

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

FAKULTA PEDAGOGICKÁ

KATEDRA MATEMATIKY, FYZIKY A TECHNICKÉ VÝCHOVY

**Degradace membrány a katalytických vrstev ve
vodíkových palivových článkách**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Jakub Lapka

Fyzika se zaměřením na vzdělávání

Vedoucí práce: PhDr. Martin Tomáš, Ph.D.

Plzeň 2019

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a zdrojů informací.

V Plzni, 28. března 2019

.....

vlastnoruční podpis

OBSAH

ÚVOD.....	2
1 PEM PALIVOVÝ ČLÁNEK.....	3
2 VZNIK ELEKTRICKÉHO NAPĚTÍ A ÚČINNOST.....	7
3 PEM MEMBRÁNA	17
3.1 DEGRADACE MEMBRÁNY.....	19
3.2 MECHANICKÁ DEGRADACE MEMBRÁNY	19
3.3 TEPELNÁ DEGRADACE MEMBRÁNY	20
3.4 CHEMICKÁ DEGRADACE MEMBRÁNY.....	22
4 KATALYTICKÁ VRSTVA	29
4.1 DEGRADACE KATALYTICKÝCH VRSTEV	29
5 VÝZKUM DEGRADACE.....	32
6 MATEMATICKÉ MODELOVÁNÍ.....	34
6.1 MATEMATICKÉ MODELOVÁNÍ DEGRADACE	38
6.1.1 KUBANTŮV MODEL CHEMICKÉ DEGRADACE MEMBRÁNY	40
6.1.2 KINGŮV MODEL CHEMICKÉ DEGRADACE MEMBRÁNY	48
6.1.3 COULONŮV MODEL CHEMICKÉ DEGRADACE MEMBRÁNY.....	52
6.1.4 ODVOZOVÁNÍ MODELŮ Z VÝSLEDKŮ EXPERIMENTÁLNÍHO MĚŘENÍ.....	52
6.1.5 MODEL Vlivu DYNAMICKÉHO PROVOZU NA DEGRADACI MEMBRÁNY	53
6.1.6 FUNDAMENTÁLNÍ STUDIUM MECHANICKÉ A CHEMICKÉ DEGRADACE MEMBRÁN	54
6.1.7 FAULT TREE ANALÝZA DEGRADACE SOUČÁSTÍ PALIVOVÉHO ČLÁNKU	54
6.1.8 WU BIHO MODEL DEGRADACE KATALYTICKÝCH VRSTEV	55
7 POROVNÁNÍ KUBANTOVA A KINGOVA MODELU.....	59
ZÁVĚR	61
RESUMÉ.....	62
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	63

ÚVOD

Palivový článek s polymerní elektrolytickou membránou se do budoucnosti jeví jako zařízení velmi vhodné pro výrobu elektrické energie. Jeho lokálně bezemisní provoz, možnost provozu na palivo vyrobené z obnovitelných zdrojů a v neposlední řadě dobré výkonové parametry tyto články předurčují zejména k použití v dopravních prostředcích a v přenosných či energetických zařízeních.

Jedním z problémů, které zatím brání jejich širšímu rozšíření do komerční sféry, je životnost důležitých komponent palivových článků. Membrány a katalytické vrstvy v současné době nedosahují ještě takové úrovně životnosti, aby bylo možno palivové články dlouhodobě a bez rizika používat. Degradace a odolnost těchto klíčových součástí je neustále podrobována intenzivnímu výzkumu. Jednou z perspektivních možností, jak tuto degradaci zkoumat, analyzovat a získané výsledky následně využít při vývoji a konstrukci palivových článků, je tvorba teoretických modelů zaměřených přímo na degrační mechanismy.

V první části práce je vysvětlen základní princip a složení palivového článku a jeho výhody a nevýhody. V další kapitole je vysvětlen vznik elektrického napětí (a účinnost přeměny chemické energie na elektrickou) v palivovém článku s ohledem na parametry, které elektrické napětí různým způsobem ovlivňují. Tato kapitola je velmi důležitá, protože degradace má většinou vliv právě na elektrický výkon palivového článku.

Ve třetí části je proveden popis a princip funkce polymerní membrány a následně také teoretická rešerše dosud známých degračních mechanismů, které membránu poškozují.

Ve čtvrté části je proveden popis a princip funkce katalytických vrstev a rešerše dosud známých degračních mechanismů, které poškozují právě katalytické vrstvy.

V části páté jsou popsány současné metody experimentálního zkoumání vlastností palivových článků.

V části šesté byl proveden cíl této práce a tím je základní popis a následná rešerše teoretických modelů zabývajících se degradací membrán a katalytických vrstev. Jsou zde uvedeny modely zabývající se jak výkonovými parametry, tak také modely zabývající se degradací, na které je tato práce zaměřena. Dva konkrétní modely byly podrobně analyzovány a následně v poslední části práce porovnány mezi sebou.

1 PEM PALIVOVÝ ČLÁNEK

Palivový článek je zařízení, které má za cíl transformovat chemickou energii v palivu na energii elektrickou. K této přeměně dochází při reakci vodíku s kyslíkem na elektrodách – na anodě a katodě. Anoda je záporným a katoda kladným pólem. Na anodu je přiváděn vodík a na katodu kyslík. Kyslík může být dodáván z tlakové lahve, případně ve formě vzduchu z atmosféry. Vodík je dodáván buď z tlakové lahve, nebo může být získáván reformací z jiných látek (ze zemního plynu, metanolu, etanolu, čpavku a dalších). Odpadním produktem palivových článků je voda [1].

U elektrod je snaha o dosažení co největšího povrchu, aby byla zvýšena pravděpodobnost, že k reakcím mezi kyslíkem a vodíkem dojde, a dále musejí být elektricky vodivé. Proto se většinou vyrábějí z grafitu, který je navíc porézní, čímž umožňuje vznik trojfázového rozhraní mezi elektrodou, reaktanty a elektrolytem. Elektrody se na rozdíl od elektrod akumulátorů a baterií reakce neúčastní (v ideálním případě). Část elektrody v těsné blízkosti elektrolytu je tvořena katalytickou vrstvou a zbytek elektrody je plynově difúzní vrstva. Plynově difúzní vrstva obsahuje v celém svém objemu teflon, aby se na ní nedržela voda, která by bránila reaktantům v kontaktu s elektrodou [1][2][3].

Aby mohlo dojít k reakcím mezi vodíkem a kyslíkem i při relativně nízkých teplotách, je zapotřebí katalyzátor. Ten je tvořen platinovými částicemi nanesenými na elektrodu v těsné blízkosti membrány, a jak již bylo zmíněno, tato vrstva se nazývá katalytická vrstva [1][2][3].

Další důležitou součástí je elektrolyt ve formě PEM (*Polymer Electrolyte Membrane*, případně *Proton Exchange Membrane*) membrány, jež dělí elektrody od sebe, slouží pro transport protonů a zabraňuje průchodu aniontů, elektronů a reaktantů. Aby mohla membrána plnit funkci, je nezbytné, aby obsahovala určité množství vody [1].

Elektrolyt spolu s elektrodami tvoří palivovou celu a je z obou stran překryt deskami, ve kterých jsou z vnitřní strany vyřezány kanálky zásobující anodu a katodu reaktanty. Protože v praxi bývají tyto cely sériově spojeny do baterií, používají se k oddělení sousedních cel tzv. bipolární desky. Z unipolárních desek na okrajích článku jsou vyvedeny kolíky (případně se používají přímo sběrné desky), které slouží k odběru elektrického proudu [1][4].

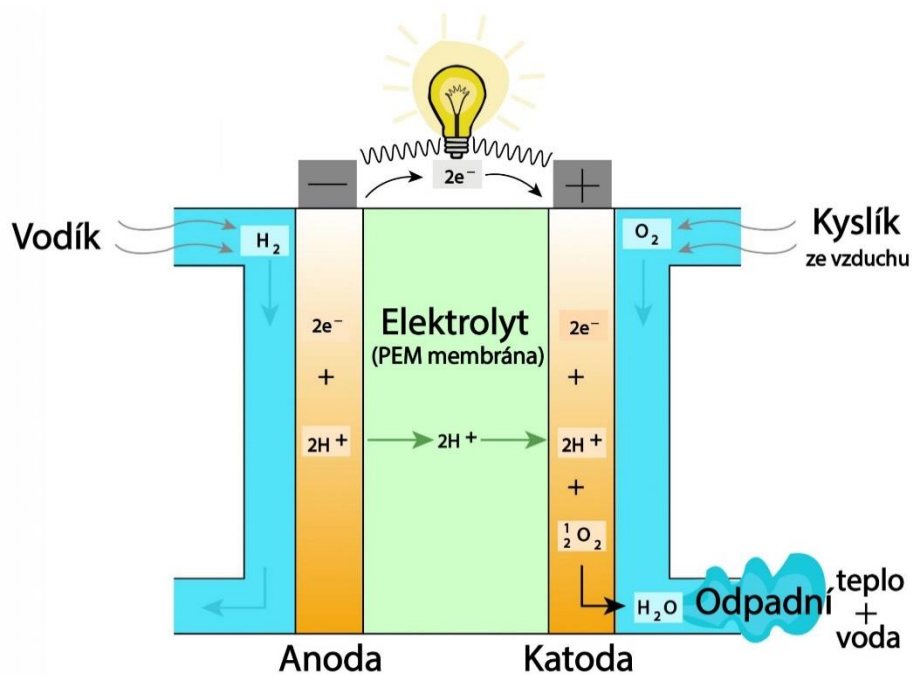
PEM články mají potenciál pro využití jakožto zdroj energie pro dopravní prostředky, pro elektroniku, nebo jako zdroj energie v domácnostech či průmyslu. Jejich výhodou je vysoká proudová hustota, díky které mohou mít vysoký výkon při malých rozměrech a nízké hmotnosti. Do budoucnosti je s těmito články počítáno kvůli nezávislosti na fosilních palivech a bezemisnímu provozu (pokud není vodík získáván reformací z fosilních paliv nebo elektrolýzou vody s využitím elektřiny vyrobené v tepelných elektrárnách). Výhodou vodíku je, že může být získáván za použití elektřiny z obnovitelných zdrojů. Mezi další výhody patří nízká provozní teplota pohybující se mezi 30 a 100°C (pokud článek pracuje za vyššího tlaku, je možno dosáhnout i vyšších teplot), umožňující rychlé spouštění článku. Další výhodou je téměř bezhlučný provoz (zde ovšem záleží na provedení příslušenství, tedy chlazení, dopravě vzduchu apod.). Elektromobily s palivovým článkem mají oproti elektromobilům využívajícím akumulátory obrovskou výhodu v možnosti rychlého tankování vodíku a mají také mnohem větší dojezd na jedno naplnění nádrže. Výhodou je také nižší hmotnost celé sestavy článků včetně zásobníku vodíku v porovnání s akumulátory [1][5][6][7][8].

Mezi nevýhody PEM článků patří potenciální zranitelnost membrány a katalyzátoru teplotami pod bodem mrazu (kvůli obsahu vody), nicméně moderní články již dokáží pracovat i za teplot okolo -20°C až -30°C . Dosud je nevýhodou také poměrně nízká životnost membrán a katalytických vrstev. Palivové články degradují i v situacích, kdy jsou zapínány a vypínány, nebo dochází k dynamickým změnám odebíraného výkonu (což je typický příklad při provozu vozidla) [3][8][9][10][11][12].

Dále je nutné použít reaktanty, které neobsahují oxid uhelnatý, protože ten dokáže přispět k otravě katalyzátoru a způsobit pokles výkonu, či až nefunkčnost článku. K tomu může dojít v situaci, kdy se automobil poháněný palivovým článkem dostane do kolony, kde se v určitých okamžicích může vyskytovat vyšší lokální koncentrace oxidu uhelnatého z výfukových plynů [9].

Výroba a skladování vodíku patří mezi další faktory, které značně limitují používání palivových článků. Nízká provozní teplota omezuje možnosti výroby vodíku reformací z dostupnějších a snáze skladovatelných paliv. Z důvodu nízké sériovosti výroby a nutnosti použití drahých kovů, jako je platina, je na překážku také cena [13].

Palivové články však již našly uplatnění v ponorkách a v raketoplánech, kde jejich výhody převažují a nevýhody jsou zde méně citelné.



Obr. 1: schéma PEM palivového článku [14]

Existují také další typy článků, které se liší zejména použitým elektrolytem.

Mezi další nízkoteplotní typ patří AFC (*Alkaline Fuel Cell*) článek. Jedná se o nejstarší typ palivového článku. Elektrolytem je zde hydroxid draselný KOH fixovaný v azbestové matici. Výhodou tohoto typu je možnost použití levnějšího katalyzátoru. Značnou nevýhodou je však nutnost použití okysličovačla bez oxidu uhličitého, ideálně čistého kyslíku, kvůli nežádoucím reakcím mezi oxidem uhličitým a elektrolytem a dále vysoká cena [1][15].

Mezi středně-teplotní články patří PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*) článek. Elektrolytem je zde kyselina fosforečná H_3PO_4 . Provozní teplota se pohybuje okolo $200^\circ C$ [15].

Dalším typem je MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*) článek. Jedná se o vysokoteplotní článek pracující při teplotě okolo $650^\circ C$. Elektrolytem je tavenina skládající se z uhličitanu lithného Li_2CO_3 a z uhličitanu draselného K_2CO_3 . Tyto články pro svoji funkci nevyžadují drahé katalyzátory (které mohou být na bázi niklu) a umožňují vnitřní reformaci uhlovodíkových paliv [15].

Dalším vysokoteplotním typem je SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*) článek. Provozní teplota se pohybuje nad $800^\circ C$. Elektrolytem je směs oxidu zirkoničitého ZrO_2 a oxidu ytřitého Y_2O_3 . Stejně jako MCFC umožňují vnitřní reformaci uhlovodíkových paliv. Jsou

dobře využitelné pro výrobu tepla v kogeneračních systémech a stejně jako MCFC nevyžadují drahé katalyzátory [15].

2 VZNIK ELEKTRICKÉHO NAPĚTÍ A ÚČINNOST

Při přeměně chemické energie na elektrickou je vodík přicházející na anodu katalyticky rozložen na protony a elektrony. Elektrony jsou vedeny přes vnější elektrický obvod na katodu, kde dochází k jejich spojení s kyslíkem a s protony za vzniku vody dle (2.1). Na anodě probíhá reakce (2.2) a na katodě (2.3) [1][15].



Palivový článek produkuje stejnosměrný proud. Výsledná elektrická energie je součinem napětí, proudu a času. Elektrický výkon je definován jako součin proudu a napětí. Elektrická energie produkovaná článkem je závislá na množství přivedené chemické energie ve vodíku a kyslíku a na účinnosti přeměny této energie na energii elektrickou [2][16].

Chemická energie látek se skládá z více složek (termodynamických potenciálů). Skládá se z entalpie (též výhřevnost nebo spalné teplo), Helmholtzovy volné energie a Gibbsovy volné energie [2][3][17][18].

Entalpie je celková chemická energie obsažená v látce a vypočítá se takto:

$$H = U_v + pV \quad (2.4)$$

U_v je vnitřní energie a pV je mechanická energie (p je tlak a V je objem). Jedná se o energii, kterou je z látky možné uvolnit při spálení [18].

Helmholtzova volná energie se vypočítá takto [18]:

$$F = U_v - TS \quad (2.5)$$

TS je teplo (T je termodynamická teplota a S je entropie) [18].

Gibbsova volná energie se vypočítá takto [18]:

$$G = H - TS \quad (2.6)$$

Pro posouzení množství chemické energie přeměnitelné na energii elektrickou je důležitá Gibbsova energie a pro posouzení účinnosti přeměny je důležitá entalpie. Gibbsova energie je energie látky, kterou je možné převést na užitečnou práci (zde elektrickou), nicméně neuvažuje energii produktů reakce, schopnou konat další práci. Gibbsova energie má (stejně jako entalpie a Helmholtzova energie) formu potenciálu. Ta umožňuje stanovovat tuto energii ve formě rozdílu počáteční a koncové energie a pro usnadnění výpočtů je možné považovat tuto energii kdykoliv za nulovou. Z toho důvodu se posuzují hlavně změny této energie značené jako ΔG . Pokud by nedocházelo k žádným ztrátám, bylo by možné považovat přeměnu Gibbsovy energie na elektrickou, za vratnou (reverzibilní) a za této situace by bylo možné veškerou elektrickou energii převést zpět na energii chemickou (Gibbsovu), formou elektrolýzy vody na vodík a kyslík [2][18][19].

Pro výpočet změny Gibbsovy energie se využívá vztah [2]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.7)$$

Dalším vyjádřením Gibbsovy energie je vzorec [2]:

$$\Delta G = G_p - G_r = G_{H_2O} - G_{H_2} - G_{O_2} \quad (2.8)$$

G_p je Gibbsova energie produktu a G_r je Gibbsova energie reaktantů [2].

Pro zjednodušení posuzování termodynamických potenciálů je Gibbsova energie reaktantů považována za nulovou. To platí za normálního atmosférického tlaku (101,325 kPa) a za normální teploty (25°C). Hodnota Gibbsovy energie produktu G_p má hodnotu odlišnou od nuly. Pokud je výsledná změna Gibbsovy energie v záporné formě, znamená to, že energie je uvolňována a je možno ji využít a naopak, pokud je tato změna v kladné oblasti, znamená to, že energie je spotřebovávána a je nutno ji dodat, aby mohla reakce proběhnout [2][20].

Zde je důležitá Gibbsova energie vody jakožto produktu. Tato energie je závislá na teplotě a skupenství vody. Gibbsova energie vody s rostoucí teplotou a se změnou skupenství z vody na páru klesá [2].

Protože účinnost přeměny chemické energie na elektrickou není stoprocentní, přemění se vždy jistá část Gibbsovy energie na teplo. Této účinnosti se budeme věnovat dále [2].

Při výpočtu Gibbsovy energie se množství látky uvádí v molech. Pro zjištění množství elektronů, které se během reakce uvolní, je použita Avogadrova konstanta o velikosti $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Ta vyjadřuje celkové množství částic v jednom molu látky (včetně elektronů). Pokud Avogadrovou konstantou vynásobíme konstantou elementárního náboje $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, získáme Faradayovu konstantu $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, která udává velikost náboje, kterým disponuje právě jeden mol uvolněných elektronů [2].

