ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ

Katedra fyziky



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Analytické řešení nestacionární vázané difúze v polymerní elektrolytické membráně palivového článku

(Analytic solution of a nonstationary coupled-diffusion problem in the fuel-cell polymer electrolyte membrane)

Autor: Helena Šediváková Vedoucí práce: prof. Ing. František Maršík, DrSc. Akademický rok: 2008/2009

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně a výhradně s použitím uvedené literatury.

Nemám závažný důvod proti použití tohoto školního díla ve smyslu § 60 Zákona č.121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon).

V Praze dne

Helena Šediváková

.....

.....

Poděkování

Děkuji vedoucímu této práce, prof. Ing. Františku Maršíkovi, DrSc., za zajímavé téma a konzultantovi, Ing. Tomáši Němcovi, Ph.D., za podnětné připomínky a rady. Dále děkuji svým spolužákům za pomoc s technickou stránkou bakalářské práce.

$\it Nazev:$ Analytické řešení nestacionární vázané difúze v polymerní elektrolytické membráně palivového článku

Autor: Helena Šediváková

Obor: Matematická fyzika

Druh práce: Bakalářská práce

Vedoucí práce: prof. Ing. František Maršík, DrSc., Ústav termomechaniky AV ČR, v.v.i.

Konzultant: Ing. Tomáš Němec, Ph.D., Ústav termomechaniky AV ČR, v.v.i.

Abstrakt: Tato práce jednak shrnuje dosavadní znalosti o palivových článcích, dále se však zaměřuje na otázku transportu vody v polymerní elektrolytické membráně palivového článku. S využitím termodynamických zákonů a znalostí o polymerní membráně jsou nalezeny vztahy popisující pohyb vody v membráně. Nalezené parciální diferenciální rovnice pro jednorozměrný model jsou řešeny metodou separace proměnných. Práce se omezuje pouze na analytické výpočty, využívá se proto různých zjednodušení. Výsledkem je závislost koncentrace vody v membráně na poloze a čase pro různé průběhy odebíraného proudu. Z těchto závislostí jsou vyvozeny požadavky na parametry membrány.

Klíčová slova: palivový článek, polymerní elektrolytická membrána, difúze vody, metoda separace proměnných.

Title: Analytic solution of a nonstationary coupled-diffusion problem in the fuel cell polymer electrolyte membrane

Author: Helena Šediváková

Abstract: This work summarizes the current state of knowledge in the fuel cell technology and studies the problem of water transport in the fuel cell polymer membrane in detail. The transport of water molecules is described by general thermodynamic laws utilizing experimentally-measured thermophysical properties of polymer membranes. These partial differential equations in their one-dimensional form are solved using the method of separation of variables. The investigations are restricted to analytic calculations and limited by several simplifying assumptions. Nevertheless, the distribution of water in the polymer membrane was obtained as a function of time for different fuel cell load profiles. The results also give fundamental restrictions on the parameters of the polymer membrane with respect to the fuel cell power requirements.

Key words: fuel cell, polymer electrolyte membrane, water diffusion, separation of variables.

Obsah

Seznam použitých symbolů a konstant

Matematické značení

\mathbb{N}	přirozená čísla
\mathbb{N}_0	nezáporná celá čísla
\mathbb{R}	reálná čísla
(a,b)	otevřený interval
[a,b]	uzavřený interval
$f(x_{0+})$	limita funkce $f(x)$ v bod ě x_0 zprava
$f(x_{0-})$	limita funkce $f(x)$ v bod ě x_0 zleva
∇	operátor gradientu
$ abla \cdot$	operátor divergence
Δ	Laplaceův operátor
∂V	hranice objemu V

Latinské symboly

a		aktivita
c	$[mol.m^{-3}]$	molární koncentrace
D	$[m^2.s^{-1}]$	difúzní koeficient
G	[J]	Gibbsův potenciál
g	$[J.mol^{-1}]$	molární Gibbsův potenciál
h	$[J.mol^{-1}]$	molární enthalpie
i	$[A.m^{-2}]$	proudová hustota
j_m	$[{\rm kg.m^{-2}.s^{-1}}]$	hmotnostní tok
j_n	$[mol.m^{-2}.s^{-1}]$	molární tok
j_{Φ}		hustota toku bilancované veličiny
J_{Φ}		celkový tok bilancované veličiny
n_d		koeficient elektroosmotického toku
p	[Pa]	tlak
P_{Φ}		celková produkce bilancované veličiny
r	$[\Omega.\mathrm{m}^2]$	plošná rezistivita
T	$[^{\circ}C]$	teplota
U	[V]	napětí
V	$[m^3]$	objem
w	$[kg.m^{-3}]$	hmotnostní koncentrace
W_{el}	[J]	elektrická práce

Řecké symboly

η	účinnost
η_f	koeficient využití paliva
σ_{Φ}	hustota produkce bilancované veličiny

Konstanty

e	=	$1{,}602.10^{-19}~{\rm C}$	elementární náboj
F	=	$9,648 \text{ C.mol}^{-1}$	Faradayův náboj
N_A	=	$6,023.10^{-23} \text{ mol}^{-1}$	Avogadrova konstanta
p^0	=	$1,013.10^5$ Pa	normální atmosférický tlak
R	=	$8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	molární plynová konstanta

1 Úvod

1.1 Úvod do problematiky palivových článků

V důsledku neustálého růstu spotřeby elektrické energie a omezenosti zdrojů fosilních paliv roste poptávka po nových zdrojích energie. Důraz je navíc čím dál víc kladen na její ekologické získávání, snižování množství emisních látek. Tzv. palivové články, které využívají přeměnu energie chemické na elektrickou, jsou jednou z možností, jak nahradit fosilní paliva a zároveň se vyhnout úniku škodlivých látek do ovzduší. Palivem pro tyto články může být i metanol nebo zemní plyn, avšak jako nejperspektivnější se v současnosti jeví vodík, vodíkovým palivovým článkům se bude tato práce věnovat nejvíce.

První palivový článek zhotovil již v roce 1839 Sir William Robert Groove, avšak na významnější využití čekala tato nová technologie až do 50. let 20. století, kdy ji využila NASA v projektu Geminy. Pro užití v kosmu jsou palivové články díky vysoké spolehlivosti a absenci pohyblivých, opotřebitelných částí ideální, avšak jejich cena na dlouhou dobu bránila jejich širšímu využití. Dnes jsou již palivové články díky své 99,999% spolehlivosti instalovány jako záložní zdroje do nemocnic a jiných objektů závislých na dodávce elektřiny, uplatnění by mohly najít i v telekomunikačních objektech nebo měřících stanicích, které jsou zpravidla těžko dostupné. Avšak tím využití palivových článků nekončí. Téměř všechny automobilky již představily svůj model vodíkem poháněného vozu¹, vlády investují do vybudování vodíkové infrastruktury. I v České republice od roku 2007 vzniká první čerpací stanice na vodík, díky níž 25. 6. 2009 v Neratovicích poprvé vyjel vodíkem poháněný autobus MHD (www.h2bus.cz). Další uplatnění mají palivové články v přenosných zařízeních jako notebooky nebo mobilní telefony, kterým dokážou dodávat elektřinu déle než běžné baterie.

Shrňme nyní výhody palivových článků.

- Účinnost. Definici účinnosti palivového článku a její výpočet je uvedena níže, avšak obecně lze říci, že například pro využití v automobilech jsou palivové články účinnější než spalovací motory (orientačně 40% oproti 20% pro benzínový pohon). V některých aplikacích je navíc možné využít i produkované teplo, taková zařízení mají potom účinnost až 85% (takzvané CHP systémy combined heat and power systems).
- Jednoduchost. Princip fungování palivového článku je velice jednoduchý. Jak už bylo výše zmíněno, zařízení neobsahují téměř žádné pohyblivé části, a proto dosahují vysoké spolehlivosti a dlouhé životnosti.
- Nízké emise. Produktem základní reakce ve vodíkovém článku je čistá voda, což znamená, že emise by v principu mohly být nulové. Pro využití ve vozidlech je tento fakt velice důležitý, protože by mohl vést k eliminaci emisí ve městech. Na druhou

 $^{^{1}}$ Avšak ne všechny takové automobily využívají vodíkové články, v některých typech je vodík spalován ve spalovacím motoru podobně jako benzín.

stranu je třeba zmínit, že při výrobě vodíku, nutného jako palivo, je oxid uhličitý zatím téměř vždy vedlejším produktem.

 Nehlučnost. Palivové články jsou velmi tiché, což je důležité jak pro přenosná zařízení, tak pro generátory elektrické energie a tepla, které by mohly být využívány například v rodinných domech.

Hlavní nevýhodou palivových článků zůstává jejich cena, dalším problémem je získávání, transport a skladování vodíku. Neustále je tedy nutné hledat cesty ke snížení nákladů na výrobu a zvyšování účinnosti palivových článků, čemuž se věnuje mimo jiné i Ústav termomechaniky AVČR, v.v.i.

1.2 Cíle práce

Jak jsme zmínili výše, výzkum palivových článků není dokončen, je tedy třeba stále pracovat na lepším pochopení procesů v těchto článcích. V kapitole ?? shrneme dosavadní znalosti o palivových článcích a zmíníme se o dosud nevyřešených otázkách. Palivové články s polymerní elektrolytickou membránou podrobněji probereme v kapitole ??. Pro tento typ palivových článků je jednou z významných otázek otázka transportu vody v membráně, na tuto problematiku se zaměříme. V kapitole ?? najdeme fyzikální zákony, které pro pohyb vody v membráně platí, a v kapitole ?? si připravíme matematický aparát pro následné výpočty. Cílem této práce bude potom najít vztahy pro koncentraci vody v membráně palivového článků pro různé průběhy odebíraného proudu a vyvodit z těchto vztahů důsledky pro parametry membrány. To učiníme v kapitole ??. Budeme provádět pouze analytické výpočty, a proto budeme nuceni omezit se na jistá zjednodušení problému, přesto se nám podaří učinit několik závěrů, které shrneme v závěrečné kapitole ??.

2 Současný stav znalostí o palivových článcích

2.1 Princip fungování palivového článku

První palivový článek vytvořil Sir Groove, když uskutečnil experiment naznačený na obrázku ??. V prvním zapojení jsou dvě platinové elektrody ponořené do slabě kyselého vodného roztoku připojeny ke zdroji elektrického proudu. Na elektrodách potom vzniká vodík a kyslík, probíhá tzv. elektrolýza vody, při které se spotřebovává elektrická energie. Základní myšlenkou palivového článku je tento proces obrátit, přiváděním kyslíku a vodíku na jednotlivé elektrody získat energii ve formě elektrického proudu procházejícího obvodem. Skutečně, když se v druhém zapojení na obrázku ?? zaměnil zdroj elektrického napětí za ampérmetr a zkumavky byly naplněny příslušnými plyny, byl naměřen slabý proud.

Proud produkovaný v popsaném pokusu byl velice slabý ze dvou hlavních důvodů. Zaprvé byla velice malá styčná plocha mezi elektrolytem a elektrodami, druhým důvodem byla velká vzdálenost mezi elektrodami, která zvyšuje elektrický odpor elektrolytu. V



Obrázek 1: Vlevo elektrolýza vody, vpravo schéma prvního palivového článku (šipky naznačují směr pohybu elektronů, nikoliv směr proudu). Zdroj: [?].

moderních palivových článcích se tyto nedostatky řeší plochými elektrodami a slabou vrstvou elektrolytu (obrázek ??). Spolu s porézností elektrod toto vše vede k dosažení maximálního kontaktu elektrod s elektrolytem a plynem.

Pro detailnější porozumění reakci, při které se slučuje vodík a kyslík na vodu, je třeba popsat reakce na jednotlivých elektrodách. Ty se liší pro jednotlivé typy palivových článků (s různými elektrolyty), my popíšeme ten nejběžnější a nejjednodušší, který využívá stejný elektrolyt jako Groveův článek, slabě kyselý vodný roztok.

Na anodě se plynný vodík ionizuje, za uvolnění elektronů se vytvoří ionty H⁺ (protony).

$$2\mathrm{H}_2 \longrightarrow 4\mathrm{H}^+ + 4\mathrm{e}^- \tag{1}$$

Při této reakci je produkována energie (avšak podotkněme, že tento fakt nezajišťuje samovolný průběh reakce, k jejímu spuštění je třeba jistá aktivační energie). Na katodě kyslík reaguje s elektrony z elektrody a H⁺ ionty z elektrolytu za vzniku vody.

$$O_2 + 4e^- + 4H^+ \longrightarrow 2H_2O \tag{2}$$

Je zřejmé, že aby obě tyto reakce mohly dlouhodobě probíhat, musí elektrony produkované na anodě procházet elektrickým obvodem na katodu. Stejně tak ionty H^+ musí procházet elektrolytem, což umožňuje fakt, že kyselé prostředí obsahuje volné H^+ ionty. Podobně některé polymery mohou být vyrobeny tak, aby obsahovaly pohyblivé H^+ ionty, tyto materiály jsou označovány jako PEM (polymerní elektrolytické membrány). Je nutné, aby elektrolyt propouštěl pouze ionty H^+ a nikoliv elektrony, v opačném případě by elektrony procházely elektrolytem a ne vnějším obvodem, elektrickou energii bychom nezískali.



Obrázek 2: Reálný palivový článek. Zdroj: [?].

V palivových článcích s alkalickým elektrolytem je základní reakce (slučování vody) stejná, ale reakce na elektrodách se liší. V zásaditých roztocích jsou pohyblivými nosiči náboje hydroxylové anionty OH^- . Na anodě reagují s vodíkem za uvolnění energie a elektronů a produkují vodu.

$$2\mathrm{H^{+}} + 4\mathrm{OH^{-}} \longrightarrow 4\mathrm{H_{2}O} + 4\mathrm{e^{-}}$$

Na katodě kyslík reaguje s elektrony z elektro
dy a vodou z elektrolytu za vzniku nových $\rm OH^-$ iontů.

$$O_2 + 4e^- + 2H_2O \longrightarrow 4OH^-$$

Opět musí ionty OH⁻ procházet elektrolytem a elektrony vnějším obvodem, stejně jako u předchozího příkladu je třeba pro zachování rovnováhy dodávat dvakrát více molekul vodíku než kyslíku.

Existují i další typy článků s různými elektrolyty (některé budou zmíněny níže), reakce na elektrodách jsou v principu stejné jako u předchozích příkladů (viz [?]).

Kvůli četným ztrátám, o kterých se zmíníme níže, je napětí na jednom článků při odebírání proudu poměrně nízké, pohybuje se okolo 0,7V. Proto je nutné spojovat vždy několik článků za sebou, což je možné například tak, že spojíme vodičem hrany jednotlivých elektrod. V tomto případě by však musel procházet proud elektrodami k místům spojení a odpor elektrod by způsoboval další ztráty. Proto se používají tzv. bipolarní desky (bipolar plates), které jsou spojeny s celou plochou elektrody a navíc ještě zajišťují díky svému speciálnímu tvaru (viz obrázek ??) přívod paliva. Vertikální kanálky v bipolární desce zajišťují dodávku vodíku do jednoho článku, horizontální dodávají kyslík (nebo vzduch) do článku vedlejšího. Aby bylo odebírání proudu co nejefektivnější, je zapotřebí co největší dotykové plochy mezi bipolar plate a elektrodou. Na druhou stranu je však třeba dodávat palivo a vzduch dostatečnou rychlostí a kanálky musí být dostatečně široké. Také síla bipolární desky by měla být pro snížení jejich odporu co nejmenší, na druhou stranu jsou tyto součástky často oporou celého zařízení a zeslabení opět zmenšuje přívodní kanálky. Je tedy vidět, že optimalizace stavby bipolární desky není jednoduchou otázkou.



