دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

دانشکده مهندسی مکانیک

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

گرایش تبدیل انرژی

عنوان پایان نامه

تحلیل آزمایشگاهی تأثیر پارامترهای ورودی و شرایط کاری بر مدیریت آب در پیل سوختی غشاء پلیمری

نگارش:

محمدرضا هاشمی نسب

استاد راهنما:

دکتر مهرزاد شمس

بسم الله الرحمن الرحيم

تأسیس۱۳۰۷

دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

تأییدیه هیأت داوران

هیأت داوران پس از مطالعه پایان‌نامه و شرکت در جلسه دفاع از پایان‌نامه تهیه‌شده تحت عنوان :

تحلیل آزمایشگاهی تأثیر پارامترهای ورودی و شرایط کاری بر مدیریت آب در پیل سوختی غشاء پلیمری

توسط **محمدرضا هاشمی نسب** صحت و کفایت تحقیق انجام‌شده را برای اخذ درجه **کارشناسی ارشد** رشته **مهندسی مکانیک**- **تبدیل انرژی** در تاریخ **8 بهمن ماه 92** مورد تأیید قراردادند.

1- استاد راهنما دکتر **مهرزاد شمس** امضاء

2- استاد مشاور دکتر امضاء

3- استاد ممتحن دکتر **مجید قاسمی** امضاء

4- استاد ممتحن دکتر **رامین روشندل** امضاء

5- نماینده تحصیلات تکمیلی دکتر **مجید قاسمی** امضاء

تأسیس۱۳۰۷

دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

اظهارنامه دانشجو

اینجانب محمدرضا هاشمی نسب دانشجوی مقطع کارشناسی ارشد رشته مهندسی مکانیک گرایش تبدیل انرژیدانشکده مهندسی مکانیک دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی گواهی می‌نمایم که تحقیقات ارائه‌شده در پایان‌نامه با عنوان:

تحلیل آزمایشگاهی تأثیر پارامترهای ورودی و شرایط کاری بر مدیریت آب در پیل سوختی غشاء پلیمری

با راهنمایی استاد/اساتید محترم دکتر مهرزاد شمس توسط شخص اینجانب انجام‌شده است. صحت و اصالت مطالب نگارش شده در این پایان‌نامه مورد تأیید می‌باشد. در مورد استفاده از کار دیگر محققان به مرجع مورد استفاده اشاره شده است. به علاوه گواهی می‌نمایم که مطالب مندرج در پایان‌نامه تاکنون برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی توسط اینجانب یا فرد دیگری در هیچ جا ارائه نشده است و در تدوین متن پایان‌نامه چارچوب (فرمت) مصوب دانشگاه را به طور کامل رعایت کرده‌ام.

امضاء دانشجو:

تاریخ:

حق طبع، نشر و مالکیت نتایج

1- حق چاپ و تکثیر این پایان‌نامه متعلق به نویسنده و استاد/استادان راهنمای آن می‌باشد. هرگونه تصویربرداری از کل یا بخشی از پایان‌نامه تنها با موافقت نویسنده یا استاد/استادان راهنما یا کتاب‌خانه دانشکده مهندسی مکانیک دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی مجاز می‌باشد.

2- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی می‌باشد و بدون اجازه کتبی دانشگاه به شخص ثالث قابل واگذاری نیست.

3- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

تقدیم به

پدر و مادر ارجمندم

که حامیان واقعی من در زندگی اند

و

برادرم

که همواره در طول زندگی، تکیه گاه من در مواجهه با مشکلات و وجودش مایه دلگرمی من است

تقدیم به

همسر مهربانم

که گرانبهاترین گوهری است که در زندگی یافته ام

و

پدر و مادر همسرم

که مرا همچون فرزند خویش در جمع خود پذیرا شدند

تشکر و قدردانی:

از دست و زبان که برآید کز عهده شکرش به در آید

ستایش خدایی را سزاست که مرا سزاوار انجام این تحقیق نمود و یاری کرد تا در جهت ارتقاء اندیشه جرعه ای ناچیز از دریای حقیقت موجود، در ظرف وجود جا گیرد و گام ناچیزی در اعتلا این مرز و بوم برداشته شود. اما " من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق "

پیشبرد این پایان نامه را مدیون الطاف عزیزانی، هستم که شایسته و بایسته است از زحمات ایشان تشکر و قدر ردانی کنم. در ابتدا لازم میدانم از استاد عزیز جناب آقای **دکتر مهرزاد شمس** و دوست گران قدر جناب آقای **دکتر همایون کنعانی** بسیار سپاس گذاری نمایم چرا که بدون راهنمایی های ایشان اتمام این پایان نامه بسیار مشکل می نمود و نقش اصلی را در هدایت این پایان نامه داشته اند.