Vztah pro výpočet elektrické energie má tvar [2]:

$$E = U_e I \quad (2.9)$$

kde $I = zF$, kde z udává počet elektronů uvolněných z jedné molekuly. Pokud dáme změnu Gibbsovy energie ΔG a elektrickou energii E do rovnosti, vznikne vztah:

$$\Delta G = U_e I \quad (2.10)$$

Ten je možno dále upravit do podoby (2.11). Pro výpočet teoreticky dosažitelného napětí použijeme Gibbsovu energii ΔG , Faradayovu konstantu F a počet elektronů z uvolněných z molekuly během reakce [2].

$$\Delta G = zFU_e \quad (2.11)$$

Vztah pro výpočet napětí bude po úpravě vypadat následovně:

$$U_e = \frac{\Delta G}{zF} \quad (2.12)$$

Reakce vodíku a kyslíku je exotermická a kromě elektrické energie se uvolňuje také teplo (jak již bylo zmíněno). Množství tohoto tepla závisí na účinnosti článku. Tu vypočítáme tak, že Gibbsovu energii vydělíme entalpií. Entalpie je taktéž závislá na teplotě a skupenství látky, proto je udávána separátně pro páru (výchřevnost) a pro vodu (spalné teplo). Rozdíl mezi těmito hodnotami je roven měrnému skupenskému teplu vypařování [2].

Hodnota napětí, kterou je možné získat z entalpie je rovna:

$$U_e = \frac{H}{zF} \quad (2.13)$$

Jediným rozdílem oproti výše zmíněnému vztahu je záměna Gibbsovy energie za entalpii. Vztah pro výpočet účinnosti potom vypadá takto:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} 100 \quad (2.14)$$

Toto je termodynamická účinnost článku. Z výše uvedeného je zřejmé, že účinnost kolísá v závislosti na skupenství a teplotě vody. Nízkoteplotní články tudíž dosahují vyšší termodynamické účinnosti než vysokoteplotní články [2]. Termodynamickou účinnost můžeme spočítat také podílem elektrických napětí:

$$\eta = \frac{U_s}{U_e} 100 \quad (2.15)$$

U_s je skutečné napětí článku a U_e je napětí získané z entalpie.

Dalším faktorem udávajícím účinnost je poměr množství paliva, které se skutečně využije a celkového množství paliva, které bylo přivedeno. Tento poměr se nazývá poměr využití paliva, který se vypočítá takto (2.16). Jeho hodnota se nejčastěji pohybuje okolo 0.95. Porovnávaná množství jsou udávána ve formě hmotnosti [2].

$$\eta_f = \frac{m_{\text{využitého paliva}}}{m_{\text{přiveděného paliva}}} 100 \quad (2.16)$$

Poměr využití paliva následně přidáme do vztahu pro celkovou účinnost článku:

$$\eta = \eta_f \frac{U_s}{U_e} 100 \quad (2.17)$$

Závislost napětí na tlaku látek se dá vypočítat pomocí Nernstovy rovnice. Ta stanovuje změnu Gibbsovy energie v závislosti právě na tlaku, jehož vliv se počítá pomocí aktivity látek a , která je poměrem tlaku látky P a tlaku látky P_0 za normálních podmínek ve formě vztahu (2.18). Tlak je možné pro zjednodušení udávat v barech (atmosférách).

$$a = \frac{P}{P_0} \quad (2.18)$$

Samotná Nernstova rovnice má podobu:

$$\Delta G = \Delta G_0 - RT \ln \left(\frac{a_{H_2} a_{O_2}}{a_{H_2O}} \right) \quad (2.19)$$

ΔG_0 je Gibbsova energie za normálních podmínek (ekvivalentní té, o které bylo pojednáno výše) a R je univerzální plynová konstanta [2].

Pokud rovnici budeme chtít využít pro výpočet napětí, upravíme ji do podoby:

$$U_e = -\frac{\Delta G}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{H_2} a_{O_2}}{a_{H_2O}} \right) = -U_{e0} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{H_2} a_{O_2}}{a_{H_2O}} \right) \quad (2.20)$$

Hodnota $-U_{e0}$ označuje Gibbsovo napětí vytvořené za normálních podmínek [2].

Pokud budeme chtít počítat s tlakem látek, získá rovnice podobu:

$$U_e = -U_{e0} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\frac{P_{H_2}}{P_0} \frac{P_{O_2}}{P_0}}{\frac{P_{H_2O}}{P_0}} \right) \quad (2.21)$$

Zde se již počítá přímo s parciálním tlakem látek. Po zjednodušení (udávání tlaku v barech), se rovnice zjednoduší na:

$$U_e = -U_{e0} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}}{P_{H_2O}} \right) \quad (2.22)$$

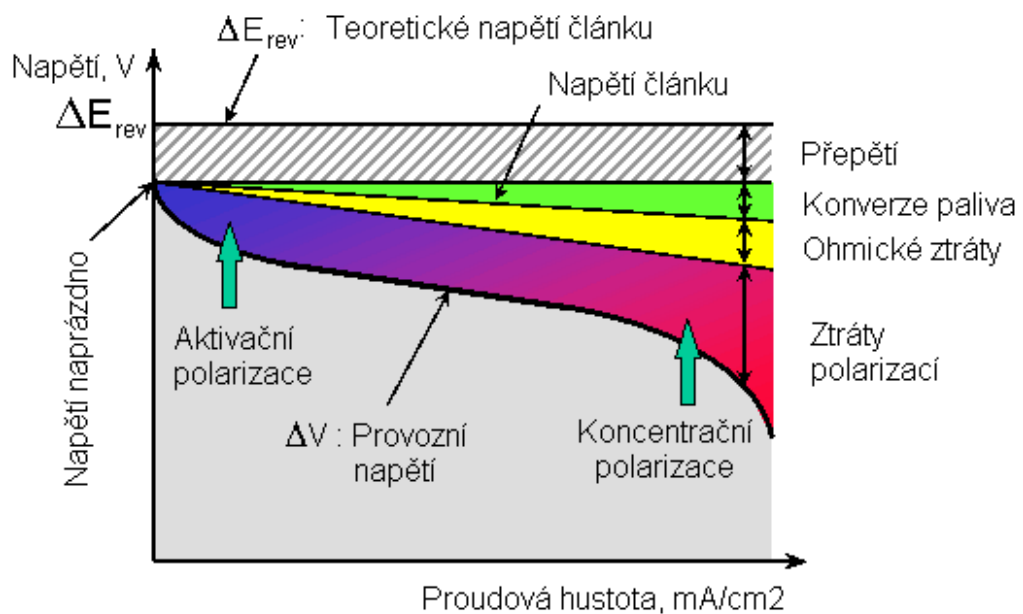
Protože kyslík je přiváděn většinou ve formě vzduchu a vodík je do některých článků přiváděn ve formě reformátu, je v těchto případech důležité počítat s parciálním tlakem vodíku a kyslíku. Stejně pravidlo platí i pro vodu [2].

Parciální tlak závisí na poměru vodíku, kyslíku a vody ve směsi a označuje se jako α , β a γ . Těmito veličinami se celkový tlak látek násobí a takto získáme hodnotu tlaku potřebnou pro výpočet [2]:

$$U_e = U_{e0} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\alpha \cdot \beta^{\frac{1}{2}}}{\gamma} \right) \quad (2.23)$$

Z Nernstovy rovnice je zřejmé, že se zvyšujícím se tlakem vodíku a kyslíku se napětí zvyšuje a naopak se zvyšujícím se tlakem vodní páry se snižuje. Toto napětí je nazýváno Nernstovo. Je zřejmé, že pomocí této rovnice (a výše zmíněných) je možné určit také závislost napětí na teplotě [2].

Napětí vypočítané pomocí Gibbsovy energie je maximální napětí, které je článek teoreticky schopen vyvinout. Pokud je k článku připojen elektrický obvod, kterým protéká proud, napětí se se vzrůstající proudovou hustotou snižuje. Napětí je nižší než vratné již tehdy, kdy se proudová hustota limitně blíží nule. Nejdříve dochází ke skokovému poklesu napětí a poté napětí klesá pomalu a téměř lineárně. V případě odběru ještě větších proudů se pokles napětí dále zvyšuje [2].



Obr. 2: Polarizační křivka [19]

Úbytek napětí je způsoben ztrátami v článku. Závislost úbytku napětí na proudové hustotě je znázorněna pomocí polarizační křivky (Obr. 2) [19].

Ke ztrátě napětí dochází i při provozu bez připojeného obvodu (případně s nulovým odběrem proudu) kvůli průniku vodíku skrz membránu ke katodě (tzv. ztráty vnitřním vedením) a z důvodu přítomnosti katalyzátoru zde dochází k tvorbě vody, aniž by byla vytvořena elektrická energie. Dále může docházet k průniku kyslíku k anodě, a ten může

na katalytické vrstvě reagovat za vzniku vody či v horším případě peroxidu vodíku. K průniku elektronů může docházet též, ale tento jev není tak častý a nezpůsobuje takové ztráty jako průnik reaktantů. Ztráty vnitřním vedením způsobují značné snížení elektromotorického napětí. K tomuto jevu může docházet zejména při vyšším tlaku reaktantů, kdy je pro ně snazší difúze skrz membránu. Pokud je membrána mechanicky poškozena, dochází k ještě intenzivnějšímu průniku a ztráta napětí může být z hlediska elektrického výkonu až fatální [5][10][11].

Protože tyto ztráty jsou vnitřní, nejdou nijak přímo měřit (*in-situ*). Jedinou možností posuzování těchto ztrát je porovnání energie přivedeného paliva a energie uvolněné [2].

Pro možnost porovnání vznikla rovnice udávající závislost proudu na spotřebě plynu S_p . Tato rovnice má tvar:

$$S_p = \frac{I}{zF} \text{ případně } I = S_p zF \quad (2.24)$$

Spotřeba je měřena v molech za sekundu [2].

Mezi klíčové ztráty dále patří aktivační (polarizační) ztráta napětí ΔU_{akt} . Velikost této ztráty je závislá na rychlosti reakcí, jsou-li reakce pomalé, je ztráta vyšší. Tyto ztráty jsou významné zejména u nízkoteplotních článků. Velikost aktivačních ztrát se mění se změnou proudové hustoty [2].

Pro započítání reakce je nutné dodat reaktantům aktivační energii. Rozdíl mezi celkovou energií látky a aktivační energií je energie, která se uvolní při reakci. Pokud aktivační energii nedodáme, reakce neproběhne. Pro snížení aktivační energie se používají tři způsoby. Zvětšení reakční plochy elektrod, zvýšení teploty pro zvýšení energie částic (a tedy zvýšení intenzity srážek) a použití katalyzátoru pro snížení aktivační energie [2][19].

Aktivační ztrátu je možné vypočítat pomocí Tafelovy rovnice:

$$\Delta U_{akt} = a \log \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (2.25)$$

Pro zjednodušení je používán také přirozený logaritmus:

$$\Delta U_{akt} = A \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (2.26)$$

Konstanta a , případně A označuje rychlost reakce. Se zmenšováním rychlosti vzrůstá hodnota této konstanty. Veličina i značí proudovou hustotu a veličina i_0 značí výměnnou proudovou hustotu. Pokud není článek zapojen do obvodu (proudová hustota je nulová), probíhají reakce mezi vodíkem a kyslíkem také, ale současně probíhá i zpětná reakce. Během těchto reakcí se elektrony neustále pohybují mezi reaktanty a elektrodami a proud těchto elektronů je nazýván výměnná proudová hustota a je označován i_0 . Výměnná proudová hustota udává, jak aktivní je povrch elektrod a jak vysoká bude afinita reakce. Snahou technologů je zajistit, aby aktivita byla co nejvyšší. Toho se dá dosáhnout správnou volbou materiálu elektrod a zvýšením reakční plochy. Hodnotu výměnné proudové hustoty je dále možné zvýšit zvýšením teploty, nicméně zde panuje omezení maximální možné teploty pro PEM články (o důvodech tohoto omezení bude pojednáno v další části práce). Hodnotu i_0 je možné dále zvýšit použitím co nejčistšího paliva a okysličovadla, kde bude co nejvyšší koncentrace vodíku a kyslíku, která zajistí vysokou pravděpodobnost reakcí a zvýšením tlaku reaktantů [2].

Čím je reakce rychlejší, tím vyšší je hodnota výměnné proudové hustoty i_0 a současně klesá ztráta napětí v závislosti na proudové hustotě. Konstanta A je definována rovnicí:

$$A = \frac{RT}{z\alpha F} \quad (2.27)$$

Konstanta α je nazývána koeficient transportu náboje. Jeho hodnota se pohybuje v rozmezí od 0 do 1 a závisí na materiálu elektrod a na reakci. Tato hodnota je různá pro anodu a katodu. Na katodě je hodnota nižší, a tudíž zde dochází k větším ztrátám [2].

Pokud Tafelovu rovnici převedeme do podoby, se kterou je možné počítat proud I , získá tvar:

$$I = i_0 \exp \left(\frac{2\alpha F \Delta U_{Akt}}{RT} \right) \quad (2.28)$$

Tato rovnice je nazývána Butler-Volmerova a je rovnocennou alternativou k Tafelově rovnici [2].

Pokud by alespoň na jedné elektrodě nedocházelo ke ztrátě napětí, Nernstova rovnice by vypadala následovně:

$$U_e = U_{e0} - A \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (2.29)$$

Nernstova rovnice zahrnující ztráty vnitřním vedením má tvar:

$$U_e = U_{e0} - A \ln \left(\frac{i + i_n}{i_0} \right) \quad (2.30)$$

kde i_n je označení pro ztráty vnitřním vedením.

Dalším typem ztrát jsou ohmické ztráty způsobené elektrickým odporem elektrod, bipolárních desek a také membrány. Ohmická ztráta je závislá na velikosti odporu a na proudu dle [2][16]:

$$\Delta U_{\Omega} = IR = ir \quad (2.31)$$

Veličiny s malým písmenem jsou použity proto, že jsou uvažovány měrné hodnoty odporu a proudové hustoty. Odpor je možné snížit použitím elektrod s menším měrným odporem, ztenčením membrány (odpor vzrůstá s délkou vodiče), vyšším zvlhčením membrány a snížením teploty (s teplotou roste měrný odpor vodičů) [2][16].

Ztrátu napětí při růstu proudové hustoty může dále způsobovat snižující se koncentrace (a parciální tlak) kyslíku, způsobená rychlou spotřebou. Na anodě může být ztráta způsobena pro změnu snižujícím se tlakem vodíku. Rychlá tvorba vody může zaplavovat difúzní vrstvu, bránit kontaktu kyslíku s katalyzátorem a způsobovat další ztrátu napětí (*flooding*). Tyto ztráty jsou nazývány koncentrační ztráty [13]. Rovnice pro tento pokles napětí je zmíněna výše v podobě Nernstovy rovnice (2.19) [2].

Pokles napětí při změně tlaku látek se dá vypočítat následovně:

$$\Delta U_{konc} = -\frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_l} \right) = -B \ln \left(1 - \frac{i}{i_l} \right) \quad (2.32)$$

i_l je hodnota tzv. limitované proudové hustoty, což je maximální dosažitelná proudová hustota při maximální dodávce reaktantů, kterou je článek schopný využít [2].

Protože se hodnota $\frac{RT}{zF}$ může pro různé látky lišit, používá se konstanta B . Případně je možno využít rovnici:

$$\Delta U_{konc} = m \exp(ni) \quad (2.33)$$

m a n jsou experimentálně zjištěné konstanty [2].

Všechny výše uvedené ztráty se sečtou a dostaneme celkový pokles napětí. Odečtením poklesu napětí od Gibbsova napětí získáme provozní napětí. Rovnice má podobu (2.34), stačí dosadit rovnice pro jednotlivé poklesy napětí [2]:

$$U_e = U_{e0} - \Delta U_{\Omega} - \Delta U_{Akt} - \Delta U_{konc} = U_{e0} - ir - A \ln\left(\frac{i + i_n}{i_0}\right) + m \exp(ni) \quad (2.34)$$

Rovnice jde dále upravit do podoby:

$$U_e = U_{eOC} - ir - A \ln(i) + m \exp(ni) \quad (2.35)$$

Hodnota U_{eOC} byla získána takto:

$$U_{eOC} = U_{e0} + A \ln(i_0) \quad (2.36)$$

A hodnota ΔU_{Akt} takto:

$$\Delta U_{Akt} = A \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) = A \ln(i) - A \ln(i_0) \quad (2.37)$$

Výše zmíněná rovnice pro výpočet provozního napětí (2.34) se osvědčila a ukázalo se, že výpočty se příliš neliší od napětí naměřených [2].

Pro zvýšení provozního napětí (běžná hodnota napětí jednoho článku je cca 0,6-0,7 V) se články spojují do série. Pro snížení odporu a zmenšení hmotnosti a rozměrů sestavy článků se používají bipolární desky. Ze stejného důvodu je snaha konstruovat desky co nejtenčí [8][9][15].

3 PEM MEMBRÁNA

Membrána musí zajišťovat protonovou vodivost a současně být neprostupná pro anionty, elektrony, vodík a kyslík [10][12].

Elektrolyt PEM článků je nejčastěji tvořen membránou z perfluorovaného polymeru kyseliny sulfonové (obchodní název Nafion). Dalšími používanými membránami na podobné bázi jsou Hyflon Ion, Flemion, Gore-Select, Aciplex a Celtec-P. Dalšími typy membrán jsou membrány na bázi polyéterketonů [1][3][11][21].

Membrána (Nafion, pokud není uvedeno jinak) má semikrystalickou strukturu a skládá se z hlavního řetězce obsahujícího skupiny CF_2 (membrány se vzájemně mohou lišit počtem CF_2 skupin mezi bočními řetězci) a z bočních řetězců zakončených sulfonovou skupinou SO_3H^+ , vycházejících z hlavního řetězce přes skupinu CF . Právě boční řetězce zajišťují protonovou vodivost. Při výrobě (polymerací tetrafluorethylenu (monomeru Teflonu) s perfluorovanými vinyletherovými skupinami) je ovšem nemožné předem určit, kolik bočních řetězců a v jakých místech bude připojeno k hlavnímu řetězci. Proto se membrány odlišují pomocí ekvivalentní hmotnosti (EW) [5][11][22]:

$$EW = \frac{1}{IEC} = \frac{m_s}{n_{\text{SO}_3}} \quad (3.1)$$

IEC (*Ion Exchange Capacity*) je kapacita pro vedení protonů. EW je zároveň poměr hmotnosti suché membrány m_s ke koncentraci sulfonových zakončení n_{SO_3} . EW se dá vyčíst z číselného označení membrány, kde první dvě čísla značí EW ve stovkách (Nafion 112 má tedy $EW = 1100\text{g}$). Poslední číslo značí tloušťku membrány v setinách palce [5][22].

V membráně probíhají transportní jevy, které jsou pro protonovou vodivost nezbytné a které jsou ovlivněny její morfologií. Mají vliv také na vlhkost membrány (ta je ovlivněna také sorpční izotermou), která úměrně zaručuje protonovou vodivost. Protony jsou totiž při transportu vázány k molekulám vody v membráně, a to ve formě iontů hydroxonie H_3O^+ . A protože se také na protony váží molekuly vody (jejich počet je vyjádřen elektroosmotickým koeficientem), dochází k (nežádoucímu) elektroosmotickému jevu. Počet molekul vody připadajících na jeden proton je vyjádřen elektroosmotickým koeficientem [3][6][22].

