \dots 2$$

حيث نعرف: n عدد الالكترونات المساهمة أو المتبادلة في التفاعل

[10] $F = 9.485 \cdot 10^4 J V^{-1} mole^{-1}$ ثابت فراداي ويساوي

- حساب الجهد النظري لخلية الوقود (هيدروجين/أكسجين) في حالة نظام مفتوح وفق الشروط النظامية من الضغط ودرجة الحرارة، ذلك باستعمال المعادلة 2.

$$\Delta E_{cell}^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = -\frac{-237.3 \cdot 10^{-3}}{2 * 9.648510^4} \Rightarrow \Delta E_{cell}^0 = 1.129 V$$

حيث ΔG^0 في هذه الحالة هي طاقة التكوين (الطاقة الكامنة لانتقال الطور)

- حساب الجهد في حالة ناتج التفاعل والذي هو عبارة عن بخار الماء فان الجهد المقدم من طرف الخلية

$$\Delta E_{cell}^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = -\frac{-228.6 \cdot 10^{-3}}{2 * 9.648510^4} \Rightarrow \Delta E_{cell}^0 = 1.185 V$$

الفرق في الجهد بين الحالتين يرجع إلى الفرق في قيمة الطاقة الحرة لجيبس والتي تمثل طاقة التبخر للماء. [8]

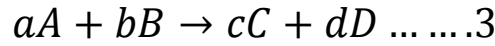
III-2-1 تأثير ضغط المتفاعلات على جهد الخلية

❖ معادلة نرنست Nernst

هذه المعادلة تسمح لنا بحساب الجهد الناتج في حالة الشروط العيارية النظامية كدالة في الضغط

الجزئي للمتفاعلات (الهيدروجين / الأكسجين) وكذلك ناتج العملية والذي يمثل في حالتنا هذه الماء أو دالة

لتركيز المواد المتفاعلة والنواتج في تفاعل التأكسد والاختزال [8] .



صيغة معادلة نرنست *Nernst*:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \dots\dots\dots 4$$

$$\begin{cases} \Delta G = -nF \Delta E \\ \Delta G^0 = -nF \Delta E^0 \end{cases} \quad \text{في ماسبق تحصلنا على:}$$

$$-nF E = -nF E^0 + RT \ln Q \quad \text{يمكن التغيير كتابة}$$

وبقسمة المعادلة على $-nF$ نتحصل على معادلة نيرنست

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \dots\dots\dots 5$$

المعامل Q يوضح ويعبر تأثير قيمة مقدار فيزيائي معين الذي ينتج من المتفاعلات والنواتج.

Q كل ما كانت أقل من الواحد يكون جهد الخلية أكبر ومنه نستنتج أن كفاءة النظام عالية.

بالاستعانة بالمعادلة التفاعل العامة 3 و يعطى بالعلاقة:

$$Q = \frac{[A_C]^c [A_D]^d}{[A_A]^a [A_B]^b} \dots\dots\dots 6$$

من اجل كمية مادة من الغاز المستعمل في الخلية، تأثير الضغط الناتج من المتفاعلات و النواتج المتمثل في

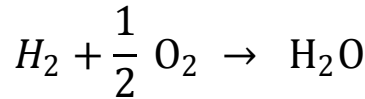
الكمية Q يكتب بناء على ما سبق بالتعويض المعادلة 6 في المعادلة 5 نجد:

$$Q = \frac{[P_C]^c [P_D]^d}{[P_A]^a [P_B]^b} \Rightarrow$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{[P_C]^c [P_D]^d}{[P_A]^a [P_B]^b} \right] \dots \dots \dots 7$$

حيث P_A, P_B, P_C, P_D تمثل الضغوط الجزئية للوقود والنواتج.

بتطبيق المعادلة رقم 7 على مستوى خلية الوقود (هيدروجين /أوكسجين) *PEMFC*



والتي تشتغل تحت درجة حرارة تشغيل في المجال $(60 \rightarrow 100)^\circ C$ ، بما أن ناتج تفاعل الاحتزال هو الماء

وهذا الأخير يخرج خارج الخلية فيكون خاضع تحت تأثير ضغط الجوي $P_{H_2O} = 1bar$

يمكن كتابة معادلة نرنست السابقة:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{[P_{H_2O}]^1}{[P_{H_2}]^1 [P_{O_2}]^{\frac{1}{2}}} \right] \dots \dots \dots 8$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{1}{[P_{H_2}]^1 [P_{O_2}]^{\frac{1}{2}}} \right]$$

$$\Rightarrow \Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \left(\ln[1] - \ln \left[[P_{H_2}]^1 [P_{O_2}]^{\frac{1}{2}} \right] \right)$$

$$\Rightarrow \Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \left(0 - \ln \left[[P_{H_2}]^1 [P_{O_2}]^{\frac{1}{2}} \right] \right)$$

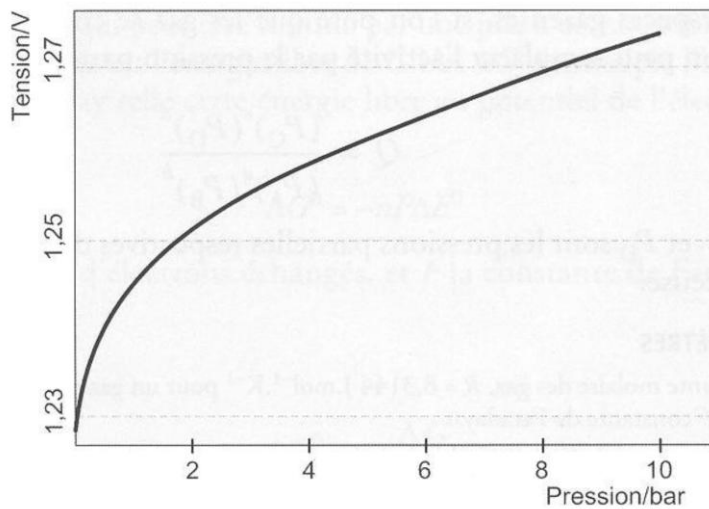
$$\Rightarrow \Delta E = \Delta E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[[P_{H_2}]^1 [P_{O_2}]^{\frac{1}{2}} \right] \dots \dots \dots 9$$