از اساتید محترم جناب آقای دکتر مجید قاسمی و دکتر رامین روشندل که قبول زحمت فرموده و داوری این پایان نامه را به عهده گرفتند سپاس فراوان دارم.

چکیده

به منظور دستیابی به حداکثر توان در پیل، مدیریت مناسب آب امری ضروری می‌باشد. وجود آب زیاد سبب پدیده آب گرفتگی می‌شود درحالی‌که کمبود آب خشک شدن غشا را در پی دارد. در کار حاضر هدف بررسی پارامتریک عوامل تأثیرگذار بر عملکرد پیل در دو حالت پایا و گذرا می‌باشد. نرخ استوکیومتری، رطوبت نسبی و دمای رطوبت زنی برای هر دو سمت آند و کاتد به عنوان پارامترهای مورد مطالعه در نظر گرفته‌شده‌اند. در هر مرحله از آزمایش‌ها منحنی قطبش و رفتار گذرای پیل ترسیم می‌گردد و در نهایت به منظور انجام مطالعه‌ای دقیق‌تر در زمینه تاثیر شرایط کاری مختلف بر عملکرد پیل،روش طراحی آزمایش مورد استفاده قرار می‌گیرد. در هنگام انجام تست گذرا از سمت کاتد پیل عکس‌برداری انجام می‌پذیرد و در تحلیل رفتار گذرای پیل از تکنیک پردازش تصاویر برای تشخیص محتوای آب سمت کاتد استفاده می‌شود و نرخ آب پوشانیبه صورت نسبت مساحت آب موجود در کانال به مساحت کانال تعریف می‌شود. نتایج حاصل نشان می‌دهد که توان تولیدی پیل رابطه مستقیم با میزان آب موجود در سمت کاتد دارد. با افزایش نرخ آب پوشانی توان تولیدی پیل افزایش می‌یابد اما هنگامی‌که میزان آب زیاد شود به دلیل وقوع پدیده آب گرفتگی توان به شدت کاهش می‌یابد. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش نرخ استوکیومتری و دمای کاری محتوای آب در سمت کاتد کاهش می‌یابد درحالی‌که افزایش رطوبت واکنش‌دهنده‌ها انباشتگی آب در این سمت را در پی دارد. بررسی عملکرد پایا و گذرای پیل در شرایط کاری مختلف نشان می‌دهد که نرخ استوکیومتری و رطوبت نسبی دارای مقدار بهینه می‌باشند درحالی‌که با افزایش دما عملکرد پیل کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی:پیل سوختی غشای پلیمری، مدیریت آب، جریان چند فازی، آب گرفتگی در پیل سوختی غشای پلیمری، بررسی پارامتریک.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