Obrázek 3: Několik palivových článků spojených do série pomocí bipolárních desek. Zdroj: [?].

2.2 Typy palivových článků

Jestliže ponecháme stranou praktické otázky jako výroba nebo cena materiálu, jsou hlavními dvěma technickými obtížemi palivových článků:

- pomalý průběh reakce, který má za následek slabé proudy a malý výkon,
- vodík není snadno dostupné palivo.

Aby se vyřešily tyto problémy, bylo vyzkoušeno mnoho typů palivových článků, které se lišily zejména elektrolytem, ale i jinými důležitými parametry. Vhodnými pro využití v současnosti a blízké budoucnosti se ukázalo šest tříd palivových článků (viz tabulka ??)

 $^{^2\}mathbf{z}$ anglického combined heat and power, tedy systémy kombinující výrobu elektrické energie a tepla

Typ palivového článku	Nosič náboje	Operační teplota	Aplikace a poznámky
Alkalické	OH-	50-200 °C	Používá se ve vesmírných apli- kacích (Apollo, Shuttle).
S polymerní elektrolytic-	H^+	$30\text{-}100^{\circ}\mathrm{C}$	Vozidla a pohyblivé aplikace,
kou membránou			CHP ² systémy s nižším výkonem.
Metanolové	H^+	20-90°C	Vhodné pro přenosné elek- tronické systémy s nízkým výkonem, které mají být v chodu dlouhou dobu.
S kyselinou fosforečnou	H^+	$220^{\circ}\mathrm{C}$	Vysoký počet 220-kW CHP systémů v provozu.
S tavenými uhličitany (MCFC)	CO_3^{2-}	$650^{\circ}\mathrm{C}$	Vhodné pro střední a velké CHP systémy s výkonem až MW.
S pevnými oxidy (SOFC)	O^{2-}	500-1000°C	Vhodné pro CHP systémy všech velikostí, od 2kW až do několika MW.

Tabulka 1: Údaje o různých typech palivových článků

Jednoduchost palivových článků nejvíce podtrhují články s polymerní elektrolytickou membránou (**PEM**), jejichž elektrolytem je pevný polymer se schopností vést protony, chemické reakce jsou tedy stejné jako v článcích s kyselým roztokem (obrázek ??). Tyto články pracují za poměrně nízkých teplot, proto se musí problém pomalého průběhu reakcí řešit sofistikovanými katalyzátory a elektrodami. Jako katalyzátor se používá platina, avšak vývoj v posledních letech postoupil natolik, že je zapotřebí jen velice malého množství, cena platiny tvoří tedy jen malou část z celkové ceny PEM článků. Použitý vodík musí být velice čistý, otázka jeho získávání zde tedy zůstává.

Teoreticky velmi atraktivním řešením tohoto problému je použití metanolu jako paliva místo vodíku. U PEM článků je to možné a takové palivové články označujeme jako **DMFC** (direct metanol fuel cells³). Velkou výhodou je fakt, že metanol má zhruba 10krát větší hustotu energie, než vodík stlačený na 350 atmosfér, což usnadňuje skladování paliva. Výkon těchto článků je bohužel velice nízký, aplikace je možná jen pro přístroje s nízkou a stálou spotřebou elektrické energie, existuje tedy potencionální využití v rychle se rozvíjející oblasti přenosné elektroniky.

 $^{^{3}}$ anglické direct (přímý) v názvu naznačuje, že zpracování metanolu se děje přímo v kapalném stavu, v jiných článcích se metanol předem přeměňuje na plynný vodík

Prvními články používanými ve vesmíru byly PEM články, avšak programy Apollo a Shuttle Orbiter využívaly články s alkalickým elektrolytem (**AFC**). Reakce je urychlována vysoce porézními elektrodami s platinovým katalyzátorem a někdy také zvýšením tlaku. Největší komplikací při používání těchto článků je požadavek nepřítomnosti oxidu uhličitého⁴ v palivu ani v přiváděném vzduchu, proto je nutné ho odstraňovat nebo používat čistý vodík a kyslík.

Palivové články s kyselinou fosforečnou (phosphoric acid fuel cell - **PAFC**) byly jako první produkovány ve velkém množství a jejich komerční využití je velmi rozšířené. Ke zrychlení reakce slouží nejen porézní elektrody a platinový katalyzátor, tentokrát i zvýšená teplota (~200°C). Vodík se zde získává rozkládáním zemního plynu na vodík a oxid uhličitý, avšak k tomu potřebné vybavení přidává článku na velikosti, ceně i složitosti. Přesto jednoduchost vlastní všem palivovým článkům zajišťuje PAFC článkům vysokou spolehlivost a bezúdržbovost.

Palivové články **SOFC** (solid oxide fuel cell) využívají jako elektrolyt keramické oxidy v pevném skupenství (většinou oxid zirkonu s malým přídavkem oxidu yttria) a pracují při teplotách mezi 600 a 1000°C. Tato vysoká teplota zajišťuje vysokou rychlost reakce bez drahých katalyzátorů a také tu výhodu, že zemní plyn může být používán přímo (rozkládá se za uvolnění vodíku přímo uvnitř palivového článku, není zapotřebí přídavných zařízení). S keramickými materiály, ze kterých jsou tyto články vyrobeny, se však obtížně zachází, a proto je jejich výroba nákladná. Finální systém navíc stále obsahuje množství přídavného vybavení jako předehřívače vzduchu a paliva nebo komplexnější chladící systém, také spuštění zařízení je zpravidla obtížnější.

Přesto, že teplota v SOFC článcích dosahuje 1000°C, elektrolyt stále zůstává v pevném skupenství. To neplatí pro články s elektrolytem z tavených uhličitanů (molten carbonate fuel cell - **MCFC**), jejichž zajímavou vlastností je, že pro svůj chod narozdíl od alkalických článků přímo vyžadují přítomnost oxidu uhličitého ve vzduchu. Vysoká teplota opět znamená, že lze dostatečně rychlé reakce dosáhnout za použití nepříliš drahého katalyzátoru - niklu, který také tvoří základ elektrod. Stejně jako SOFC články, může tento typ článků používat plyny jako metan nebo koksárenský plyn (směs H₂ a CO) přímo, bez vnějšího upravování, tato výhoda je však do jisté míry kompenzována povahou elektrolytu, horké a korozivní směsi uhličitanu lithného, draselného a sodného.

2.3 Napětí a účinnost nezatíženého palivového článku

Nejprve jednoduchým výpočtem určíme napětí na palivovém článku za předpokladu, že všechny procesy probíhají vratně (žádná energie se neztrácí v podobě tepla).

Základní chemická reakce probíhající v palivovém článku je exotermická a energii z ní získanou můžeme vyjádřit jako rozdíl tzv. Gibbsova potenciálu ΔG (energie, kterou je možné využít pro konání vnější práce, ne ke změně objemu či tlaku) reaktantů a produktů.

 $^{^4}$ oxid uhličitý reaguje s hydroxidem draselným, nejčastěji používaným elektrolytem v tomto typu článků a tím elektrolyt znehodnocuje.

Pro snažší srovnávání je vhodné tuto veličinu vztahovat na 1 mol látky, veličiny vztažené na 1 mol budeme značit malým písmenem. Pro reakci jednoho molu vodíku a poloviny molu kyslíku za vzniku jednoho molu vody

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2 \longrightarrow H_2O \tag{3}$$

tak dostaneme vztah

$$\Delta g = g_{\rm H_2O} - g_{\rm H_2} - \frac{1}{2}g_{\rm O_2}$$

Takto vyjádřená energie získaná při reakci však není konstantní, Gibbsův potenciál záleží na teplotě a skupenství daných látek (viz tabulka ??).

Nyní pokročíme k výpočtu napětí. Za vzniku jedné molekuly vody, tj. při spotřebě jedné molekuly vodíku, projdou elektrickým obvodem článku dva elektrony. Při získání jednoho molu vody a spotřebování 1 molu vodíku tedy projde obvodem $2N_A$ elektronů (N_A značí Avogadrovu konstantu), jejich náboj je $-2N_A e = -2F$ (-e je náboj elektronu a F je tzv. Faradayův náboj, náboj jednoho molu elektronů). Vztah pro vykonanou elektrickou práci říká

$$W_{el} = \text{náboj} \times \text{napěti} = -2F \cdot U.$$
 (4)

Za předpokladu, že se všechna chemická energie přemění na energii elektrickou, získáváme

$$U_{max} = \frac{-\Delta g}{2F} \tag{5}$$

2.3.1 Účinnost palivového článku a její mezní hodnota

Z termodynamiky známe vztah pro maximální účinnost tepelných strojů daný teplotami ohřívače T_1 a chladiče T_2 :

Účinnost Carnotova cyklu =
$$\frac{T_1 - T_2}{T_1}$$
 (6)

Palivové články však nejsou cyklické tepelné stroje, tomuto vztahu proto nepodléhají. Účinnost je možné dokonce zavést tak, že lze dosáhnout její 100% hodnoty.

Z rovnic (??) a (??) je zřejmé, že kdybychom účinnost definovali jako podíl získané elektrické energie a změny Gibbsova potenciálu, při nabytí maximálního napětí za výše uvedených předpokladů by byla účinnost 100%. Ukazuje se však, že tato definice není příliš užitečná, protože limitní účinnost za libovolných podmínek by byla 100%.

Nabízí se definice účinnosti palivových článků jako podíl získané elektrické energie a enthalpie. Palivem jsou totiž zpravidla materiály, které lze pro získání energie též pálit, a proto má smysl elektrickou energii srovnávat s energií získanou spalováním dané látky (změnou molární enthalpie Δh při reakcích spalování). Stejně jako Gibbsův potenciál se enthalpie zavádí tak, že při exotermické reakci je její změna záporná, dostáváme tak vztah pro účinnost palivového článku v podobě:

$$\eta = \frac{W_{el}}{-\Delta h},\tag{7}$$

Skupenství	T	Δg	U_{max}	η_{max}
produkované vody	$^{\circ}\mathrm{C}$	$kJ.mol^{-1}$	V	%
kapalné	25	-237,2	$1,\!23$	83
kapalné	80	-228,2	$1,\!18$	80
plynné	100	-225,2	$1,\!17$	79
plynné	200	-220,4	$1,\!14$	77
plynné	400	-210,3	$1,\!09$	74
plynné	600	-199,6	$1,\!04$	70
plynné	800	-188,6	$0,\!98$	66
plynné	1000	-177,4	$0,\!92$	62

Tabulka 2: Molární změna volné energie, maximální napětí nezatíženého obvodu a mezní účinnost v závislosti na teplotě a skupenství produkované vody (vše za normálního tlaku). Zdroj: [?]

kde W_{el} je získaná elektrická energie (viz vztah (??)).

Jistou obtíží je, že molární změna enthalpie reakce spalování vodíku (tzv. spalné teplo) závisí na tom, zda vzniká voda ($-285,84 \text{ kJ.mol}^{-1}$) či pára ($-241,83 \text{ kJ.mol}^{-1}$), tento rozdíl odpovídá hodnotě změny enthalpie reakce vypařování vody. Při uvádění účinnosti je tedy nutné uvést, ke které z těchto hodnot ji vztahujeme.

Ze vztahů (??), (??) a (??) vidíme, že účinnost limituje následující hodnota, která je někdy označována jako termodynamická účinnost:

$$\eta_{max} = \frac{\Delta g}{\Delta h} \times 100\% \tag{8}$$

V tabulce ?? jsou uvedeny hodnoty maximální účinnosti (zde vztažené ke změně enthalpie reakce spalování vodíku za vzniku páry), maximálního napětí (viz vztah (??)) a také molární změny volné energie při různých teplotách.

Podotkněme ještě, že v praxi se nikdy nevyužije všechno palivo, které vstupuje do článku, část z něj projde beze změny, a tak je ještě třeba účinnost násobit tzv. koeficientem využití paliva

$$\eta_f = \frac{\text{hmotnost paliva, které zreagovalo}}{\text{hmotnost paliva vstupujícího do článku}}$$
(9)

2.3.2 Vliv tlaku a koncentrace plynu

V předchozím jsme zmínili, že Gibbsův potenciál závisí na teplotě. Neméně důležitá, avšak o něco složitější je jeho závislost na tlaku a koncentraci reaktantů.

Zkoumejme nyní obecnou chemickou reakci tvaru

$$jJ + kK \longrightarrow mM.$$
 (10)

Aktivitu a reaktantů nebo produktů počítáme pro ideální plyn jako podíl tlaku či parciálního tlaku a normálního tlaku (0,1 MPa)

$$a = \frac{p}{p^0}.\tag{11}$$

Vzhledem k tomu, že v palivových článcích reagují především plyny, vystačíme si s tímto vztahem.

Lze ukázat, že započítáme-li aktivitu reaktantů a produktů, dostaneme pro změnu Gibbsova potenciálu při reakci (??)

$$\Delta g = \Delta g^0 - RT \ln \left(\frac{a_J^j \cdot a_K^k}{a_M^m} \right).$$

Konkrétně pro reakci (??):

$$\Delta g = \Delta g^0 - RT \ln \left(\frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}} \right)$$

kde hodnota Δg^0 označuje změnu Gibbsova potenciálu za normálního tlaku, tedy hodnotu uvedenou v tabulce ??. Podobně dostaneme opravu maximálního napětí jako

$$U_{max} = \frac{-\Delta g^0}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}}\right) = U_{max}^0 + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}}\right), \quad (12)$$

kde U_{max}^0 je opět hodnota maximálního napětí za normálního tlaku z tabulky ??. Rovnice (??) a její níže uvedené ekvivalentní zápisy se označují jako Nernstovy rovnice, takto vypočítané napětí jako Nernstovo napětí.

Jestliže dosadíme vztahy (??) pro kyslík, vodík i páru (budeme předpokládat vodíkové články pracující za vysokých teplot, kde je možné i páru považovat za ideální plyn), dostaneme

$$U_{max} = U_{max}^{0} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\frac{p_{H_2}}{p^0} \cdot \frac{p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{(p^0)^{\frac{1}{2}}}}{\frac{p_{H_2O}}{p^0}} \right) = U_{max}^{0} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{H_2O}} \right).$$
(13)

Druhá rovnost platí, měříme-li tlak v barech ($p^0 = 1$ bar).

Při průchodu vzduchu článkem se spotřebovává kyslík, klesá jeho parciální tlak, podobně klesá parciální tlak vodíku v palivu, naopak voda je produkována a parciální tlak páry roste. Argument logaritmu tedy klesá a s ním i Nernstovo napětí, ne však rovnoměrně ve všech částech článku. Pokles bude nejvýraznější v místech odvádění využitého paliva. Protože se napětí v různých částech článku lišit nemůže, rozdílná bude proudová hustota.