Membrána obsahuje hydrofilní a hydrofobní oblasti. Proto v ní po navlhčení vzniká dvoufázové rozhraní. Sulfonová zakončení bočních řetězců jsou hydrofilní a zbytek membrány je hydrofobní. V membráně se vyskytují dále dvě oblasti – oblasti s vysokou a oblasti s nízkou hustotou bočních zakončení [22].

Pokud je membrána suchá (nebo obsahuje málo vody), jsou jednotlivá boční zakončení rozmístěna v odstupech daných počtem CF_2 skupin mezi nimi a s vodou tvoří izolované micely. Za nízké vlhkosti (kvantifikovatelné formou relativní vlhkosti nebo počtu molekul vody vázaných na zakončení značené λ) má membrána nízký difúzní koeficient a voda s protony zde nejsou příliš pohyblivé. A protože micely jsou navíc v určité vzdálenosti od sebe (podle vzájemné vzdálenosti micel se odlišuje práh vodivosti ve formě hodnoty λ , při které začne být membrána vodivá), je vodivost membrány nulová nebo jen nízká. Čím má membrána nižší EW (a zakončení jsou blíže sebe), tím nižší je práh vodivosti. Zcela suchá však membrána není nikdy (minimální λ je 1,5), neboť k odstranění veškeré vody by ji bylo nutné zahřát na teploty, při kterých dochází k tepelné degradaci [22].

Se vzrůstem relativní vlhkosti membrány se micely postupně zvětšují. Jejich velikost závisí také na modulu pružnosti membrány. Voda v těsné blízkosti zakončení tvoří primární hydratační jádro. Pokud množství vody překročí hodnotu $\lambda = 5$, jsou molekuly ve středu micely vázány slaběji a jejich vlastnosti se blíží volné vodě a zároveň roste její mobilita z důvodu vyššího difúzního koeficientu. Po dosažení nasycení ($\lambda = 14$) se voda vlivem kapilárního tlaku rozpíná i do hydrofobních oblastí a tvoří kanálky mezi micelami a dochází k tzv. Schroederovu paradoxu (membrána absorbuje více vody, než odpovídá jejímu nasycení) [22].

Při změnách vlhkosti v membráně se mění i elektroosmotický koeficient. Pro membrány s relativní vlhkostí nižší než 100% bývá hodnota elektroosmotického koeficientu rovna zhruba 1, u nasycených membrán bývá okolo 2,5 [22].

3.1 DEGRADACE MEMBRÁNY

Degradace membrány patří mezi jeden z problémů, které dosud brání širšímu využití palivových článků ve spotřebním sektoru. Výzkum degradace intenzivně probíhá přibližně 20 let, avšak degradační mechanismy stále ještě nejsou pochopeny natolik, aby membrány mohly mít komerčně zajímavou životnost (alespoň 40 000 hodin provozu) [9][11][23].

Degradace membrán se dělí na mechanickou, tepelnou a chemickou. Často se však vyskytují degradační mechanismy, které je možné zařadit do několika kategorií současně, a také se dá vysledovat vzájemná souvislost mezi všemi typy degradace [11].

Degradace membrány se nejčastěji posuzuje zaznamenáváním množství uvolněného fluoru v odpadní vodě ve formě *FER (Fluoride Emission Rate)* – míry uvolňování fluoru z membrány [10][11][21][23][24].

3.2 MECHANICKÁ DEGRADACE MEMBRÁNY

Mechanická degradace je fyzické poškození membrány vlivem mechanických podnětů. Mezi tyto podněty je možné zařadit nerovnoměrný tlak částic platiny nebo bipolárních desek na membránu. Dalším podnětem mohou být změny relativní vlhkosti a teploty (zejména okolo bodu mrazu), které se projevují změnou objemu membrány. Je důležité také uvést, že často bývá mechanická degradace membrány důsledkem degradace tepelné a chemické [9][11][21].

Mechanická degradace je citelná zejména při provozu s nízkou vlhkostí membrány, při vysokém tlaku na ni působícím a také pokud je membrána tenká. Pozio zjistil, že suchá membrána má horší mechanické vlastnosti ve všech osách než membrána navlhčená [11][21][25].

Důsledkem mechanické degradace jsou otvory či trhliny, způsobující průnik reaktantů na opačné elektrody. Mechanická degradace se navenek projevuje sníženým výkonem (z důvodu zvýšených ztrát vnitřním vedením) a po určitém čase i kolapsem článku. Mechanická degradace má totiž kladnou zpětnou vazbu a časem se urychluje [11][12][24][26].

Mechanickou degradaci je možné zkoumat makroskopicky [21].

Mechanickou degradaci je možné omezit použitím zesílených membrán na bázi ePTFE (zesílený Teflon), případně klasických membrán o větší tloušťce. Další účinná

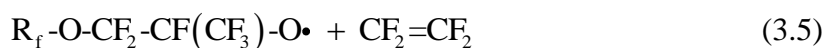
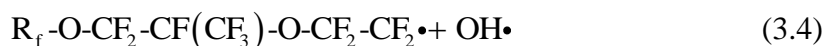
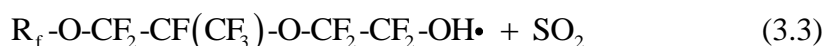
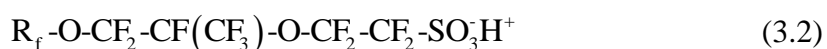
metoda jak bránit mechanické degradaci je pečlivá výroba s omezením nerovnoměrného tlaku částic platiny a snaha o vyhnutí se provozu při nízké relativní vlhkosti a naopak vysoušení membrány při teplotách pod bodem mrazu [11][26].

3.3 TEPELNÁ DEGRADACE MEMBRÁNY

Tepelná degradace membrány je degradace, která je způsobena vlivem teploty, a to jak vysoké, tak nízké (zejména pod bodem mrazu) [11].

Při provozu za vysokých teplot (od 100°C – při provozu za vyššího tlaku i více) je membrána vystavena nejprve nadměrnému vysoušení, při kterém pouze dočasně klesá protonová vodivost. Ke skelnému přechodu Nafionu dochází při teplotě okolo 120°C. Při dalším zvýšení teploty nad 200°C začíná docházet k odtrhávání sulfonových zakončení bočních řetězců, které má za následek trvalou ztrátu protonové vodivosti membrány. Vzhledem k běžné provozní teplotě článku tedy není vliv degradace za vysokých teplot příliš podstatný a je možné jej v běžných případech zanedbat. K nezanedbatelné lokální tepelné degradaci za běžného provozu však může docházet tehdy, když dojde k průniku reaktantů k opačným elektrodám, kde dojde k silně exotermní reakci mezi nimi [5][11][22][24].

Wilkie představil mechanismus výše zmíněné degradace za vysokých teplot, při kterém dochází k tvorbě oxidu siřičitého SO₂ a radikálu OH•. Podobný mechanismus předložil také Samms [27][28]:



R_f je označení pro hlavní řetězec membrány.

Tepelná odolnost membrány byla testována pomocí termogravimetrické analýzy (TGA) v inertní atmosféře. Do teploty 280°C byla odpadním produktem pouze voda a stopová množství SO₂ a CO₂. Při dalším růstu teploty k 355°C množství těchto látek vzrůstalo. Po překročení 355°C byl navíc zaznamenán výskyt fluorovodíku HF a

karbonylových fluoridů (a SiF jakožto produktu leptání skla). Podobný pokus provedl i Deng, dle jeho závěru se však do 400°C uvolňovalo mnohem méně SO₂. Až po dosažení 480°C uvolněné množství prudce vzrostlo a pokračovalo k 615°C. Další studie tvrdí, že sulfonová zakončení jsou ztracena po 15minutovém vystavení membrány teplotě 300°C. V odpadních produktech byla potvrzena dále určitá množství zbytků bočního řetězce [11][27][29][30].

Dle Feldheima je možné zvýšit počáteční teplotu degradace vystavením membrány kationtům, které se navážou k sulfonovému zakončení tím, že nahradí H⁺. Jedná se zejména o ionty alkalických kovů jako je Na⁺, Cs⁺, Li⁺, K⁺ či amonné kationty. Značnou nevýhodou těchto kationtů však je, že neváží vodu a výrazně tedy snižují protonovou vodivost membrány a také fakt, že membrána obsahující kationty dle Denga degraduje rychleji při teplotách 300 a 400°C [9][11][29][31].

K dalšímu typu tepelné degradace dochází vlivem teplot pod bodem mrazu. Změny teplot do oblastí pod bod mrazu způsobují změny objemu membrány z důvodu mrznutí vody v ní obsažené s následkem mechanického poškození membrány. Voda se totiž v Nafionu vyskytuje ve třech formách. První formou je „nemrznoucí“ voda, která je vázána k zakončení a mrzne při -120°C, dalšími formami jsou voda v kanálcích a volná voda v micelách, které mrznou klasicky po dosažení bodu mrazu. Poměrná množství daných forem vody mezi sebou závisí na λ . Při zmrznutí vody v nasycené membráně dochází ke zvýšení jejího elektrického odporu [9][11][21].

Názory na vliv teplot okolo bodu mrazu a nižších se však různí. Někteří autoři udávají pokles výkonu, jiní jej nepotvrdili. Existuje studie, při které byla membrána podrobena 385 cyklům teplot mezi -80°C a 40°C a důsledkem byla nižší propustnost membrány pro kyslík, menší mechanická odolnost a vyšší protonová vodivost. Při teplotách okolo bodu mrazu však může docházet také k oddělování katalytické vrstvy od membrány (delaminaci), čímž by naopak mělo docházet ke snižování výkonových parametrů. Zde záleží zejména na zpracování a na adhezi membrány ke katalyzátoru. Při experimentech bylo zjištěno, že míra delaminace závisí na rozdílech teplot při teplotních cyklech. Pokud byla membrána při teplotních cyklech zmrazena až na -80°C, k delaminaci docházelo, nicméně při cyklech teplot do -40°C k ní nedocházelo [9][11][32][33][34][35][36][37].

Tepelná degradace se dá zkoumat makroskopicky [21].

3.4 CHEMICKÁ DEGRADACE MEMBRÁBY

Chemická degradace je způsobena chemickými reakcemi částic (zejména radikálů) s membránou a má největší vliv na životnost palivového článku. Při chemické degradaci membrány dochází k chemickým změnám v membráně, nejčastěji k rozpadu hlavního řetězce a k rozpadu bočního řetězce Nafionu [21].

K chemické degradaci dochází zejména při nízké relativní vlhkosti membrány, při provozu bez připojené zátěže a při změnách odebíraného výkonu [9][11][24].

Jak chemická degradace probíhá, dochází k postupnému ztenčování membrány a dále ke vzniku otvorů a trhlin. Membrána se dle Healyho a Younga zpočátku ztenčuje rychle, po určité době si však zachovává konstantní tloušťku. Takto bylo posouzeno, že degradace začíná na rozhraní elektrody a membrány a až poté pokračuje do nitra. Během rozpadu membrána přichází také o mechanickou stabilitu [5][12][24][26][38].

Produktem vznikajícím při degradaci je hlavně kyselina fluorovodíková HF, její množství je degradaci přímo úměrné. Dalšími odpadními produkty jsou SO_2 , CO_2 , CO a karbonylové fluoridy, jejichž přítomnost byla potvrzena v odpadní vodě, v odpadním plynu i v membráně. Dle LaContiho se však při rozpadu Nafionu nemění *EW* a veškeré odpadní produkty jsou ve stejném poměru [3][11][21][39].

Chemická degradace membrány se projevuje postupnou ztrátou vodivosti membrány (a tím ztrátou výkonu palivového článku), ke které dochází kvůli ubývání sulfonových zakončení během degradace. Závislost této výkonové ztráty na degradaci se však obtížně kvantifikuje. Je však známo, že v porovnání s degradací katalytických vrstev je ztráta výkonu na membráně mnohem menší. V extrému může dojít až ke kolapsu palivového článku [5][10].

Chemickou degradaci je nutné zkoumat zejména z molekulárního pohledu. Pochopení chemické degradace zatím spočívá hlavně v *ab-initio* výpočtech [21].

3.4.1.1 LÁTKY NAPADAJÍCÍ MEMBRÁNU

Chemická degradace je nejčastěji způsobována radikály tvořícími se během provozu článku. Mezi nejnebezpečnější radikály patří $\text{HO}\cdot$. V membráně byla dále potvrzena přítomnost radikálů $\text{H}\cdot$ a $\text{HO}_2\cdot$, jejichž vliv je však v porovnání s $\text{HO}\cdot$ relativně malý. Mezi další potenciálně nebezpečné látky patří O^{2-} , nicméně tento aniont byl objeven

pouze v suchých membránách a za normálních podmínek by se tedy neměl vyskytovat [11][12][21].

Existuje mnoho teorií o vzniku radikálů, nicméně za hlavní příčinu je považován peroxid vodíku H_2O_2 , který se rozpadá (zejména za přítomnosti kovových iontů) na radikál $HO\cdot$ a aniont OH^- , případně na radikál $HO_2\cdot$ [10][11][21][23][24][26].

Peroxid se může tvořit tehdy, když kyslík pronikne na anodu, a je zde redukován vodíkem. Pro vznik peroxidu na katodě hovoří testy využívající rotační prstencovou elektrodu, kdy slabá vrstva vodíku na katalyzátoru brání další redukci peroxidu na vodu. K tvorbě peroxidu nedokonalou redukcí kyslíku však může docházet také na katodě dle rovnice (3.7) [3][11][40][41]:



Tvorba peroxidu se urychluje se snižující se relativní vlhkostí membrány [10][11][13][24].

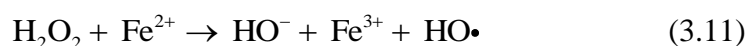
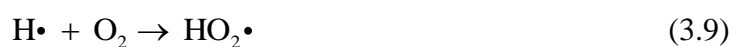
Při provozu bez zátěže (nebo se změnami odebíraného výkonu) dochází k průniku reaktantů skrz membránu též za vzniku H_2O_2 . Pokud proniká kyslík k anodě - vzniká H_2O_2 na anodě, pokud proniká vodík ke katodě - H_2O_2 vzniká na katodě. Po připojení elektrického obvodu začnou být reaktanty spotřebovávány a průnik skrz membránu se snižuje a s ním i vznik peroxidu vodíku [11][24].

Kovové kationty (kromě výše zmíněných kationtů alkalických kovů, zde mají vliv také např. ionty Ca^{2+} , Ti^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} a Mg^{2+}) urychlující rozpad peroxidu, bývají homogenně rozptýleny v membráně a dle Maletzkyho experimentu jsou v membráně nepohyblivé. Existují však i další úvahy týkající se rozložení kationtů v membráně. Bylo uznáno, že nejmenší vliv na degradaci mají již zmíněné homogenně rozprostřené ionty, větší vliv mají ionty v blízkosti anody a největší vliv mají ionty v blízkosti katody. Bylo však také diskutováno, že v blízkosti katody mají kovové kationty nízkou životnost. Kovové ionty se do membrány mohou dostat z bipolárních desek, zásobníků, reaktantů či ze solí přivedených spolu se vzduchem (např. v přímořském prostředí a během solení silnic) [5][9][11][42].

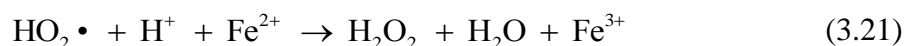
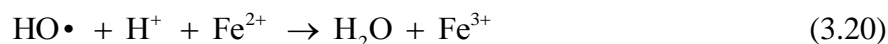
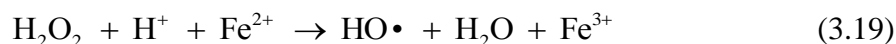
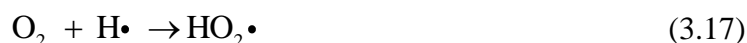
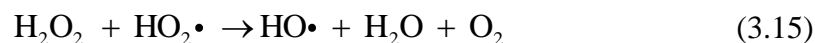
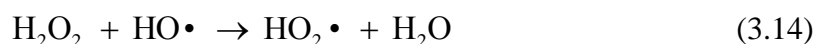
Pomocí Fentonova testu bylo prokázáno, že tyto ionty mají značný vliv na degradaci membrány, a tento vliv vzrůstá s jejich koncentrací. Při testu za přítomnosti Ti^{3+} a při

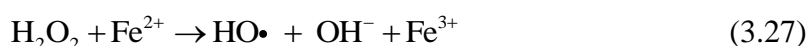
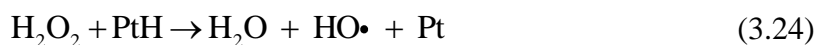
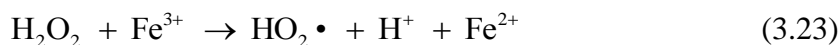
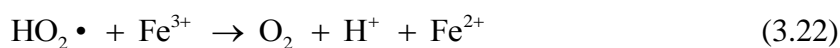
následné *ESR* (*electron spin resonance*) spektroskopii byly nalezeny radikály $\text{HO}_2\cdot$, TiO_2 a O^{2-} . *FER* bylo úměrné koncentraci kovových iontů. Stejný vliv jako kovové ionty může mít i platina (která se může uvolňovat z katalytické vrstvy a pronikat do membrány), která má také schopnost rozkládat peroxid na radikály, a probíhají taktéž úvahy nad tím, zda i ionty platiny mohou být takto činné [10][11][23][26][43].

Na samotný proces vzniku radikálů je mnoho různých studií, dle výzkumu společnosti General Electric vznikají podle následujících rovnic [11][39][44]:



Vznikem radikálů se dále zabýval Gubler a vytvořil soustavu rovnic, dle kterých mohou radikály vznikat [23][39]:





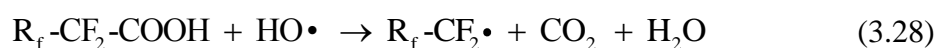
Ne všechny vzniklé radikály však reagují s membránou, některé reagují s vodíkem, kyslíkem, nebo s peroxidem za vzniku radikálů jiných, jak je vidět ve výše zmíněných rovnicích [10][11][23][24].

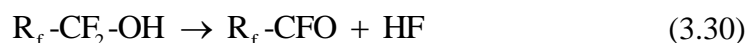
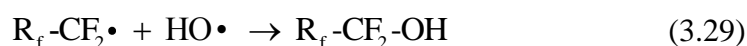
Další nežádoucí molekulou, která má pravděpodobně schopnost snížit vodivost membrány (vazbou na sulfonové zakončení) je amoniak NH_3 a navázáním na SO_3^- vznikne NH_4^+ . Dle Kadírova přispívá k tvorbě radikálů také UV záření, a to tak, že SO_3^- zakončení mění za přítomnosti Fe^{2+} na radikál $\text{SO}_3 \cdot$ [9][11][45].