1مقدمه 1

1-1 پیلسوختی 1

۱-۲ پیلسوختیغشاییپلیمری 1

1-2-1 لایهکاتالیست 2

2-2-1 غشا 3

3-2-1 لایهنفوذگاز 8

3-1 واکنش‌هایپیل 8

4-1 منحنیقطبش 9

1-4-1 افتفعال‌سازی 10

2-4-1 افتاهمیک 11

3-4-1 افت‌هایغلظتی 14

5-1 مدیریتآبدرپیلسوختی 15

6-1 طراحیآزمایش 20

1-6-1 روش‌هایکلیطراحیآزمایش 20

2-6-1 مراحلطراحیآزمایش 21

3-6-1 طرح‌هایعاملیرایج 22

4-6-1 طراحیآزمایشعاملی 22

5-6-1 تحلیلآزمایش‌ها 23

6-6-1 روشرویهپاسخ 28

7-1 طراحیآزمایشدرپیلسوختی 29

8-1 روشیکعاملدرهرزمان 29

9-1 هدفازانجامپروژهحاضر 31

2مروریبرمقالات 33
1-2 تأثیرنرخاستوکیومتریبرعملکردپیلسوختی 33
2-2 بررسیتأثیررطوبتنسبیبرعملکردپیلسوختی 34
3-2 بررسیتأثیردمابرعملکردپیلسوختی 36
4-2 طراحیآزمایشدرپیلسوختی 37
۳تجهیزاتوروشانجامآزمایش‌ها 40
۱-۳ مشخصاتپیل 40
۲-۳ مجموعهدستگاه‌هایآزمایش 42
3-3 شرایطآزمایشگاهی 43
۴-۳ سیستمتصویربرداریونورپردازی 44
۴بررسیپارامترهایتأثیرگذاربرعملکردپایاوگذراپیلبهکمکتکنیکپردازشتصویر 48
1-4 مقدمه 48
2-4 استوکیومتری 49
1-2-4 بررسیتأثیراستوکیومتریسمتآندوکاتدبرمنحنیتوانپیل 51
2-2-4 جمع‌بندیچگونگیتأثیراستوکیومتریبرعملکردپیل 59
3-4 رطوبتنسبی 60
1-3-4 تعریفرطوبتنسبی 60
2-3-4 رطوبتنسبیدرپیلسوختی 61
3-3-4 تأثیررطوبتنسبیبرسینتیکواکنشپیلسوختی 62
4-3-4 بررسیتأثیررطوبتنسبیآندوکاتدبرعملکردپیل 62
5-3-4 بررسیرفتارگذراپیلدررطوبتنسبی‌هایمختلف 67
1-3-4 جمع‌بندیچگونگیتأثیررطوبتنسبیبرعملکردپیل 73
4-4 بررسیتأثیردمابرعملکردپیل 74
1-4-4 تأثیردمابرافتاکتیواسیون 75
2-4-4 تأثیردمابرمقاومتسلوافتاهمیک 76

4-4-3 تأثیر دما بر انتقال جرم در ونپیلوافت‌ها یغلظتی 78
4-4-4 جمع‌بندی چگونگی تأثیر دما بر عملکرد پیل 80
5 بررسی پارامترها یتأثیر گذار بر عملکرد پیل سوختی با استفاده از روش طراحی آزمایش 83
5-1 مقدمه 83
5-2 جمع‌بندی چگونگی تأثیر شرایط کاری مختلف با استفاده از روش طراحی آزمایش 102
۶ جمع‌بندی و پیشنهادها 105
۶-۱ جمع‌بندی چگونگی تأثیر پارامترهای مختلف بر عملکرد پیل 105
6-2 ارائه پیشنهادها 107

فهرست جداول

عنوان **صفحه**

جدول 1-1 داده‌های عمومی برای آزمایش‌های تک عاملی 22
جدول 1-2 جدول تحلیل واریانس برای حالت تک پارامتری 24
جدول 1-3 داده‌ها برای رگرسیون خطی چندگانه 26
جدول 3-1 خصوصیات پیل‌سوختی 40
جدول 3-2 شرایط آزمایشگاهی به هنگام بررسی هر پارامتر 43
جدول 3-3 خصوصیات دوربین سرعت بالای CASIO EX-F1 44
جدول 4-1 تأثیر افزایش رطوبت نسبی بر پارامترهای مختلف در پیل 71
جدول 4-2 تأثیر افزایش دما بر پارامترهای مختلف در پیل 78
جدول 5-1 پارامترهای ورودی و سطوح آن‌ها 81
جدول5-2 آزمایش‌های پیشنهادی طرح مرکب مرکزی 81
جدول5-3 جدول آنالیز واریانس بر اساس عوامل p و F 82
جدول۴-5 ضرایب رگرسیون 83
جدول۵-5 جدول شرایط کاری بهینه پیشنهادی به روش رویه پاسخ 96
جدول۶ -5 میزان انحراف بین مقدار پیش‌بینی شده و آزمایش 98