يمكن مناقشة المعادلة رقم 9 من اجل فهم تأثير الضغط على جهد الخلية وهي تبين وتوضح لنا انه

يمكن زيادة الجهد المقدم من طرف خلية الوقود وذلك بزيادة الضغط للهيدروجين والأكسجين، بشكل عام

زيادة ضغط الوقود. وهذا ما يوضحه السلوك اللوغارتمي للدالة .

زيادة الجهد أيضا هو كذلك متعلق بكمية الطاقة الضرورية من اجل زيادة ضغط الغاز .



الشكل 3-2: منحنى تغير الجهد بدلالة الضغط

III-2-2 تأثير درجة الحرارة على جهد الخلية

عند ارتفاع درجة الحرارة لجسم خلية الوقود فان هذا الارتفاع يسبب زيادة في الانتروبي لمركبات الوقود

أو المتفاعلات وزيادة الانتروبي يؤدي إلى انخفاض في الجهد المقدم من طرف الخلية، الجدول التالي يوضح بعض

القيم التجريبية. [8]

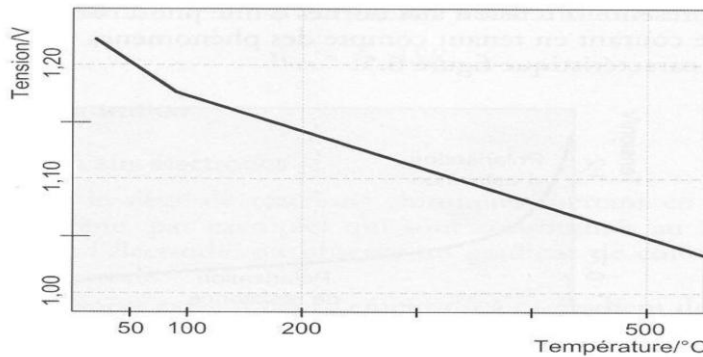
الجهد الناتج $E (V)$	طاقة جيبس الحرة $\Delta G (kj mol^{-1})$	الماء المتشكل	درجة الحرارة $T(^{\circ}C)$
1.23	- 273.2	سائل	25
1.17	- 225.3	بخار	100
1.14	- 220.4	بخار	200
1.04	- 199.4	بخار	600
0.92	- 177.4	بخار	1000

جدول: تأثير درجة الحرارة على جهد الخلية

مقدار التغير في الجهد $\frac{dE}{dT}$ هو دالة في درجة الحرارة ويعطى عند ضغط ثابت وباعتبار التفاعلات عكوسة أي أن تفاعلات تتم تحت ثبوت الانتروبي.

$$\begin{cases} \Delta G^0 = -nF \Delta E \\ S = - \left(\frac{dG}{dT} \right)_P \end{cases} \Rightarrow \left(\frac{dE}{dT} \right)_P = \frac{\Delta S}{nF} \dots \dots 10$$

بالعلاقة التالية:



الشكل 3-3: منحنى تأثير درجة الحرارة على جهد الخلية

الدراسة الرياضية (صيغة النموذج الرياضي):

القيمة	الرمز	المقدار الفيزيائي
1200	C_{H^+}	تركيز البروتونات ($mol\ m^{-3}$)
4.5×10^{-5}	D_{H^+}	معامل الانتشار البروتونات ($cm^2\ s^{-1}$)
1×10^{-3}	M_{H^+}	الكتلة المولية للبروتونات ($kg\ mol^{-1}$)
98.8×10^{-7}	μ_{H^+}	اللزوجة الديناميكية للبروتونات ($kg\ m^{-1}\ s^{-1}$)
0.6	i_x	كثافة التيار البروتوني وفق 'x' ($A\ m^{-2}$)
20630	$C_{p_{H^+}}$	الحرارة النوعية للبروتونات ($J\ kg^{-1}\ k^{-1}$)
18×10^{-3}	M_{H_2O}	الكتلة المولية للماء ($kg\ mol^{-1}$)
8.91×10^{-4}	μ_{H_2O}	اللزوجة الديناميكية للماء ($kg\ m^{-1}\ s^{-1}$)
4190	$C_{P_{H_2O}}$	الحرارة النوعية للماء ($J\ kg^{-1}\ k^{-1}$)
972	ρ_{H_2O}	كثافة الماء ($kg\ m^{-3}$)
0.02271	h أو x_{max}	سمك الغشاء (cm)
4.8	L أو Y_{max}	طول الغشاء (cm)
1.1	M^m	الكتلة المولية للغشاء $kg\ mol_{SO_3}^{-1}$
1.8×10^{-18}	K	النفاذية المطلقة للغشاء ($m^2\ s^{-1}$)
0.3	λ_m	معامل التوصيلية الحرارية للغشاء ($w\ m^{-1}\ k^{-1}$)
852.63	C_{P_m}	الحرارة النوعية للغشاء ($J\ kg^{-1}\ k^{-1}$)
2000	ρ_{dry}^m	كثافة الغشاء الجاف ($kg\ m^{-3}$)
1	k_r^g	النفاذية المتعلقة بالغشاء
96485	F	ثابت فارادي ($C\ mol^{-1}$)

III-3 الوسط المدروس لخلية الوقود:

خلية الوقود غشاء التبادل البروتوني PEMFC هي تحول الطاقة الكيميائية المختزنة في الوقود مثل الهيدروجين، و الأكسجين إلى طاقة كهربائية ، لذلك فتحسين إنتاج الطاقة الكهربائية يستوجب دراسة كل مكون من مكونات الخلية والمتمثلة في :

✓ مجمعات التيار ومجري دخول الغاز.