Dále je zřejmé, že se zvýšením podílu využitého paliva Nernstovo napětí klesá (tento pokles se více projeví u článků pracujících za vyšších teplot kvůli faktoru RT), avšak při zavedení koeficientu (??) jsme viděli, že účinnost za normálního tlaku bude tím vyšší, čím větší část paliva bude využito. Proto je využití paliva nutné pečlivě optimalizovat, a to zejména u vysokoteplotních článků.

Použitím vztahu (??) lze též ukázat, že zvýšení celkového operačního tlaku zvýší Nernstovo napětí (kvůli dalším efektům je toto zvýšení výraznější u článku pracujících za nižších teplot), stejně tak zvýší napětí a tím i účinnost použití kyslíku jako paliva místo vzduchu nebo používání čistého vodíku.

2.4 Ztráty v zatíženém palivovém článku

Napětí zatíženého článku je zpravidla nižší než to, které jsme vypočítali v předchozí kapitole. Hodnota napětí klesá s odebíraným proudem, graf této závislosti se liší pro nízkoteplotní a vysokoteplotní články (viz obrázek ??). Důvodem poklesu napětí jsou nevratné procesy v článku, z nichž nyní popíšeme čtyři nejdůležitější.



Obrázek 4: Průběh napětí v závislosti na proudové hustotě vlevo u nízkoteplotních, vpravo u vysokoteplotních článků.

2.4.1 Aktivační ztráty

U mnoha elektrochemických procesů byl experimentálně pozorován pokles napětí na povrchu elektrod při rostoucí proudové hustotě i, průběh poklesu byl logaritmický. Toto pozorování uveřejnil v roce 1905 švýcarský chemik Julius Tafel a empiricky nalezený vztah pro tento pokles napětí označujeme jako Tafelovu rovnici:

$$\Delta U_{akt} = A \ln \frac{i}{i_0} \qquad i > i_0. \tag{14}$$

Konstanta A je vyšší pro chemické reakce probíhající pomaleji, konstanta i_0 je naopak vyšší pro rychlejší reakce a je označována jako výměnný proud. Pro hodnoty proudové hustoty nižší než tato mez je pokles napětí nulový.

Fyzikální význam konstanty i_0 je následující. Na katodě probíhá reakce

$$O_2 + 4e^- + 4H^+ \longrightarrow 2H_2O,$$

která je spojena s přenosem náboje. Zdálo by se tedy, že při nulové proudové hustotě tato reakce nebude probíhat. Skutečnost je poněkud jiná. Tato reakce probíhá neustále, avšak

je vyrovnávána reakcí protichůdnou. Tuto rovnováhu naznačujeme pozměněnou rovnicí

$$O_2 + 4e^- + 4H^+ \longleftrightarrow 2H_2O.$$

Existuje tedy neustálý tok elektronů do elektrody a z ní, jeho hustotu označujeme právě i_0 . Zvýšení této konstanty tedy znamená zvýšení aktivity na elektrodě a po zapojení článku bude proud v jednom určeném směru procházet snáz, s menšími ztrátami.

Konstanta i_0 může nabývat velmi rozdílných hodnot, typická hodnota pro vodíkové články pracující za nízké teploty a běžného tlaku na katodě je 0,1 mA.cm⁻², kdežto na anodě se pohybuje okolo 200 mA.cm⁻². Tyto hodnoty se ještě liší pro různé kovy použité jako katalyzátory, avšak obecně jsou aktivační ztráty na katodě mnohem větší, na anodě vodíkových článků je možné je téměř zanedbat (to však neplatí pro články s jiným palivem, například DMFC).

Existují různé cesty ke zvýšení i_0 a tím snížení aktivačních ztrát zejména na katodě. Jednou z nich je zvýšení operační teploty článku. Hodnota i_0 pro katodu uvedená v předchozím odstavci platí pro nízkoteplotní palivové články, pro články pracující za teploty 800° C je typická hodnota až 100krát vyšší. Další možností je použití lepších katalyzátorů (hodnoty pro různé kovy se mohou také lišit o několik řádů) nebo zdrsnění elektrod a tím zvětšení jejich aktivního povrchu. K efektivnějšímu využití katalyzátorů vede zvýšení koncentrace reaktantů nebo zvýšení operačního tlaku.

Aktivační ztráty způsobují prudký pokles napětí pro malé proudové hustoty. Na grafech **??** vidíme, že tento pokles je výrazný pouze pro nízkoteplotní palivové články, což je v souladu s předchozím odstavcem.

2.4.2 Ztráty způsobené průchodem paliva elektrolytem a vnitřním proudem

Přestože je materiál pro elektrolyt konstruován tak, aby neumožňoval přenos elektronů, jisté množství elektrolytem prochází a způsobuje tzv. vnitřní proud. Dalším efektem působícím ztráty je difúze paliva z anody na katodu, kde díky katalyzátoru zreaguje s kyslíkem, avšak žádný proud touto reakcí produkován není. Tyto jevy jsou v podstatě ekvivalentní, protože průchod jedné molekuly vodíku elektrolytem a její reakce na anodě způsobí ztrátu dvou elektronů, které mohly přispět k produkovanému proudu, stejně jako k němu mohly přispět 2 elektrony, které prošly skrz elektrolyt. Pro vodíkové články pracující za nízkých teplot tedy pro jednoduchost budeme uvažovat pouze vnitřní proud.

Kvůli průchodu elektronů elektrolytem se v nepatrném množství spotřebovává palivo i v nezatíženém obvodu. Přestože je tato spotřeba opravdu malá, je možné ji měřit pomocí speciálních měřících přístrojů. Z takto naměřených dat pak výpočtem dostáváme, že vnitřní proud i_n u nízkoteplotních vodíkových článků se pohybuje v řádu několika mA.cm⁻². Uvážíme-li, že i_0 pro takové články je v řádu desetin mA.cm⁻², projeví se při nulové "vnější" proudové hustotě již poměrně velká aktivační ztráta. Typicky se napětí "nezatíženého" obvodu snižuje zhruba z 1,2V na 1V. Tento poměrně výrazný pokles je způsoben tím, že průběh křivky popisující aktivační ztráty je na jejím začátku velmi strmý, jak jsme zmínili již v předchozí sekci. Pro vysokoteplotní články je i_0 vyšší, proto se při proudu i_n aktivační ztráty ještě neprojeví a napětí "nezatíženého" obvodu příliš neklesne (viz grafy ??).

Vzorec pro závislost aktivačních ztrát na "vnější" proudové hustot
ěise kvůli vnitřnímu proudu i_n změní na

$$\Delta U_{akt} = A \ln \frac{i+i_n}{i_0} \qquad i+i_n > i_0.$$

2.4.3 Ohmické ztráty

V palivovém článku vznikají dále ztráty kvůli elektrickému odporu, jehož závislost na elektrickém proudu známe z Ohmova zákona. Převážně je příčinou elektrolyt, avšak i spoje mezi jednotlivými částmi článku nebo bipolárních talířů mohou hrát roli. Velikost těchto ztrát je dána vztahem

$$\Delta U_{ohm} = ir.$$

Je-li proudová hustota i měřena v mA.cm⁻², musíme potom plošnou rezistivitu r udávat v k Ω .cm².

Ohmické ztráty hrají roli u všech typů článků a je možné je snížit použitím co nejvodivějších materiálů na výrobu elektrod, také výběrem vhodného materiálu pro bipolar plates a jejich vhodnou stavbou. Další cestou pro snížení ztrát je použít co nejtenčí vrstvu elektrolytu, to je však může být limitováno tím, že někdy má elektrolyt tvořit oporu pro elektrody, u jiných typů článků musí být elektrolyt tak silný, aby tekutina, ze které je tvořen, mohla správně proudit. Vždy musí být tak silný, aby zabránil zkratu mezi elektrodami.

Ohmické ztráty jsou příčinou lineárního poklesu napětí ve střední části obou grafů ??.

2.4.4 Koncentrační a transportní ztráty

Pokud je na katodu dodáván vzduch, při chodu článku se kyslík z něj spotřebovává a jeho koncentrace a tím i jeho parciální tlak klesá. Velikost tohoto poklesu záleží na odebíraném proudu a na rychlosti, jakou je vzduch vyměňován. Podobně klesá tlak na elektrodě, kam je vodík dodáván přívodními kanály omezenou rychlostí.

V obou případech způsobuje pokles tlaku pokles napětí, který označujeme jako koncentrační resp. transportní ztráty. Pro tyto ztráty nelze najít univerzální vzorec platný pro všechny typy článků, avšak uvedeme jeden z možných přístupů. Ze vztahu (??) vidíme, že pokud se změní parciální tlak vodíku z hodnoty p_1 na hodnotu p_2 a parciální tlaky ostatních plynů zůstanou nezměněny, rozdíl napětí můžeme vyjádřit jako

$$\Delta U = \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \tag{15}$$

Za hodnotu p_1 zvolíme parciální tlak vodíku v nezatíženém obvodu. Druhým extrémem je stav, kdy parciální tlak klesne na nulu. To nastane při mezní proudové hustotě i_1 , kdy se palivo spotřebovává rychlostí, která představuje právě maximální rychlost jeho přivádění na elektrodu. Odebíraná proudová hustota hodnotu i_1 již nemůže přesáhnout. Jestliže uvažujeme, že parciální tlak klesá s rostoucí proudovou hustotou z hodnoty p_1 na nulu lineárně, dostáváme vztah pro parciální tlak p_2 při libovolné proudové hustotě i menší než i_1

$$p_2 = p_1 \left(1 - \frac{i}{i_1} \right)$$

Použitím vztahu (??) ihned dostáváme⁵

$$\Delta U_{trans} = -\frac{RT}{2F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_1}\right). \tag{16}$$

Pro transportní ztráty na katodě (pokud je na ni dodáván čistý kyslík) dostaneme stejným postupem téměř stejný vztah, změní se pouze násobící konstanta z $\frac{RT}{2F}$ na $\frac{RT}{4F}$ jak patrno z rovnice (??).

Tento přístup však nelze využít pro nízkoteplotní články (vztah (??) platí pouze pro vysokoteplotní články, kde můžeme vodní páru považovat za ideální plyn), také neuvažujeme, že v palivu může být kyslík nebo vodík ve směsi s jinými plyny ani vliv produkce vody a nutnosti jejího odvádění. Obecně se tedy používá vztah

$$\Delta U_{trans} = \alpha e^{\beta i},\tag{17}$$

který je sice čistě empirický, ale při vhodném výběru konstant α a β odpovídá naměřeným hodnotám.

Transportní ztráty jsou významné zejména u článků, kam je vodík dodáván z přípravných zařízení, která mohou vodík dodávat omezenou rychlostí, nebo u článků, kde vzduch dodávaný na katodu nemůže dobře cirkulovat. U PEM článků někdy způsobuje koncentrační ztráty nedokonalé odvádění produkované vody, k tomuto problému se ještě vrátíme.

V grafech **??** se koncentrační a transportní ztráty projevují prudkým poklesem napětí při vysokém odebíraném proudu.

3 Palivové články s polymerní elektrolytickou membránou

3.1 Stavba polymerního elektrolytu

Výrobou polymerních elektrolytických membrán se zabývají nejrůznější firmy a její přesný postup je často chráněn obchodním tajemstvím. Nejvíce používaným materiálem jsou sulfonované fluoropolymery, nejčastěji fluoroethylen. Nejznámějším a nejzavedenějším je Nafion ([®]Dupont), který se vyrábí již od 60. let.

Konstrukce elektrolytu začíná u jenoduchého polymeru, polyethylenu. Dále se vodík substituuje za fluor, čímž vzniká polytetrafluoroethylen (PTFE) zvaný též teflon. Vazby mezi uhlíkem a fluorem jsou velice silné, tato sloučenina výborně odolává chemickým vlivům. Navíc je silně hydrofobní, proto se využívá v elektrodách k odvádění produkované vody, což brání jejich zaplavení. K použití v elektrolytu je však třeba další úpravy. K

 $^{^5 \}rm Do vztahu (\ref{eq:stahler})$ jsme přidali minus vzhledem k tomu, že doposud byly jednotlivé poklesy v napětí vyjádřeny jako kladná čísla a to chceme dodržet i nyní

základnímu PTFE se přidá vedlejší řetězec, který tvoří sulfonovou kyselinu (kyselina, kterou tvoří uhlovodíkový řetězec zakončený skupinou -HSO₃). Jedna z možných podob molekuly s postranním řetězcem je na obrázku **??**.



Obrázek 5: Vlevo strukturní vzorec polytetrafluoroethylenu s postranním řetězcem zakončeným -HSO₃ skupinou, vpravo stuktura elektrolytu (vlákna představují řetězce PTFE, shluky postranních řetězců, které obsahují vodu, jsou naznačeny kruhovými oblastmi). Zdroj: [?].

 HSO_3 skupina obsahuje iontovou vazbu, ve skutečnosti je tak řetězec zakončen iontem SO_3^- a k němu vázaným iontem H^+ , výsledná struktura je označována jako ionomer. Ionty SO_3^- a H^+ z různých postranních řetězců se silně přitahují a řetězce tak tvoří shluky. Klíčovou vlastností sulfonových kyselin je jejich hydrofilita, shluky postranních řetězců tedy tvoří silně hydrofilní oblasti v jinak hydrofobním prostředí, což dodává materiálu požadované vlastnosti.

Hydrofilní oblasti okolo shluků postranních řetězců mohou pohltit velké množství vody a tím zvýšit hmotnost materiálu až o 50%. Uvnitř těchto oblastí jsou ionty H⁺ poměrně slabě vázány k iontům SO_3^- , mohou se pohybovat. Toto prostředí se tak chová jako zředěná kyselina. Výsledný materiál obsahuje dvě fáze: kyselý roztok v pevné a silně hydrofobní struktuře (viz obrázek ??). Přestože jsou jednotlivé oblasti s vodou oddělené, ionty H⁺ se mohou pohybovat po nosné struktuře dlouhých PTFE molekul. Je však zřejmé, že pro dobrou vodivost je třeba co největší zavodnění. V dobře hydratovaném elektrolytu je zhruba 20 molekul vody na jeden SO_3^- iont postranního řetězce a vodivost se pohybuje okolo 0,1 S.cm⁻¹, při poklesu obsahu vody klesá i vodivost.

Elektrolyt je tedy odolný chemicky, při dostatečné hydrataci je dobrým vodičem protonů a navíc je velice odolný i mechanicky, a proto může být vyráběn jako tenký film tloušťky pouhých 50 μ m.

3.2 Stavba elektrod PEM článků

Doposud nejvhodnějším a nejpoužívanějším katalyzátorem jak pro anodu, tak pro katodu je platina. V začátcích PEM článků její spotřeba dosahovala 28 mg.cm⁻², avšak dnes byla snížena na 0,1 mg.cm⁻², a tak její cena tvoří jen malý zlomek výrobních nákladů. Částečky platiny jsou rozptýleny na povrchu o něco větších zrnek uhlíkového prášku (na obrázku ?? představují černé kruhy zrnka uhlíku, světlejší zrnka na jejich povrchu znázorňují částečky platiny), jsou tak od sebe dobře odděleny a velká část jejich povrchu je v kontaktu s reaktanty.