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل 1-1 نمایکلیپیلسوختیغشاپلیمری [2] 2
شکل 2-1 اجزایلایهکاتالیست [3] 3
شکل 3-1 نمودارتغییراتمحتوایآببرحسبفعالیتآببراساسرابطهزاوودزینسکی 4
شکل ۴-1 مکانیزمهایانتقالآبدرغشا [8] 5
شکل 5-1 تغییراترسانایییونیبرحسبمحتوایآببراساسرابطهپیشنهادیزاوودینسکی 6
شکل 6-1 تغییراترسانایییونیبرحسبمحتوایآبدردماهایمختلفبراساسرابطهپیشنهادیزاوودینسکی 7
شکل 7-1 نمودارقطبش [14] 10
شکل 8-1 نمایجانبیلایهکاتالیستوغشا 13
شکل 9-1 تغییراتنفوذآبرادردمای 50°C برحسبمحتوایآببرایدومدلاشپرینگروزاوودینسکی 17
شکل 10-1 نمایکلیپدیدههایانتقالآبدرپیلسوختی [20] 18
شکل ۱۱-۱ نمونهایازطرحرویهپاسخومنحنیهایطرازمتناظرآن 28
شکل ۱۲-3 بلوکمسیباپوششطلا 40
شکل ۱۳-3 ابعادکانالجریانسمتآندوکاتد 41
شکل ۱۴-3 تجهیزاتدروندستگاهتست 42
شکل ۱۵-3 تصویرشماتیکمجموعهآزمایشگاهی 43
شکل ۱۶-3 تصویرکانال‌هایجریانسمتکاتدومحلورودیوخروجیجریانگاز 43
شکل ۱۷-3 سیستمنورپردازی 46
شکل 18-4 نمودارتوانومحتوایآببرحسبزماندراستوکیومتری 1/6 آندوکاتد 51
شکل 19-4 نمودارتوانومحتوایآببرحسبزماندراستوکیومتری 1/6 آند 52
شکل 20-4 نمودارتوانومحتوایآببرحسبزماندراستوکیومتری 3/4 آند 53
شکل 21-4 نمودارتوانومحتوایآببرحسبزماندراستوکیومتری 1/6 کاتد 54
شکل 22-4 نمودارتوانومحتوایآببرحسبزماندراستوکیومتری 3/4 کاتد 55
شکل 23-4 مقایسهمیزانتأثیرگذاریاستوکیومتریآندوکاتدبرتوانومحتوایآبپیل 56
شکل 24-4 نمودارتوانومحتوایآببرحسبزماندراستوکیومتری 2/5 آند 58
شکل 25-4 نمودارقطبشوتوانپیلدررطوبتنسبیصفرآند 63
شکل 26-4 نمودارقطبشوتوانپیلدررطوبتنسبی 100٪ آند 64
شکل 27-4 نمودارتوانومحتوایآببرحسبزماندررطوبتنسبیصفرآند 68

شکل 4-28 نمودار توانومحتوایآببرحسبزماندررطوبتنسبی 100٪ آند 70
شکل 4-29 نمودار توانومحتوایآببرحسبزماندررطوبتنسبیصفرکاتد 71
شکل 4-30 نمودار توانومحتوایآببرحسبزماندررطوبتنسبی 100٪ کاتد 72
شکل 4-31 نمودارقطبشددرماهایمختلف 76
شکل 4-32 نمودار توانومحتوایآببرحسبزماندردماهایمختلف 78
شکل 5-33 نمودار اثراتاصلی 87
شکل 5-34 نمودار اثراتمتقابلپارامترهابریکدیگر 88
شکل 5-35 کانتور توانبرحسبدماورطوبتنسبیکاتددراستوکیومتریکمآندوکاتد 89
شکل 5-36 کانتور توانبرحسبدماورطوبتنسبیکاتددراستوکیومتریبالایآندوکاتد 90
شکل 5-37 کانتور توانبرحسباستوکیومتریورطوبتنسبیکاتددردماواستوکیومتریپایینآند 91
شکل 5-38 کانتور توانبرحسباستوکیومتریکاتدودمادراستوکیومتریآندورطوبتنسبیکاتدکم 92
شکل 5-39 کانتور توانبرحسباستوکیومتریکاتدودمادراستوکیومتریآندورطوبتنسبیکاتدمتوسط 93
شکل 5-40 کانتور توانبرحسباستوکیومتریکاتدودمادراستوکیومتریآندورطوبتنسبیکاتدبالا 94
شکل 5-41 کانتور توانبرحسبرطوبتنسبیکاتدواستوکیومتریآنددردماواستوکیومتریکاتدکم 95
شکل 5-42 کانتور توانبرحسباستوکیومتریآندورطوبتنسبیکاتددراستوکیومتریکاتدودمایکاریمتوسط 96
شکل 5-43 کانتور توانبرحسباستوکیومتریآندورطوبتنسبیکاتددراستوکیومتریکاتدودمایکاریبالا 96
شکل 5-44 کانتور توانبرحسباستوکیومتریآندودمادراستوکیومتریورطوبتنسبیکمکاتد 97
شکل 5-45 کانتور توانبرحسباستوکیومتریآندودمادراستوکیومتریورطوبتنسبیمتوسطکاتد 98
شکل 5-46 کانتور توانبرحسباستوکیومتریآندودمادراستوکیومتریورطوبتنسبیبالایکاتد 99
شکل 5-47 شرایطکاریبهینهپیشنهادیبهروشرویهپاسخبههمراهپیشبینیتوانتولیدی 100
شکل 5-48 نمودار توانبرحسبزمانبراساسشرایطپیشنهادیطرحرویهپاسخ 100