Vznik radikálů a *FER* je možné zpomalit použitím bipolárních desek z hliníku, některé nečistoty je možné z membrány odstranit za pomoci H_2SO_4 a v neposlední řadě je taktéž možné využít tzv. zachytávače radikálů na bázi ceru [11][46].

3.4.1.2 ROZPAD HLAVNÍHO ŘETĚZCE

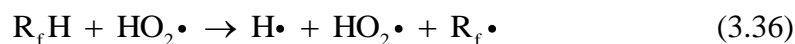
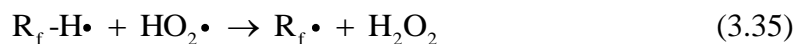
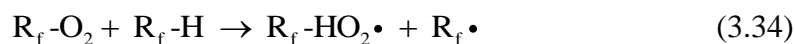
Při tomto typu rozpadu dochází k napadení zakončení hlavního řetězce membrány. K rozpadu dochází v případě, že hlavní řetězec není zakončen molekulou CF_3 , jak by tomu správně mělo být, ale skupinami COOH , $\text{CF}_2 \cdot$, CF_2H či $\text{CF}_2\text{-CF} \cdot$. Tyto skupiny se na zakončeních vyskytují kvůli procesům při výrobě, kterým se zatím nedá účinně předcházet. Tato zakončení jsou náchylná k napadání výše zmíněnými radikály, především $\text{HO} \cdot$ a důsledkem je odlomení jedné CF_2 skupiny za vzniku dvou molekul HF a CO_2 podle Curtinova mechanismu [5][10][12][23][47]:





R_f označuje (stejně jako u výše zmíněných rovnic pro tepelnou degradaci) hlavní řetězec membrány.

Dle Lindena probíhá rozpad hlavního řetězce takto [48]:



Degradace postupně ovlivňuje všechny články hlavního řetězce, dokud se zcela nespotřebují. Pokud se degradace dostane ke skupině CF, ke které je připojen boční řetězec, tento se odlomí a začne na něm také probíhat degradace způsobená radikálem $\text{HO}\cdot$ a vodou za vzniku tzv. zbytkového bočního řetězce $\text{COOH-CF}(\text{CF}_3)\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-SO}_3\text{H}$. Tento zbytek bočního řetězce se pravděpodobně dále rozpadá až k sulfonovému zakončení [10][23].

Degradace dle Curtinova mechanismu je také měřitelná pomocí zaznamenávání HF v odpadní vodě a tedy *FER*. Pokud dochází pouze k samotnému Curtinovu mechanismu, *FER* se s časem nezvyšuje, dokonce se naopak snižuje se spotřebou článků hlavního řetězce (pokud ovšem nepočítáme s rozpadem zbytkového bočního řetězce, který může *FER* mírně zvýšit [9][12][23][47].

Samotná rychlost rozpadu hlavního řetězce závisí na mnoha faktorech. Sem patří čas, tloušťka membrány, teplota, vlhkost, koncentrace látek účastnících se reakcí, jejich tlak a elektrické napětí vytvářené článkem [9][23].

Z toho, co je o rozpadu hlavního řetězce dosud známo, bylo navrženo několik způsobů, jak tento rozpad zpomalit. Prvním způsobem je snaha omezit počet COOH zakončení vystavením Nafionu co největšímu možnému množství fluoru během výroby. Dále je možné využít výše zmíněné způsoby zamezení tvorby radikálů způsobujících rozpad membrány [10][11][23].

3.4.1.3 ROZPAD BOČNÍHO ŘETĚZCE

Dalším typem rozpadu je ten započatý na bočním řetězci. Po rozpadu a následném odlomení bočního řetězce dochází k rozlomení hlavního řetězce na dva řetězce, zakončené snadno napadnutelnými skupinami, které dále degradují (dle Curtinova mechanismu nebo Lindenova mechanismu). K napadání bočního řetězce dochází zejména (a většinou i pouze) za nízké vlhkosti membrány. Je experimentálně dokázáno (dle Ishimota k *FER* dochází i při nulovém obsahu COOH zakončení hlavního řetězce), že k primární degradaci bočních řetězců dochází, nicméně není dosud uspokojivě zjištěno, ve které části bočního řetězce se nachází počáteční místo napadení [11][21][23][47][48].

Rozpad započatý na bočním řetězci se tedy dělí na více typů právě dle napadaného místa. Může se jednat o rozpad započatý na sulfonovém zakončení, na terciárním uhlíku nebo na kterékoliv ze dvou etherových vazeb [21][23].

Sulfonové zakončení může být „napadáno“ v první řadě kationty, které nahradí vodík. Uvozovky jsou použity proto, že kationty nezpůsobují následný rozpad řetězce, ale pouze dočasně snižují protonovou vodivost. Po vystavení membrány iontům alkalických kovů a jejich vazbě na SO_3^- zakončení však bylo prokázáno, že na takto ošetřených zakončeních k degradaci nedocházelo, tudíž se dá říci, že membránu před degradací dokonce chrání. K napadání sulfonového zakončení dochází za nízké relativní vlhkosti, kdy toto zakončení není disociováno vodou a obsahuje vodíkový proton, který je velmi zranitelný radikálem $\text{HO}\cdot$. Někdy dokonce dochází i k provázání degradovaných zakončení bočních řetězců mezi sebou [5][9][11][23][31].

Dalším počátečním místem rozpadu bočního řetězce může být terciární uhlík. Při tomto jevu dochází zejména k produkci kyseliny trifluoroctové ($\text{CF}_3\text{-COOH}$). Rychlost uvolňování této kyseliny je v relaci s *FER*. Tento jev je možné dokázat (a kvantifikovat) porovnáním poměru uvolněného SO_3^- a CF_3 , případně poměrem zbytků řetězce obsahujících etherové vazby (vzdálenější od hlavního řetězce a bližší k němu) vůči sobě. U

tohoto jevu však zatím nebylo dokázáno, zda začíná napadením terciárního uhlíku nebo jde pouze o důsledek napadení bočního řetězce v jiném místě [21].

Dalším počátečním místem rozpadu bočního řetězce je napadení jedné z etherových vazeb. Vzájemným poměrem množství uvolněného uhlíku a síry se dá vysledovat místo, kde by k napadení řetězce mohlo docházet. Pokud je uvolněno dvakrát více uhlíku než síry, je pravděpodobně napadána etherová vazba, která se vyskytuje dále od hlavního řetězce. Tato možnost zřejmě platí pro napadení radikálem $\text{HO}\bullet$. Pokud je poměr uhlíku k síře roven 5, je nejspíše napadáno přímo připojení bočního řetězce k řetězci hlavnímu. Tento děj probíhá v případě napadení radikály $\text{H}\bullet$ a O_2^- . Ishihara se snažil zjistit, zda může na etherové vazbě počínat rozpad bočního řetězce, a podrobil vzorky $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{SO}_3\text{H}$ a $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{OCF}_2\text{SO}_3\text{H}$ Fentonovu testu. Bylo zjištěno, že k útokům radikálů $\text{HO}\bullet$ byly náchylnější etherové skupiny v druhém vzorku a tedy je možné konstatovat, že degradace bočního řetězce započatá na etherové skupině je možná [21][23][49].

Degradace započatá na bočním řetězci se opět určuje pomocí *FER*. Je však složité kvantifikovat, jaký podíl na *FER* má degradace hlavního a bočního řetězce, tudíž není možné určit přímo z *FER*, k jakému typu rozpadu v membráně dochází [21].

4 KATALYTICKÁ VRSTVA

Katalytická vrstva slouží ke snížení aktivační energie reakce mezi vodíkem a kyslíkem a v případě PEM článků také k zajištění provozuschopnosti při nízkých provozních teplotách. Vodík je pomocí katalyzátoru rozkládán na protony a elektrony a kyslík je rozkládán na jednoatomové radikály [1][15].

Katalyzátor je vyráběn z ušlechtilých kovů, nejčastěji z platiny nebo z palladia. Na katodě je jí obvykle více než na anodě kvůli pomalejší chemické kinetice kyslíku. Množství platiny na elektrodách se udává v miligramech na cm^2 . Platina se používá ve formě platinové černi nebo jako součást uhlíkové matrice. V současnosti se využívají také slitiny platiny s levnějšími kovy (například s niklem či chromem). Je snaha o dosažení co největšího měrného povrchu platiny, neboť pouze její plocha je využita ke katalýze. Z tohoto důvodu je krystalografie a využití platiny podrobováno výzkumu [2][5][7][9][21].

4.1 DEGRADACE KATALYTICKÝCH VRSTEV

Degradace katalytických vrstev je jev, při kterém dochází ke zmenšování aktivního povrchu katalyzátoru s následkem zhoršení výkonových parametrů palivového článku. Ztráty výkonu mohou být dočasné či trvalé, přičemž fakt, zda se jedná o dočasnou či trvalou ztrátu, je možné určit pomocí cyklické voltametrie nebo za provozu článku s vysokým odběrem proudu [1][2][3][5][9][12][43].

Degradace katalytických vrstev je nejčastěji způsobována nečistotami přiváděnými spolu s reaktanty. V případě nečistot přiváděných s palivem záleží na zdroji vodíku a na dokonalosti jeho reformace. Mezi nečistoty patří (v případě reformace uhlovodíkových paliv) oxid uhelnatý, amoniak, sulfan, kyanovodíky, různé uhlovodíky, aldehydy a merkaptany. V případě získávání vodíku z metanolu mohou být mezi nečistotami dále alkoholy a odoranty. Pokud se vodík získává z biomasy, může se vyskytnout kyselina mravenčí. Při elektrolýze vody může vodík obsahovat nežádoucí anionty a kationty [9].

Pokud se jedná o nečistoty přiváděné spolu se vzduchem, záleží na prostředí, ve kterém je vzduch získáván. Zde se mohou vyskytnout látky vznikající při spalování, jako jsou oxidy síry, oxidy dusíku, nespálené uhlovodíky, pevné částice nebo amonné sloučeniny. Ve městě může vzduch obsahovat také oxid uhelnatý. K otravě katalyzátoru oxidem uhelnatým dochází z důvodu silných vazeb mezi oxidem uhelnatým a platinou.

Pokud je vzduch odebírán v přímořském prostředí, může obsahovat soli či jemná zrnka písku. Přístupu těchto látek do článku se zabráňuje především filtrací [8][9].

Dále se na katalytické vrstvy mohou dostávat anionty a kationty vznikající při korozi bipolárních desek. V případě použití nemrznoucích příměsí vody mohou být tyto příměsí zdrojem solí NaCl či CaCl₂. Další látkou, která má schopnost vázat se na katalyzátor, je sirovodík. Míra škodlivosti sirovodíku pro katalyzátor je úměrná koncentraci a času, po který je mu katalyzátor vystaven [9].

Většina výše zmíněných látek má za následek otravu katalyzátoru a zamezení jeho kontaktu s reaktanty s vlivem na zhoršení výkonových parametrů [7][9].

Katalyzátorům nesvědčí také teploty okolo a pod bodem mrazu, kdy při expanzi ledu během mrznutí může docházet k popraskání katalytické vrstvy s následkem zvětšování její porozity a zmenšení povrchu. Této degradaci je možné zabránit vysušením katalyzátoru. Nicméně i po vysušení trvá riziko, že k zamrznutí dojde z důvodu kondenzace a zmrznutí vody obsažené ve vzduchu (či vodíku) v okolí elektrody. Dalším způsobem, který může zabránit mrznutí vody, je vyhřívání článku za pomoci elektřiny z baterie a provoz s nízkou vlhkostí reaktantů před vypnutím [9][21].

Vliv na životnost katalyzátoru má dále variabilita zatížení článku, kdy změny odebíraného proudu určují, nakolik bude plocha katalyzátoru pokryta oxidy a tím zmenšen jeho aktivní povrch. Na druhou stranu, tyto oxidy chrání katalyzátor před další degradací, jak je patrné z Wu Biho modelu, který bude zmíněn dále. Míra rozkladu katalyzátoru se totiž s růstem potenciálu na katodě zvyšuje, dokud není vytvořena pasivační vrstva oxidu. Degradace katalytických vrstev proto probíhá zejména v prvních okamžicích po spuštění článku, poté často dojde ke stabilizaci (z důvodu vytvoření právě ochranných oxidů) [9][21][24][26][43].

Rozpad platiny a její oxidaci je popsána rovnicemi [43]:



Ionty platiny následně difundují do membrány na rozhraní katody a zde (pokud dochází k průniku vodíku) jsou redukovány. To je popsáno rovnicí [43]:



Katalyzátor může dále degradovat tak, že dojde k uvolnění či migraci částic platiny a k jejich průniku hlouběji do membrány, kde mohou tyto částice potenciálně reagovat s jinými látkami za vzniku radikálů. Někdy dochází k přenosu hmoty platiny i mezi jednotlivými platinovými zrnky a to tak, že uvolněné částice platiny se usazují na jiných za zmenšení jejich aktivního povrchu, tento jev se nazývá Ostwaldovo zrání [21].

Pokud se na anodě objeví vyšší napětí, než je napětí potřebné k elektrolýze vody a voda zde přitom není přítomna, dochází k oxidaci difúzní vrstvy, jejímž vedlejším projevem je sintrování (spékání) katalyzátoru, které má opět za následek zmenšení jeho povrchu [9].

Naprostá většina částic platiny během degradace difunduje nanejvýš do membrány nebo se usazuje na jiných částicích platiny, v odpadní vodě totiž nebyly při experimentech nalezeny téměř žádné částice platiny [21][24][43].

Do budoucna je nutné zjistit více informací o tvorbě oxidů platiny, o kinetice jejich tvorby a o schopnostech oxidů chránit katalyzátor před rozkladem [9][21].

5 VÝZKUM DEGRADACE

Výzkum degradace intenzivně probíhá posledních zhruba 20 let. Vývoj, používání a následné testování odolnosti palivových článků na základě metody pokus-omyl není perspektivní, a tak je snaha zkoumat vlastnosti součástí palivových článků pomocí experimentů nebo matematických modelů [5][13].

Experimentální výzkum je kvůli časové náročnosti finančně a materiálově poměrně náročný. Proto se v poslední době rozšířily odhady životnosti membrány pomocí modelů a následné ověřování těchto predikcí pomocí experimentů, které již slouží pouze k tomu, aby bylo ověřeno, zda model alespoň zhruba odpovídá realitě a zda se jeho výstupy dají aplikovat také prakticky. Experimentální výzkum je velmi nepraktický zejména při zkoumání životnosti, protože aby bylo možné posoudit, zda článek vydrží 40 000 hodin provozu (při statických aplikacích, pro transportní aplikace „stačí“ 5 000 hodin provozu, což je ekvivalentem 150 000 najetých mil) při mnoha myslitelných aspektech, bylo by zapotřebí neúměrně mnoho času a materiálu [5][10][21][23].

Odolnost součástí může být experimentálně testována způsobem *in-situ* (test za provozu palivového článku) nebo způsobem *ex-situ* (zde probíhá testování samotné součásti mimo článek). Experimentální metody zkoumání degradace mohou být dále přímé/nepřímé, destruktivní/nedestruktivní nebo za provozu/*post-mortem* [5][12].

Při experimentálním zkoumání degradace membrány je sledována tvorba odpadních látek, většinou sloučenin fluoru. Výstupem tohoto sledování je výše zmíněné *FER*. Ke zjišťování *FER* je možné využít plynovou nebo kapalinovou chromatografii, referenční fluoridovou elektrodu, hmotnostní spektroskopii, F^{19} *NMR* spektroskopie či *IR* techniky [5][10][11][12][21][23][24].

Časovou náročnost experimentálního testování je možné značně snížit využitím urychleného testování. Urychlené metody výzkumu degradace však nabízejí pohled pouze na vliv extrémních zatížení. To může značným způsobem ovlivnit výsledek zkoušky a současně zkreslit představu o tom, jak dlouho může membrána vydržet za normálních podmínek (kdy může být naopak mnohem odolnější, než by předpověděl urychlený test). Nejznámějším z urychlených testů je již výše zmíněný Fentonův test, při kterém se *ex-situ* sleduje odolnost membrány namočené do roztoku peroxidu vodíku a kovových iontů. Fentonův test je velice náročný test probíhající za relativně vysokých teplot (88-90 °C) [10][12][21].

Pro hlubší pochopení degradace je vhodné sledovat také tvorbu ostatních sloučenin mimo fluoru, například organických látek typu kyseliny trifluoroctové. Kromě odpadních látek lze zaznamenávat také koncentrace radikálů. Množství radikálů HO• je možné hodnotit pomocí elektronové paramagnetické rezonance [12].

Mechanické poškození membrány po proběhlých experimentech nebo provozu článku je možné zkoumat pomocí rentgenové difrakce, toto je tzv. *post-mortem* metoda [6].

6 MATEMATICKÉ MODELOVÁNÍ

Matematické modelování se ukazuje jako perspektivní metoda k doplnění a v některých případech i k náhradě experimentálního zkoumání vlastností palivových článků. K tvorbě matematických modelů je ovšem nutné znát podrobnou teorii a aspekty týkající se modelovaných jevů [5][23][50][51][52].

S modelováním se začalo v devadesátých letech, kdy vznikl model od Bernardiho a Verbrugge, zaměřený na transportní jevy v membráně, konkrétně na transport kyslíku přes membránu v blízkosti katody [5][22][53].

Jednotlivé modely se mezi sebou liší svými výstupy. Některé modely si kladou za cíl předpovědět průběh některých parametrů v závislosti na parametrech jiných (například *FER* v závislosti na koncentraci peroxidu vodíku) a jiné mají za cíl pouze potvrdit či vyvrátit, zda k některým jevům může teoreticky docházet, nejde tedy o kvalitativní určení jevu [5][43].

Modely je možné vytvářet v široké škále měřítek, od mikroskopických, zabývajících se ději v molekulární oblasti, až po makroskopické, zabývajících se přímo jednotlivými součástmi článku [21][22][50].

Modelování charakteristik palivového článku může mít různé formy - tyto mohou být abstraktní, grafické nebo matematické. Modelování může být prováděno ve formě počítačové simulace, která umožňuje například efektivně simulovat podmínky proudění v článku, a to jak za účelem zkoumání transportních jevů v membráně, tak za účelem zkoumání distribuce tepla. Zde se jedná často o *ab initio* simulace, které se zabývají přímo atomovou podstatou daných jevů. Dále existuje velké množství *CFD* (*computational fluid dynamic*) modelů, pomocí kterých je možné určit například míru navlhčení membrány v různých místech membrány [21][52].

