

Modelování transportu vody v proton-elektrolytické membráně a jeho experimentální ověření

Diplomová práce

Jan Kubant

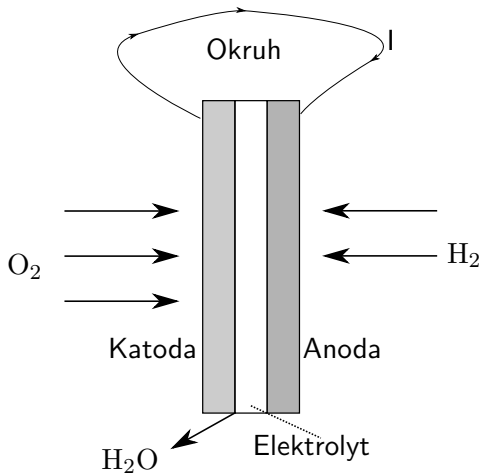
Katedra matematiky, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení
technické v Praze

Vedoucí: Ing. Václav Klika, Ph.D.

- Palivové články s proton-elektorolytickou membránou (PEM)
- Transport vody v PEM, Nafion
- Sorpční experimenty s Nafionem (Princeton, CENTEM Plzeň, DLR Stuttgart)
- První studovaný model
- Druhý studovaný model
- Měření izotermy Nafionu
- Analýza zjednodušeného modelu
- Měření v DLR Stuttgart

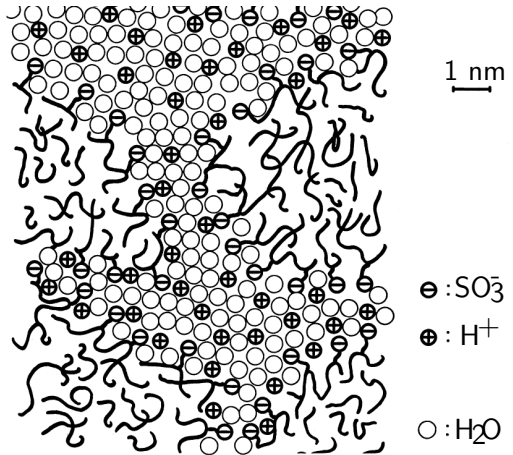
Palivové články s PEM jsou jednoduchá zařízení

- Palivem vodík a kyslík
- Produkce elektřiny a H_2O
- Základem elektrolytická membrána (Nafion[®])
- Výzkum
 - Odolnost
 - Management vody



Obrázek: Schéma Palivového článku

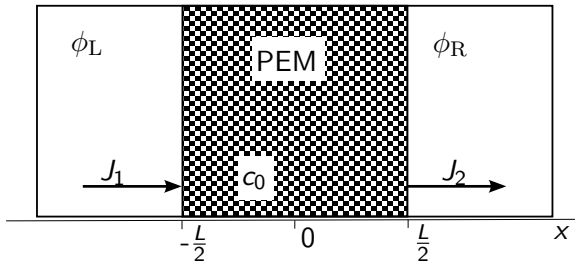
- Polyumerní elektrolytická membrána
 - Teflonová kostra, s navázanými SO_3 skupinami
 - Nevodivá pro elektrony
 - Vodivá pro protony
 - Voda zásadní pro funkčnost



Obrázek: Schéma Palivového článku

Transport vody v Nafionu[®] je stále předmětem výzkumu

- Transport vody zásadní pro funkci článku
- První model již v roce 1991 (Springer et al.)
- Experimentální, teoretický výzkum

