

# АКТИВНЫЙ СЛОЙ КАТОДА ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ: ПРИРОДА КАНАЛОВ ПОДАЧИ ПРОТОНОВ И КИСЛОРОДА

Ю. Г. Чирков<sup>1</sup>, В. И. Ростокин\*

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*

*\*Национальный исследовательский ядерный университет (МИФИ), Москва, Россия*

Обсуждается природа каналов подачи протонов и кислорода в активном слое катода топливного элемента с полимерным электролитом. В активном слое имеются три типа переносчиков электронов, протонов и кислорода: агломераты углеродных частиц с высаженной на них платиной (зерна подложки), агломераты молекул нафiona (зерна нафiona) и зерна-пустоты. При проведении компьютерного моделирования структуры активного слоя три типа зерен полагались равновеликими и имеющими форму кубиков, уложенных в кубическую решетку узлов (по терминологии теории перколяции). Доказана невозможность сформировать в активном слое с помощью одних лишь трех вышеуказанных типов зерен три перколяционных кластера - «электронный», «протонный» и «газовый», которые могли бы стать поставщиками всего необходимого для осуществления электрохимического процесса. Но в таком случае возникает проблема, как тогда обеспечивается удовлетворительное функционирование катода с полимерным электролитом? Необходимую подачу протонов и кислорода можно обеспечить, только если зерна подложки способны обладать не одной только электронной проводимостью, но могут также принимать участие в переносе, как протонов, так и кислорода. В результате, транспорт протонов и кислорода осуществляется с помощью особых комбинированных перколяционных кластеров, в состав которых кроме зерен подложки должны входить либо зерна нафiona (комбинированный «протонный» кластер), либо зерна-пустоты (комбинированный «газовый» кластер). В статье изложена методика расчета эффективной удельной проводимости комбинированного «протонного» кластера. Аналогично может быть произведен расчет и эффективного удельного коэффициента диффузии комбинированного «газового» кластера.

*Ключевые слова:* топливный элемент с полимерным электролитом, активный слой, каналы подачи в активном слое протонов и кислорода, компьютерное моделирование,

перколяция, порог перколяции, комбинированные перколяционные кластеры, расчет эффективной удельной проводимости комбинированного «протонного» кластера

## 1. Постановка проблемы

Низкотемпературные водородно-кислородные (воздушные) топливные элементы с полимерным электролитом (нафионом) и платиной в качестве катализатора остаются одним из главных кандидатов на роль автономных источников экологически чистой и с высокой степенью эффективности получаемой электроэнергии. Наиболее проблемный их узел – активный слой катода, где совершается процесс восстановления кислорода. И здесь, прежде всего, важно установить природу каналов подачи на всю толщину активного слоя трех участников электрохимического процесса: электронов, протонов и кислорода.

Катод с полимерным электролитом – это представитель третьего поколения электродов для водородно-кислородных топливных элементов. Первые два поколения – гидрофильные электроды с перепадом давления и запорным слоем [1] и гидрофобизированные электроды [2].

Первое поколение катодов имело своей основой скелетные катализаторы. Активный слой катода получали спеканием частиц металла (катализатора) с порообразователем. Удаление последнего приводило к созданию порового пространства с крупными (свободными от порообразователя) «газовыми» порами (электролит из них удалялся с помощью перепада давления) и заполненными жидким электролитом мелкими (пространство между частицами катализатора) «электролитными» порами. Основная проблема первого поколения катодов состояла в создании связной системы широких пор. Такой «газовый» кластер и обеспечивал доступ в активный слой катода газовых реагентов (кислорода или воздуха).

Таким образом, в гидрофильных электродах пропитанные раствором электролита пористые агломераты частиц металла-катализатора несли двойную нагрузку: они поставляли в активный слой, как электроны (металлическая фаза), так и ионы (жидкий электролит). А газ поступал по специально созданным и освобожденным от электролита крупным порам.

Второе поколение катодов готовилось смешением и последующим спеканием агломератов (будем дальше называть их зернами) частиц катализатора и агломератов (зерен) частиц гидрофобизатора (фторопласта). Теперь газ подавался в активный слой по цепочкам связанных друг с другом зерен

гидрофобизатора (их внутренние мелкие гидрофобные поры оставались незаполненными электролитом, нужды в перепаде давления уже не было). Так создавался «газовый» кластер, а электроны и ионы поступали по смоченным электролитом пористым зернам катализатора.

Итак, у первых двух поколений катодов механизм подачи реагентов был фактически одинаков. Требовалось организовать два кластера, простирающихся на всю толщину активного слоя – «газовый» кластер и «электронно-ионный» кластер. И тут никаких принципиальных затруднений не возникало.

Активный слой третьего поколения катодов представляет собой уже трехкомпонентную смесь. Это агломераты (зерна) молекул нафiona (жидкий электролит уступил место твердому полимерному электролиту). Агломераты (зерна) частиц электропроводной углеродной подложки с нанесенными на их поверхность наночастицами платиновой черни (катализатор). И неизбежно возникающие в процессе изготовления активного слоя катода зерна-пустоты.