Obrázek 6: Vlevo: stavba elektrody PEM článků. Na obrázku je zachycena (zleva) difúzní vrstva, katalyzátor a část elektrolytu. Zdroj: [?]. Vpravo: fotka reálného katalyzátoru zachycená elektronovým mikroskopem.

Takto připravený katalyzátor se nanáší na další vodivou a pórovitou vrstvu, nejčastěji tvořenou slisováním uhlíkových vláken, která ve výsledné struktuře slouží nejen jako vodivé spojení s bipolární deskou, ale také jako prostředí pro difúzi reagujících plynů ke katalyzátoru a je proto označována jako difúzní vrstva (gas diffusion layer). Dále se přidává hydrofobní PTFE, který produkovanou vodu odvádí na povrch, kde se může odpařovat. Anoda i katoda mají v principu stejnou stavbu, a tak se takto vytvořená struktura (viz obrázek ??) připojí k oběma stranám elektrolytu a vzniká tak výsledná sestava membrány a elektrod (Membrane Electode Assembly, MEA).

3.3 Role vody v PEM článcích

Z popisu stavby elektrolytu je zřejmé, že pro jeho správné fungování palivového článku je třeba dostatečný obsah vody v polymerním elektrolytu. Na druhou stranu však nesmí dojít k zaplavení elektrod. Potom by mohly být blokovány póry v nich nebo difúzní vrstva a vznikaly by tak koncentrační ztráty (viz sekce ??). Na katodě je voda neustále produkována, a v ideálním případě by tedy mohla zajistit dostatečné zvlhčení elektrolytu (voda se difúzí může dostat skrz slabou vrstvu elektrolytu až na anodu). Přebytečná voda na katodě by se odpařovala díky proudění vzduchu. Tohoto stavu je možné při vhodném designu článku dosáhnout, avšak nastávají tu různé komplikace.

První z nich je tzv. elektroosmotické strhávání (electroosmotic drag). Protony procházející membránou s sebou totiž kvůli vodíkovým můstkům strhávají i molekuly vody, typicky 1-5 molekul vody na jeden proton. Zejména při velkých proudech tak může být anoda zcela vysušena, přestože na katodě je vody dostatek. Tento efekt zahrneme do výpočtů níže a přesvědšíme se o jeho vlivu na zavodnění membrány palivového článku.

Dalším problémem je vysušující efekt vzduchu při vysokých teplotách. Lze ukázat, že při teplotách vyšších než 60°C se elektroda vždy vysuší rychleji než je voda produkována chemickou reakcí. Řešením je zvlhčování vzduchu nebo paliva, které může výrazně zefektivnit práci článku, přestože přidávání vedlejšího produktu do reaktantů se může zdát kontraproduktivní. Tyto jevy do našich výpočtů však zahrnovat nebudeme.

Pohyb molekul vody je znázorněn na obrázku ??. Všechny tyto procesy můžeme naštěstí dobře popsat a kontrolovat. Jak produkce vody, tak elektroosmotické strhávání přímo závisí na odebíraném proudu, vypařování vody umíme vyčíslit také. Difúze vody membránou z katody na elektrodu záleží na síle elektrolytické membrány a na relativní vlhkosti na obou stranách, budeme se jí ještě podrobněji věnovat. Samozřejmě můžeme kontrolovat i množství vody přidávané do vzduchu nebo reaktantů.

4 Difúze v membráně PEM palivového článku

V této sekci najdeme matematické vztahy pro pohyb vody membránou PEM článků. Využijeme k tomu zákonů bilance a dalších termodynamických znalostí.

4.1 Zákony bilance

Zkoumáme-li vývoj nějakého fyzikálního systému, zavádíme pro popis jeho vlastností fyzikální veličiny, které se v průběhu času nemění, tzv. integrály pohybu. Z klasické mechaniky známe několik takových invariantích veličin, jsou jimi například celková hmotnost, celková energie nebo moment hybnosti (v případě hmotného bodu v poli centrální síly). Najděme obecný zákon bilance pro obecnou veličinu $\Phi(t)$ tohoto typu. Definujme objemovou hustotu této veličiny $\varphi(\mathbf{x}, t)$ poměrem

$$\varphi(\mathbf{x},t) = \lim_{\Delta V \to 0} \frac{\Delta \Phi(t)}{\Delta V},$$



Obrázek 7: Pohyby vody v palivovém článku. Zdroj: [?].

celková hodnota bilancované veličiny $\Phi(t)$ je potom dána objemovým integrálem

$$\Phi(t) = \int_{V} \varphi(\mathbf{x}, t) \mathrm{d}v.$$
(18)

Časová změna celkové velikosti veličiny $\Phi(t)$ ve zkoumaném tělese může nastat dvěma způsoby:

- a) přítokem (odtokem) veličiny $\Phi(t)$ do (z) tělesa přes jeho hranici
- b) tvořením veličiny Φ uvnitř tělesa (přítomností jejího zdroje).

Tuto skutečnost vyjádříme vztahem

$$\frac{\mathrm{d}\Phi(t)}{\mathrm{d}t} = \dot{\Phi} = J_{\Phi} + P_{\Phi},\tag{19}$$

který je hledaným obecným zákonem bilance. Zde J_{Φ} představuje celkový tok veličiny Φ povrchem tělesa směrem dovnitř a P_{Φ} je její produkce za jednotku času v celém tělese. Rovnici (??) označujeme jako zákon bilance veličiny Φ v integrálním tvaru.

Celkový tok J_{Φ} můžeme určit jako povrchový integrál

$$J_{\Phi} = -\int_{\partial V} \mathbf{j}_{\Phi} \,\mathrm{d}\mathbf{S},\tag{20}$$

kde \mathbf{j}_{Φ} je hustota vtoku veličiny Φ . Protože normála plochy míří ven, násobíme integrál minus jedničkou. Podobně vyjádříme celkovou produkci P_{Φ} objemovým integrálem

$$P_{\Phi} = \int_{V} \sigma_{\Phi} \,\mathrm{d}v,\tag{21}$$

kde σ_{Φ} je hustota produkce veličiny Φ . Použitím rovnic (??), (??), (??) a aplikací Gaussova zákona tak můžeme rovnici (??) přepsat následujícím způsobem:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \left(\int_{V} \varphi(\mathbf{x}, t) \mathrm{d}v \right) = \int_{V} \frac{\partial}{\partial t} \varphi(\mathbf{x}, t) \mathrm{d}v = -\int_{\partial V} \mathbf{j}_{\Phi} \,\mathrm{d}\mathbf{S} + \int_{V} \sigma_{\Phi} \,\mathrm{d}v = -\int_{V} \nabla \cdot \mathbf{j}_{\Phi} \,\mathrm{d}v + \int_{V} \sigma_{\Phi} \,\mathrm{d}v.$$

Zmenšujeme-li v tomto vztahu objem V, přes který se integruje, dostaneme v limitě $V \rightarrow 0$ zákon lokální bilance pro libovolný vnitřní bod tělesa:

$$\frac{\partial \varphi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_{\Phi} + \sigma_{\Phi}.$$
(22)

4.2 Bilance hmotnosti

Mějme systém dvou neinteragujících látek, koncentraci (tj. hmotnost vztaženou na jednotkový objem⁶) sledované komponenty označme w a předpokládejme, že daná látka nikde uvnitř systému není produkována. Aplikujeme-li obecný bilanční zákon (??) na hmotnost této první komponenty, dostáváme

$$\frac{\partial w(\mathbf{x},t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_m = 0, \tag{23}$$

kde \mathbf{j}_m je hmotnostní tok první komponenty. V následující sekci zjistíme, že tento tok závisí na w a dostaneme tak pro koncentraci sledované komponenty parciální diferenciální rovnici.

4.2.1 Fickův zákon

Jestliže je v systému narušen stav termodynamické rovnováhy, pak v něm proběhnou nevratné (relaxační) procesy, které jej nakonec přivedou do nového rovnovážného stavu. V průběhu těchto procesů dochází v systému k vyrovnávání stavových veličin jako je hustota, koncentrace, teplota apod., což je spojeno s jistými makroskopickými pohyby (proudy) uvnitř systému: proudem hmoty, energie, elektrického náboje atd. Jsou-li tyto procesy dostatečně pomalé, můžeme v každém okamžiku rozdělit nerovnovážný systém na rovnovážné části, které jsou charakterizovány konstantní hodnotou stavových veličin. Jednotlivé části jsou ve stavu vnitřní rovnováhy, avšak mezi sebou navzájem v rovnováze nejsou, existují mezi nimi nenulové gradienty zkoumaných veličin. Tato skutečnost vede k již zmíněnému přenosu hmoty, energie, náboje atd. v průběhu nestatického procesu.

 $^{^{6}}$ V našem textu zavádíme koncentraci jako poměr hmotnosti (později látkového množství) dané komponenty ku objemu, avšak například v [?] je koncentrace zavedena pouze jako poměr hmotnosti dané komponenty ku celkové hmotnosti, ve všech vzorcích je pak toto c násobeno objemovou hustotou hmoty ϱ .

Nejsou-li gradienty jednotlivých makroskopických veličin příliš velké, lze vyjádřit makroskopické proudy jako lineární funkce těchto gradientů. V obecném případě, kdy je narušena rovnováha více veličin, dochází k superponování jednotlivých jevů a nalezením obecných vztahů mezi jednotlivými proudy se zabývá fenomenologická teorie nevratných procesů (viz např. [?], kde je odvozen obecný zákon difúze a vedení tepla). V našem případě však budeme uvažovat pouze gradient koncentrace, a proto se objeví pouze proud hmoty (tzv. difúzní proud), který bude přímo úměrný tomuto gradientu. Kvantitativně to vyjadřuje Fickův zákon:

$$\mathbf{j}_m = -D\nabla w,\tag{24}$$

kde D je tzv. difúzní koeficient. Z podrobnějšího termodynamického rozboru (viz [?]) plyne, že tento koeficient je kladný.

Dosazením (??) do rovnice (??) dostáváme hledanou diferenciální rovnici

$$\frac{\partial w(\mathbf{x},t)}{\partial t} + \nabla \cdot (-D\nabla w) = \frac{\partial w(\mathbf{x},t)}{\partial t} - D\Delta w = 0,$$
(25)

která je známá jako difúzní rovnice nebo rovnice vedení tepla (pro bilanci tepla vychází rovnice stejného tvaru, D představuje v tomto případě koeficient tepelné vodivosti).

4.2.2 Tok vody membránou PEM článku

Jak jsme zmínili v sekci ??, v membráně palivového článku s polymerní elektrolytickou membránou nepřispívá k pohybu vody jen difúze, ale také elektroosmotické strhávání způsobené pohybem protonů v membráně. Každý proton s sebou strhává několik molekul vody, jejich počet značíme n_d . Z experimentů vyplývá, že tento koeficient závisí na koncentraci vody, tato závislost se však v pracích různých autorů liší (článek [?] uvádí po jistou koncentraci vody n_d jako konstantní, dále pak lineárně závislý na koncentraci, v našich výpočtech budeme uvažovat kvadratickou závislost). Dále jsme v sekci ?? uvedli, že pohyblivost protonů skrz membránu záleží na jejím zavodnění. Podobně na zavodnění membrány závisí i pohyblivost molekul vody, a proto v našem případě bude difúzní koeficient D také záviset na koncentraci vody v membráně.

Vzhledem k tomu, že v tomto případě ve vztahu pro tok vody bude vystupovat počet molekul (tok vody způsobený elektroosmotickým strháváním budeme počítat jako $n_d \times$ počet protonů procházejících jednotkovou plochou membrány za jednotku času), bude pohodlnější počítat molární tok vody, který z hmotnostního toku získáme vydělením molární hmotností a který budeme značit \mathbf{j}_n . Podobně zavedeme molární koncentraci vody, počet molů vody v jednotce objemu, a označíme ji c.

Tok vody membránou je potom dán vztahem (viz [?]):

$$\mathbf{j}_n = -D(c)\nabla c(x,t) + n_d(c)\frac{\mathbf{i}(t)}{F},\tag{26}$$

kde F je Faradayův náboj (kladná hodnota náboje jednoho molu elektronů) a $\mathbf{i}(t)$ je hustota odebíraného proudu.

Jestliže obě strany vztahu (??) vydělíme molární hmotností a dosadíme (??), získáme opět parciální diferenciální rovnici:

$$\frac{\partial c(\mathbf{x},t)}{\partial t} + \nabla \cdot \left(-D(c)\nabla c(x,t) + n_d(c)\frac{\mathbf{i}(t)}{F} \right) = 0.$$
(27)

Spolu s okrajovými podmínkami na elektrodách a počátečními podmínkami nám tato rovnice zadává úlohu, kterou budeme řešit v následující sekci.

5 Matematický aparát

V této kapitole shrneme matematické poznatky, které budeme využívat v dalších výpočtech. Našim cílem nebude podat výklad o dané problematice, pouze uvést části teorie pro nás nutné, věty proto uvadíme vesměs bez důkazu. Čerpali jsme z učebnic [?] a [?], tam je možné důkazy nalézt.

5.1 Funkční řady

Definice 1 Bud' $(f_n)_0^\infty$ posloupnost reálných funkcí definovaných na $A \subset \mathbb{R}$, $F_n(x) = \sum_{k=0}^n f_k(x)$ pro všechna $x \in A$ a všechna $n \in \mathbb{N}_0$. Potom uspořádanou dvojici $((f_n)_0^\infty, (F_n)_0^\infty)$ nazveme funkční řadou a značíme $\sum_{n=0}^\infty f_n$.

Pokud fukční posloupnost $(F_n)_0^\infty$ má na množině A limitní funkci F, nazveme ji součtovou funkcí řady $\sum_{n=0}^\infty f_n$ a píšeme $F = \sum_{n=0}^\infty f_n$

Definice 2 Bud' $\sum_{n=0}^{\infty} f_n(x)$ funkční řada a F(x) funkce definovaná na A. Řekneme, že řada $\sum_{n=0}^{\infty} f_n(x)$ konverguje k F(x) stejnoměrně na množině A, jestliže funkční posloupnost F_n splňuje:

Ke každému kladnému číslu ϵ existuje $n_0 \in \mathbb{R}$ tak, že pro všechna přirozená $n > n_0$ a všechna $x \in A$ platí $|F_n(x) - F(x)| < \epsilon$.

V textu budeme většinou říkat pouze, že "řada stejnoměrně konverguje", rozumíme tím, že řada stejnoměrně konverguje k nějaké funkci F(x).

Vyslovíme několik vět, které budeme v následujích výpočtech používat. Jak jsme zmínili na začátku této kapitoly, teorií funkčních řad se zde podrobně zabývat nebudeme, proto je uvedeme bez důkazu a bez širších souvislostí.

K ověřování stejnoměrné konvergence funkčních řad budeme používat Weierstrassovo kritérium:

Věta 3 Buď te $(f_n)_0^\infty$ a $(g_n)_0^\infty$ dvě posloupnosti funkcí definovaných na množině A. Nechť dále pro všechna $x \in A$ a všechna $n \in \mathbb{N}_0$ platí $|f_n(x)| \leq g_n(x)$. Potom, konverguje-li řada $\sum_{n=0}^{\infty} g_n(x)$ stejnoměrně na množině A, konverguje stejnoměrně na množině A také řada $\sum_{n=0}^{\infty} f_n(x)$.