Modely se dále dají vytvářet v různém uvažování rozměrnosti. Nejblíže ideálu jsou samozřejmě 3D modely, nicméně jejich tvorba a následné řešení jsou velmi složitými disciplínami, stejně jako porovnávání různých 3D modelů mezi sebou a výstupů těchto modelů s výsledky experimentů. Proto namísto 3D modelů vzniká velké množství 1D a pseudo2D (značených též 1D+1D) modelů. Parametry vypočítané těmito modely mohou být po ověření jejich platnosti experimentem využity jako vstupní parametry právě 3D modelů [6][51][52].

Protože 1D a 1D+1D modely jsou často vytvářeny za účelem právě jednodušší tvorby, řešení a implementace výstupů, je často dalším cílem autorů tyto modely ještě více zjednodušit minimalizací jejich parametrů. Nevýhodou modelů s mnoha parametry je totiž relativně vysoká nepřesnost, protože není možné zahrnout absolutně všechny myslitelné parametry, které mají na průběh modelovaných dějů vliv. Svůj vliv mohou sehrát i jevy, které dosud nejsou známy, nebo není známa jejich spojitost s modelovaným jevem. Tento problém se týká i oborů, jejichž prozkoumání je v současnosti na velmi vysoké úrovni. Z těchto důvodů nebyl dosud sestrojen univerzální model, který by byl schopen zahrnout všechny aspekty provozu palivového článku. Takový model by byl neskutečně složitý a v praxi neřešitelný [5][6][20].

Modely slouží k předpovědi určitých charakteristik - mohou sloužit například k určování změn výkonu v závislosti na mnoha různých faktorech [12].

Mezi modely výkonových parametrů a částečně i vlivu degradace na výkon lze zařadit například *GSSEM* (*generalized steady state electrochemical model*) model vytvořený Mannem v roce 2002. Zde byl počítán pokles napětí článku, před koncem jeho životnosti [10][54].

Mezi modely zabývající se změnou výkonu patří dále Kulikovského 1D+1D model, dále semi-analytický 1D+1D nebo 3D model od stejného autora [6][13].

Účelem 1D+1D modelu je posouzení změn proudové hustoty v závislosti na délce kanálku, pokud je do kanálku přiváděna stechiometrická směs kyslíku ve vzduchu. Pro model platí několik zákonitostí. Ztráta napětí na anodě je brána jako zanedbatelná a není uvažována. Proudění vody v membráně je také zanedbáno, protože elektroosmóza vody vyvolaná proudem protonů je kompenzována zpětnou difúzí vody, vznikající na katodě, zpět do membrány. Difúzní koeficienty páry a kyslíku pro difúzní vrstvu jsou stejné. V difúzní vrstvě je dále zanedbáno proudění kapalné vody, není počítáno s jevem nazývaným *flooding* (usazování vody na difúzní vrstvě). Ke změnám tlaku vzduchu v kanálku na straně katody nedochází. Pomocí tohoto modelu je možné zjistit, že v případě stechiometrického koeficientu kyslíku přiváděného do kanálku proudová hustota postupně klesá po délce kanálku z důvodu postupně klesající koncentrace kyslíku přicházejícího ke katodě [6].

Další Kulikovského model byl vytvořen za účelem určit výkonové parametry článku v závislosti na změnách koncentrace kyslíku a vody ve vzduchu po celé délce kanálku na katodě. Tento model se zaměřuje na vliv koncentračních ztrát na výkonové parametry článku a byl vytvořen za následujících předpokladů. Meandrovité kanálky byly zjednodušeny a nahrazeny jedním přímým a to proto, aby mohl být zanedbán vliv oblouků na proudění vzduchu. Zároveň byla uvažována difúzní vrstva s maximální možnou permeabilitou (jen o 2-3 řády nižší, než má kanálek). Dále je rychlost a tlak plynu v celém kanálku konstantní. Teplota je natolik vysoká, aby voda byla ve formě páry, tedy aby mohlo být zanedbáno její proudění skrz difúzní vrstvu. Koncentrace vody v membráně a koncentrace páry v difúzní vrstvě v oblasti jejich styku jsou závislé na absorpčních schopnostech membrány v závislosti na teplotě. Proudění vody v membráně je považováno za nulové. Poslední aspekt je zvolen z důvodu, že elektroosmotické proudění je vyrovnáváno zpětnou difúzí vody. Proudění vody má totiž velmi nízkou hodnotu i v reálných podmínkách. Koncentrační ztráta napětí vzniká v důsledku práce, kterou je nutné vykonat na transport kyslíku přes difúzní vrstvu. Tato ztráta je závislá na lokální koncentraci kyslíku ve vzduchu. Čím je koncentrace kyslíku v daném místě kanálku nižší, tím se ztráta zvyšuje. Ztráta napětí na membráně je pro změnu závislá na vodivosti membrány dané její vlhkostí. Pokud dochází k vysoušení membrány, její vodivost se snižuje a ztráta vzrůstá. Stejně jako koncentrační ztráty, také ztráty na membráně se liší v závislosti na místě v kanálku. Koncentrační ztráty mají totiž vliv na elektroosmotické proudění vody v membráně a transport kyslíku a páry v oblasti difúzní a katalytické vrstvy směrem k membráně. Důsledkem je vysoušení membrány na straně anody. Proudění kyslíku v difúzní vrstvě a proudění vody v membráně jsou tedy na sobě závislé. Výše zmíněné ztráty se však liší dle provozního režimu. Pokud je proudová hustota limitována koncentrací kyslíku (kyslíkem limitovaná proudová hustota), dochází k exponenciálnímu poklesu proudové hustoty v závislosti na délce kanálku. Pokud je proudová hustota limitována koncentrací vody (vodou limitovaná proudová hustota), dochází k exponenciálnímu růstu proudové hustoty v závislosti na délce kanálku. Kombinací těchto režimů zjistíme proudovou hustotu limitovanou koncentrací kyslíku a vody (kombinovaně limitovaná proudová hustota), kdy v oblasti vstupu do kanálku proudovou hustotu po určité části délky kanálku vzrůstá (vodou limitovaná proudová hustota) a od určitého místa začne klesat (kyslíkem limitovaná proudová hustota). V tomto místě je nejvyšší možná proudová hustota. Vzdálenost, ve které se toto místo nachází, je možné pomocí tohoto modelu vypočítat, stejně jako je možné vypočítat hodnotu proudové hustoty v daném místě. Pokles

proudové hustoty při kyslíkem limitovaném provozu je způsoben postupně klesající koncentrací kyslíku ve vzduchu. Naopak růst proudové hustoty ve vodou limitovaném režimu je dán tím, že voda vznikající při reakci difunduje do membrány, čímž zvyšuje její vodivost. Model byl řešen pro konečnou a nekonečnou ztrátu napětí. Model uvažující konečnou ztrátu je řešitelný numericky a model uvažující nekonečnou ztrátou analyticky. Pokud budeme vycházet z faktu, že katoda je ekvipotenciální plochou a celková ztráta napětí na katodě je tedy po celé délce kanálku konstantní, zjistíme, že při kombinovaně limitovaném režimu se v oblasti vstupu, tedy ve vodou limitované oblasti projevuje ztráta napětí na membráně a v části, kde je proudová hustota limitována kyslíkem, se projevuje koncentrační ztráta. Součet těchto ztrát v kterémkoliv místě se rovná celkové ztrátě napětí. Kulikovského model byl vytvořen proto, že v jiných modelech zabývajících se tímto jevem není uvažován vliv difúzní vrstvy na transport kyslíku, není v nich uvažována ani spotřeba kyslíku při cestě kanálkem a katalytická vrstva (součást difúzní vrstvy) je považována za celek s konstantními vlastnostmi po celé ploše. V těchto modelech nejsou uvažovány ani změny koncentrace vody ve vzduchu v průběhu délky kanálku. Když byl model porovnán s experimentálně zjištěnými hodnotami, bylo zjištěno, že výsledky modelu a měření byly téměř totožné, mezi výslednými hodnotami nebyly velké rozdíly [13].

Podobný model (tentokrát 3D), ale zaměřený na anodovou stranu, vytvořil Gu a jeho skupina. Zde se vychází z premisy, že článek může být zásobován palivem ve dvou režimech - chudém a bohatém na vodík. Tyto režimy se pravidelně střídají podle druhu provozu. K tomu dochází zejména při startu a vypínání článku. Při spouštění kanálky obsahují minimální koncentraci vodíku a jistou dobu po startu dochází k reakci kyslíku a difúzní vrstvy. Důsledkem této reakce je reverzace napětí a koroze difúzní vrstvy. Při vypínání je zde přítomný vodík opět nahrazen inertním plynem a dochází ke stejnému jevu. Pro tento jev byl vytvořen dvourozměrný model, který uvažuje podobně jako Kulikovského model změnu provozních parametrů (napětí, proudové hustoty, degradaci grafitové vrstvy a další) v závislosti na vzdálenosti v kanálku. Zde je navíc uvažován průnik kyslíku membránou. Tento model se od Kulikovského modelu dále liší tím, že jsou zde uvažovány všechny kanálky zásobující katodu kyslíkem a není zde uvažován jeden přímý kanálek. Dále je opět uvažována permeabilita kanálků vyšší než permeabilita difúzní vrstvy. V membráně byly zanedbány veškeré toky vody po ose kanálků. Model je možné vytvářet skládáním jednotlivých 1D+1D modelů. Při porovnání výsledků 3D a 1D+1D modelů se polarizační křivky vypočítané pomocí těchto modelů víceméně shodovaly [52].

Dále existují modely zaměřené na jevy probíhající v katalytické vrstvě, mezi nimi například 1D model od He a Mench, který simuluje usazování a mrznutí vody na katalyzátoru, která byla kapilárním efektem vytahována z membrány po vypnutí článku. Dalším podobným modelem, který vytvořili Darling a Meyers, byl model zaměřený na míru rozkladu platiny, tvorbu oxidu na jejím povrchu a na jejich následný transport v článku. Výsledky modelu korespondují s experimentálním měřením [55][56][57].

6.1 MATEMATICKÉ MODELOVÁNÍ DEGRADACE

Matematické modelování degradace je po experimentálním výzkumu a urychlených zkouškách další z možností, která může pomoci popsat a pochopit degradaci membrány a katalytických vrstev (případně její průběh v závislosti na různých faktorech) a předpovědět, jak velká bude (s určitou nepřesností danou faktem, že modely, které by zahrnovaly všechny myslitelné faktory, by byly neuvěřitelně složité) životnost článku. Oproti urychleným zkouškám má modelování výhodu v tom, že je možné modelovat degradaci i při zátěži odpovídající provozu za běžných podmínek. Nezanedbatelnou výhodou je také možnost dosadit libovolné parametry (pokud mohou mít vliv na výstup modelu) a vytvořit mnoho výstupů bez nutnosti provádět složité a dlouhodobé výzkumy. Výstupy modelů mohou následně pomoci při analýze možností, jak zvýšit odolnost membrány či katalytických vrstev. Modely zaměřené na degradaci jsou tudíž přínosné při volbě materiálů elektrod a membrán, dále pro výrobní proces a také pro správný provoz článků tak, aby byla zajištěna jejich co nejvyšší spolehlivost [5][23].

Pomocí modelů lze simulovat všechny typy výše zmíněné typy degradace. Mechanickou degradaci membrány lze modelovat například pomocí metody konečných prvků, kdy je uvažována každá lokální oblast v membráně. Takový model vytvořil Kusoglu. Pokud následně Kusoglův model zkombinujeme s některým z modelů chemické degradace (které budou zmíněny dále), je teoreticky možné předpovědět průnik vodíku skrz membránu. Nevýhodou takovýchto modelů je však nemožnost oddělit jednotlivé faktory mechanické či chemické degradace od sebe a nemožnost určit, kdy a v jakých místech dojde k penetracím v membráně [50][58].

Modely chemické degradace se dělí také na bezrozměrné a vícerozměrné. Bezrozměrné modely degradace neuvažují transportní jevy, zatímco jednorozměrné modely právě pomocí nich určují míru závislosti degradace na lokální oblasti v membráně.

Modely chemické degradace jsou většinou založeny na aktivní chemické kinetice látek a jejich výstupem bývá rychlost probíhajících reakcí a *FER* [5][50].

Modely zaměřené na degradaci katalytické vrstvy (případně korozi difúzní vrstvy) se často zabývají vlivem této degradace na výkonové parametry článků v závislosti na čase či míry degradace. Model uvažující tyto děje byl vytvořen Zhangem. Dalším jevem, jenž je možné modelovat, je ztráta hydrofobních vlastností Teflonu pokrývajícího katodu. Tento jev byl znázorněn v modelu od Paucheta. Jevem, který je možné taktéž modelovat, je koroze kontaktní vrstvy mezi bipolární deskou a difúzní vrstvou, která má za následek zvýšení odporu a snižuje výkon článku. Takový model však dosud nebyl vytvořen. Franco *et al.* shrnuli další aspekty degradace ovlivňující výkon [5][32][59][60][61].

Dosud bylo vytvořeno také několik modelů zabývajících se chemickou degradací membrány. Sem patří modely od Chena a Fullera z roku 2009, model od Kinga z roku 2009, model od Gummaly z roku 2010, Gublerův model z roku 2011 a Kubantův model z roku 2012 [10][23][39][62][63].

Na modelování tvorby peroxidu vodíku se zaměřili Chen a Fuller. Na následný rozpad peroxidu vodíku na radikály a jejich útoky na membránu se zaměřil Shah a jeho skupina [5][60][62][64].

Dalším modelem, který stojí za zmínku, je jednoduchý modelu urychleného testu od LaContiho z roku 2003, který má podobu rovnice [10][65]:

$$\text{Log}(\% \text{ degradace}) = kt \quad (6.1)$$

Zde je konstanta k závislá na prostředí okolo Nafionu a kolísá mezi 0 pro samotnou membránu a 0,0218 pro roztok hydroxidu používaný při urychlených testech [10].

Coulon se zaměřil na vliv degradace membrány na transportní jevy v ní probíhající [5].

Většina modelů chemické degradace uvažuje pouze rozpad započatý na hlavním řetězci membrány. Jediný model, který však nezahrnuje pouze primárně rozpad hlavního řetězce, ale zaměřuje se také na rozpad řetězce bočního, je model od Kubanta [23].

Dále existují degradační modely, které simulují vliv dynamického provozu článků (ve formě změn frekvence odebíraného napětí a vnitřní impedance). Tyto modely simulují urychlené testy a jejich výstupem je *FER* v závislosti právě na frekvenci napětí [24].

Výstupy modelů degradace bývají obvykle ve formě grafů (funkcí). Ty mohou zobrazovat různé závislosti, například *FER* v závislosti na čase, na místě v membráně, na koncentraci peroxidu vodíku a kovových iontů či na vlhkosti, nebo také rychlost uvolňování sulfonových zakončení v čase [12].

6.1.1 KUBANTŮV MODEL CHEMICKÉ DEGRADACE MEMBRÁNY

Model byl vytvořen v roce 2012. Jedná se o dynamický model chemické degradace membrány a je zaměřen na průběh degradace Nafionu napadaného radikály, jejichž koncentrace jsou považovány za konstantní. Model je bezrozměrný a difúze látek nebo odlišná lokální míra degradace v různých částech membrány není uvažována, stejně jako není uvažována tvorba a spotřeba radikálů [23].

Model je založen na aktivní chemické kinetice látek, vychází ze zákona aktivních hmot. Ten umožňuje tvorbu diferenciálních rovnic pro výpočet změn koncentrací různých látek, které jsou důležité pro posouzení změn koncentrace různě degradovaných forem Nafionu. Změna koncentrace byla simulována také pro fluor a je analogická k *FER* [23].

Rovnice zákona aktivních hmot (6.2) byla modifikována do tvaru (6.3), aby bylo možno vypočítat změny koncentrace látek v průběhu času. Aby bylo možno uvažovat změny koncentrace také při různých teplotách, byla využita rovnice umožňující vyjádřit závislost reakční konstanty na teplotě (6.4), která vznikla zahrnutím rovnice (6.5) právě do rovnice (6.4) [23].

$$\omega_{\varphi} = k_{+\varphi} \prod_{\alpha=1}^r n_{\alpha}^{v_{\varphi\alpha}} \quad (6.2)$$

Tato rovnice slouží pro výpočet reakční rychlosti ω_{φ} , k je reakční konstanta, n je změna koncentrace látky, v je stechiometrický koeficient, α je označení konkrétního chemického prvku a φ je označení konkrétní chemické reakce [23].

$$\dot{n}_{\alpha} = \sum_{\varphi=1}^s v_{\varphi\alpha} \omega_{\varphi} + J_{\alpha} \quad \alpha \in \hat{r} \quad (6.3)$$

Tato rovnice slouží k výpočtu změny koncentrace látky n . Veličina φ zde značí konkrétní reakci ze systému s chemických reakcí a J je tok částic do systému, případně ze systému, podle znaménka [23].

$$k_{+\varphi} = A \exp\left(\frac{-u_{akt}}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right]\right) \quad (6.4)$$

Veličina A je zde afinita reakce. Veličina u_{akt} je aktivační energie, R je univerzální plynová konstanta, T je teplota a T_0 je teplota za normálních podmínek [23].

$$RT^2 \frac{d \ln k_{+\varphi}}{dT} = u_{akt, \varphi} \quad (6.5)$$

Model byl vytvořen pro tři typy chemické degradace. První typ zahrnuje rozpad hlavního řetězce dle Curtinova mechanismu, druhý typ zahrnuje rozpad bočního řetězce a třetí typ zahrnuje současný rozpad hlavního i bočního řetězce. Při tvorbě autor vybral degradační mechanismy, které považuje za nejpravděpodobnější [23].

Počátečním krokem bylo určení stacionární koncentrace radikálů. Při posuzování tvorby radikálů vycházel autor z rovnic (3.13 - 3.27). Stanovení koncentrace radikálů bylo inspirováno Gublerovým modelem. Autor předpokládá přítomnost kovových iontů a konstantní koncentraci peroxidu vodíku. Vliv platiny na tvorbu radikálů uvažován nebyl [23][39][47].

Nejprve byl vytvořen model Curtinova mechanismu. Autor vycházel z rovnic udávajících rozpad hlavního řetězce (3.28)-(3.31). Každé z těchto reakcí náleží reakční konstanta k_1 až k_4 . Koncentrace oxidu uhličitého byla zanedbána s ohledem na nulový vliv na degradaci a koncentrace vody byla zanedbána s ohledem na minimální koncentraci vody vzniklé reakcí v porovnání s koncentrací vody již obsažené v membráně [23].

Rovnice Curtinova mechanismu byly převedeny do tvarů odpovídajících rovnic (6.3), pomocí kterých je možné počítat změny koncentrací jednotlivých fází Nafionu [23]:

$$\dot{i}_1 = -\omega_1 \quad (6.6)$$

$$\dot{i}_2 = \omega_1 - \omega_2 \quad (6.7)$$

$$\dot{r}_3 = \omega_2 - \omega_3 \quad (6.8)$$

$$\dot{r}_4 = \omega_3 - \omega_4 \quad (6.9)$$

$$\dot{r}_* = \omega_4 \quad (6.10)$$

Veličiny r (s indexy) jsou koncentrace jednotlivých fází Nafionu [23].