فصل اول

مقدمه

1 مقدمه

1-1 پیل سوختی

پیل سوختی ابزاری برای تبدیل انرژی است که در آن انرژی شیمیایی واکنش‌دهنده‌هابه صورت مستقیم و در طی فرایندی گرمازا به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود. سوخت در سمت آند و اکسید کننده در سمت کاتد جریان دارد. واکنش الکتروشیمیایی در الکترود و درحضورالکترولیت انجام می پذیرد. چگالی جریان پیوسته و بدون قطع شدگی در پیل نتیجه واکنش پیوسته واکنش‌دهنده‌هامی‌باشد. پیل‌های سوختی بسته به جنس الکترولیت، محدوده دمایی کارکرد و مقیاس کاربرد به انواع مختلف تقسیم‌بندیمی‌شوند.

عموماًبازدهی تبدیل انرژی در پیل‌های سوختی حتی از بازدهی تئوری موتورهای احتراق داخلی نیز بیشتر است. علاوه بر این، نبود قطعات متحرک، چگالی توان بالا و دوام زیاد،آن‌ها را برای محدوده وسیعیازبرنامه-هایکاربردیتولیدانرژیمناسب ساخته است.

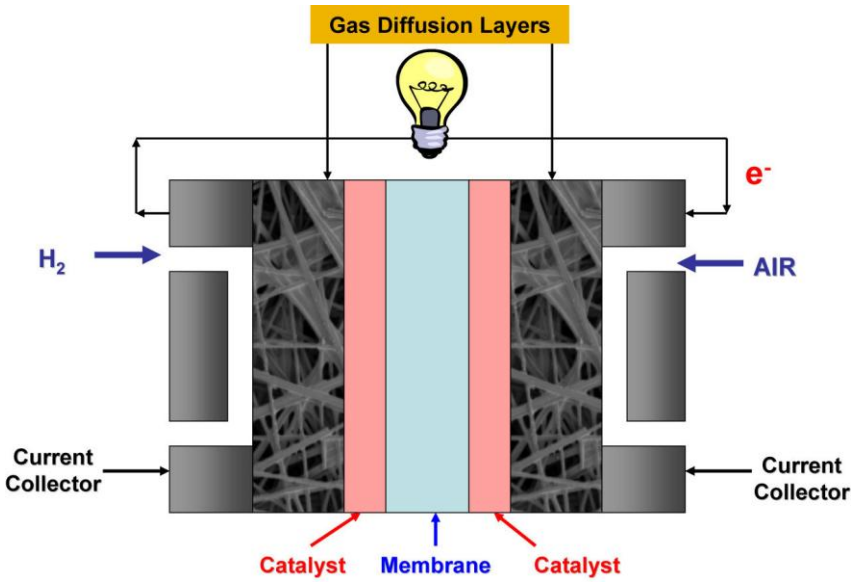
درطولدههگذشته نگرانی‌هایزیست‌محیطیووضع قوانینقوی‌تر باعث توجه بیشتر به پیل سوختی شده. همچنین پیشرفت‌های اخیر در زمینه پیل‌های غشای پلیمری، هزینه راه‌اندازی این نوع پیل را به صورت قابل‌توجهی کاهش داده و آن را قابل رقابت با تکنولوژی‌های جدید ساخته است.