Řada $\sum_{n=0}^{\infty} g_n(x)$ se také někdy nazývá stejnoměrně konvergentní majoranta řady $\sum_{n=0}^{\infty} f_n(x)$ na množině A. Pro nás bude většinou touto majorantou číselná konvergentní

posloupnost. Z definice ?? totiž plyne, že je-li $(g_n)_0^\infty$ posloupnost konstantních funkcí, tj. $g_n(x) = a_n$ pro všechna $x \in A$ a všechna $n \in \mathbb{N}_0$ a číselná posloupnost $\sum_{n=0}^{\infty} a_n$ konverguje, pak $\sum_{n=0}^{\infty} g_n(x)$ konverguje stejnoměrně.

Dále budeme využívat větu o záměně řady a derivace.

Věta 4 Bud' $(f_n)_0^\infty$ posloupnost reálných diferencovatelných funkcí na omezeném a otevřeném intervalu $J \subset \mathbb{R}$ takových, že platí:

- (I) Existuje $c \in J$ tak, že řada $\sum_{n=0}^{\infty} f_n(c)$ konverguje;
- (II) Řada $\sum_{n=0}^{\infty} f'_n(x)$ konverguje stejnoměrně na intervalu J.

Potom platí:

- (i) Řada $\sum_{n=0}^{\infty} f_n(x)$ konverguje stejnoměrně na intervalu J;
- (ii) Součtová funkce F řady $\sum_{n=0}^{\infty} f_n$ je diferencovatelná na intervalu J;
- (iii) Derivace F' je součtovou funkcí řady $\sum_{n=0}^{\infty} f'_n$.

5.1.1 Fourierovy řady

Definice 5 Nechť funkce f má absolutně konvergentní zobecněný integrál na omezeném intervalu (α, β) , kde $\beta - \alpha = 2a$. Položme pro všechna $n \in \mathbb{N}_0$

$$a_n = \frac{1}{a} \int_{\alpha}^{\beta} f(x) \cos \frac{\pi n}{a} x dx, \quad b_n = \frac{1}{a} \int_{\alpha}^{\beta} f(x) \sin \frac{\pi n}{a} x dx$$

Potom trigonometrickou řadu

$$\frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(a_n \cos \frac{\pi n}{a} x + b_n \sin \frac{\pi n}{a} x\right) \tag{28}$$

nazýváme Fourierovou řadou funkce f na intervalu (α, β) .

V dalším se budeme zajímat o speciální případy Fourierových řad, kdy jsou některé členy nulové. Vyšetřeme proto, za jakých podmínek se tak stane.

Uvažujme jako interval (α, β) interval (-a, a). V tomto případě je zřejmé, že je-li funkce f lichá, je $a_n = 0$ pro všechna $n \in \mathbb{N}_0$ (součin liché funkce f(x) a sudé funkce cos x je lichá funkce, její integrál je na symetrickém intervalu nulový). Integrand ve vzorci pro b_n je pro lichou funkci f funkce sudá, tyto koeficienty můžeme počítat jako

$$b_n = \frac{2}{a} \int_0^a f(x) \sin \frac{\pi n}{a} x \mathrm{d}x$$

Podobně je-li f sudá, platí $b_n = 0$ pro všechna $n \in \mathbb{N}_0$ a při výpočtu koeficientů a_n můžeme opět integrovat jen přes poloviční interval.

Omezme se nyní na liché funkce. Speciální případ pro ně nastane, splňuje-li funkce f
 podmínku f(x) = f(a - x). Využijeme rovnosti

$$\sin\left(\frac{2k\pi}{a}(a-x)\right) = \sin 2k\pi \cdot \cos\frac{2k\pi}{a}x - \sin\frac{2k\pi}{a}x \cdot \cos 2k\pi = -\sin\frac{2k\pi}{a}x$$

a pro sudé Fourierovy koeficient
y \boldsymbol{b}_n dostaneme

$$b_{2k} = \frac{2}{a} \int_0^a f(x) \sin \frac{2k\pi}{a} x dx = = \frac{2}{a} \left(\int_0^{\frac{a}{2}} f(x) \sin \frac{2k\pi}{a} x dx - \int_{\frac{a}{2}}^a f(a-x) \sin \left(\frac{2k\pi}{a}(a-x)\right) dx \right) = = \frac{2}{a} \left(\int_0^{\frac{a}{2}} f(x) \sin \frac{2k\pi}{a} x dx - \int_0^{\frac{a}{2}} f(x) \sin \frac{2k\pi}{a} x dx \right) = 0.$$
(29)

Pro počítání lichých ko
eficientů b_n využijeme rovnost

$$\sin\left(\frac{(2k-1)\pi}{a}(a-x)\right) = \sin\left(2k-1\right)\pi \cdot \cos\frac{(2k-1)\pi}{a}x - \sin\frac{(2k-1)\pi}{a}x \cdot \cos\left(2k-1\right)\pi = \\ = \sin\frac{(2k-1)\pi}{a}x$$

a stejnými úpravami jako v (??) dostaneme

$$b_{2k-1} = \frac{4}{a} \int_0^{\frac{a}{2}} f(x) \sin \frac{(2k-1)\pi}{a} x \mathrm{d}x.$$
 (30)

Opět uvedeme pouze bez důkazu věty, které využijeme v následujícím textu. První dává do souvislosti funkci f a součet řady (??). Limitu funkce f(x) v bodě x_0 zprava značíme $f(x_{0+})$, limitu zleva $f(x_{0-})$.

Věta 6 Nechť funkce f je po částech spojitá a má po částech spojitou derivaci na intervalu $[\alpha, \beta]$. Potom Fourierova řada funkce f na intervalu (α, β) konverguje na celé množině \mathbb{R} a označíme-li F její součtovou funkci, platí:

(i) Funkce F je periodická s periodou $\beta - \alpha$;

(ii)
$$F(x) = \frac{1}{2}(f(x_+) + f(x_-))$$
 pro všechna $x \in (\alpha, \beta)$;

(*iii*) $F(\alpha) = F(\beta) = \frac{1}{2}(f(\alpha_{+}) + f(\beta_{-})).$

Pro zkoumání konvergence řad využijeme následující větu.

Věta 7 Nechť má periodická funkce F(x) k spojitých derivací a její (k+1)-ní derivace je spojitá po částech. Potom číselná řada

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^k \left(|a_n| + |b_n| \right),$$

kde a_n a b_n jsou Fourierovy koeficienty, konverguje.

5.2 Metoda separace proměnných pro difúzní rovnici

Hledáme řešení difúzní rovnice s pravou stranou

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = f(x, t) \quad x \in (0, L) \quad t \in (0, T)$$
(31)

s nenulovou počáteční podmínkou

$$c(x,0) = \varphi(x) \tag{32}$$

a s homogenními okrajovými podmínkami vx=LNeumannova typu, vx=0 Dirichletova typu:

$$c(0,t) = 0$$

$$\frac{\partial c}{\partial x}(L,t) = 0.$$
(33)

Abychom nalezli řešení této úlohy, vyřešíme postupně několik úloh pomocných.

5.2.1 Difúzní rovnice bez pravé strany s nulovými okrajovými podmínkami a nenulovou počáteční podmínkou

V této části vyřešíme rovnici

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0 \tag{34}$$

s počáteční podmínkou (??) a okrajovými podmínkami (??). Nejprve nalezneme řešení rovnice (??), které vyhovuje okrajovým podmínkám, a lze ho zapsat ve tvaru

$$c(x,t) = X(x).T(t),$$

kde X(x) je pouze funkcí x a T(t) pouze funkcí t. Dosazením tohoto předpokládaného řešení do rovnice (??) dostáváme

$$X\dot{T} - DX''T = 0,$$

po úpravě

$$\frac{1}{D}\frac{\dot{T}}{T} = \frac{X''}{X}.$$
(35)

Všiměme si, že v této rovnosti na levé straně vystupují pouze funkce od t, na pravé straně pouze funkce od x. Uvažme, že měníme-li například proměnnou x při fixním t, pro zachování rovnosti je nutné, aby funkce od x byla konstatní. Rovnost (??) tedy lze splnit pouze za předpokladu

$$\frac{1}{D}\frac{\dot{T}}{T} = \frac{X''}{X} = -\lambda,\tag{36}$$

kde λ je konstanta obecně s libovolným znaménkem, avšak uvidíme, že volba $-\lambda$ na pravé straně bude pro výpočet pohodlnější.

Dostáváme obyčejné diferenciální rovnice pro určení funkcí X(x) a T(t)

$$X'' + \lambda X = 0 \tag{37}$$

$$\dot{T} + \frac{1}{D}\lambda T = 0. \tag{38}$$

Okrajové podmínky (??) navíc dávají

$$X(0) = 0, \quad X'(L) = 0.$$
 (39)

Nejprve budeme řešit rovnici (??), toto řešení se bude lišit pro různá znaménka λ :

1. $\lambda < 0$

V tomto případě má řešení rovnice (??) tvar

$$X(x) = C_1 e^{\sqrt{-\lambda}x} + C_2 e^{-\sqrt{-\lambda}x}.$$
(40)

Okrajové podmínky nám dávají

$$X(0) = C_1 + C_2 = 0$$

$$X'(L) = C_1 \sqrt{-\lambda} e^{\sqrt{-\lambda}L} - C_2 \sqrt{-\lambda} e^{-\sqrt{-\lambda}L} = 0$$

Tedy

$$C_2 = -C_1, \quad C_1 \sqrt{-\lambda} \left(e^{\sqrt{-\lambda}L} + e^{-\sqrt{-\lambda}L} \right) = 0.$$

Protože $\left(e^{\sqrt{-\lambda}L}+e^{-\sqrt{-\lambda}L}\right)\neq 0$ a zároveň $\lambda\neq 0,$ dostáváme

$$C_1 = -C_2 = 0$$

tzn. pouze trivální řešení.

2. $\lambda = 0$

Pro tento případ dostáváme

$$X(x) = Ax + B$$

a počáteční podmínky

$$X(0) = B = 0$$
$$X'(L) = A = 0$$

nám říkají, že můžeme opět dostat pouze triviální řešení. Netriviální řešení získáme pouze v případě

3. $\lambda > 0$

Funkce X(x) má tentokrát tvar

$$X(x) = C_1 \sin \sqrt{\lambda} x + C_2 \cos \sqrt{\lambda} x.$$
(41)

Z okrajových podmínek dostaneme

$$X(0) = C_2 = 0$$

$$X'(L) = C_1 \cos \sqrt{\lambda}L - C_2 \sin -\sqrt{\lambda}L = C_1 \cos \sqrt{\lambda}L = 0$$

Druhou podmínku splníme buď tak, že položíme $C_1 = 0$, dostaneme však opět triviální řešení. Druhou možností je zvolit λ tak, aby $\cos \sqrt{\lambda}L = 0$:

$$\sqrt{\lambda_n} = \frac{(2n-1)\pi}{2L}, \quad n = 1, 2...$$
 (42)

Netriviální řešení tak dostáváme ve tvaru

$$X_n(x) = \sin \frac{(2n-1)\pi}{2L} x \quad n = 1, 2...$$
(43)

(konstantu klademe rovnou jedné).

Hodnotám (??) odpovídají řešení rovnice (??)

$$T_n(t) = K_n e^{-D\lambda_n t},$$

kde K_n jsou dosud neurčené koeficienty.

Funkce

$$c_n(x,t) = K_n e^{-D\lambda_n t} \sin \frac{(2n-1)\pi}{2L} x$$
 $n = 1, 2...$

jsou tedy řešením homogenní rovnice (??) splňující okrajové podmínky (??). Protože rovnice (??) je lineární a homogenní, bude jistě řešením i libovolný konečný součet těchto partikulárních řešení. Předpokládejme nyní, že to platí i pro součet nekonečný (podrobněji se o tom přesvědšíme níže) a hledejme řešení rovnice (??) splňující počáteční podmínku (??) ve tvaru nekonečné řady

$$c(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} K_n e^{-D\lambda_n t} \sin \frac{(2n-1)\pi}{2L} x.$$
 (44)

Počáteční podmínka říká

$$c(x,0) = \varphi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} K_n \sin \frac{(2n-1)\pi}{2L} x \qquad x \in (0,L).$$
(45)

Řada (??) je Fourierovou řadou (??) na intervalu délky 4L, kde $a_n = 0$ a $b_{2n} = 0$. V sekci ?? jsme se takovými speciálními případy podrobně zabývali a zjistili jsme, že uvažujeme-li symetrický interval (-2L, 2L), pak je (??) Fourierovou řadou liché funkce splňující f(2L - x) = f(x). Funkci $\varphi(x)$ definujeme pouze na intervalu (0, L), avšak můžeme postupně položit

$$\begin{split} \tilde{F}(x) &= \varphi(x) \quad x \in (0, L) \\ &= \varphi(2L - x) \quad x \in (L, 2L) \end{split} \qquad \begin{array}{rcl} F(x) &= \tilde{F}(x) \quad x \in (0, 2L) \\ &= -\tilde{F}(-x) \quad x \in (-2L, 0) \end{split}$$

a funkce F(x) potom bude splňovat požadované podmínky. S pomocí (??) můžeme tedy nalézt koeficienty K_n ve vztahu (??):

$$K_n = \frac{4}{2L} \int_0^{\frac{2L}{2}} F(x) \sin \frac{(2n-1)\pi}{2L} x dx = \frac{2}{L} \int_0^L \varphi(x) \sin \frac{(2n-1)\pi}{2L} x dx.$$

Zde jsme předpokládali, že funkce $\varphi(x)$ je spojitá a po částech diferencovatelná na intervalu (0, L), proto je na tomto intervalu součet její Fourierovy řady roven funkční hodnotě v daném bodě (viz věta ??). Pokud $\varphi(0) \neq 0$, bude funkce F(x) v nule nespojitá, součtová funkce bude mít v nule hodnotu $\frac{1}{2}(\varphi(0_+) + \varphi(0_-)) = \frac{1}{2}(\varphi(0_+) - \varphi(0_+)) = 0 \neq \varphi(0)$.

Vraťme se nyní k otázce, zda je nekonečná řada tvořená násobky partikulárních řešení dané rovnice také jejím řešením. Zobecněný princip superpozice říká:

Věta 8 Jsou-li funkce u_i (i=1,2,...,n,...) partikulárními řešeními lineární homogenní diferenciální rovnice L(u) = 0 (obyčejné nebo parciální), je řada $u = \sum_{i=1}^{\infty} C_i u_i$ rovněž řešením této rovnice, je-li možno provést výpočet derivací u, vyskytujících se v rovnici L(u) = 0, derivováním řady člen po členu.

Důkaz: Protože pro všechny derivace vyskytující se v lineární rovnici L(u) = 0 můžeme zaměnit sumu a derivaci, můžeme i celý diferenciální operátor L (díky linearitě rovnice) vtáhnout do sumy. Dostáváme tak

$$L(u) = L(\sum_{i=1}^{\infty} C_i u_i) = \sum_{i=1}^{\infty} C_i L(u_i) = 0.$$

Poslední rovnost plyne z faktu, že u_i jsou řešením rovnice L(u) = 0 pro i = 1, 2, ..., n, ...