Dále bylo diskutováno, zda je možné počáteční fázi Nafionu a stejně zakončenou fázi Nafionu bez jedné CF_2 skupiny považovat za shodné. Bylo konstatováno, že ano, pokud se nejedná o konec hlavního řetězce či o místo, ke kterému je připojen řetězec boční. Konců řetězce je však s ohledem na délku hlavního řetězce minimum, a pokud se reakce dostane k místu připojení bočního řetězce, dojde k reakci podobné Curtinově, přičemž navíc vzniká pouze odpadní část bočního řetězce ve formě $\text{COOH-CF}(\text{CF}_3)\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-SO}_3\text{H}$. Obě fáze Nafionu je tedy v případech odpovídajících pravděpodobnosti m možno považovat za stejné. Pravděpodobnost m je počítána za pomoci vzorce [23]:

$$m = 1 - \frac{1}{l} \quad (6.11)$$

l je průměrná délka hlavního řetězce. Soustava rovnic se v případě, že molekuly obou fází Nafionu považujeme za stejné, změní do tvarů [23]:

$$\dot{r}_1 = -\omega_1 + \omega_4 \quad (6.12)$$

$$\dot{r}_2 = \omega_1 - \omega_2 \quad (6.13)$$

$$\dot{r}_3 = \omega_2 - \omega_3 \quad (6.14)$$

$$\dot{r}_4 = \omega_3 - \omega_4 \quad (6.15)$$

Reakční rychlosti ω byly následně vyjádřeny pomocí zákona aktivních hmot a v soustavě rovnic nabyly tvarů (6.16-6.19). V těchto rovnicích jsou veličiny b koncentrací radikálů a v koncentrací vody. Koncentrace $\text{HO}\cdot$ a vody jsou považovány za konstantní a jsou značeny b_0 a v_0 . Soustava rovnic je lineárně závislá [23].

$$\dot{r}_1 = -k_1 r_1 b_0 + k_4 r_4 v_0 \quad (6.16)$$

$$\dot{r}_2 = k_1 r_1 b_0 - k_2 r_2 b_0 \quad (6.17)$$

$$\dot{r}_3 = k_2 r_2 b_0 - k_3 r_3 \quad (6.18)$$

$$\dot{r}_4 = k_3 r_3 - k_4 r_4 v_0 \quad (6.19)$$

Z této soustavy si autor vyjádřil r_4 (6.20) a rovnici integroval podle času t (6.21) [23]:

$$r_4 = -r_1 - r_2 - r_3 \quad (6.20)$$

$$r_4(t) = -r_1(t) - r_2(t) - r_3(t) + r_1(0) + r_2(0) + r_3(0) + r_4(0) \quad (6.21)$$

Část $r_1(0) + r_2(0) + r_3(0) + r_4(0)$ byla označena s_0 , jde o koncentrace jednotlivých fází Nafionu v počátečním času. Soustava získala tvary výsledné soustavy rovnic udávajících rozpad hlavního řetězce [23]:

$$\dot{r}_1 = -k_1 r_1 b_0 + k_4 (-r_1 - r_2 - r_3 + s_0) v_0 \quad (6.22)$$

$$\dot{r}_2 = k_1 r_1 b_0 - k_2 r_2 b_0 \quad (6.23)$$

$$\dot{r}_3 = k_2 r_2 b_0 - k_3 r_3 \quad (6.24)$$

Pro určení situace, kdy degradace dorazí na konec hlavního řetězce, stanovil autor výše zmíněnou konstantu m . Dále byla rychlost reakce (6.9) považována za limitně se blížící nekonečnu, což umožnilo zjednodušit soustavu rovnic (6.22-6.24) do podoby [23]:

$$\dot{r}_1 = -k_1 r_1 b_0 + k_4 (-r_1 - r_2 + s_0) v_0 \quad (6.25)$$

$$\dot{r}_2 = k_1 r_1 b_0 - k_2 r_2 b_0 \quad (6.26)$$

Pro usnadnění analytického řešení byla soustava transformována. Čas t byl transformován na $\tau = k_1 b_0 t$ a vznikla soustava (6.27 - 6.28). Zde mají konstanty K význam $K_4 = \frac{K_4 v_0}{K_1 b_0}$ a $K_2 = \frac{K_2}{K_1}$ [23].

$$\frac{dr_1}{d\tau} = -r_1 + K_4 (-r_1 - r_2 + s_0) \quad (6.27)$$

$$\frac{dr_2}{d\tau} = r_1 - K_2 r_2 \quad (6.28)$$

Soustava byla řešena analytickým způsobem, který měl pro r_1 a r_2 tvary (6.29–6.30). Veličiny λ_1 a λ_2 jsou zde vlastními čísly matice soustavy a veličiny v_1 a v_2 jsou vlastními vektory soustavy [23].

$$r_1(\tau) = r_{p_1} + C_1 v_1^{(1)} \exp(\lambda_1 \tau) + C_2 v_2^{(1)} \exp(\lambda_2 \tau) \quad (6.29)$$

$$r_2(\tau) = r_{p_2} + C_1 v_1^{(2)} \exp(\lambda_1 \tau) + C_2 v_2^{(2)} \exp(\lambda_2 \tau) \quad (6.30)$$

Veličiny r_{p_1} a r_{p_2} jsou stacionární koncentrace [23].

Vlastní čísla matic soustavy se počítají následovně [23]:

$$\lambda_1 = \frac{1}{2}(-a + \sqrt{a^2 + b}) \quad (6.31)$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{2}(-a - \sqrt{a^2 - b}) \quad (6.32)$$

Hodnoty a a b se počítají dle vzorců [23]:

$$a = 1 + K_2 + K_4 \quad (6.33)$$

$$b = 4(K_4 + K_2 K_4 + K_2) \quad (6.34)$$

Důležitým parametrem modelu pro porovnání s výsledky experimentů je změna koncentrace HF (*FER*). Ta se dá spočítat pomocí rovnice [23]:

$$\dot{f} = \omega_3 + \omega_4 \quad (6.35)$$

Rovnice získala tvar (6.36), ve kterém byly využity konstanty K_2 a K_4 [23].

$$\begin{aligned} \frac{df_0}{d\tau} &= \frac{1}{b_0 k_1} f = \frac{1}{b_0 k_1} \omega_3 + \omega_4 = \frac{1}{b_0 k_1} [k_2 r_2 b_0 + k_4 v_0 (-r_1 - r_2 + s_0)] \\ &= K_2 r_2(\tau) - K_4 (-r_1(\tau) - r_2(\tau) + s_0) \end{aligned} \quad (6.36)$$

Pokud tuto rovnici také transformujeme stejným způsobem jako rovnice (6.25) a (6.26), dostaneme rovnice [23]:

$$f_0 = \frac{2s_0k_4v_0}{1 + K_4 + \frac{K_4}{K_2}} \quad (6.37)$$

$$\frac{df_0}{d\tau} = \frac{2s_0K_4}{1 + K_4 + \frac{K_4}{K_2}} \quad (6.38)$$

V druhé části byl modelován rozpad přes boční řetězec. Tento rozpad však neprobíhá pouze sám o sobě, nýbrž po odlomení bočního řetězce je hlavní řetězec rozdělen na dva a oba konce jsou v místech rozdělení napadeny Curtinovým mechanismem. Model samotného rozpadu bočního řetězce byl tedy vytvořen pouze proto, aby bylo možné vytvořit třetí model uvažující jak rozpad bočního řetězce, tak rozpad řetězce hlavního [23].

Model byl dále zjednodušen tak, aby po odlomení bočního řetězce (což bývá nejpomalejší částí reakce) došlo k nekonečně rychlé reakci ve zbytkové části řetězce. Rovnice rozpadu bočního řetězce má tvar [23]:



Koncentrace $R_f - S_f$ (bočního řetězce, dále S_1) byla označena s_1 . Odpadními látkami rozpadu jsou HF, CF_3-COOH a zbytek bočního řetězce $COOH-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-SO_3H$ [23].

Pro rozpad bočního řetězce je použita rovnice udávající změnu koncentrace látky S_1 v podobě (6.40), kterou je možné dále rozepsat způsobem (6.41). Po vyřešení získá rovnice tvar (6.42). Konstanta C je původní koncentrace látky s_1 [23].

$$\dot{s}_1 = -\omega_5 \quad (6.40)$$

$$\dot{s}_1 = k_5\omega_5b_0 \quad (6.41)$$

$$s_1(t) = C \exp(-k_5t) \quad (6.42)$$

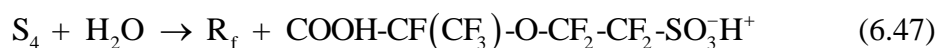
k_5 je reakční konstanta pro odtržení bočního řetězce [23].

Protože je rozpad bočního řetězce závislý na relativní vlhkosti, konstanta reakce byla modifikována rovnicí [23]:

$$k_s(t) = k_{s,ref}(1 - A\Phi) \quad (6.43)$$

V této rovnici je A je afinita reakce a Φ je relativní vlhkost membrány [23].

Autor jako nejpravděpodobnější mechanismus degradace bočního řetězce zvolil rozpad započatý napadením etherové vazby radikálem $H\bullet$, který má podobu [23]:



Radikál $H\bullet$ byl označen A , peroxid vodíku byl označen P a zbytek bočního řetězce $COOH-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-SO_3^-H^+$ byl označen MC_1 [23].

Reakce byly rozepsány do tvarů umožňujících počítat změnu koncentrace jednotlivých částí bočního řetězce. Rovnice nabývají tvarů (6.48 – 6.53). Pro porovnání s experimentem byly vytvořeny rovnice pro změnu koncentrace fluoru (6.52) a molekuly MC_1 (6.53) [23]:

$$\dot{s}_1 = -\omega_1 \quad (6.48)$$

$$\dot{s}_2 = \omega_1 - \omega_2 \quad (6.49)$$

$$\dot{s}_3 = \omega_2 - \omega_3 \quad (6.50)$$

$$\dot{s}_4 = \omega_3 - \omega_4 \quad (6.51)$$

$$\dot{f} = \omega_1 \quad (6.52)$$

$$\dot{MC}_1 = \omega_4 \quad (6.53)$$

Koncentrace radikálů, vody a peroxidu vodíku byly považovány za konstantní. S tímto faktem lze rovnice rozepsat do tvarů (6.54 - 6.57) a získat tvary rovnic reakční rychlosti [23].

$$\omega_1 = k_1 s_1 a_0 \quad (6.54)$$

$$\omega_2 = k_2 s_2 p_0 \quad (6.55)$$

$$\omega_3 = k_3 s_3 \quad (6.56)$$

$$\omega_4 = k_4 s_4 v_0 \quad (6.57)$$

Výsledným produktem je soustava rovnic pro $m = 0$ [23].

Vlastními čísly matice jsou v tomto případě $\lambda_i = \frac{-\omega_i}{s_i}$, kde i náleží hodnotě do 4 [23].

Protože rozpad bočního řetězce a Curtinův mechanismus jsou na sobě závislé, byl vytvořen model kombinující oba mechanismy. Rovnice byly odvozeny z výše zmíněných rovnic a mají podobu [23]:

$$\dot{r}_1 = -\omega_1 + \omega_4 + 2\omega_5 \quad (6.58)$$

$$\dot{r}_2 = \omega_1 - \omega_2 \quad (6.59)$$

$$\dot{r}_3 = \omega_2 - \omega_3 \quad (6.60)$$

$$\dot{r}_4 = \omega_3 - \omega_4 \quad (6.61)$$

$$\dot{s}_1 = -\omega_5 \quad (6.62)$$

Modifikací těchto rovnic stejným způsobem dostaneme výsledný model rozpadu bočního a hlavního řetězce [23]:

$$\frac{dr_1}{d\tau} = -r_1(\tau) + K_4(-r_1(\tau) - r_2(\tau) - 2s_1(0)\exp(-k_5\tau) + m_0) + 2g_0 \exp(K_5\tau) \quad (6.63)$$

m_0 je součet počátečních koncentrací r_1 , r_2 , r_4 a $2s_1$ v počátečním čase [23].

Výstupy modelu jsou závislost *FER* na čase, které ukázaly, že *FER* krátce po započetí reakce rychle roste, nicméně již po krátkém čase se ustálí na konstantní hodnotě. Totéž bylo potvrzeno i pro degradaci hlavního řetězce membrány dle Curtinova mechanismu a degradaci bočního řetězce, nicméně tento fakt platil pouze v krátkodobém horizontu. Při

výpočtu *FER* v horizontu dlouhodobém (v řádu stovek hodin) bylo naopak prokázáno, že *FER* v čase pomalu roste [23].

6.1.2 KINGŮV MODEL CHEMICKÉ DEGRADACE MEMBRÁNY

Tento dynamický model byl vytvořen v roce 2009. Cílem modelu je předpověď životnosti membrány v závislosti na koncentraci peroxidu vodíku H_2O_2 a kovových iontů Fe^{2+} . Dá se říci, že se jedná o simulaci Fentonova testu. Jedním z cílů bylo také určení maximální koncentrace peroxidu vodíku, při které je ještě možné dosáhnout životnosti membrány okolo 40 000 h. Konec životnosti membrány je určen ztrátou 10% sulfonových skupin [10].

King považuje za viníka degradace radikály $HO\bullet$. Ty vznikají rozpadem peroxidu vodíku H_2O_2 , který vzniká na anodě průnikem kyslíku přes membránu a jeho následnou reakcí s vodíkem adsorbovaným na platině. Rozpad peroxidu vodíku na radikály je urychlen kationty železa, homogenně rozprostřenými v celém objemu membrány [10].

Radikály posléze napadají $COOH$ zakončení hlavního řetězce, během rozpadu se z hlavního řetězce odtrhávají řetězce boční s následkem snižování protonové vodivosti membrány. Rozpad membrány je určován sledováním *FER* a úbytku SO_3^- skupin. Koncentrace radikálů se liší v závislosti na vzdálenosti od elektrod a mění se v čase [10].

Model je založen na aktivní chemické kinetice látek a na zákonu zachování částic a jejich hybnosti. Model je jednorozměrný a uvažuje difúzi látek [10].

Výstupem jsou grafy znázorňující *FER* a s ním související úbytek sulfonových zakončení v závislosti na koncentraci H_2O_2 , případně na koncentraci Fe^{2+} . A protože se jedná o jednorozměrný model, výstupem jsou také grafy úbytku částic membrány v závislosti na vzdálenosti od elektrod [10].

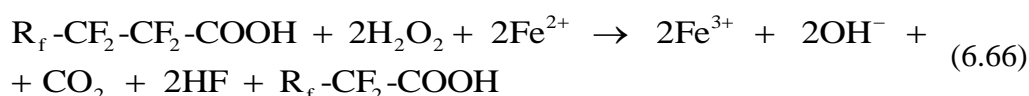
V modelu je uvažována, 50 μm silná membrána Nafion N112. Je počítáno s tím, že do membrány v oblasti anody vchází peroxid vodíku společně s vodou. Koncentrace $COOH$ v membráně je konstantní. *FER* způsobený rozpadem bočního řetězce není uvažován. Membrána je nová a jsou v ní homogenně rozprostřena sulfonová zakončení. Průnik kyslíku k anodě způsobuje konstantní množství H_2O_2 . V membráně je dále stejnoměrné množství iontů Fe^{2+} , které jsou zde nepohyblivé. Tvorba H_2O_2 je limitujícím faktorem

rychlosti degradace. Peroxid vodíku je spotřebováván v poměru 1/26 k FER. Teplota je konstantní a činí 80°C. Na anodě je uvažováno konstantní množství peroxidu vodíku a na katodě je uvažováno nulové množství peroxidu vodíku [10].

Koncentrace H_2O_2 byla v počátečním čase nulová v celém objemu membrány. V libovolném čase t a ve vzdálenosti $x=0$ (tedy na anodě) byla koncentrace H_2O_2 konstantní. V libovolném čase t a ve vzdálenosti rovnající se tloušťce membrány je však koncentrace H_2O_2 stále nulová. Z těchto předpokladů vyplývá, že tvorba H_2O_2 se v čase nemění a veškerý peroxid je při průchodu membránou rozložen na $HO\bullet$ [10].

Kyslík se dostává na anodu průnikem z katody, přerušenou dodávkou paliva (při vypnutí nebo startu článku), průnikem přes netěsnosti, případně při rekombinaci vody na kyslík na straně anody při přerušení odběru. Protože se však nedá doložit, kolik O_2 je v daný moment na anodě, není závislost vzniku H_2O_2 na koncentraci O_2 uvažována [10].

Závislost tvorby HF na koncentraci H_2O_2 je znázorněna rovnicí [10]:



Úbytek sulfonových zakončení se dá spočítat takto [10]:

$$\frac{d[SO_3]}{dt} = \frac{1mol[SO_3]}{13mol[C]} \frac{1mol[C]}{2moly[F^-]} \frac{d[F^-]}{dt} \quad (6.67)$$

A rovnici je možné dále zjednodušit na [10]:

$$\frac{d[SO_3]}{dt} = \psi \frac{d[F^-]}{dt} \quad (6.68)$$

ψ je poměr látkových množství SO_3^- k F^- , který činí 1/26.