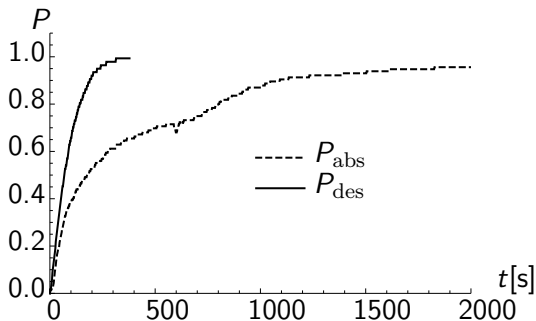


Obrázek: Schéma sestavení typického experimentu

Gravimetrické měření sorpce

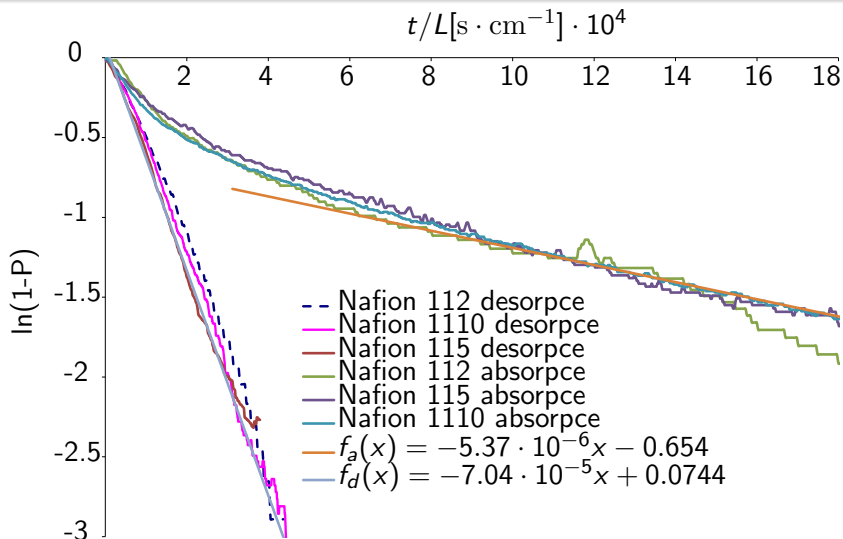
- Statická sorpce (Princeton)
- Dynamická sorpce
- Studovaná veličina:

$$P(t) := \frac{M(t) - M(0)}{M_{\infty} - M(0)}$$



Obrázek: Měření Satterfielda a kol. (Princeton) pro Nafion[®] N115, 30°C

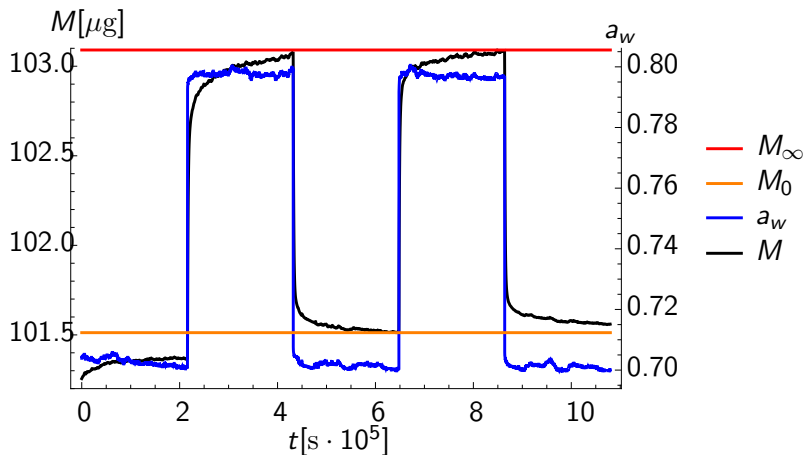
Experimentální výsledky z Princetonu



Obrázek: Shrnutí měření Satterfielda a kol. pro 30°C

- Sorpce pomocí DVS (Dynamic Vapour sorption)
- Problémy s měřením
 - Sorpce daleko pomalejší oproti Experimentu Satterfielda a kol.
 - Desorpce nezačíná okamžitě při změně okrajových podmínek
 - Závislost rychlosti sorpce na velikosti vzorků
 - Hysterezní chování - po desoprci zůstává v membráně více vody než na začátku
- Použití měření
 - Pouze kvalitativní
 - Chování na velkém a malém intervalu RH

Experimentální výsledky CENTEM, interval 70-80% RH



- Měření profilu pomocí Ramanovské spektroskopie
- Možnost jak studovat transport pomocí velmi odlišného měření
- Zatím malé rozlišení, obížná interpretace dat