✓ طبقة انتشار الغاز GDL

✓ المنطقة أو الطبقة النشطة والمتمثلة في الالكترود

✓ الغشاء البوليمري (الالكتروليت) باعتباره موصل للايونات.

في هذا العمل الوسط و المكون التي تمت محاولة إلقاء الضوء عليه هو غشاء التبادل البروتوني، ولفهم سلوك المتفاعلات والعمليات الكهروكيميائية على مستوى الغشاء نحاول إيجاد توزيع درجة الحرارة على هذا الأخير، وهذا لا يتأتى إلا بضبط المعادلات الرياضية التي تصف الظواهر الفيزيائية وحل معادلة الحرارة أو بشكل اعم معادلة الطاقة . في هذا العمل تم اعتبار بعض الفرضيات والاعتبارات على مستوى غشاء التبادل يمكن توضيحها في النقاط التالية:

1- الماء والبروتونات الناتجة من الهيدروجين هي العناصر الوحيدة المتواجدة داخل الغشاء.

2- نفترض أن السريان وحيد الطور لا يوجد طوران في آن واحد.

3- القوى الشعيرية السطحية مهملة

4- في السرعات الصغيرة للمزيج يمكن إهمال تأثير قوى اللزوجة باعتبارها قوة احتكاك. [11]

5- بما انه يصعب تحديد ومعرفة الطور في كل لحظة نعتبر تدرج الضغط على مستوى الغشاء خطي .

6- لا يوجد أي تفاعل كيميائي أو كهروكيميائي على مستوى الخلية

III-3-1 معادلة حفظ كمية الحركة

سرعة المزيج (الماء، بروتونات) في الغشاء يمكن تقديرها وتقييمها بمساعدة معادلة حفظ كمية الحركة

الغشاء كما ذكرنا سابقا هو عبارة عن وسط مسامي وعليه يمكن الاستعانة بقانون درسي *Darcy* لصياغة

المعادلة الشعاعية: [12]

$$\begin{cases} \rho \varepsilon_m \left(\frac{\partial U}{\partial t} + U \frac{\partial U}{\partial x} + V \frac{\partial U}{\partial y} \right) = -\varepsilon_m \frac{\partial P}{\partial x} + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} \right) - \varepsilon_m^2 \frac{\mu}{k} U \\ \rho \varepsilon_m \left(\frac{\partial V}{\partial t} + U \frac{\partial V}{\partial x} + V \frac{\partial V}{\partial y} \right) = -\varepsilon_m \frac{\partial P}{\partial y} + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right) - \varepsilon_m^2 \frac{\mu}{k} V \end{cases} \dots\dots\dots 11$$

ويمكن كتابة المعادلة رقم 11 على شكل معادلات لا بعدية بالشكل :

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial U^*}{\partial t^*} + U^* \frac{\partial U^*}{\partial x^*} + V^* \frac{\partial U^*}{\partial y^*} \right) = -\frac{\partial P^*}{\partial x^*} + \frac{1}{\varepsilon_m R_e} \left(\frac{\partial^2 U^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 U^*}{\partial y^{*2}} \right) - \frac{1}{R_e} \frac{\varepsilon_c}{Da_m} U^* \\ \left(\frac{\partial V^*}{\partial t^*} + U^* \frac{\partial V^*}{\partial x^*} + V^* \frac{\partial V^*}{\partial y^*} \right) = -\frac{\partial P^*}{\partial y^*} + \frac{1}{\varepsilon_m R_e} \left(\frac{\partial^2 V^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 V^*}{\partial y^{*2}} \right) - \frac{1}{R_e} \frac{\varepsilon_c}{Da_m} V^* \end{cases} \dots\dots\dots 12$$

حيث نعرف الأعداد اللابعدية :

$$x^* = \frac{x}{h} , y^* = \frac{y}{h} , U^* = \frac{U}{U_\infty} , V^* = \frac{V}{U_\infty} , t^* = \frac{t U_\infty}{h} , P^* = \frac{p}{\rho U_\infty^2}$$

من اجل تبسيط الدراسة يمكن اعتبار أن السرعة متماثلة المناحي ومنه يمكن استنتاج

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t} = 0 \quad , \quad \frac{\partial U}{\partial x} = 0 \quad , \quad \frac{\partial U}{\partial y} = 0 \right)$$

بتطبيق الشروط السابقة في المعادلة رقم 11 و في الأخير يمكن كتابتها بشكل التالي:

$$\begin{cases} U_x^m = - \frac{\epsilon_m k_r^g}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} \\ \dots \dots \dots 13 \\ U_y^m = - \frac{\epsilon_m k_r^g}{\mu} \frac{\partial P}{\partial y} \end{cases}$$

ϵ_m هي النفاذية المطلقة للغشاء، و k_r^g النفاذية النسبية للغشاء، U^m هي سرعة المزيج (الماء، الايونات)، P