Rovnice založená na aktivní chemické kinetice látek pro tento model vypadá takto [10]:

$$\frac{d[F^-]}{dt} = -k_f [H_2O_2]^\alpha [Fe^{2+}]^\beta \quad (6.69)$$

k_f je reakční konstanta, α a β jsou stechiometrické koeficienty. Rovnice byla následně upravena do podoby (6.70) a dále (6.71) [10]:

$$\frac{d[F^-]}{dt} = -k_f [H_2O_2][Fe^{2+}] \quad (6.70)$$

$$k_f = \frac{-d[F^-]}{dt [H_2O_2][Fe^{2+}]} \quad (6.71)$$

Dále bylo počítáno s koncentrací peroxidu vodíku [10]:

$$\frac{d[F^-]}{dt} = -k_f [H_2O_2] \quad (6.72)$$

S využitím rovnice pro přepočítání množství uvolněného fluoru na množství uvolněných sulfonových zakončení je možné upravit rovnici takto [10]:

$$\frac{d[SO_3]}{dt} = \psi \frac{d[F^-]}{dt} = -\psi k_f [H_2O_2] \quad (6.73)$$

A protože cílem modelu bylo získat závislost úbytku sulfonových zakončení na čase, byla rovnice upravena takto [10]:

$$[SO_3]_t = [SO_3]_{t-\Delta t} + \frac{d[SO_3] \Delta t}{dt} \quad (6.74)$$

A vznikla rovnice udávající procentuální změnu koncentrace sulfonových zakončení [10]:

$$\frac{[SO_3]_t}{[SO_3]_0} 100 = \% [SO_3]_{ztraceného} \quad (6.75)$$

Z výše zmíněných rovnic lze sestavit výslednou rovnici pro úbytek sulfonových zakončení [10]:

$$\% [SO_3]_{ztraceného} = \frac{[SO_3]_{t-\Delta t} + (\psi k_f [H_2O_2] \Delta t)}{[SO_3]_0} \quad (6.76)$$

Další částí modelu bylo odvození rovnic týkajících se difúze. Zde byly využity zákony zachování částic a jejich hybnosti. Dále byl použit vzorec pro výpočet Fickovy difúze. Základní forma rovnice zákona zachování hybnosti má tvar [10]:

$$\frac{\partial \rho v}{\partial t} + \frac{d\rho v^2}{dx} = -\frac{dp}{dx} + \frac{u}{dx} \frac{dv}{dx} + S_m \quad (6.77)$$

V původní rovnici je použit operátor vyjadřující závislost na směrech x , y a z , ale protože zde je důležitá pouze změna hodnot v podélném směru, byla do rovnic vložena pouze závislost na směru x . V těchto rovnicích je ρ hustota, v je rychlostní vektor, p je tlak, u je viskozita a S_m je zdroj hybnosti, který je vyjádřen takto [10]:

$$S_m = -\frac{u}{K_p} \varepsilon_m \chi_m v + \frac{K_\Phi}{K_p} c_f n_f F \frac{d\Phi_m}{dx} \quad (6.78)$$

Symboly použité v této rovnici mají následující význam: K_p je hydraulická permeabilita membrány, ε_m je objemové množství vody v membráně, χ_m je objemové množství membrány v katalytické vrstvě, K_Φ je elektrokinetická permeabilita, c_f je koncentrace náboje v transportované látce, n_f je koncentrace sulfonových zakončení, F je Faradayova konstanta a Φ_m je elektrický potenciál [10].

Rovnici je možno dále modifikovat do podoby [10]:

$$-\frac{dp}{dx} - \frac{u}{K_p} \varepsilon_m \chi_m v + \frac{K_\Phi}{K_p} c_f n_f F \frac{d\Phi_m}{dx} = 0 \quad (6.79)$$

A následně z ní vyjádřit rychlost průniku látky [10]:

$$v = -\frac{dp}{dx} \frac{K_p}{u \varepsilon_m \chi_m} + \frac{K_\Phi c_f n_f F}{u \varepsilon_m \chi_m} \frac{d\Phi_m}{dx} \quad (6.80)$$

Rovnice zákona zachování částic vypadá pro H_2O_2 takto [10]:

$$\frac{\partial(\varepsilon \rho x_i)}{\partial t} + \frac{d(v \varepsilon \rho x_i)}{dx} = \frac{d\left(\rho D_i \frac{dx_i}{dx}\right)}{dx} + S_{s,i} \quad (6.81)$$

Veličina ε je porozita membrány, ρ je hustota, x je hmotnostní obsah látky, $S_{s,i}$ je zdroj látky i a D_i je difuzivita membrány. Po modifikaci dostává rovnice tvar [10]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} - k_f c \quad (6.82)$$

Zde byla veličina $S_{s,i}$ nahrazena veličinou $k_f c$. Rovnice byly následně numericky a analyticky řešeny a testovány na stabilitu. Výsledná rovnice vyjadřující procentuální úbytek sulfonových zakončení má tvar [10]:

$$\% [\text{SO}_3]_{\text{ztraceného deg radací}} = \frac{[\text{SO}_3]_{x,t}}{[\text{SO}_3]_{x,t=0}} = 1 - \frac{\left[\psi k_f c_0 \left(1 - \frac{x}{x_n} \right) \right]}{[\text{SO}_3]_{x,t=0}} \quad (6.83)$$

Předpověď modelu zní, že pro dosažení požadované životnosti, která je standardizována na 40 000 hodin (pro stacionární aplikace), je nutné omezit obsah peroxidu vodíku na maximálně $340 \mu\text{g}/\text{cm}^{-3}$ a obsah Fe^{2+} je nutno omezit maximálně [10].

6.1.3 COULONŮV MODEL CHEMICKÉ DEGRADACE MEMBRÁNY

Tento jednorozměrný model je zaměřen na chemickou degradaci Nafionu, který je napadán radikály. Dále je uvažován vliv transportu částic, jmenovitě protonů, vody, radikálů, iontů a reaktantů, na který je zaměřena první část modelu [5].

V další části je uvažována tvorba peroxidu vodíku, jeho následný rozpad na radikály a posléze útok takto vzniklých radikálů na membránu [5].

Model byl simulován v široké škále situací, od provozu během laboratorních podmínek s konstantním odebíraným výkonem po dynamický provoz se změnami odebíraného výkonu [5].

Výstupem modelu je vliv degradace membrány na zhoršení výkonových parametrů článku a na samotnou strukturu [5].

6.1.4 ODVOZOVÁNÍ MODELŮ Z VÝSLEDKŮ EXPERIMENTÁLNÍHO MĚŘENÍ

Účelem těchto postupů je převést experimentálně naměřené hodnoty vlivu různých faktorů (teploty, relativní vlhkosti, napětí a tlaku) ovlivňujících míru chemické degradace membrány na matematické vzorce umožňujících posoudit vliv daných parametrů na míru právě chemické degradace. Hlavním cílem modelu je tudíž vytvořit semi-empirické

zákonitosti vlivu výše zmíněných parametrů na chemickou degradaci, stejně jako určit relace mezi těmito parametry a mezi ztenčováním membrány a FER [26].

Při experimentech byla měřena míra průniku reaktantů přes membránu, dále změna výkonu palivového článku v čase a velikost jeho elektrochemického povrchu. Míra chemické degradace byla posuzována na základě množství fluoru v odpadní vodě, tedy FER. Membrána je uvažována ve formě mechanicky zesíleného Nafionu (ePTFE) [26].

Post-mortem metodou byl následně posouzen stav membrány, zejména s ohledem na její mechanické poškození a ztenčování [26].

6.1.5 MODEL Vlivu DYNAMICKÉHO PROVOZU NA DEGRADACI MEMBRÁNY

Tento model je zaměřen na simulaci vlivu dynamického provozu (další z forem urychleného testování) na chemickou degradaci membrány. Pozornosti je nyní podrobena zejména zhodnocení chemické degradace v závislosti na frekvenci spínání obvodu. Frekvence byla použita v rozmezí 0,0005 Hz až 1 kHz. Palivový článek nebyl nikdy zcela odpojen, tudíž nebyl simulován vyloženě provoz bez připojené zátěže (*Open Circuit Voltage*). Pro experiment byl využit tranzistorem spínaný obvod a elektrická energie byla spotřebována pomocí rezistoru. Degradace membrány uvažovaná tímto modelem má počáteční místo na anodě [24].

Změny napětí dodávaného článkem při dynamickém provozu totiž nejsou náhlé, ale mají určitou setrvačnost. Při sepnutí či vypnutí odběru tedy dochází k určité rychlosti změn napětí. Je to z důvodu jisté impedance způsobené tvorbou elektrické dvojvrstvy mezi elektrodou a elektrolytem [24].

K simulaci vlivu dvojvrstvy, případně dalších součástí článku na průběh napětí a proudu při změnách odběru slouží modifikovaný Randlesův ekvivalentní obvod. Tento obvod sestává z rezistoru simulujícího provozní odpor článku (pohon kompresoru a příslušenství) a elektrickou dvojvrstvu a ze dvou RC členů simulujících Warburgovu impedanci (ke které dochází při transportu plynu skrz difúzní vrstvu a také při proudění vody v membráně) a neideální kondenzátor (*CPE – constant phase element*) [24].

Pro zhodnocení souvislosti Randlesova obvodu a průběhu výkonu při změnách odebíraného proudu byl využit počítačový program MATLAB Simulink, jehož výsledky byly následně porovnány s experimentálně naměřenými hodnotami a cílem bylo dosadit takové hodnoty kapacity a odporu jednotlivých RC členů, aby se křivka výkonu shodovala

s naměřenou. Tím je zjištěn vliv jednotlivých dějů v palivovém článku na míru chemické degradace. Při vyšších frekvencích však docházelo k jisté nepřesnosti z důvodu pomalého rozběhu kompresoru, kdy byla hodnota proudu při experimentálním měření vyšší [24][51].

Výstupem modelu je vliv frekvence na *FER*. Nicméně model sám o sobě tento vliv nepočítá, *FER* byla experimentálně naměřena (zkoumáním obsahu fluoru v odpadní vodě pomocí referenční fluoridové elektrody) a tato hodnota byla spárována s danou frekvencí. Je připuštěno, že hodnota *FER* nemusí být přesná z důvodu jisté části fluoru ztraceného při pravidelném vyplachování anodového kanálku (který je neprůchozí) inertním plynem [24].

Bylo zjištěno, že k největší degradaci dochází při středních hodnotách frekvence. Při vysokých frekvencích se již nestíhá vytvořit dostatek peroxidu vodíku [24].

6.1.6 FUNDAMENTÁLNÍ STUDIUM MECHANICKÉ A CHEMICKÉ DEGRADACE MEMBRÁN

Tento model se zaměřuje na chemickou a mechanickou degradaci membrány. Cílem modelu je předpovědět vliv mechanického namáhání na chemickou degradaci membrány a posoudit vliv komprese membrány na výkon článku a na rozložení mechanického napětí v membráně [66].

Jedním ze submodelů je mikroskopická analýza rozložení namáhání v membráně, založená na principu mechaniky kontinua, který je založen na pravidlech viskózního toku a vícerozměrného rozložení viskoelastických a plasticky deformačních gradientů sil [66].

Dále byl vytvořen submodel, který má simulovat provozní podmínky pro možnosti zhodnocení mechanického submodelu. Zde je zahrnut transport plynu a vody, zákon zachování náboje, zákon zachování energie a probíhá úvaha nad probíhajícími reakcemi [66].

Model byl ověřován pomocí modifikovaného Fentonova testu. Bylo skutečně prokázáno, že i mechanické namáhání má vliv na chemickou odolnost membrány [66].

6.1.7 FAULT TREE ANALÝZA DEGRADACE SOUČÁSTÍ PALIVOVÉHO ČLÁNKU

Model byl vytvořen v roce 2011 Latevi Placcou a jedná se o model založený na pravděpodobnosti. Model okrajově uvažuje také mezní možnosti degradace, ke kterým může za provozu článku dojít. V modelu jsou posuzovány jednotlivé degradující součásti palivového článku pomocí *Fault-Tree* analýzy. Ta umožňuje určit míru jejich degradace a dále vliv jejich degradace na degradaci jiné součásti. Cílem je posoudit spolehlivost celého

článek právě na základě degradace jeho jednotlivých součástí. Hodnoty pro *Fault-Tree* analýzu byly získány analýzou dlouhodobých experimentálních testů různých laboratoří [7].

Pořadí úkonů pro tento konkrétní model je následující: Nejprve je definován systém (a komponenty, ze kterých se skládá), dále funkce těchto komponentů, jejich degradační mechanismy, systémové modelování, kvalitativní a kvantitativní analýza a nakonec zhodnocení výstupů [7].

Model se zaměřuje na analýzu membrány, katalytických a difúzních vrstev jednoho konkrétního článku během degradace [7].

V tomto modelu je uvažována mechanická, tepelná a chemická degradace Nafionu, dále degradace katalytických vrstev, konkrétně otrava katalytické vrstvy na anodě oxidem uhelnatým. Dále je uvažována koroze difúzní vrstvy a její vliv na degradaci katalytické vrstvy [7].

Degradace jednotlivých součástí článku je udávána mírou poklesu napětí za určitý čas (většinou v milivoltech za hodinu). Tím je udána míra jejich degradace a související data byla vybírána z výsledků různých experimentů, které byly zaměřeny na konkrétní degradační mechanismy [7].

Podobnými analýzami jsou dále Markovovy řetězy a Petriho síť. Markovův proces je založen na náhodě a vychází z vlivu výchozího stavu degradace na současný stav. Petriho síť vychází z detailních matematických prognóz [7][67].

6.1.8 WU BIHO MODEL DEGRADACE KATALYTICKÝCH VRSTEV

V tomto 1D modelu uvažujícím katalyzátor na katodě je počítáno s rozpadem platiny na ionty a s elektrochemickým ukládáním platinových částic na jiné částice, dále je zaměřen na migraci platinových iontů do membrány a na jejich neutralizaci vodíkem proniklým od anody. Chemické reakce degradace katalytické vrstvy jsou uvedeny výše v rovnicích (4.1 – 4.3) [43].

Koncentrace Nafionu od katalytické vrstvy zvolna stoupá na 100% v oblasti membrány. V katalytické vrstvě je uvažováno homogenní rozprostření platiny. Dále byly uvažovány malé a velké částice platiny (kulového tvaru) pro demonstraci Ostwaldova zrání. Co se týče jejich poloměru, je zanedbána vrstva oxidu, která je pokrývá.

Koncentrace malých a velkých částic platiny je uvažována stejná. Růst částic (Ostwaldovo zrání) je možné analyzovat pomocí změn hmotnosti částic [43].

Hybnou silou pro migraci částic platiny je difúze, protože elektrická síla byla diskutována jako relativně zanedbatelná. Migrace částic směrem k difúzní vrstvě byla zanedbána, stejně jako úbytek částic platiny do odpadní vody [43].

Model je spíše přibližný a jeho účelem je potvrdit, zda k daným jevům může teoreticky docházet. Neklade si za cíl kvalitativně určovat míru degradace katalytické vrstvy [43].

Výstupem modelu jsou: míra Ostwaldova zrání, změna hmotnosti jednotlivých částic a změna aktivního povrchu katalyzátoru. Množství částic proniklých do membrány se udává jako nevratná ztráta hmotnosti částic platiny [43].

Míru rozpouštění platiny a její oxidace je možné určit pomocí modifikovaných Butler-Volmerových rovnic v podobě [43]:

$$r_{1i} = k_1 \theta_i^V \left[\exp \left\{ \frac{\alpha_{1a} n_1 F (E - U_{1i})}{RT} \right\} - \frac{c}{c_{\text{ref}}} \exp \left\{ \frac{\alpha_{1c} n_1 F (E - U_{1i})}{RT} \right\} \right] \quad (6.84)$$

$$r_{2i} = k_2 \exp \left\{ \frac{-\omega \theta_i}{RT} \right\} \exp \left\{ \frac{\alpha_{2a} n_2 F (E - U_{2i})}{RT} \right\} - k_2 c_{\text{H}}^2 \theta_i \exp \left\{ \frac{\alpha_{2c} n_2 F (E - U_{2i})}{RT} \right\} \quad (6.85)$$

Zde r_1 je míra rozpouštění platiny, k_1 je reakční konstanta rozpouštění platiny, θ_i^V je pokrytí částic platiny oxidem, α_{1a} je transport náboje pro rozpouštění platiny na anodě, α_{1c} je totéž, ale na katodě, n_1 je počet elektronů uvolněných při rozpouštění platiny, E je externě přivedené elektrické napětí ke katodě, U_{1i} je elektrický potenciál potřebný pro rozpouštění platiny, c je koncentrace, c_{ref} je rovnovážná koncentrace [43].

V rovnici (6.85) je r_{2i} míra oxidace platiny, k_2 je reakční konstanta oxidace platiny, ω je interakční koeficient mezi oxidy platiny, θ_i je celkové pokrytí částic platiny oxidem, α_{2a} je transport náboje pro oxidaci platiny na anodě, α_{2c} je totéž, ale na katodě, n_2 je počet elektronů uvolněných při oxidaci, U_{2i} je elektrický potenciál potřebný pro oxidaci platiny [43].

Rovnovážná napětí pro disociaci a oxidaci se vypočítají pomocí rovnic [43]:

$$U_{li} = U_{li}^0 - \frac{1}{2F} \frac{\sigma_{Pt} M_{Pt}}{\rho_{Pt}} \frac{1}{R_i} \quad (6.86)$$

$$U_{2i} = U_2^0 + \frac{1}{2F} \left[\Delta\mu_{Pt}^0 + \frac{\sigma_{PtO} M_{PtO}}{\rho_{PtO}} \frac{1}{R_i} - \frac{\sigma_{Pt} M_{Pt}}{\rho_{Pt}} \frac{1}{R_i} \right] \quad (6.87)$$

U^0 jsou rovnovážná napětí za normálních podmínek, σ je povrchové napětí, M je molekulová hmotnost, ρ je hustota, R_i je poloměr částice platiny a μ_{Pt}^0 je vázaný chemický potenciál pro oxidaci platiny [43].

Difúze platinových iontů do membrány byla počítána takto [43]:

$$\varepsilon_j \frac{\partial c}{\partial t} = D\varepsilon_j^{1,5} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \sum_{i=S,L} A_i r_i \quad (6.88)$$

ε_j je koncentrace Nafionu, A je plocha rozhraní mezi katalyzátorem a membránou, S a L označují malé (S) a velké (L) částice, D je difúzní koeficient, x je vzdálenost od katody a r je míra rozpouštění či oxidace platiny. Všechny poloměry jsou počítány jako průměrné a platí pro malé, velké i všechny částice [43].

$$RR_o = \frac{\sum_x \sum_{i=S,L} N_{x,i} R_{x,i}^4}{\sum_x \sum_{i=S,L} N_{x,i} R_{x,i}^3} \quad (6.89)$$

$$RR_i = \frac{\sum_x N_{x,i} R_{x,i}^4}{\sum_x N_{x,i} R_{x,i}^3} \quad (6.90)$$

RR jsou průměrné poloměry částic platiny, N je množství částic platiny, x vyjadřuje vzdálenost od katody. Celková plocha S aktivního povrchu je dána rovnicí (v této ploše není zahrnuta plocha pokrytá oxidem) [43]:

$$S = \sum_x \sum_{i=S,L} 4\pi N_{x,i} R_{x,i}^2 \quad (6.91)$$

Jako poslední je uvažován hmotnostní tok částic [43]:

$$M(t) = M(t=0) + A \int_0^t \varepsilon_M D \frac{\partial c}{\partial x} dt \quad (6.92)$$

M je hmotnost a D je difúzní koeficient [43].

7 POROVNÁNÍ KUBANTOVA A KINGOVA MODELU

Společným znakem obou modelů je základ v aktivní chemické kinetice látek.

Zásadním rozdílem mezi modelem od Kubanta a Kinga je uvažování rozměrnosti. Kubantův model je bezrozměrný a neuvažuje difúzi látek napříč membránou, koncentrace látek jsou v celém objemu membrány konstantní. Kvůli zahrnutí rozměrnosti a průchodu peroxidu vodíku skrz membránu vychází Kingův model také ze zákona zachování částic a jejich hybnosti.