Postačující podmínkou pro záměnu libovolné derivace vyskytující se v rovnici L(u) = 0 je stejnoměrná konvergence řady utvořené z derivovaných členů⁷

$$\sum_{i=1}^{\infty} C_i \frac{\partial^n u_i}{\partial^m x \partial^n t} \tag{46}$$

Pro zkoumání stejnoměrné konvergence budeme používat Weierstrassova kriteria o konvergentní majorantě (věta ??). V našem případě vyšetřujeme stejnoměrnou konvergenci řad

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\partial^2 c_n}{\partial x^2} \quad a \quad \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\partial c_n}{\partial t},$$

avšak ukážeme stejnoměrnou konvergenci řady (??) zderivované libovolně mnohokrát člen po členu.

Jestliže předpokládáme omezenost funkce $\varphi(x), |\varphi(x)| < M$, dostáváme pro koeficienty K_n

$$|K_n| = \left|\frac{2}{L}\right| \cdot \left|\int_0^L \varphi(x) \sin\frac{(2n-1)\pi}{2L} x \mathrm{d}x\right| < 2M.$$
(47)

⁷viz věta ??, předpoklad (I) konvergence nezderivované řady v nějakém bodě pokaždé zvlášť ověřovat nebudeme, dá se vesměs zdůvodnit konvergencí číselné řady $\sum_{i=1}^{\infty} n^q e^{-\alpha \lambda_n}$ pro nějaké α a q, která bude ukázána níže - viz (??)

Pro derivace funkcí c_n v čase $t \ge t_0 > 0$ (t_0 je libovolné pomocné číslo) tak dostáváme

$$\left| \frac{\partial c_n}{\partial t} \right| = \left| -D\left(\frac{(2n-1)\pi}{2L}\right)^2 K_n e^{-D\left(\frac{(2n-1)\pi}{2L}\right)^2 t} \sin\frac{(2n-1)\pi}{2L} x \right| < 2MD\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 n^2 e^{-D\left(\frac{(2n-1)\pi}{2L}\right)^2 t_0} \\ \left| \frac{\partial c_n}{\partial x} \right| = \left| -\frac{(2n-1)\pi}{2L} K_n e^{-D\left(\frac{(2n-1)\pi}{2L}\right)^2 t} \cos\frac{(2n-1)\pi}{2L} x \right| < 2M\frac{\pi}{L} n e^{-D\left(\frac{(2n-1)\pi}{2L}\right)^2 t_0},$$

obecně

$$\left|\frac{\partial^{(k+l)}c_n}{\partial x^k \partial t^l}\right| < 2MD^l \left(\frac{\pi}{L}\right)^{(2l+k)} n^{(2l+k)} e^{-D\left(\frac{(2n-1)\pi}{2L}\right)^2 t_0} \quad \text{pro } t \ge t_0$$

Je tedy zřejmé, že členy c_n a jejich derivace obecně můžeme shora omezit výrazem $An^q e^{-D\left(\frac{(2n-1)\pi}{2L}\right)^2 t_0} =: \alpha_n$, kde A je konstanta a q je nezáporné celé číslo. Ukažme, že řada

$$\sum_{n=1}^{\infty} A n^{q} e^{-D\left(\frac{(2n-1)\pi}{2L}\right)^{2} t_{0}},$$
(48)

konverguje dokonce pro libovolné q. Využijeme D'Alembertovo podílové kritérium konvergence pro řady s kladnými členy. To říká, že řada $\sum_{n=1}^{\infty} a_n$ konverguje, platí-li pro její členy vztah $\lim_{n\to\infty} \frac{a_{n+1}}{a_n} < 1$. V našem případě

$$\lim_{n \to \infty} \frac{\alpha_{n+1}}{\alpha_n} = \lim_{n \to \infty} \frac{(n+1)^q}{n^q} \cdot \frac{e^{-D\left(\frac{\pi}{2L}\right)^2 (4n^2 + 4n + 1)t_0}}{e^{-D\left(\frac{\pi}{2L}\right)^2 (4n^2 - 4n + 1)t_0}} = \lim_{n \to \infty} \left(1 + \frac{1}{n}\right)^q e^{-2D\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 t_0 n} = 0,$$

tím je konvergence řady (??) ověřena. Tato řada nezávisí na x ani t, je tedy stejnoměrně konvergentní majorantou pro derivace řady (??) člen po členu. Zderivované řady jsou potom dle Weierstrassova kritéria stejnoměrně konvergentní a řadu (??) lze tedy v oboru $t > t_0$ derivovat člen po členu. Číslo t_0 bylo libovolné, proto tato tvrzení platí obecně pro t > 0. Dle věty ?? je tedy

$$c(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} K_n e^{-D\lambda_n t} \sin \frac{(2n-1)\pi}{2L} x,$$
(49)

kde

$$K_n = \frac{2}{L} \int_0^L \varphi(x) \sin \frac{(2n-1)\pi}{2L} x \mathrm{d}x \tag{50}$$

řešením rovnice (??).

5.2.2 Difúzní rovnice s pravou stranou, s nulovými okrajovými podmínkami a nenulovou počáteční podmínkou

Nyní přistoupíme k úloze zadané na začátku kapitoly, budeme řešit rovnici (??) s okrajovými podmínkami (??) a počáteční podmínkou (??). Budeme předpokládat, že funkce f(x,t) na pravé straně je pro $t \in (0,T)$ spojitá a po částech diferencovatelná vzhledem k proměnné x na intervalu $x \in (0, L)$. Opět ji prodloužíme symetricky podle x=L na interval (0, 2L) a potom liše na interval (-2L, 2L) a najdeme Fourierovu řadu výsledné funkce na intervalu (-2L, 2L). Obdobně jako v (??) potom platí

$$f(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} f_n(t) \sin \frac{(2n-1)\pi}{2L} x$$
 pro $x \in (0,L)$,

koeficienty f_n jsou dány vztahem

$$f_n(t) = \frac{2}{L} \int_0^L f(x,t) \sin \frac{(2n-1)\pi}{2L} x dx.$$

K řešení rovnice použijeme metodu variace konstant, budeme předpokládat, že koeficienty K_n ve vztahu (??) jsou závislé na čase. Budeme derivovat opět řadu člen po členu (zda to můžeme udělat, probereme níže), na levé straně rovnice (??) tedy dostaneme

$$\sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\partial K_n(t)}{\partial t} e^{-D\lambda_n t} \sin \frac{(2n-1)\pi}{2L} x + K_n(t) \left(\frac{\partial}{\partial t} \left(e^{-D\lambda_n t} \sin \frac{(2n-1)\pi}{2L} x \right) + \right. \\ \left. - \left. D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(e^{-D\lambda_n t} \sin \frac{(2n-1)\pi}{2L} x \right) \right) \right)$$

Protože funkce $e^{-D\lambda_n t} \sin \frac{(2n-1)\pi}{2L} x$, $n \in \mathbb{N}$ splňují rovnici s nulovou pravou stranou, druhé dva výrazy se sečtou na nulu a na levé straně bude vystupovat pouze člen s derivací $K_n(t)$. Využijeme-li tedy rozkladu funkce f(x,t), dostaneme

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\partial K_n(t)}{\partial t} e^{-D\lambda_n t} \sin \frac{(2n-1)\pi}{2L} x = \sum_{n=1}^{\infty} f_n(t) \sin \frac{(2n-1)\pi}{2L} x$$

Tato rovnost má platit pro každé $x \in (0, L)$, Fourierovy koeficienty v obou sumách se tedy musí rovnat. Pro každé $n \in \mathbb{N}$ musí být splňena obyčejná diferenciální rovnice

$$\frac{\partial K_n(t)}{\partial t}e^{-D\lambda_n t} = f_n(t).$$

Jejím řešením je obecně

$$K_n(t) = \int_0^t e^{D\lambda_n \tau} f_n(\tau) \mathrm{d}\tau + K_n(0).$$

Hodnotu $K_n(0)$ získáme z počáteční podmínky dané funkcí $\varphi(x)$. V čase t = 0 má platit

$$c(x,0) = \varphi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} K_n(0) \sin \frac{(2n-1)\pi}{2L} x_n(0)$$

což je rovnice totožná s (??), proto analogicky s (??) dostáváme

$$K_n(0) = \frac{2}{L} \int_0^L \varphi(x) \sin \frac{(2n-1)\pi}{2L} x \mathrm{d}x.$$

Řešením rovnice (??) vyhovující počátečním i okrajovým podmínkám je tedy funkce ve tvaru

$$c(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\int_0^t e^{D\lambda_n \tau} f_n(\tau) \mathrm{d}\tau + K_n(0) \right) e^{-D\lambda_n t} \sin \frac{(2n-1)\pi}{2L} x, \tag{51}$$

kde

$$f_n(t) = \frac{2}{L} \int_0^L f(x,t) \sin \frac{(2n-1)\pi}{2L} x dx$$

$$K_n(0) = \frac{2}{L} \int_0^L \varphi(x) \sin \frac{(2n-1)\pi}{2L} x dx.$$

Zbývá vyšetřit, za jakých podmínek můžeme řadu (??) derivovat člen po členu, tj. kdy bude řada derivovaných členů stejnoměrně konvergentní⁸. Využijeme opět Weierstrassova kritéria, avšak nejprve musíme učinit některé pomocné odhady. Předpokládejme opět, že funkce $\varphi(x)$ je na intervalu [0, L] omezená, $|\varphi(x)| < M_{\varphi}$. Pro členy $K_n(0)$ potom podobně jako v (??) dostáváme $|K_n(0)| < 2M_{\varphi}$. Pro funkci f(x,t) nechť platí $|f(x,t)| < M_f$ a $|\frac{\partial f(x,t)}{\partial t}| = |\dot{f}(x,t)| < M_{\dot{f}}$ pro $x \in [0, L], t \in [0, T]$. Potom

$$\begin{aligned} |f_n(t)| &= \left| \frac{2}{L} \int_0^L f(x,t) \sin \frac{(2n-1)\pi}{2L} x \mathrm{d}x \right| < 2M_f \\ \left| \frac{\partial f_n(t)}{\partial t} \right| &= \left| \dot{f}_n(t) \right| = \left| \frac{2}{L} \int_0^L \dot{f}(x,t) \sin \frac{(2n-1)\pi}{2L} x \mathrm{d}x \right| < 2M_f \end{aligned}$$

 \mathbf{a}

$$\begin{split} \left| \int_0^t e^{D\lambda_n \tau} \dot{f}_n(\tau) \mathrm{d}\tau \right| &\leq \int_0^t e^{D\lambda_n \tau} |\dot{f}_n(\tau)| \mathrm{d}\tau < M_{\dot{f}} \int_0^t e^{D\lambda_n \tau} \mathrm{d}\tau = M_{\dot{f}} \frac{1}{D\lambda_n} \left(e^{D\lambda_n t} - 1 \right) < \\ &< M_{\dot{f}} \frac{1}{D\lambda_n} e^{D\lambda_n t}. \end{split}$$

Budeme odhadovat absolutní hodnoty derivací členů řady (??). Nejprve odhadneme časovou derivaci

$$\frac{\partial c_n}{\partial t} = \left(e^{D\lambda_n t} f_n(t) e^{-D\lambda_n t} - D\lambda_n \left(\int_0^t e^{D\lambda_n \tau} f_n(\tau) \mathrm{d}\tau + K_n(0)\right) e^{-D\lambda_n t}\right) \sin \frac{(2n-1)\pi}{2L} x$$

Člen s integrálem upravíme integrací per partes

$$\left(D\lambda_n \int_0^t e^{D\lambda_n \tau} f_n(\tau) \mathrm{d}\tau\right) e^{-D\lambda_n t} = \left(\left[e^{D\lambda_n \tau} f_n(\tau)\right]_0^t - \int_0^t e^{D\lambda_n \tau} \dot{f}_n(\tau) \mathrm{d}\tau\right) e^{-D\lambda_n t} = f_n(t) - \left(f_n(0) + \int_0^t e^{D\lambda_n \tau} \dot{f}_n(\tau) \mathrm{d}\tau\right) e^{-D\lambda_n t}$$

a pro $T>t\geq t_0~(t_0>0$ je opět libovolné pomocné číslo) odhadneme

$$\begin{aligned} \left| \frac{\partial c_n}{\partial t} \right| &= \left| \left(\left(f_n(0) + \int_0^t e^{D\lambda_n \tau} \dot{f}_n(\tau) \mathrm{d}\tau - D\lambda_n K_n(0) \right) e^{-D\lambda_n t} \right) \sin \frac{(2n-1)\pi}{2L} x \right| \leq \\ &\leq \left(\left| f_n(0) \right| + \left| \int_0^t e^{D\lambda_n \tau} \dot{f}_n(\tau) \mathrm{d}\tau \right| + D\lambda_n \left| K_n(0) \right| \right) e^{-D\lambda_n t} \left| \sin \frac{(2n-1)\pi}{2L} x \right| < \\ &< \left(2M_f + 2D\lambda_n M_\varphi \right) e^{-D\lambda_n t_0} + M_f \frac{1}{D\lambda_n}. \end{aligned}$$

 8 Předpoklad (I) věty $\ref{eq:stable}$ opět zvlášť ověřovat nebudeme, využily by se velice podobné odhady, které budeme dělat v následujícím

Člen s exponencilou můžeme přepsat jako součet řad typu (??), řada tvořená těmito členy proto konverguje. V druhém sčítanci vyjádříme λ_n

$$M_{\dot{f}}\frac{1}{D\lambda_n} = \frac{M_{\dot{f}}}{D} \left(\frac{2L}{(2n-1)\pi}\right)^2$$

a protože $\int_1^\infty \frac{1}{(2x-1)^2} dx = \frac{1}{2} < \infty$, řada $\sum_{n=1}^\infty M_f \frac{1}{D\lambda_n}$ konverguje dle integrálního kritéria. Našli jsme tedy stejnoměrně konvergentní majorantu pro $\sum_{n=1}^\infty \frac{\partial c_n}{\partial t}$ v čase $t > t_0$. Z

libovolnosti t_0 opět plyne, že řada $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\partial c_n}{\partial t}$ je stejnoměrně konvergentní pro t > 0.