الضغط و μ اللزوجة الديناميكية للمزيج، ويمكن حساب اللزوجة

$$\mu = \frac{C_{H^+} M_{H^+}}{\rho} \mu_{H^+} + \frac{C_{H_2O} M_{H_2O}}{\rho} \mu_{H_2O}$$

$$\rho = M_{H_2O} C_{H_2O} + M_{H^+} C_{H^+}$$

III-3-2 معادلة حفظ الكتلة

عندما يوجد تدرج في التركيز ضمن مائع يتألف من مكونين أو أكثر يميل كل مكون من هذه

المكونات إلى التدفق في اتجاه الذي يقلل من تدرج التركيز ، تدعى هذه العملية انتقال الكتلة [10] . معادلة

حفظ الكتلة للمقدار (الماء، البروتونات) الموجودان في الغشاء تكتب المعادلة على الشكل الشعاعي التالي :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{C} = -\vec{V} \cdot \vec{J} \dots \dots \dots 14$$

حسب قانون فيك *Fick* الأول الذي ينص 15 $\vec{J} = -D \cdot \vec{\nabla} C \dots \dots \dots$

بتعويض المعادلة 15 في المعادلة 14 نجد:

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial C_i}{\partial t} + U \frac{\partial C_i}{\partial x} + V \frac{\partial C_i}{\partial y} \right) = D_i \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} \right) \dots \dots \dots 16$$

حيث يرمز للدليل i للعنصر النافذ مثلا في جهة الكاثود يرمز للأوكسجين وفي جهة الانود للهيدروجين

ويمكن اختصار المعادلة رقم 16 على الشكل التالي:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial N_i}{\partial x} + \frac{\partial N_i}{\partial y} \dots \dots \dots 17$$

N التدفق المولي للعنصر ويعطى حسب معادلة *Nernst* (نرنست) في الكيمياء الكهربائية

$$N_i = J_i + C_i U_i$$

حيث يرمز لـ C و J على الترتيب مقدار التركيز ومعدل تدفق الانتشار لكل عنصر.

III-3-3 معادلة حفظ الطاقة

حسب المبدأ الأول للديناميكا الحرارية الكلاسيكية الذي ينص على أن مقدار التغير في الطاقة الحرارية

الكلية لنظام فيزيائي معين يساوي الحوصلة الطاقوية لكمية الحرارة المتبادلة عن طريق التوصيل و مقدار العمل

التقني الناتج من تغير الضغط وكذلك الضائع بسبب الاحتكاك وهذا ما يمكن صياغته بالمعادلة في الصورة

الشعاعية التالية:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla} T = a \nabla^2 T + \phi \dots \dots \dots 18$$

a هي الانتشارية الحرارية وتكتب بالعلاقة التالية: $a = \frac{\lambda}{\rho C_p}$

المعادلة رقم 18 يمكن كتابتها على الصورة الأكثر تبسيط بالشكل التالي:

$$\rho C_p \frac{DT}{Dt} = - \frac{\partial q_i}{\partial x_i} - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) \frac{\partial V_j}{\partial x_j} + \Phi \dots \dots \dots 19$$

حيث : $\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + u_i \frac{\partial}{\partial x_i}$ ، وحسب قانون فوريه الذي يربط بين انتقال الحرارة بالتوصيل وتدرج

$$q_i = -k \frac{\partial T}{\partial x_i} \text{ : الحرارة الذي يعطى بالعلاقة التالية:}$$

Φ هذا الحد يمثل الحرارة الضائعة ميكانيكيا مثل قوى الاحتكاك او بالتبادل مع الوسط الخارجي أو

الحرارة الناتجة من احتكاك الجزيئات بعضها ببعض، بإسقاط هذه العلاقة على خلية الوقود وبأخذ المفهوم التالي

لصياغة الحوصلة الطاقوية الذي يمكن كتابته على شكل حدود معبرة عن مصادر الطاقة (بئر ، منبع)

الطاقة (النافذة للنظام) + (المستحدثة داخل النظام) - (المبددة داخل النظام) - (الخارجة من النظام) = 0

حسب ما سبق ذكره تعتبر الطاقة الاومية (Ohmiques) داخل الغشاء حد من حدود الطاقة

المستحدثة داخل النظام وهي متمثلة في الحدود $\frac{i_x^2}{\rho c_p \sigma_m} + \frac{i_y^2}{\rho c_p \sigma_m}$ وعليه يمكن صياغة معادلة الطاقة

على الشكل:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\lambda_m}{\rho c_p} \frac{\partial T}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{\lambda_m}{\rho c_p} \frac{\partial T}{\partial y} \right] - \frac{MCpNx}{\rho c_p} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{MCpNy}{\rho c_p} \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{i_x^2}{\rho c_p \sigma_m} + \frac{i_y^2}{\rho c_p \sigma_m} \dots \dots \dots 20$$

λ_m هي معامل التوصيلية الحرارية C_p الحرارة النوعية للمزيج i التيار البروتوني (*protonique*)

- الحد الأول والثاني يوضحان انتقال أو انتشار الحرارة على المحورين Ox و Oy
- الحد الثالث والرابع يتعلقان بتدفق الطاقة بالحمل الحراري على المحورين Ox و Oy

• الحد الخامس والسادس يعبران عن مصادر الطاقة بفعل جول والتي تنشأ بفعل المقاومة الأومية لغشاء

التبادل أمام عبور البروتونات في الالكتروليت [11].