Model od Kinga je jednorozměrný a uvažuje difúzi látek v membráně. Z tohoto pohledu je model realističtější a degradace jím vypočítaná se tedy musí udávat pro různé části membrány. Model dále předpokládá změny lokálních koncentrací radikálů s tím, jak jsou tyto radikály spotřebovávány či uvolňovány. Z tohoto důvodu se *FER* v různých částech membrány a v různém čase liší.

Kubantův model uvažuje navíc degradaci napadáním bočních řetězců a z tohoto pohledu je nejen novátorský, ale také reálnější než Kingův model (zejména pro nízké hodnoty relativní vlhkosti membrány). Molekuly fluorovodíku vylučované během rozpadu bočního řetězce jsou zde také uvažovány, v Kingovu modelu nikoliv, zde s nimi není počítáno vůbec.

Kingův model je vytvořen s cílem porovnání modelu s urychlenými degradačními testy a Kubantův model se zaměřuje na model simulující klasické experimentální podmínky.

Kubantův model je zaměřen na průběh degradace membrány jako takový a koncentrace radikálů jsou považovány za konstantní a předem dané a to v celém objemu membrány. Z toho vyplývá, že model neuvažuje změnu koncentrací radikálů během degradace, ke které ve skutečnosti dochází jednak další tvorbou radikálů během degradace nebo jejich spotřebováváním reakcemi. Tento fakt byl zdůrazněn autorem, který analyzoval výsledky numerického řešení soustavy lineárních rovnic a vyšla mu o tři řády nižší hodnota.

Výstupy obou modelů jsou odlišné. Výstupem Kubantova modelu jsou data znázorňující závislost *FER* a závislost úbytku koncentrace Nafionu v čase. Výstupem Kingova modelu je závislost *FER*, případně počtu sulfonových zakončení v závislosti na

množství peroxidu vodíku nebo železnatých iontů, přičemž čas je také důležitým vstupním parametrem.

Ideální by bylo, pokud by se podařilo oba modely zkombinovat do jednoho. Z Kingova modelu je možno využít mechanismus tvorby radikálů a uvažování difúze a průchodu látek skrz membránu. Z Kubantova modelu by bylo vhodné převzít degradační mechanismus membrány, hlavně kvůli uvažování degradace bočního řetězce.

Nejjednodušší by pravděpodobně bylo využít Kingův model pro výpočet koncentrace radikálů a míru jejich difúze skrz membránu a tyto hodnoty následně jako proměnné použít jako vstupní parametry Kubantova modelu.

Další možností by bylo využít Kingův teoretický model degradace a uvažovat v něm kromě Curtinova mechanismu také degradaci bočního řetězce membrány.

Je však nutné ještě uvést, že nepřesnost modelu může být za nepříznivých podmínek mnohem více ovlivněna vstupními parametry, protože pokud se vyskytnou nepřesnosti jak při stanovení koncentrace radikálů, tak následně při určení míry degradace z této nepřesné hodnoty, tyto se sečtou a výsledná nepřesnost může být poměrně vysoká.

ZÁVĚR

V této práci byla vytvořena podrobná rešerše dosud známých matematických modelů degradace se zaměřením na změnu výkonových parametrů či degradaci membrány v závislosti na různých parametrech.

Při tvorbě rešerše bylo zjištěno, že je možné modelovat prakticky jakýkoliv fyzikální jev probíhající v palivovém článku, ať má tento jev vliv na rychlost degradace či změnu výkonových parametrů. Modelů tedy existuje opravdu velké množství a jejich tvorbě se v tomto ohledu meze nekladou.

Nicméně stále je zde ještě potenciál pro tvorbu dalších „jednoúčelových“ modelů, protože některé jevy stále dosud nebyly modelovány. Jde například o jev, kdy dochází vlivem koroze ke zvyšování přechodového odporu mezi difúzní vrstvou a sběrnou deskou.

Problém však nastává za situace, kdy je potřeba vytvořit komplexní model zahrnující všechny jevy konstruované jednotlivými modely nebo je třeba porovnat jednotlivé modely vzájemně mezi sebou. Pokud je model zaměřen na více než jeden jev nebo má mnoho parametrů, stává se velice složitým jak na tvorbu, tak na interpretaci. Pokud se navíc výsledky modelu liší (byť jen mírně), při tvorbě komplexního modelu složeného z více těchto jednodušších modelů se odlišnost výsledku vypočítaného pomocí tohoto modelu pravděpodobně ještě zvětší.

Dle mého názoru mají do budoucnosti velký potenciál 3D modely tvořené pomocí programů umožňujících simulovat dynamiku různých jevů. Tyto 3D modely budou moci tyto jevy také animačně zobrazit a bude tedy možné sledovat modelované jevy přímo (samozřejmě s určitou nepřesností danou modelem). Modely v budoucnosti budou pravděpodobně také stále složitější, kvůli neustále se zvyšujícímu výpočetnímu výkonu počítačů a také bude možné s větší přesností říci, které modely jednotlivých jevů ověřené experimenty lze dále použít a které ne, a tyto se následně budou kombinovat s cílem vytvořit co nejkomplexnější model. Nicméně si myslím, že komplexní model zahrnující naprosto všechny myslitelné jevy nebude nikdy vytvořen.

RESUMÉ

In this work, a detailed research of yet-known mathematical models of degradation with the focus on the change of the power parameters of the degradation of the membrane depending on different specs.

During the research, I found out that it's possible to model any physical phenomenon happening within the fuel cell so the phenomenon has influence on the speed of the degradation or the change of the power specs. So there are a lot of models and their making is bound by no boundaries whatsoever.

Furthermore there's still a potential for creating different "single-use" models, because some phenomena still haven't been modelled. For example, the phenomenon when corrosion causes the growth of the transition resistance between the diffusion layer and the collection board.

The problem begins when there's a need to create a complex model that includes all of the phenomena constructed by the single models or it is needed to compare single models between each other. If the model is focused on more than one phenomenon or has too many parameters, it becomes very complex either for the creation or the interpretation. Furthermore, if the results differ (even slightly), during the creation of the complex model composite of more these simpler models, the difference between the results will rise.

In my opinion, 3D models created using software that is able to simulate the dynamics of the models, have a lot of potential. These 3D models will be able to show these phenomena with animations so it will be possible to watch the model phenomena (of course with a certain level of inaccuracy given by the model). The models will be possibly more complex due to the continuous growth of computing power of the computers and it will also be possible to say with a higher accuracy, which models of the phenomena verified by experiments are still able to be used and which won't and these will be combined with the goal of creating the most complex model. Although I think that the complex model that includes all of the thinkable phenomena won't ever be created.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] HROMÁDKO, J.: Speciální spalovací motory a alternativní pohony: komplexní přehled problematiky pro všechny typy technických automobilních škol. 1. Vyd. Praha: Grada, 2012. 160 stran. ISBN 978-80-247-4455-1.
- [2] LARMINIE, J., DICKS, A.: Fuel cell system explained. Chichester: John Wiley and Sons Ltd., 2003. ISBN 0-470-84857-x.
- [3] VIELSTYCH, W., LAMM, A., GASTEIGER, H.A.: Handbook of fuel cells: Fundamentals, technology and applications. Chichester: John Wiley and Sons Ltd., 2003. ISBN 9780470974001.
- [4] Palivové články. [online]. Dostupné z: <http://www.h2bus.cz/index.php/cz/technologie/8-palivove-clanky>
- [5] COULON, R. et al: Modélisation de la dégradation chimique de membranes dans les piles à combustible à membrane électrolyte polymère. Université de Grenoble, (2012)
- [6] KULIKOVSKI A.A.: Semi-analytical 1D + 1D model of a polymer electrolyte fuel cell. *Electrochemistry Communications* 6, (2004) 969–977
- [7] PLACCA, L. et al: Fault tree analysis for PEM fuel cell degradation proces modelling. *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 12393-12405
- [8] FREI, M.: Vodíkový pohon automobilů: Nechceme lithium, chceme vodík. *Auto.cz* [online]. Czech News Center, 2018, 21.4.2018 [cit. 2018-06-12]. Dostupné z: <http://www.auto.cz/vodikovy-pohon-automobilu-nehceme-lithium-chceme-vodik-121182>
- [9] BORUP, R. et al: Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation. American Chemical Society, (2007) 3904-3951
- [10] KING, C.J.: A model of degradation in a polymer electrolyte membrane: In Partial Fulfillment Of the Requirements for the Degree Master of Science. Arcata: Humboldt state university, 2009. In Partial Fulfillment Of the Requirements for the Degree Master of Science.
- [11] COLLIER, A. et al: Degradation of polymer electrolyte membranes. *Journal of Hydrogen Energy* 31, (2006) 1838 – 1854

- [12] HEALY, J. et al: Aspects of the Chemical Degradation of PFSA Ionomers used in PEM Fuel Cells. *Fuel Cells* 5, (2005).
- [13] KULIKOVSKI, A.A.: Two models of a PEFC: Semi-analytical vs numerical. *International Journal of Energy Research* 29, (2005) 1153-1165.
- [14] fDrive.cz – Elektromobily, autonomní řízení a doprava budoucnosti. [online]. Dostupné z: <https://fdrive.cz/obrazek/elektrolyt-7237/1920-1080>
- [15] BRAIN, M.: *Jak věci fungují I.* 1. Vyd. Brno: Computer Press, 2003. 306 stran. ISBN 80-7226-882-1.
- [16] MALINA, V.: *Poznáváme elektroniku I.* Vyd. České Budějovice: Kopp, 1995. 173 stran. ISBN 80-85828-25-1.
- [17] EIKERLING, M.: *Polymer electrolyte fuel cells: physical principles of materials and operation.* Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2014. ISBN 9781439854068.
- [18] RUSŇÁK, K.: *Termodynamické potenciály.* Plzeň, ZČU, KFY, 2006.
- [19] PORŠ, Z.: *Palivové články,* Ústav Jaderného Výzkumu Řež, a. s. (2002)
- [20] DVOŘÁK, P.: *Letecká meteorologie.* Vyd. Cheb: Svět Křidel, 2010. 481 stran. ISBN: 978-80-86808-85-7.
- [21] ISHIMOTO, T., KOYAMA, M.A.: Review of Molecular-Level Mechanism of Membrane Degradation in the Polymer Electrolyte Fuel Cell. *Membranes* 2, (2012) 395-414.
- [22] FIMRITE, J. et al: Transport Phenomena in Polymer Electrolyte Membranes. *Journal of the Electrochemical Society* 152, (2005) A1804-A1814
- [23] KUBANT, J.: *Degradace membrány palivového článku: Bakalářská práce.* Praha: České vysoké učení technické, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, 2012. 49 stran. Vedoucí bakalářské práce Ing. Václav Klika, Ph.D.
- [24] JUNG, M., WILLIAMS K.A.: Effect of dynamic operation on chemical degradation of a polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* 196, (2011) 2717–2724.

- [25] POZIO, A. et al.: Long-term durability study of perfluoropolymer membranes in low humidification conditions. *J. Solid State Electrochem.*, 15, (2011) 1209–1216.
- [26] CHANDESIRIS, M. et al.: Membrane degradation in PEM fuel cells: From experimental results to semi-empirical degradation laws. *International journal of hydrogen energy* 42, (2017) 8139-8149.
- [27] WILKIE, C.A. et al.: Interaction of poly(methyl methacrylate) and nafions. *J Appl Polym Sci.*, 42(4), (1991) 901–909.
- [28] SAMMS, S.R. et al.: Thermal stability of Nafion[®] in simulated fuel cell environments. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(2), (1996) 498–1504.
- [29] DENG, Q. et al.: TGA-FTIR investigation of the thermal degradation of Nafion[®] and Nafion[®]/[silicon oxide]-based nanocomposites. *Polymer* 39(24), (1998) 5961–5972.
- [30] CHU D. et al.: Infrared reflectance absorption spectroscopy (IRRAS). Study of the thermal stability of perfluorinated sulphonic acid ionomers on Pt. *Journal of Application Electrochemical*, 20 (1990); 157–162.
- [31] FELDHEIM, D. et al.: Influence of the sulfonate counteraction on the thermal stability of Nafion perfluorosulfonate membranes. *J Polym Sci Part B: Polym. Phys.* 31(8), (1993) 953–957.
- [32] MCDONALD R.C. et al.: Effects of deep temperature cycling on Nafion[®] 112 membranes and membrane electrode assemblies. *Fuel Cells*, 4(3), (2004); 208–213.
- [33] CHO, E. et al.: Characteristics of the PEMFC repetitively brought to temperature below 0 °C. *J. Electrochem. Society*, 150, (2003), A1667.
- [34] MUKUNDAN, R. et al.: Freeze/thaw effects in PEM fuel cells. *ECS Trans.*, 1, (2005), 403-413.
- [35] SIMPSON, S.F. et al.: Factors affecting the performance of proton exchange membrane fuel cells. *Journal First International Symposium on Proton Conducting Membrane Fuel Cells*, The Electrochemical Society, 143 (1995), 182-192.
- [36] WILSON, M.S. et al.: Low platinum loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells fabricated using thermoplastic ionomers. *Electrochimica Acta*, 40 (1995) 355-363.

- [37] KNIGHTS, S.D. et al.: Aging mechanisms and lifetime, PEFC and DMFC. *Journal of Power Sources*, 127 (2004) 127-134.
- [38] YOUNG, A.P. et al.: Ionomer Degradation in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (2010) B425-B436.
- [39] GUBLER, L. et al: Radical ($\text{HO}\cdot$, $\text{H}\cdot$ and $\text{HOO}\cdot$) formation and ionomer degradation in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society* 158, (2011) B755.
- [40] SCHMIDT T.J. et al: The oxygen reduction reaction on a Pt/carbon fuel cell catalyst in the presence of chloride anions. *Journal of Electro analytical Chemistry*, 508(1-2), (2001); 41–47.
- [41] MARKOVIC N.M. et al.: Oxygen reduction reaction on Pt and Pt bimetallic surfaces: a selective review, 1(2), (2001); 105–116.
- [42] MALETZKY, P. et al: Immobilization of iron on nafion and its applicability to the photo-fenton method. *Chemosphere* 38, (1999) 2315-2325.
- [43] WU BI; FULLER, T. F.: Modeling of PEM fuel cell Pt/C catalyst degradation. *Journal of Power Sources* 178, (2008) 188-196.
- [44] XIE, J. et al.: Durability of PEFCs at high humidity conditions. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(1), (2005) A104–113.
- [45] KADIROV, M.K. et al.: Membrane-derived fluorinated radicals detected by electron spin resonance in UV-irradiated Nafion and Dow ionomers: effect of counterions and H_2O_2 . *J Phys Chem B*, 109(16), (2005) 7660–7664.
- [46] SAHU, A. K. et al.: Nafion and modified-Nafion membranes for polymer electrolyte fuel cells: An overview. *Indian Academy of Sciences*, (2009) 285-294.
- [47] CURTIN, D.E. et al: Advanced materials for improved PEMFC performance and life. *Journal of Power Sources* 131, (2004) 41-48.
- [48] LINDEN, L.A. et al.: Photooxidative degradation of polymers by $\text{HO}\cdot$ and $\text{HO}_2\cdot$ radicals generated during the photolysis of H_2O_2 , FeCl_3 , and Fenton reagents. *Coord Chem Rev* 125(1-2), (1993) 195–217.

- [49] ISHIMOTO, T. et al.: Chemical degradation mechanism of model compound, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{OCF}_2\text{SO}_3\text{H}$, of PFSA polymer by attack of hydroxyl radical in PEMFCs. *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (2010) B1305–B1309.
- [50] GIORGIJ, N.: Degradation models for PEM fuel-cells: Seminar I. Ljubljana: Mednarodna Podiplomska Šola Jožefa Stefana, Information and Communication technologies 2017. Supervisor of thesis: Prof. Dr. Dani Juričič.
- [51] SPIEGEL, C.: PEM Fuel Cell Modelling using MATLAB[®]. Amsterdam: Boston: Academic Press/Elsevier, 2008. ISBN 978-0-12-374259-9.
- [52] GU, W. et al: Modeling of Membrane-Electrode-Assembly Degradation in Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells – Local H₂Starvation and Start–Stop Induced Carbon-Support Corrosion. *Modern Aspects of Electrochemistry* 49, (2010).
- [53] BERNARDI, D.M, VERBRUGGE, M.W. et al.: A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 139 (1992) 2477-2491.
- [54] MANN, R. et al: Development and application of a generalized steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources* 86, (2000) 173–180.
- [55] HE, S., MENCH, M.J.: One-dimensional transient model for frost heave in polymer electrolyte fuel cells. I. Physical model. *Electrochemical Society*, 153 (2006) A1724-A1731.
- [56] DARLING, R.M., MEYERS, J.P.: Kinetic Model of Platinum Dissolution in PEMFCs. *Journal of Electrochemical Society*, 150. (2003) A1523-A1527.
- [57] DARLING, R.M., MEYERS, J.P.: Mathematical model of platinum movement in PEM fuel cells. *Journal of Electrochemical Society*, 152, (2005) A242-A247.
- [58] KUSOGLU, A. et al: Constitutive response and mechanical properties of PFSA membranes in liquid water. *Journal of Power Sources*, (2010) 483-492.
- [59] PAUCHET, J., PRAT, M., SCHOTT, P. and KUTTANIKKAD, S.P.: Performance loss of proton exchange membrane fuel cell due to hydrophobicity loss in gas diffusion layer: Analysis by multiscale approach combining pore network and performance modelling. *International journal of hydrogen energy*, (2012) 1628-1641.

- [60] FRANCO, A.A. et al.: Multiscale Model of Carbon Corrosion in a PEFC: Coupling with Electrocatalysis and Impact on Performance Degradation. *Journal of The Electrochemical Society*, 155 (2008) B367-B384.
- [61] ZHANG, X. and PISU, P.: An unscented kalman filter based approach for the health-monitoring and prognostics of a polymer electrolyte membrane fuel cell. *Annual conference of the prognostics and health management society*, (2012) 1–9.
- [62] CHEN, C., FULLER T.F.: The effect of humidity on the degradation of Nafion Membrane. *Polymer Degradation and Stability* 94, (2009) 1436-1447.
- [63] GUMMALA, M. et al: Degradation of polymer-electrolyte membranes in fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society* 157, (2010) B1542.
- [64] SHAH, A.A. et al.: Modeling and Simulation of the Degradation of Perfluorinated Ion-Exchange Membranes in PEM Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (2009) B465-B484.
- [65] LACONTI, A.B., HAMDAN, M., MCDONALD, R.C.: *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, and Applications*, vol. 3: Fuel Cell Technology and Applications. John Wiley & Sons, 2003.
- [66] YOON, W.: *Fundamental study of mechanical and chemical degradation mechanisms of PEM fuel cell membranes*. Orlando, College of Engineering & Computer Science at the University of Central Florida (2010).
- [67] RAUSAND, M., HOYLAND, A.: *System reliability theory, models, statistical methods, and applications*. Wiley, (2003), ISBN 0-471-47133-X.