

Vynucené funkční závislosti fenomenologických koeficientů při transportních jevech v PEM palivových článcích

školitel: Václav Klika

1 Popis problematiky

Transport vody a protonů přes ionomerní membránu je klíčový pro fungování palivových článků s polymerní membránou (proton exchange membrane, PEM) [2, 3, 21, 23]. Iontoměničové membrány jsou zástupci fázově rozdělených systémů s hydrofilními a hydrofobními oblastmi. Oxidace vodíku na rozhraní anoda-membrána produkuje protony, které jsou transportovány ke katodě pomocí rozdílu elektrochemického potenciálu mezi elektrodami. Voda vzniká na katodě palivového článku, je nasákávána membránou a následně přemísťována z rozhraní katoda-membrána k rozhraní membrána-anoda. Nasákávání vody má za následek bobtnání PE membrány, což zvyšuje jak difuzi vody tak protonovou vodivost [23]. Důvod je ten, že až při dostatečném zavodnění hydrofilních skupin kyseliny sírové dochází ke vzniku perkolačních kanálků a k jejich dalšímu rozšiřování v polytetrafluoretylenové matici [17, 23]. Transportní jevy jsou významně spřažené, kdy se má za to, že protony strhávají (drag) vodu při přesunu přes membránu (ve skutečnosti se však jedná o tzv. elektro-osmotický drag, což je tok vody způsobený elektrickým potenciálem napříč membránou) a podobně molekuly vody ovlivňují transport protonů (přesněji tzv. elektro-foretický drag je tok protonů způsobený gradientem chemického potenciálu vody) [7, 17, 22]. Předmětem disertační práce je prozkoumat, jak spřažení transportu vody a protonu je ovlivněno vnějšími parametry v Nafioniových membránách jakými jsou aktivita vody (RH) a vnější elektrický potenciál.

Transportní (obecněji fenomenologické koeficienty jsou koeficienty úměrnosti mezi termodynamickými silami a toky, např. difuzní koeficient spojuje gradient chemického potenciálu a difuzní tok) koeficienty jsou funkcemi termodynamických stavových proměnných. Naším cílem je identifikovat vztahy mezi těmito transportními koeficienty a termodynamickými stavovými proměnnými. Jak bylo zmíněno výše, v iontoměničových membránách jsou voda a ionty transportovány přes membránu kvůli spádu v chemické aktivitě vody a elektrickému potenciálu iontů. Transportní koeficienty jsou však měněny sorpcí neutrálních látek (například voda či alkoholy) které nabobtnávají hydrofilní oblasti, tedy jsou závislé na stavových proměnných. Jsou tyto fenomenologické koeficienty pro neutrální látky a ionty korelované i přes tyto závislosti? Existují nějaká omezení na transportní koeficienty ve vztahu k jejich závislosti na stavových proměnných? Tyto otázky představují třídu problémů, které se zdají být doposud ignorované. Důvod lze pa-

trně spatřovat v nutnosti širokého mezioborového přístupu k dané problematice, kdy je třeba dobrého vhledu a zkušeností z hlediska chemie a znalost nerovnovážné termodynamiky včetně pokročilých analytických metod pro kvalitativní analýzu parciálních diferenciálních rovnic.

Nerovnovážná termodynamika se ukazuje jako velmi užitečný a vhodný koncept pro formulaci fenomenologických modelů včetně komplikovaných spřažených dějů [4, 13, 9, 11, 12, 16] a je tedy jistě vhodným konceptem pro popis pozorovaných jevů v PEM palivových článcích. Nejužívanější je klasická nerovnovážná termodynamika (CIT) pro svou srozumitelnost, snadné vztahování k experimentálním veličinám a bohaté experimentální prověření, např. Stefan-Maxwellův vs. Fickův zákon difuze [14], popis interagujících směsí [10, 20], či energetická analýza dějů [8, 19]. V blízkosti rovnováhy byla ukázána platnost (za jistých předpokladů) tzv. Onsager-Casimirovy vztahy reciprocity (OCRr) jakožto vazeb mezi fenomenologickými koeficienty. Jelikož platnost CIT je též vymezená do blízkosti rovnováhy, kde lze následně předpokládat relevanci uvažovaných lineárních konstitutivních vztahů mezi silami a toky, tak je experimentálně prověřený koncept CIT doplňován o tyto známe OCRr, které značně snižují počet neznámých konstitutivních vztahů v modelech fyzikálních dějů. Je dobré si uvědomit, že nejsou důsledkem CIT, ale představují zde externí dodatečnou znalost, zatímco v obecnějším konceptu nerovnovážné termodynamiky, tzv. GENERICu, jsou OCRr přirozeně obsažené, antisymetrické (Casimir) spřažení souvisí s vratnou evolucí, symetrické (Onsager) s nevratnou a také že typicky antisymetrický coupling mezi chemickými reakcemi a viskózními jevy se ukazuje jako sporný v rámci CIT [18].

Cílem je pomocí kombinovaného úsilí vyvinout matematicko-fyzikální koncept a experimentální validaci funkčních omezení ve fenomenologických koeficientech. Výsledkem bude poskytnutí důležitých nových vhledů do systémů se spřaženými jevy. Toto teoretické studium hodláme s výhodou uplatnit v PEM palivových článcích, kde máme za cíl navrhnout konkrétní model transportních jevů a zlepšit tak pochopení fungování palivových článků včetně poskytnutí možnosti objasnění nefickovského chování.