بالاعتماد على قوانين الكيمياء الكهربائية يمكن حساب المعاملات وفق العلاقات التالية:

$$\overline{\rho C_P} = \rho_{dry}^m c_{P_m} + \rho_{H_2O} C_{P_{H_2O}} + \rho_{H^+} C_{P_{H^+}}$$

$$\begin{cases} \rho_{H^+} = M_{H^+} C_{H^+} \\ \rho_{H_2O} = M_{H_2O} C_{H_2O} \end{cases}$$

$$\overline{M C_P N} = M_{H_2O} C_{P_{H_2O}} N_{H_2O} + M_{H^+} C_{P_{H^+}} N_{H^+} \dots \dots \dots 21$$

التدفق المولي لكل من الماء والبروتونات:

$$\begin{cases} N_{H_2O} = -D_{H_2O} \nabla C_{H_2O} + n_{drag} \frac{i}{F} + C_{H_2O} U^m \dots \dots \dots 22 \end{cases}$$

$$\begin{cases} N_{H^+} = -\frac{F}{RT} D_{H^+} C_{H^+} \frac{\partial Q}{\partial x_i} + (C_{H^+} U_{x_i}^m) \dots \dots \dots 23 \end{cases}$$

نعوض المعادلتين 22 و 23 في المعادلة 21 نجد:

$$\begin{cases} \overline{M C_P N_x} = M_{H_2O} C_{P_{H_2O}} \left[C_{H_2O}^m U_x^m - D_{H_2O} \frac{\partial C_{H_2O}^m}{\partial x} + 2.5 \frac{\lambda_{H_2O/SO_2}}{22} \frac{i_x}{F} \right] + M_{H^+} C_{P_{H^+}} \left[C_{H^+} U_x^m - \frac{F}{RT} D_{H^+} C_{H^+} \frac{\partial \phi_m}{\partial x} \right] \\ \overline{M C_P N_y} = M_{H_2O} C_{P_{H_2O}} \left[C_{H_2O}^m U_y^m - D_{H_2O} \frac{\partial C_{H_2O}^m}{\partial y} + 2.5 \frac{\lambda_{H_2O/SO_2}}{22} \frac{i_y}{F} \right] + M_{H^+} C_{P_{H^+}} \left[C_{H^+} U_y^m - \frac{F}{RT} D_{H^+} C_{H^+} \frac{\partial \phi_m}{\partial y} \right] \end{cases}$$

III-4 حل معادلة حفظ الطاقة

لحل المعادلة التي تتحكم في إحدى ظواهر الانتقال الحراري لخلية غشاء التبادل البروتوني

PEMFC، نعلم على طريقة عددية للمعالجة وحل هذه المعادلة، ومن أكثر الطرق تداولاً وشيوعاً (العناصر

المحدودة، الفروق والحجوم المنتهية)، وفي عملنا هذا استعملنا طريقة الفروق المنتهية وهي أول الطرق المستخدمة

لحل المعادلات التفاضلية التي استخدمت لأول مرة من قبل يولر في النصف الثاني من القرن الـ 18، وهي

طريقة يسهل التعامل معها مقارنة ببقية الطرق. وبعد ضبط المعادلات يتم ترجمتها إلى لغة الماتلاب، وبعد

الحصول على النتائج يمكن تحويلها إلى منحنيات و مجسمات من اجل إظهار و إيضاح تغير الظواهر

الفيزيائية، ثم تفسير هذه الأخيرة من اجل حل مشاكلها في مختلف التطبيقات و إعطاء زخم للبحث

العلمي في المستقبل.

III-5 الشروط الحدية

المعادلة المعالجة

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[a_x \frac{\partial T}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[a_y \frac{\partial T}{\partial y} \right] + b_x \frac{\partial T}{\partial x} + b_y \frac{\partial T}{\partial y} + Q$$

حيث:

$$a_x = a_y = \frac{\lambda_m}{\rho c_p}, \quad b_x = -\frac{MCpNx}{\rho c_p}, \quad b_y = -\frac{MCpNy}{\rho c_p}, \quad Q_{om} = \frac{i_x^2}{\rho c_p \sigma_m} + \frac{i_y^2}{\rho c_p \sigma_m}$$

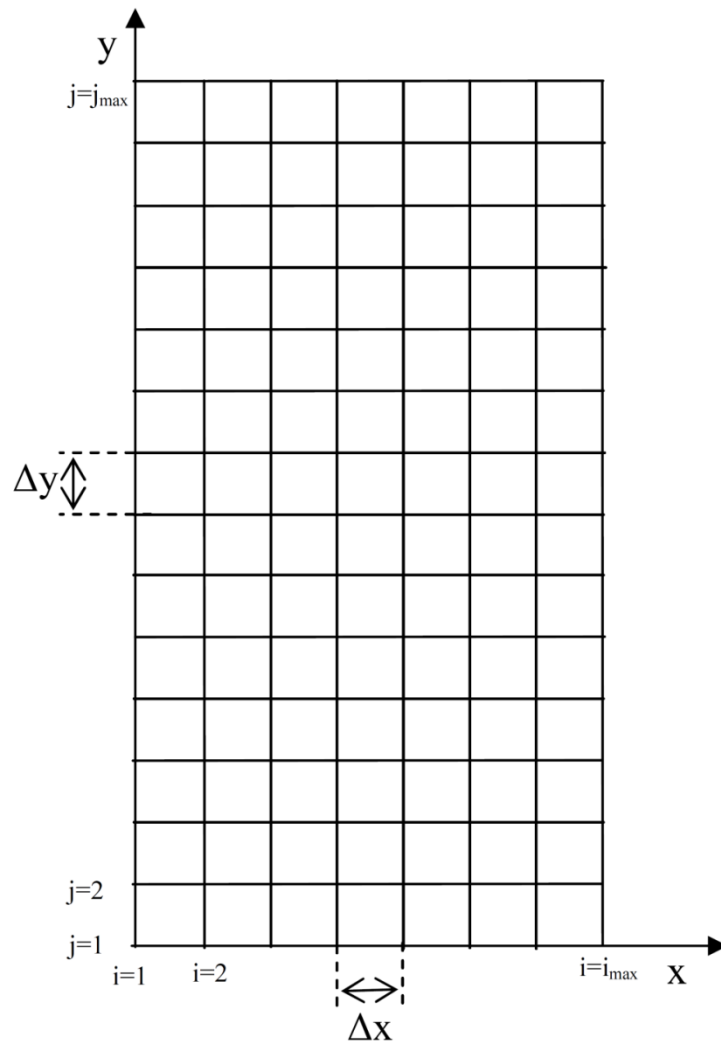
تم اعتبار تغير درجة الحرارة خطي على الحدود مع المحورين ox و oy أي على حدود وأطراف الغشاء