První studovaný model (PM)

- Fickova difuze s dirichletovými o.p nestačí
 - Kolaps pro t/L^2
 - Symetrické chování absorpce a desorpce
- Zobecnění modelu Satterfielda et al.
- Hlavní rovnice:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

- Okrajové a počáteční podmínky:

$$J^{(1)} = -D \left. \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right|_{x=-L/2} = k_{\text{int}}^L \left(c_{\infty}(\phi_L) - c(-L/2, t) \right)$$

$$J^{(2)} = -D \left. \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right|_{x=L/2} = -k_{\text{int}}^R \left(c_{\infty}(\phi_R) - c(L/2, t) \right)$$

$$c|_{t=0} = c_0.$$

- V detailu jsem vyřešil pomocí Laplaceovy transformace
- Analýza řešení
- Model neumí vysvětlit:
 - Neexponenciální chování absorpce
 - Rychlosti absorpce a desorpce na různých intervalech RH

Druhý studovaný model (DM)

- Zobecnění PM pomocí nerovnovážně termodynamiky

$$\frac{\partial c(a_w(x, t))}{\partial t} = -D_{\infty}^0 \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(c(a_w(x, t)) a_w(x, t) \frac{\partial a_w(x, t)}{\partial x} \right)$$
$$J^{(1)} = \hat{k}_{\text{int}}^L \left(\phi_L - a_w(-L/2, t) \right)$$

- Závislost $D_w(a_w)$ z literatury (Zhao et al. 2011)
- Závislost $c(a_w)$ podle literatury a podle vlastního fitu

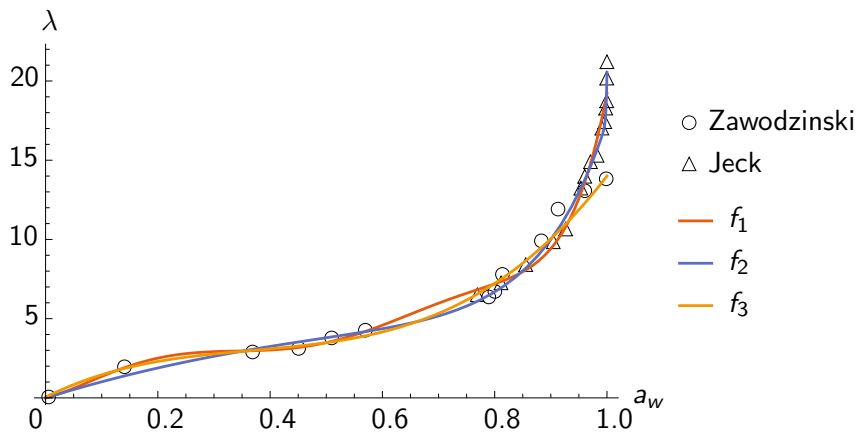
- Znalost izotermy Nafionu ($c(a_w)$) zásadní pro náš model
- Rozporuplná experimentální měření
 - Schröderův paradox
 - Chování membrány ovlivněno tzv. "pretreatmentem"
 - Není jasná ani celková kapacita membrány, místo koncentrace se používá λ :