۱-۲ پیل سوختی غشای پلیمری[1]

از آنجایی‌که مصرف هیدروژن خالص هیچ‌گونه آلاینده‌ای از جملهدی‌اکسیدکربن و گازهای گلخانه‌ای تولید نمی‌کند، گزینه‌ای مناسب برای کاربردهای حمل و نقل به شمار می‌رود[1]. درسال‌های اخیر غشاهای پلیمری به منظور استفاده به عنوان الکترولیت سیستم‌های پایه هیدروژنی[2] به صورتقابل‌توجهیگسترش‌یافته‌اند. پیل سوختی که از غشای رسانای یونی[3] به عنوان الکترولیت استفاده می‌کند به عنوان پیل سوختی غشای پلیمری شناخته می‌شود.

[1] PEMFC
[2] Hydrogen-based systems
[3] Proton-conducting membrane

غشا، لایه کاتالیست، لایه نفوذ گازی سه قسمت عمده پیل سوختی هستند . در شکل 1-1 نمای کلی پیل که شامل این سه قسمت است، نشان داده شده است.

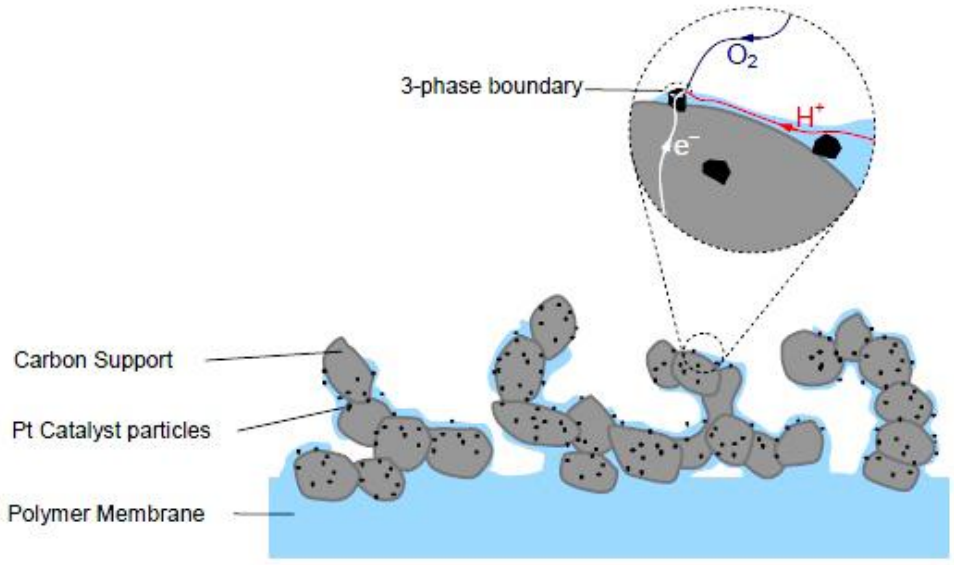


شکل 1-1 نمای کلی پیل سوختی غشای پلیمری[2]

1-2-1 لایه کاتالیست

لایه کاتالیست بخشی از پیل سوختی است که بین غشا و لایه متخلخل قرار دارد. این واحد رسانای الکتریکی است و واکنش‌های شیمیایی در آن اتفاق می‌افتد. محیط کاتالیست باید متخلخل باشد که به ذرات گاز اجازه حرکت آسان به منظور انجام واکنش را بدهد، دارای رسانایی الکتریکی و یونی باشد که بتواند الکترون‌های آزادشدهو همچنین پروتون‌ها را از طریق یون‌ها انتقال دهد. بنابراین واکنش در لایه کاتالیست در مرز سه فاز جامد[1]، یون[2] و گازی[3] انجام می‌شود. هر ناحیه از کاتالیست که شامل این سه فاز باشد را سایت واکنش[4] گویند. در لایه کاتالیست سمت کاتد به دلیلترکیب هیدروژن و اکسیژن در سایت‌های واکنش آب تولید می‌شود. از آنجایی که آب تولیدی از ورود اکسیژن به سایت‌های واکنش جلوگیری می‌کند و عملکرد پیل را تحت تأثیر خود قرار می‌دهد، شرایط کاری باید به گونه‌ای تنظیم باشد که این آب سریعاً تخلیه شود.