Dále je třeba vyšetřit stejnoměrnou konvergenci řady (??) zderivované dvakrát podle x. Obdobně jako v předchozím odhadneme:

$$\left|\frac{\partial^{2}c_{n}}{\partial x^{2}}\right| = \left|-\lambda_{n}\left(\int_{0}^{t}e^{D\lambda_{n}\tau}f_{n}(\tau)\mathrm{d}\tau + K_{n}(0)\right)e^{-D\lambda_{n}t}\sin\frac{(2n-1)\pi}{2L}x\right| = \\ = \left|-\frac{1}{D}f_{n}(t) + \left(\frac{1}{D}f_{n}(0) + \frac{1}{D}\int_{0}^{t}e^{D\lambda_{n}\tau}\dot{f}_{n}(\tau)\mathrm{d}\tau - \lambda_{n}K_{n}(0)\right)e^{-D\lambda_{n}t}\sin\frac{(2n-1)\pi}{2L}x\right| \leq \\ \leq \frac{1}{D}\left|f_{n}(t)\right| + \left(\frac{1}{D}\left|f_{n}(0)\right| + \frac{1}{D}\left|\int_{0}^{t}e^{D\lambda_{n}\tau}\dot{f}_{n}(\tau)\mathrm{d}\tau\right| + \lambda_{n}\left|K_{n}(0)\right|\right)e^{-D\lambda_{n}t}\left|\sin\frac{(2n-1)\pi}{2L}x\right| < \\ < \frac{1}{D}\left|f_{n}(t)\right| + \left(\frac{2}{D}M_{f} + 2\lambda_{n}M_{\varphi}\right)e^{-D\lambda_{n}t_{0}} + M_{f}\frac{1}{D^{2}\lambda_{n}}$$

$$(52)$$

V druhém kroku jsme opět využili integraci per partes a odhad platí pro $T > t \ge t_0$. Vyšetříme konvergenci řady členů (??). Řada $\sum_{n=1}^{\infty} |f_n(t)|$ konverguje dle věty ?? pro k = 0. Musíme ovšem požadovat, aby prodloužení funkce f(x,t) na interval (-2L, 2L) bylo na tomto intervalu spojité a po částech spojitě diferencovatelné vzhledem k x pro $t \in (0,T)$. To znamená, že funkce funkce f(x,t) musí být vzhledem k x spojitá a po částech diferencovatelná na [0, L] a zároveň musí platit f(0, t) = 0, vše pro $t \in (0, T)$. Konvergenci řad utvořených z dalších sčítanců v (??) jsme vyšetřili výše. Opět jsme tedy nalezli konvergentní majorantu pro $t > t_0$, z výše uvedených důvodů tedy řada $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\partial^2 c_n}{\partial x^2}$ stejnoměrně konverguje v čase t > 0.

Ověřili jsme předpoklady věty (??) a suma (??) je tedy řešením rovnice (??) za předpokladu, že

- (i) Funkce $\varphi(x)$ je omezená na [0, L].
- (ii) Funkce f(x,t) a $\frac{\partial f(x,t)}{\partial t}$ jsou omezené pro $x \in [0,L]$ a $t \in [0,T]$.
- (iii) Pro $t \in (0,T)$ a $x \in [0,L]$ je funkce f(x,t) spojitá vzhledem k x a derivace $\frac{\partial f(x,t)}{\partial x}$ existuje a je po částech spojitá vzhledem k x.
- (iv) f(0,t) = 0 pro $t \in (0,T)$.

V našich výpočtech bude $\varphi(x)$ spojitá na [0, L], je automaticky splněn bod (i). Funkce f(x, t) bude v našich výpočtech dokonce hladká pro $(x, t) \in [0, L] \times [0, T]$, to zajistí splnění předpokladů (ii) a (iii). Dodejme ještě, že T je konečné, avšak libovolně velké číslo, proto nám omezení $t \in [0, T]$ nebude vadit.

6 Řešení rovnice pro koncentraci vody v membráně PEM vodíkového článku

Nyní se pokusíme pomocí metody separace proměnných řešit rovnici (??) s danými okrajovými a počátečními podmínkami. Výpočet zjednodušíme ve všech případech tím, že budeme uvažovat pouze jednorozměrný model, budeme počítat rozložení koncentrace vody na úsečce s koncovými body na katodě a anodě membrány (viz obrázek ??).



Obrázek 8: Schéma membrány vodíkového článku v jednorozměrném modelu.

6.1 Řešení difúzní rovnice s nehomogenními okrajovými podmínkami

Metodou separace proměnných vypočteme koncentraci vody ve zjednodušeném případě, kdy považujeme D i n_d za konstanty. Rovnice (??) se tak zredukuje na difúzní rovnici (??). Postup pro řešení difúzní rovnice pro $x \in (0, L)$ s nenulovými okrajovými podmínkami jsme převzali z [?]. Najděme nyní tyto okrajové podmínky pro membránu vodíkového článku.

Jak jsme již zmíňovali, na katodě vodíkového článku je produkována voda. Pro vznik jedné molekuly vody jsou zapotřebí dva elektrony, které prošly vnějším obvodem, molární produkci vody tedy získáme vydělením odebíraného proudu (obecně časově proměnného) nábojem dvou molů elektronů 2F. Vztah (??) dává do souvislosti molární tok vody a gradient koncentrace:

$$\frac{i(t)}{2F} = -D\frac{\partial c}{\partial x}.$$

Katodu umístíme do bodu x = L, kde vnější normála míří ven z úsečky. Tok vody však míří opačným směrem, což nám do vztahu přidá další minus. Jako okrajovou podmínku na katodě tedy dostáváme

$$\frac{\partial c}{\partial x}(L,t) = \frac{i(t)}{2FD} =: j(t).$$
(53)

Uvažujme, že na anodě je všechna voda odebírána, okrajová podmínka pro anodu v počátku souřadnic bude mít tvar

$$c(0,t) = 0. (54)$$

Koncentrace vody v nulovém čase bude konstantní v celé membráně:

$$c(x,0) = c_0. (55)$$

Naším úkolem je tedy vyřešit rovnici

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0 \quad x \in (0, L) \quad t \in (0, T)$$
(56)

s okrajovými podmínkami (??) a (??) a počáteční podmínkou (??). Schéma této úlohy je znázorněno na obrázku ??.

V sekci ?? jsme našli postup pro řešení difúzní rovnice (??) s nenulovou pravou stranou a s homogenními okrajovými podmínkami. Úlohu s okrajovými podmínkami (??) a (??) převedeme na tento případ.

Budeme hledat řešení rovnice ve tvaru

$$c(x,t) = u(x,t) + v(x,t),$$
 (57)

kde funkce u(x,t) bude vyhovovat okrajovým podmínkám a funkce v(x,t) zajistí splnění rovnice a počátečních podmínek. Funkci v(x,t) volíme tak, aby splňovala homogenní okrajové podmínky, součet (??) pak bude vyhovovat nehomogenním okrajovým podmínkám. V našem případě můžeme zvolit

$$u(x,t) := xj(t),$$

zřejmě platí u(0,t) = 0, $\frac{\partial u}{\partial x}(L,t) = j(t)$. Dosadíme-li koncentraci ve tvaru (??) do rovnice (??), dostáváme

$$\frac{\partial v}{\partial t} + \frac{\partial (xj(t))}{\partial t} - D\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} - D\frac{\partial^2 (xj(t))}{\partial x^2} = 0$$

Upravíme-li tuto rovnici a označíme-li navíc $j'(t) = \frac{\partial j(t)}{\partial t}$, dostáváme rovnici pro v

$$\frac{\partial v}{\partial t} - D \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} = -xj'(t), \tag{58}$$

na kterou už můžeme aplikovat postup ze sekce ??, protože v má splňovat homogenní okrajové podmínky a pravá strana bude pro vhodná j(t) splňovat podmínky z konce sekce ??. Ze vztahu

$$c(x,0) = xj(0) + v(x,0) = c_0$$

získáme počáteční podmínku pro \boldsymbol{v}

$$v(x,0) = c_0 - xj(0).$$

Z (??) víme, že řešení v(x,t) bude ve tvaru

$$v(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} \left(k_n(0) + \int_0^t f_n(\tau) e^{\frac{(2n-1)^2 \pi^2}{4L^2} D\tau} \mathrm{d}\tau \right) e^{-\frac{(2n-1)^2 \pi^2}{4L^2} Dt} \sin\left(\frac{2n-1}{2L} \pi x\right), \quad (59)$$

kde

$$k_n(0) = \frac{2}{L} \int_0^L (c_0 - xj(0)) \sin\left(\frac{2n-1}{2L}\pi x\right) dx = \frac{4c_0}{(2n-1)\pi} + (-1)^n \frac{8Lj(0)}{(2n-1)^2\pi^2}$$
$$f_n(\tau) = \frac{2}{L} \int_0^L \left(-xj'(\tau)\right) \sin\left(\frac{2n-1}{2L}\pi x\right) dx = (-1)^n \frac{8Lj'(\tau)}{(2n-1)^2\pi^2}$$

Výslednou koncentraci získáme přičtením funkce u(x, t):

$$c(x,t) = v(x,t) + xj(t).$$
 (60)

6.2 Konstantní proud

V nejjednodušším případě, kdy $j(t) = j_0 = konst.$, je člen f_n nulový (j'(t) = 0) a ze sumy (??) úplně zmizí integrál přes čas. Dostáváme tak jednoduché řešení

$$c(x,t) = j_0 x + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{4c_0}{(2n-1)\pi} + (-1)^n \frac{8Lj_0}{(2n-1)^2 \pi^2} \right) e^{-\frac{(2n-1)^2 \pi^2}{4L^2} Dt} \sin\left(\frac{2n-1}{2L}\pi x\right),$$
(61)

který pro $t\gg 1$ přechází v

$$c(x,t) \xrightarrow{t\gg 1} j_0 x \tag{62}$$

Tento výsledek není překvapivý, říká nám, že po ustálení se koncentrace bude rovnoměrně zvyšovat od 0 na anodě po j_0L na katodě, gradient koncentrace bude všude konstantní.

6.3 První iterace pro nekonstantní n_d

V dalším kroku ponecháme stejné okrajové a počáteční podmínky, budeme však předpokládat proměnný koeficient elektroosmotického strhávání. Přesný analytický výpočet se nám provést nepodaří, získáme první přiblížení toho, jak závislost elektroosmotického strhávání ovlivní rozložení koncentrace v membráně.

Z experimentů víme, jak závisí n_d na koncentraci. Rovnici, kde n_d závisí na c, však analyticky řešit neumíme. Budeme proto postupovat tak, že do závislosti $n_d(c)$ dosadíme za c výsledek (??) a získáme tak závislost n_d na x. Experimentálně naměřená data se u různých autorů liší, v této práci budeme uvažovat závislost ve tvaru

$$n_d(c) = n_{d0} + \nu c^2. \tag{63}$$

Uvažujeme-li $c = j_0 x$ a dosadíme-li vztah (??) do rovnice (??) pro jednorozměrný případ s konstantním D, dostáváme

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(-D \frac{\partial c}{\partial x} + (n_{d0} + \nu (j_0 x)^2) \frac{i(t)}{F} \right) = 0$$

Připomeňme, že jsme označili $j(t) = \frac{i(t)}{2FD}$ a že v tomto případě uvažujeme $j(t) = j_0 = konst$. Po úpravě tak získáváme rovnici

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = -4\nu j_0^3 D x \quad x \in (0, L) \quad t \in (0, T)$$
(64)

s počátečními a okrajovými podmínkami

$$\frac{\partial c}{\partial x}(L,t) = j_0$$

$$c(0,t) = 0$$

$$c(x,0) = c_0$$

kterou opět převedeme na případ ze sekce ??.

Funkci c(x,t) opět napíšeme jako součet dvou funkcí, z nichž jedna zajistí splnění okrajových podmínek a druhá splnění rovnice.

$$c(x,t) = u(x,t) + z(x,t)$$
 (65)

Funkci u(x,t) opět můžeme zvolit jako $u(x,t) = j_0 x$. Funkce z bude splňovat homogenní okrajové podmínky a po dosazení (??) do rovnice (??) pro ni dostáváme vztah

$$\frac{\partial z}{\partial t} - D \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} = -4\nu j_0^3 D x \quad x \in (0, L) \quad t \in (0, T)$$

s počáteční podmínkou

$$z(x,0) = c_0 - j_0 x.$$

Tím jsme opět problém převedli do tvaru, který umíme řešit. Dokonce pokud zvolíme $j'(t) = 4\nu j_0^3 D$, bude tato rovnice stejného tvaru jako rovnice (??). Můžeme proto použít výsledek (??), kde

$$f_n(\tau) = (-1)^n \frac{32L\nu j_0^3 D}{(2n-1)^2 \pi^2} = konst.$$

Potom

$$\begin{split} \int_{0}^{t} f_{n}(\tau) e^{\frac{(2n-1)^{2}\pi^{2}}{4L^{2}}D\tau} \mathrm{d}\tau &= (-1)^{n} \frac{32L\nu j_{0}^{3}D}{(2n-1)^{2}\pi^{2}} \left[\frac{4L^{2}}{D(2n-1)^{2}\pi^{2}} e^{\frac{(2n-1)^{2}\pi^{2}}{4L^{2}}D\tau} \right]_{0}^{t} = \\ &= (-1)^{n} \frac{128L^{3}\nu j_{0}^{3}}{(2n-1)^{4}\pi^{4}} \left(e^{\frac{(2n-1)^{2}\pi^{2}}{4L^{2}}Dt} - 1 \right) \end{split}$$

a pro hledanou funkci $\boldsymbol{c}(\boldsymbol{x},t)$ dostáváme

$$c(x,t) = j_0 x + \sum_{n=1}^{\infty} \left[\left(\frac{4c_0}{(2n-1)\pi} + \frac{8Lj_0(-1)^n}{(2n-1)^2\pi^2} - \frac{128L^3\nu j_0^3(-1)^n}{(2n-1)^4\pi^4} \right) e^{-\frac{(2n-1)^2\pi^2}{4L^2}Dt} + \frac{128L^3\nu j_0^3(-1)^n}{(2n-1)^4\pi^4} \right] \sin\left(\frac{2n-1}{2L}\pi x\right).$$
(66)

Z tohoto složitého výrazu chování soustavy těžko poznáme, abychom si udělali představu o tomto řešení, podíváme se opět na řešení pro $t \gg 1$.

$$c(x,t\gg1) = j_0 x + \frac{8\nu j_0^3}{L} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{16L^4}{(2n-1)^4 \pi^4} \sin\left(\frac{2n-1}{2L}\pi x\right)$$
(67)

Všimněme si, že vrátíme-li se k označení ze sekce ??

$$\sqrt{\lambda_n} = \frac{2n-1}{2L}\pi$$

dostaneme sumu z výrazu (??) ve tvaru

$$\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{1}{\lambda_n^2} \sin \sqrt{\lambda_n} x.$$
(68)

Z předchozích výpočtů známe rozklad funkce x do naší Fourierovy řady (při stejném označení):

$$x = \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{1}{\lambda_n} \sin \sqrt{\lambda_n} x.$$

Tento vztah formálně dvakrát zintegrujeme a dostaneme tak

$$\frac{1}{6}x^3 + ax + b = \frac{2}{L}\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{1}{\lambda_n^2} \sin\sqrt{\lambda_n}x,$$

kde a a b jsou integrační konstanty, které určíme rozvedením levé strany rovnosti do naší Fourierovy řady⁹. Získáváme

$$\frac{1}{6}x^3 - \frac{1}{2}L^2x = \frac{2}{L}\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{1}{\lambda_n^2} \sin\sqrt{\lambda_n}x.$$

Funkce na levé straně výrazu splňuje předpoklady věty ??, je dokonce spojitá, a proto se rovná součtu své Fourierovy řady. Výraz (??) můžeme tedy napsat v jednoduchém tvaru

$$c(x,t \gg 1) = j_0 x + \frac{2\nu j_0^3}{3} \left(x^3 - 3L^2 x\right)$$
(69)

Z tohoto výsledku bychom mohli vypočítat druhou iteraci atd., použitím numerických metod bychom se dostali k přesnějšímu výsledku. V této práci se však spokojíme s tímto prvním přiblížením. Přestože jsme si vědomi jisté nepřesnosti tohoto výsledku, pokusíme se z něj vyvodit některé důsledky pro parametry vodíkové membrány.