$$T(x) = \frac{T_{max} - T_{min}}{h} x + T_{min}$$

حيث المتغير x يأخذ القيم في المجال $0 \leq x \leq 0.25$

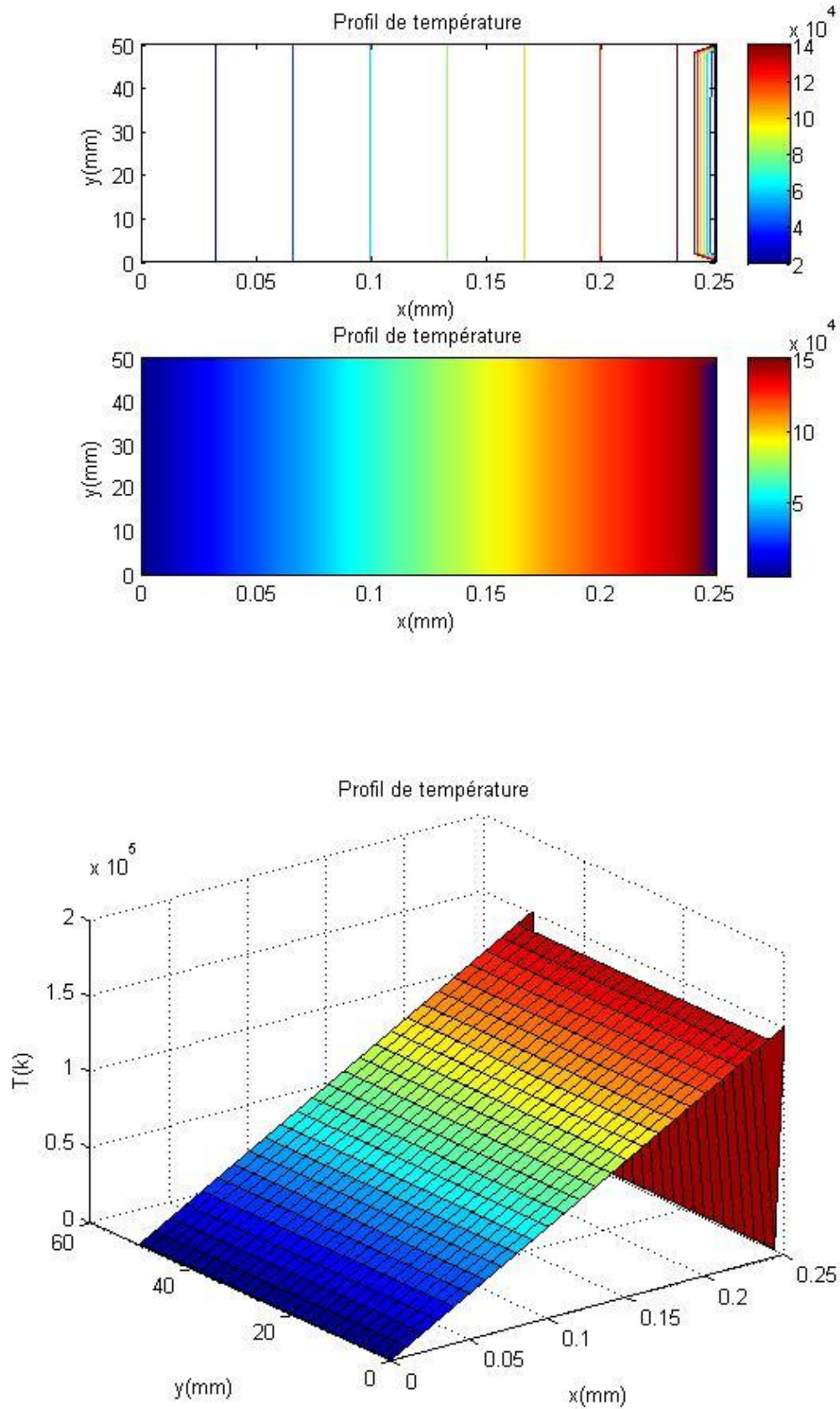
و المتغير y يأخذ القيم في المجال $0 \leq y \leq 50$ حيث