$$\lambda := \frac{\text{\#molekul H}_2\text{O}}{\text{\#molekul SO}_3}$$

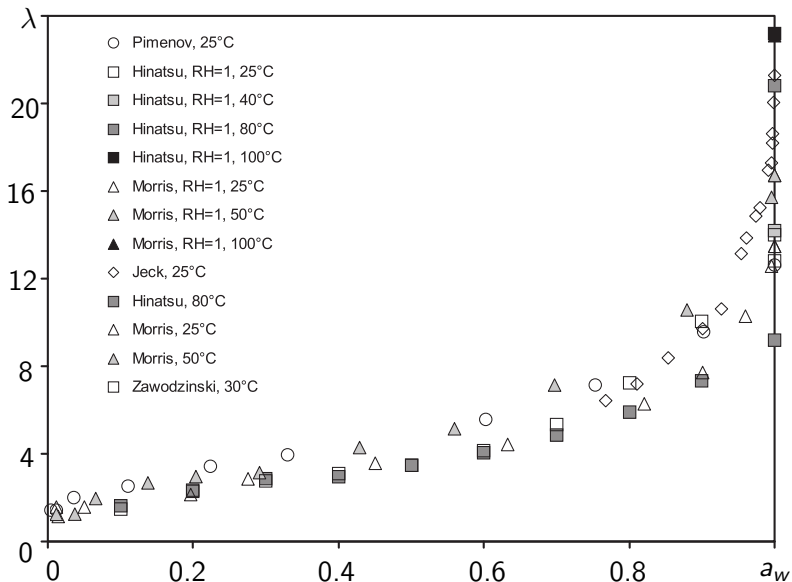
- Vlastní fit pomocí NDMS (novel dual mode sorption)

$$\lambda(a_w) = \frac{77a_w}{(1 - 0.9a_w)(39a_w + 1)}$$

Fit experimentálních dat závislosti $\lambda(a_w)$

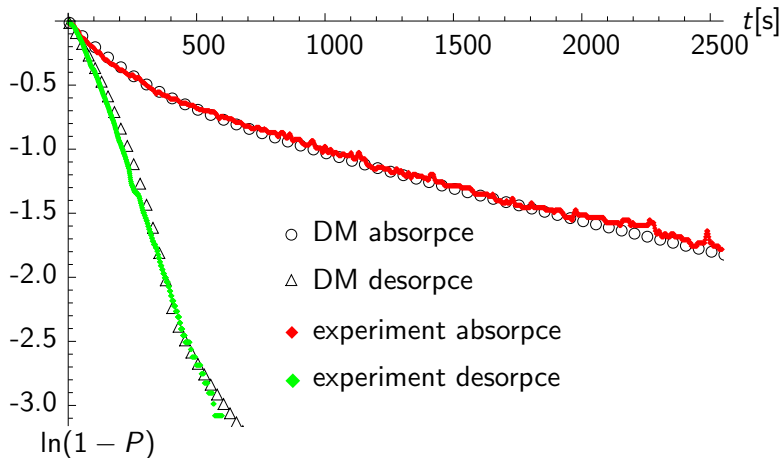


Experimentální závislost $c(a_w)$



- Num analýza dává souhlas s experimentem pro jediný fitovaný parametr \hat{k}_{int}
 - kolaps pro t/L , rychlost absorpce vs desorpce, tvar křivky absorpce a desorpce
- Zmena závislosti $D(a_w)$ nemění chování modelu
- Silná závislost modelu na izotermě ($\lambda(a_w)$)

Porovnání DM a experimentu



- Model se zanedbanou difúzí

$$\frac{d}{dt}\lambda(a_w(t)) = \frac{2k_wEW}{\rho_{dry}L}(\phi - a_w(t))$$

$$\frac{d}{dt}P(t) = \frac{\alpha}{\Delta\lambda} \left(\phi - \lambda^{-1} \left(\Delta\lambda P(t) + \lambda(0) \right) \right)$$

- Řízen jen chováním na hranici
- Nemění chování oproti obecnému modelu
- Kritéria pro rychlost sorpce a desorpce:
 - Pokud

$$h(1 - s) + h(s) > 1 \quad \forall s \in (0, 1),$$

pak je desorpce rychlejší. Opačné vrzení je rovněž platné. h je normalizovaná isotherma.

- PM nevyhovuje
- DM odpovídá experimentům s minimem fitovaných parametrů
- Aplikovatelnost na
- Plány do budoucna
 - Experimenty v CENTEM
 - Aplikovat model v dalších experimentech, rozvést jeho předpovědi s využitím rychlostního kritéria

$$h(s) = \frac{\lambda^{-1}\left(s \cdot (\lambda(\phi_1) - \lambda(\phi_0)) + \lambda(\phi_0)\right) - \phi_0}{\phi_1 - \phi_0}$$

$$\alpha = \frac{2k_w EW}{\rho_{dry} L}$$

$$\Delta\lambda = \lambda(+\infty) - \lambda(0)$$