Samozřejmým požadavkem na koncentraci vody v membráně je, aby měla všude nezápornou hodnotu. Nejprve vyšetříme výraz (??), tj. podíváme se na nerovnost

$$j_0 x + \frac{2\nu j_0^3}{3} \left(x^3 - 3L^2 x \right) \ge 0$$
 pro $x \in [0, L].$

Tento vztah přepíšeme na tvar

$$G(x) = x (x^2 - \gamma) \ge 0, \qquad \gamma = 3 \left(L^2 - \frac{1}{2\nu j_0^2} \right)$$

Pro $\gamma \leq 0$ je nerovnost pro $x \in [0,L]$ jistě splněna. V opačném případě platí

$$G'(x) = 3x^2 - \gamma = 3\left(x + \sqrt{\frac{\gamma}{3}}\right)\left(x - \sqrt{\frac{\gamma}{3}}\right)$$

a tento výraz je záporný pro $x \in (-\sqrt{\frac{\gamma}{3}}, \sqrt{\frac{\gamma}{3}})$. To znamená, že funkce G(x) je klesající na $(-\sqrt{\frac{\gamma}{3}}, \sqrt{\frac{\gamma}{3}})$ a vzhledem k tomu, že G(0) = 0, nemůže být splněna nerovnost $G(x) \ge 0$ pro všechna $x \in [0, L]$. Musí tedy platit

$$\gamma = 3\left(L^2 - \frac{1}{2\nu j_0^2}\right) \le 0.$$

 $^{^9 {\}rm T{\it i}m}$ máme na mysli, že ji vhodně prodloužíme na interval (-2L,2L)a provedeme rozvoj do Fourierovy řady.

Tato nerovnost nám potom dává vztah mezi odebíraným proudem a tloušťkou membrány. Platí $j_0 = \frac{i_0}{2FD}$, chceme-li tedy odebírat určitý proud i_0 , musí být splněna podmínka

$$L \le \frac{FD}{i_0} \sqrt{\frac{2}{\nu}}.$$
(70)

Chceme-li odebírat proud $i_0=0,6$ A.cm^{-2}, tak pro hodnoty (získané z [?] a [?]) $D=3.10^{-6} \rm cm^2.s^{-1}$ a $\nu=5.10^{-9} \rm mol^{-2}.m^{-6}$ dostáváme podmínku



$$L \le 100 \ \mu m.$$

Obrázek 9: Ustálené rozložení koncentrace vody na membráně PEM palivového článku tloušťky $L = 100 \mu \text{m}$ v prvním přiblížení pro proměnný koeficient elektroosmotického strhávání. Červená křivka přísluší proudu $i_0 = 0,55 \text{ A.cm}^{-2}$, zelená křivka meznímu proudu $i_0 = 0,60 \text{ A.cm}^{-2}$ a modrá křivka proudu $i_0 = 0,65 \text{ A.cm}^{-2}$, pro který již dostáváme nefyzikální výsledek. Znamená to, že tak vysoký proud nelze odebírat.

Naopak, máme-li membránu o určité tloušťce L, dostáváme omezení na maximální proud, který můžeme odebírat:

$$i_0 \le \frac{FD}{L} \sqrt{\frac{2}{\nu}}.$$

Pro $L = 100 \ \mu \text{m}$ tak při výše uvedeném ν a D máme podmínku

$$i_0 \le 0, 6 \text{ A.cm}^{-2}$$
.

V grafu ?? je pro $L = 100 \ \mu \text{m}$ vykreslena koncentrace vody v membráně v závislosti na x pro různé hodnoty i_0 . Vidíme, že pro příliš velký proud dostáváme nefyzikální řešení, kde koncentrace klesne pod nulu.

Koncentrace vody pro malé časy by mohla v určitém případě klesnout pod nulu (například zadáme-li nulovou počáteční koncentraci). Rozbor plného tvaru řešení (??) zde nebudeme provádět, avšak uved'me, že pokud L splňuje podmínku (??) a zadámeli dostatečně velkou počáteční koncentraci¹⁰, potom bude koncentrace vždy kladná. Na obrázku ?? vidíme trojrozměrný graf popisující rozložení koncentrace vody v membráně od času t = 0 s, kdy je koncentrace v membráně konstantní, do času t = 10 s, kdy už se rozložení koncentrace blíží k ustálenému rozložení zachycenému na grafu ??. Graf je vykreslen pro hodnoty $L=100 \ \mu m$, $i_0 = 0,55 \ A.cm^{-2}$ a $c_0 = 2000 \ mol.m^{-3}$ (pro tyto hodnoty L a i_0 je nutné zadat počáteční koncentraci $c_0 > 700 \ mol.m^{-3}$, aby i pro malé časy byla koncentrace všude kladná). Pro názornost uvádíme dvě různá natočení tohoto grafu.



Obrázek 10: Rozložení koncentrace vody na membráně PEM palivového článku v prvním přiblížení pro proměnný koeficient elektroosmotického strhávání. Souřadnice x popisuje polohu v membráně, souřadnice t časový průběh.

6.4 Sinusový průběh odebíraného proudu

Vypočítáme koncentraci vody v membráně pro okrajové podmínky

$$\frac{\partial c}{\partial x}(L,t) = j_0 \sin \omega t$$
$$c(0,t) = 0$$

¹⁰Mezní počáteční koncentraci jsme hledali pomocí matematického programu Maple tak, že jsme vykreslovali trojrozměrné grafy pro různé počáteční koncentrace a zkoumali, kdy bude koncentrace vždy a všude kladná. K čemu jsme tímto postupem došli v konkrétním případě s daným L a i_0 uvádíme níže

Zajímat nás bude první půlperioda průběhu proudu, tj. koncentrace v čase $t \in (0, \frac{\pi}{\omega})$, což představuje náhlý a časové omezený odběr proudu. Tato situace při používání vodíkových článků může nastat například v případě motorů vozidel poháněných vodíkovým článkem.

Opět využijeme vzorec (??), pro přehlednost budeme používat značení (??). Pro

$$f_n(\tau) = (-1)^n \frac{2j_0 \omega \cos \omega \tau}{L\lambda_n}$$

vypočítáme

$$\int_0^t f_n(\tau) e^{\lambda_n D\tau} d\tau = \frac{2j_0 \omega}{L \lambda_n} (-1)^n \int_0^t \cos \omega \tau e^{\lambda_n D\tau} d\tau =$$
$$= \frac{2j_0 \omega}{L \lambda_n} (-1)^n \frac{\lambda_n D + (\omega \sin \omega t - \lambda_n D \cos \omega t) e^{\lambda_n Dt}}{(\lambda_n D)^2 + \omega^2}$$

Uvážíme-li, že j(0) = 0, dostáváme výsledek

$$c(x,t) = j_0 x \sin \omega t + \sum_{n=1}^{\infty} \left[\left(\frac{2c_0}{L\sqrt{\lambda_n}} + \frac{2j_0 \omega D(-1)^n}{L\left((\lambda_n D)^2 + \omega^2\right)} \right) e^{-\lambda_n D t} + \frac{2j_0 \omega (-1)^n \left(\omega \sin \omega t - \lambda_n D \cos \omega t\right)}{L\lambda_n \left((\lambda_n D)^2 + \omega^2\right)} \right] \sin\left(\sqrt{\lambda_n} x\right).$$
(71)

Opět požadujeme nezápornost funkce c(x,t), avšak nalézt podmínku pro splnění tohoto požadavku není snadné. Budeme tedy opět využívat matematický program Maple a hledat alespoň přibližnou podmínku na hodnotu ω pro zadanou tloušťku membrány L, velikost maximálního odebíraného proudu i_0 a počáteční koncentraci c_0 .

Protože nás nyní zajímá pouze omezený časový interval, nelze již zanedbat člen s tlumící exponencielou. Pokud si však necháme nakreslit grafy jednotlivých členů sumy ve výrazu (??), zjistíme, že již druhý člen je kromě oblasti pro časy blízké t = 0 zanedbatelný. Proto budeme uvažovat pouze první člen sumy, $\lambda_1 = \left(\frac{\pi}{2L}\right)^2$. Dále budeme hledat podmínku nezápornosti výrazu (??) v čase $t = \frac{\pi}{\omega}$. K tomuto zjednodušení nás vede zkoumání grafů koncentrace vody pro různá ω , koncentrace se totiž do záporných hodnot dostala právě na konci zkoumaného časového úseku. Budeme tedy zkoumat výraz

$$c(x,\frac{\pi}{\omega}) \doteq \left(\frac{4c_0}{\pi} e^{-D(\frac{\pi}{2L})^2 \frac{\pi}{\omega}} - \frac{2j_0 \omega D\left(e^{-D(\frac{\pi}{2L})^2 \frac{\pi}{\omega}} + 1\right)}{L\left(\left(\frac{\pi}{2L}\right)^4 D^2 + \omega^2\right)}\right) \sin\left(\frac{\pi}{2L}x\right).$$

Výraz sin $\frac{\pi}{2L}x$ je na $x \in (0, L)$ všude kladný, budeme tedy zkoumat pouze kladnost výrazu stojícím před ním v závorce

$$F(\omega) := \frac{4c_0}{\pi} e^{-\frac{D\pi^3}{4L^2\omega}} - \frac{2j_0\omega D\left(e^{-\frac{D\pi^3}{4L^2\omega}} + 1\right)}{L\left(\frac{\pi^4 D^2}{16L^4} + \omega^2\right)} > 0$$
(72)

Nerovnost pro ω vyjádřit neumíme, mezní hodnoty nalezneme z grafu funkce $F(\omega)$. Uvažujeme maximální hodnotu odebíraného proudu $i_0=0,3~{\rm A.cm^{-2}}$ (tento proud je



Obrázek 11: Průběh funkce $F(\omega)$ v závislosti na tloušťce membrány L a frekvenci ω .

odebírán v čase $t = \frac{\pi}{2\omega}$), tloušťku membrány vyneseme jako druhý parametr v trojrozměrném grafu. Na obrázku ?? potom vidíme, že ω klesá pro malé hodnoty pod nulu (malá hodnota ω přestavuje pomalý odběr proudu) a že závislost na ω je příznivější pro tlustší membrány (vidíme, že pro L = 1 mm nastává pokles pod nulu pouze v malé oblasti, pro ještě větší L by nenastával pokles pod nulu vůbec).

Typická tloušťka PEM membrány se však pohybuje okolo hodnoty 100 μ m, uvažujme tedy například membránu tloušťky 200 μ m. Pro tuto hodnotu L je v levé části obrázku ?? vykreslena závislost funkce $F(\omega)$ na frekvenci ω . Vidíme, že $F(\omega)$ kladných hodnot nabývá přibližně pro $\omega > 15 \text{ s}^{-1}$, tj. pro odběr proudu, který trvá méně než $\frac{\pi}{15} \text{ s} \doteq 0, 2 \text{ s}$. Vrátíme-li se ke zkoumání původního výrazu (??), zjistíme, že mez pro ω je o něco vyšší (pro výše uvedené hodnoty je výraz (??) všude kladný pro $\omega > 22 \text{ s}^{-1}$). Jsme si tedy vědomi jisté nepřesnosti dané způsobem zkoumání výrazu (??), avšak charakter podmínky na frekvenci ω jsme našli. Na obrázku ?? vpravo vidíme průběh koncentrace vody pro $\omega = 25 \text{ s}^{-1}$, tj. pro puls, který trvá přibližně 0,13 s.

Pokud bychom chtěli odebírat proud i v delších pulsech (to je velice často žádoucí), museli bychom vyrobit tlustší membránu nebo odebírat menší proud. Uveď me jako příklad, že pro maximální odebíraný proud $i_0 = 0,03$ A.cm⁻² by byla možná libovolná hodnota ω již pro membránu tloušťky 200 μ m.

7 Shrnutí výsledků

Našli jsme řešení rovnice (??) pro jednorozměrný model difúze vody membránou vodíkového palivového článku. Nejprve jsme nalezli řešení této rovnice za předpokladu, že difúzní koeficient i koeficient elektroosmotického strhávání jsou konstatntní v celé membráně. Toto



Obrázek 12: Vlevo: Průběh funkce $F(\omega)$ v závislosti na frekvenci ω pro $L = 200 \ \mu\text{m}$, vpravo: rozložení koncentrace vody pro $L = 200 \ \mu\text{m}$ a $\omega = 25 \ \text{s}^{-1}$.

řešení závisí na průběhu odebíraného proudu i(t), obecně jsme koncentraci vody vyjádřili vztahem (??) a (??). Pro některé speciální případy odebíraného proudu jsme tento výraz vyčíslili a vyvodili z výsledku některé závěry.

Nejprve jsme uvažovali odebírání konstantního proudu i_0 . Zjistili jsme, že v tomto případě se koncentrace ustálí na jednoduchém rozložení koncentrace (??). Pro konstantní odebíraný proud jsme se také pokusili zjistit, jaký vliv bude mít proměnnost koeficientu elektroosmotického strhávání na rozložení koncentrace vody. Ukázalo se, že v tomto případě pro nevhodné parametry membrány můžeme dostat nefyzikální řešení, kdy koncentrace klesá pod nulu (viz graf ??). To znamená, že by membrána v některých místech zcela vyschla a vážně by se narušila funkčnost palivového článku. Proto musíme volit tloušťku membrány a odebíraný proud ve správném poměru, což vyjadřuje vztah (??). Je také nutné zadat dostatečně velkou počáteční koncentraci, kterou jsme odhadli z grafu výsledné koncentrace vody tak, abychom dosáhli jejích nezáporných hodnot. Zadáme-li správné parametry membrány a správnou počáteční koncentraci, získáme všude kladnou koncentraci vody jako např. na obrázku ??.

V sekci ?? jsme se vrátili ke konstatní hodnotě n_d , uvažovali jsme ale proměnný odebíraný proud ve tvaru sinusového pulsu. Opět jsme zkoumali, kdy dostaneme nefyzikální výsledek, v jakém případě by membrána zcela vyschla. Pomocí různých zjednodušení jsme našli přibližnou podmínku na frekvenci ω , která udává dobu trvání odběru. Ta říká, že ω musí být větší než určitá mezní hodnota, tj. puls nesmí být příliš dlouhý. Často chceme proud odebírat v delších pulsech, potom však není možné odebírat tak vysoký proud. Výsledky naší analýzy dávají zásadní omezení na tloušťku membrány palivového článku v závislosti na jejích fyzikálních vlastnostech a charakteru odebíraného proudu. Na druhou stranu musíme brát v úvahu významná omezení použitých matematických metod. Ty neumožňují používat experimentálně zjištěné závislosti parametrů membrány (difúzního koeficientu a koeficientu elektroosmotického strhávání) na koncentraci vody v membráně, ale pouze jejich aproximace konstantními hodnotami.