[1] Solid
[2] Ionomer
[3] Void
[4] Reaction site



شکل 2-1 اجزای لایه کاتالیست[3]

2-2-1 غشا

غشا در بین دو لایه کاتالیست آند و کاتد قرار دارد. وظیفه اصلی آن انتقال یون‌های و جلوگیری از ترکیب زودهنگام گازهای واکنش دهنده است[4]. بنابراین ویژگی‌های مهم غشا را می‌توان رسانایی بالایی یونی، قابلیت جلوگیری از ترکیب واکنش‌دهنده‌ها و پایداری بالای مکانیکی و شیمیایی دانست.

1-2-2-1 رسانایی یونی

رسانایی یونی غشا را می‌توان تابعی از محتوای آب، دما و ساختار آن دانست.

✓ ساختار غشا

ساختار غشا تا حد زیادی وابسته به مکان‌های بار[1] آن است. این مکان‌ها بار مخالف یون‌ها را دارند. برای اینکه یک غشا رسانایی بالایی داشته باشد باید تعداد مکان‌های بار و فضاهای خالی آن ثابت باشد. افزایش تعداد مکان‌های بار رسانش یونی غشا را بالا می‌برد اما باعث ناپایداری پلیمر می‌شود. پلیمرها معمولاً فضای خالی ثابتی دارند.

[1] Charge site

افزایش فضای خالی به یون‌ها این اجازه را می‌دهد که به راحتی در پیل حرکت کنند. دیگر مکانیزم حرکت یون-ها درون غشا از طریق چسبیدن به مولکول‌های آبی است که از غشا عبور می‌کنند.

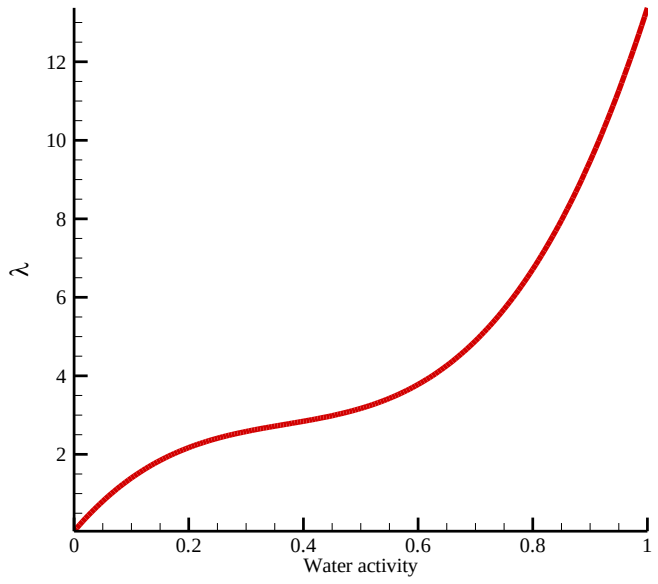
✓ محتوای آب

با افزایش میزان آب غشا رسانایی یونی آن افزایش می‌یابد. محتوای آب غشا را می‌توانبه صورت زیر تعیین کرد.

$$\lambda = \frac{N_{H_2O}}{N_{So_3H}} \qquad (1-1)$$

که صورت کسر تعداد مولکول‌های آب و مخرج آن نشانگر تعداد مولکول‌های پرسولفونیک اسید است. از رابطه فوق می‌توان نتیجه گرفت که λ نشانگر تعداد مولکول‌های آب جمع شده در اطراف یک مولکول پرسولفونیک اسید است. به دست آوردن محتوای آب از رابطه (1-1) امکان‌پذیر نیست . زاوودینسکی فرمول تجربی زیر را پیشنهاد داده است[5].

$$\lambda = 0.043 + 17.18a - 39.85a^2 + 36a^3 \qquad (2-1)$$



شکل 3-1 نمودار تغییرات محتوای آب بر حسب فعالیت آب بر اساس رابطه زاوودزینسکی