Domníváme se, že alespoň za určitých předpokladů (jejich reálnost a obecnost bude též podrobena zkoumání) jsou veškeré fenomenologické koeficienty v systému s transportem protonů a vody stejně funkčně závislé na stavových proměnných. K důkazu této hypotézy by měl posloužit princip maxima pro parciální diferenciální rovnice v jedné z jeho podob [5, 6]. Poznamenejme, že model transportu v CIT lze zapsat pomocí evolučních rovnic, kdy se bude jednat o parabolické diferenciální rovnice.

Předmětem zkoumání by mělo být dokázání a zobecnění hypotézy, nalézt meze její platnosti a následně tyto znalosti užít k sestavení konkrétního modelu pro transport v PE membráně. Seznámit se s užívanými experimentálními metodami měření difuzního koeficientu a protonové vodivosti. Kriticky vyhodnotit jejich vhodnost pro daná měření [1, 15]. V neposlední řadě prověřit možné zobecnění ústřední hypotézy i na fenomenologické koeficienty jevů na rozhraní.

References

- [1] Peter J Basser, James Mattiello, and Denis LeBihan. Estimation of the effective self-diffusion tensor from the nmr spin echo. *Journal of Magnetic Resonance, Series B*, 103(3):247–254, 1994.
- [2] Mona Bavarian, Masoud Soroush, Ioannis G Kevrekidis, and Jay B Benziger. Mathematical modeling, steady-state and dynamic behavior, and control of fuel cells: A review†. *Industrial & engineering chemistry research*, 49(17):7922–7950, 2010.
- [3] Jay Benziger, James Nehlsen, David Blackwell, Tom Brennan, and Johannah Itescu. Water flow in the gas diffusion layer of pem fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 261(1):98–106, 2005.
- [4] Yasar Demirel. *Nonequilibrium thermodynamics: transport and rate processes in physical, chemical and biological systems*. Newnes, 2013.
- [5] L C Evans. *Partial differential equations*. American Mathematical Society, Providence, USA., 2nd edition, 2010.
- [6] David Gilbarg and Neil S Trudinger. *Elliptic partial differential equations of second order*, volume 224. Springer Science & Business Media, 2001.
- [7] Warren HJ Hogarth and Jay B Benziger. Operation of polymer electrolyte membrane fuel cells with dry feeds: Design and operating strategies. *Journal of Power Sources*, 159(2):968–978, 2006.
- [8] Signe Kjelstrup and Dick Bedeaux. *Non-equilibrium thermodynamics of heterogeneous systems*. World Scientific, 2008.
- [9] Václav Klika. Comparison of the effects of possible mechanical stimuli on the rate of biochemical reactions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(32):10567–10572, 2010.
- [10] Václav Klika. A guide through available mixture theories for applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 39(2):154–174, 2014.
- [11] Václav Klika and Miroslav Grmela. Coupling between chemical kinetics and mechanics that is both nonlinear and compatible with thermodynamics. *Physical Review E*, 87(1):012141, 2013.
- [12] Václav Klika and Miroslav Grmela. Mechano-chemical coupling in belousov-zhabotinskii reactions. *The Journal of chemical physics*, 140(12):124110, 2014.
- [13] Václav Klika and František Maršík. Coupling effect between mechanical loading and chemical reactions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(44):14689–14697, 2009.

- [14] R Krishna and JA Wesselingh. The maxwell-stefan approach to mass transfer. *Chemical Engineering Science*, 52(6):861–911, 1997.
- [15] Rep Kubo. The fluctuation-dissipation theorem. *Reports on progress in physics*, 29(1):255, 1966.
- [16] Georgy Lebon, David Jou, and José Casas-Vázquez. *Understanding non-equilibrium thermodynamics*. Springer, 2008.
- [17] Paul Majsztrik, Andrew Bocarsly, and Jay Benziger. Water permeation through nafion membranes: the role of water activity. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(51):16280–16289, 2008.
- [18] Michal Pavelka, Václav Klika, and Miroslav Grmela. Time reversal in nonequilibrium thermodynamics. *Physical Review E*, 90(6):062131, 2014.
- [19] Michal Pavelka, Václav Klika, Petr Vágner, and František Maršík. Generalization of exergy analysis. *Applied Energy*, 137:158–172, 2015.
- [20] Michal Pavelka, František Maršík, and Václav Klika. Consistent theory of mixtures on different levels of description. *International Journal of Engineering Science*, 78:192–217, 2014.
- [21] M Barclay Satterfield, Paul W Majsztrik, Hitoshi Ota, Jay B Benziger, and Andrew B Bocarsly. Mechanical properties of nafion and titania/nafion composite membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44(16):2327–2345, 2006.
- [22] Claire H Woo and Jay B Benziger. Pem fuel cell current regulation by fuel feed control. *Chemical Engineering Science*, 62(4):957–968, 2007.
- [23] Qiao Zhao, Paul Majsztrik, and Jay Benziger. Diffusion and interfacial transport of water in nafion. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(12):2717–2727, 2011.