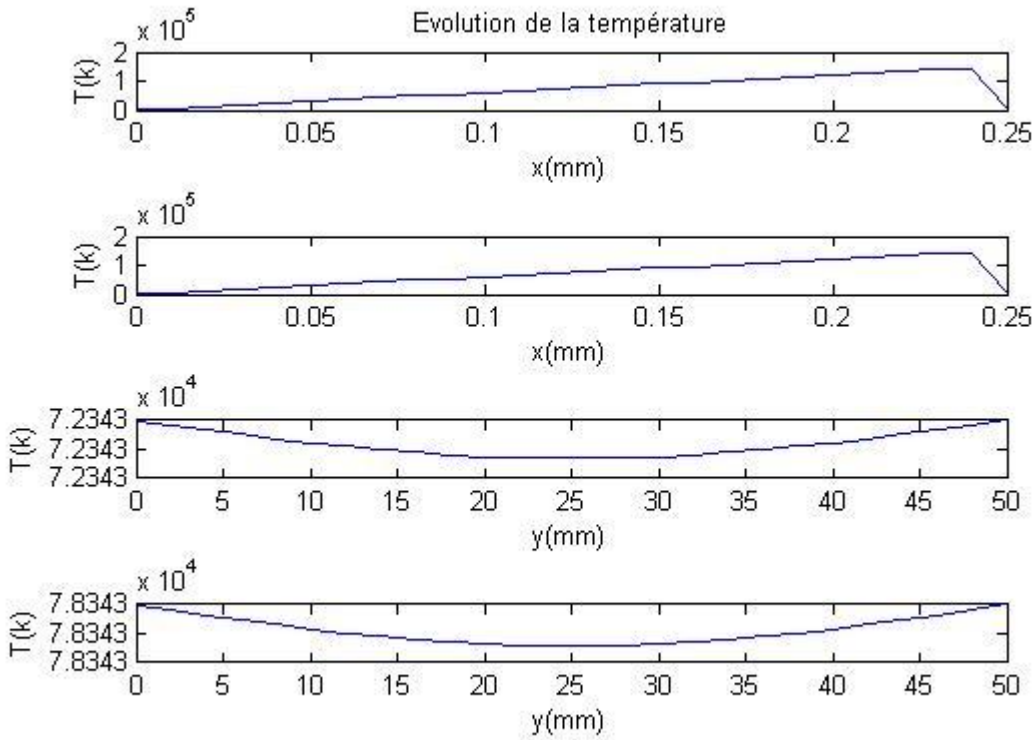
$$T(y) = \frac{T_{max} - T_{min}}{h} y + T_{min}$$



الشكل 3-4: تمثيل التقسيمات الوسط المدرس بطريقة الفروق المنتهية

III-6 النتائج المحصل عليها





الشكل 3-5: يمثل منحنيات ومجسم تغيرات درجة الحرارة بدلالة الأبعاد y و x

III-7 مناقشة النتائج

النتائج المحصل عليها توضح تغيرات درجة الحرارة على المحورين OX و OY حيث نلاحظ من خلال هذه المنحنيات أن درجة الحرارة تتراد مع تزايد المحور OX أي باتجاه حركة انتشار البروتونات داخل غشاء التبادل إلى قيمة قصوى وهي تمثل الدرجة القصوى لاشتغال خلية الوقود ثم تتناقص هذه الأخيرة وذلك لحدوث عملية تشكيل الماء الذي يتدفق إلى خارج الخلية، حيث انه عند القطبين تكون درجة الحرارة اقل ما هو عليه في قلب الخلية وتكون بتوزيع معين، و السبب بالنسبة لنا معلوم لان النتائج المحصل عليها لا تمثل حل المعادلة الكلية للطاقة.

الخاتمة

هذه الدراسة تركز في الأساس على تحسين إنتاج الطاقة الكهربائية باستعمال خلايا الوقود الهيدروجينية

لذلك تم التركيز على ظواهر الانتقال الأساسية (انتقال المادة وانتقال الشحنة وانتقال الحرارة). في غشاء خلية

الوقود صنف PEMFC

النموذج المتحصل عليه يعتبر نموذج من اجل فهم للأبحاث العلمية المتقدمة في هذا الميدان للتمكن من

المساهمة في إعطاء بعض الحلول للعقبات التي تحد من تسارع استعمال خلايا الوقود، حاولنا تقديم عرض مفصل

لماهية لخلية الوقود صنف PEMFC وفهم دقيق لهذه الخلية، مكوناتها وتركيبها ووظيفة كل عنصر بالتحديد والذي

يعتمد على الخصائص الفيزيائية للمواد المشكلة لهذه العناصر وهنا يفتح باب آخر للبحث في علم فيزياء المواد،

كذلك التطرق لأصناف هذه الخلايا والفروق بينها لمعرفة مجالات استعمال كل نوع أو صنف، وعيوب ومحاسن

هذه الخلايا، المحاسن من اجل تعميم الاستعمال والعيوب من اجل المعالجة.

تمت دراسة الجانب الترموديناميكي الذي يعتمد بشكل كبير على بعض مفاهيم الكيمياء الكهربائية، حيث وجدنا

أن جهد الخلية يعتمد على عدة متغيرات أكثرها تأثيرا درجة الحرارة وضغط الوقود أو المتفاعلات بالإضافة إلى

مسالة الاستقطاب التي لم يتم التركيز عليها لضيق الوقت.

حسب المنحني النظري لتغير جهد الخلية و الذي يعتبر خاصية تميز الخلية، وتمت تجزئة إلى ثلاث مجالات

، المجال الأول لاحظنا انخفاض كبير في جهد الخلية وذلك بسبب الجهد الزائد للتشغيل والجزء الثاني انخفاض

للجهد (خطي بالتقريب) هذا الانخفاض بسبب المقاومة الاومية لغشاء التبادل حركة البروتونات، والمنطقة الثالثة

يرجع سببها إلى عده متغيرات معقدة مثل مشاكل في الانتشار على مستوى المادة

كذلك من بين المنحنيات النظرية التي تميز خلية الوقود، المنحني الذي يعطى تغير جهد الخلية بدلالة درجة الحرارة حيث يتناقص جهد الخلية بتزايد درجة الحرارة وذلك لاننا نعلم أن كل خلية لديها مجال عمل أو تشغيل، في خليتنا المدروسة مجال التشغيل المسجل $(60 - 100)^\circ\text{C}$ وارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى مشاكل في أجزاء الخلية خصوصا على مستوى الغشاء.

منحني تأثير الضغط على حيث يلاحظ وجود علاقة طردية واضحة أي كلما زاد ضغط المتفاعلات زاد جهد الخلية الناتج يعني زيادة المردود إلا أن زيادة الضغط يتطلب طاقة لذلك وهذه الطاقة الإضافية هي تكلفة. وفي الأخير دراسة الجانب الرياضي، حاولنا أولا ضبط المعادلات الرياضية التي تحكم ظواهر الانتقال، ثم معالجة هذه المعادلات عدديا بلغة الماتلاب، في بحثنا تعاملنا مع معادلة الطاقة استعمال طريقة الفروق المنتهية في الحل، تمكنا من الحصول على نتائج أولية، و تكملة الحساب مستمرة باستعمال بقية الطرق (طريقة العناصر المحدودة والحجوم المنتهية) واخذ النتائج الأكثر دقة.

النتائج المحصل عليها في هذا العمل ليست نهائية . العمل متواصل للحصول على نتائج وقيم متوافقة ودراسات سابقة مسجلة ضمن الأبحاث العلمية المعتمدة في هذا المجال.

توصيات

وفي الأخير نوصي بضرورة إثراء هذا الموضوع لأهميته البالغة وهو دراسة معمقة لخلايا الوقود الهيدروجينية وذلك بدراسة، تطوير طرق إنتاج الهيدروجين بكميات تنافسية للوقود التقليدي وكيفية تخزينه ونقله، واستعمال الهيدروجين كوقود للخلايا أي دراسة الخلية. لان خلايا الوقود بديل قوي للطاقة التقليدية، وكل هذا للمساهمة بشكل مباشر في إنقاذ البيئة والطبيعة يعني الإنسان.

المراجع

- [1] جون فانشي. الطاقة التقنية و التوجهات للمستقبل .بيروت، اذار (مارس) 2011. ص633
- [2] د.سمير سعدون مصطفى .د.بلال عبد الله ناصر .ا.محمود خضر ناصر.الطاقة البديلة مصادرها واستخداماتها . رقم الاداع لدى دائرة المكتبة الوطنية 2010/09 . طبعة الأولى 2011. ص79.
- [3] كريم شبيب وآخرون. الهيدروجين وقود المستقبل .المركز الوطني للمتميزين السورية .2014/2015.ص46.
- [7] س.موسوس - ه.ورقوزق - م.الأحمد. دراسة خواص خلايا الوقود من نوع PEM وديناميكية تشغيلها. مجلة جامعة دمشق للعلوم الهندسية المجلد الخامس والعشرون -العدد الثاني-2009.
- [9] غرير زيزفون .التكنولوجيا الكيميائية انتقال الكتلة الحرارة .ديوان المطبوعات الجامعية 06-91 رقم النشر 3485.031
- [10] الكيمياء العامة المفاهيم الأساسية. ريموند تشانغ. سلسلة الكتب الجامعية المترجمة العلوم الأساسية دار العبيكان للنشر المملكة العربية السعودية
- [11] Doctorat Spécialité : Energétique et Mécanique des Fluides. Etude des transferts de chaleur et de masse dans une membrane de pile à combustible températures. Par : Bachir DADDA. pour des applications basse et moyenne 11/02/2015 .Universite des Sciences et de Technologie Houari Boumediene.
- [8] Méziane Boudellel. La Pile à combustible Structure –Fonctionnement Applications .juin 2007.
- [12] Mass Transfer. From Fundamentals to Modern Industrial Applications. Koichi Asano Copyright ; 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 3-527-31460-1

- [4] Edouard freund et paul lucchese. l'hydrogène, carburant de l'après.
pétrole?. editions technip. Paris.2012.
- [5] Jean-Marc Agator. Jacques Chéron. Christion Ngô. Guillaume
Trap.Hydrogène énergie de demain?. Omniscience 2008.
- [6] Doctorat ES-Sciences-génie des procédés .perspectives de developpement de
la production industrielle de l hydrogene dans le sud algerien a partir des
energies renouvelables .présenté par : CHENNOUF NASREDDINF .
Encadreur N.Setttou 2013/2014.Université Kasdi Merbah Ouargla.

ملخص

المهدف من ها العمل هو إنشاء وخلق نموذج رياضي ووضع برنامج للمعالجة العددية بلغة الماتلاب لمحاكاة ظواهر النقل في غشاء خلية الوقود ذات صنف غشاء تبادل البروتون ودراسة فعاليتها تحت تأثير عدة عوامل ومتغيرات، لقد مكننا حل جملة المعادلات المحصل عليها من دراسة تغيرات درجة الحرارة داخل الغشاء مع مختلف المقادير المسؤولة عن ظواهر النقل وتأثيراتها على أداء الخلية الوقود عبر تغيرات الجهد

L'objectif de ce travail est d'établir un modèle mathématique et d'élaborer un code de calcul numérique simulant le phénomène de transport au sein d'une membrane d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) et d'étudier ses performances sous l'influence de différents paramètres. La résolution du système obtenu a permis d'étudier les variations de la température au sein de la membrane en fonction des différents paramètres responsables du phénomène de transport et leur influence sur les performances d'une pile à combustible à travers les variations du potentiel.