Формирование активного слоя включает в себя важнейшую стадию - изготовление так называемых «каталитических чернил» (catalyst ink, раствора смеси углеродных частиц и молекул нафiona). При этом раствор подвергается продолжительной ультразвуковой обработке, которая способствует энергичному перемешиванию углеродных частиц и молекул нафiona.

В катодах с полимерным электролитом структура активного слоя становится наиболее сложной. Число требуемых для полноценного функционирования катода кластеров возрастает до трех. Кластер «газовый» (зерна-пустоты, потенциальный канал для подачи газа и отвода продукта электрохимической реакции - воды), кластер «электронный» (система проводящих электроны зерен подложки) и кластер «ионный» (система проводящих протоны зерен нафiona). Каждый из этих кластеров обязан иметь макроскопические размеры: простирается на всю толщину активного слоя.

И вот тут, как будет показано дальше, возникают проблемы. Цель данного исследования – ответить на вопрос, возможно ли в активном слое с полимерным электролитом создать три независимых друг от друга кластера, обеспечивающих транспорт электронов, протонов и молекул кислорода? Если окажется, что сделать это принципиально нельзя, то, спрашивается, какова у третьего поколения катодов истинная природа каналов подачи всех участников электрохимического процесса?

Ответ на поставленные вопросы можно получить с помощью компьютерного моделирования структуры активного слоя катода с полимерным электролитом.

## 2. Модель активного слоя

Экспериментально микроструктура активного слоя подробно изучалась в большом числе исследований. Было показано наличие агломератов (зерен) частиц подложки. Первоначально считалось, что размеры углеродных частиц, из которых они сложены, заключены в интервале  $\sim 20-40$  нм. Размер их агломератов  $\sim 200-300$  нм. Пустоты между зернами подложки оценивались как  $\sim 40-300$  нм. Предполагалось, что это пространство частично заполнено агломератами (зернами) молекул полимерного электролита (нафиона). Размер отдельных частиц платины в зернах подложки  $\sim 2-3$  нм.

Стремление увеличить удельную поверхность углеродной подложки, усилить интенсивность электрохимического процесса привело к тому, что в настоящее время размер частиц углерода уменьшен до  $\sim 5-10$  нм, соответственно размер зерен подложки уже оценивается как  $\sim 30-100$  нм [3, 4].

Процессы самоорганизации элементов, образующих структуру активного слоя катода с полимерным электролитом (различные способы приготовления каталитических чернил), изучались, к примеру, в [4, 5]. Это направление исследований носит общее название *molecular dynamics simulations*. Иллюстративный материал, представленный в [4], наглядно показывает, как углеродные частицы и молекулы нафиона собираются в соответствующие агломераты (зерна) подложки и нафиона, отчетливо видно и наличие зерен-пустот.

Ранние попытки описать микроструктуру активного слоя использовали экспериментальные техники, позволяющие расчленять материал активного слоя на тонкие слои (*destructive serial sectioning of pore casts*) с последующими попытками затем с помощью математических расчетов реконструировать поровое пространство [6, 7]. Позднее возникли и технологии исследования, не разрушающие исходный материал. Использовалась рентгеноскопия (*X-ray techniques*) и магнитный резонанс, дающий с помощью компьютерной техники возможность провести процесс микротомографии (*magnetic resonance computed microtomography*) [8, 9].

Наиболее интересный прием в подобных исследованиях заключается в следующем. Вначале микроструктура активного слоя катода с нафионом и платиной на углеродном носителе изучается с помощью методик просвечивающей микроскопии: ТЕМ (*transmission electron microscopy*) и SEM (*scanning electron microscopy*). Затем полученная двумерная статистическая информация математически (стохастическая техника) обрабатывается: так удается провести реконструкцию структуры активного слоя, воссоздать ее трехмерный

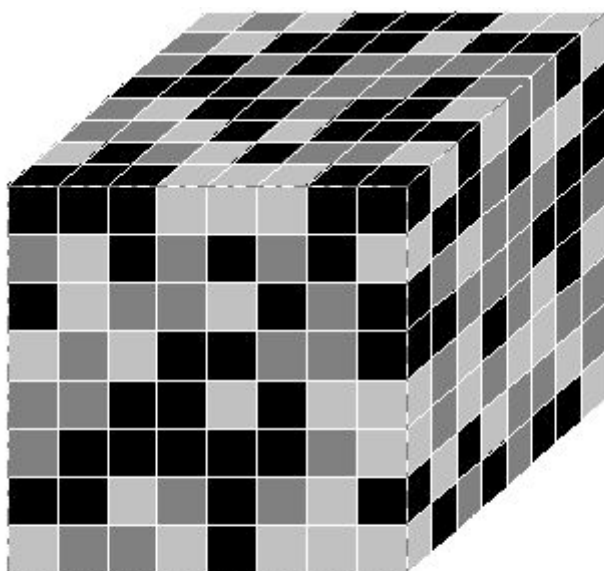
образ с помощью двухмерных изображений. С особенностями используемых тут методик можно познакомиться в работах [3, 10-13].

Таким образом, в целом микроструктура активного слоя катода с полимерным электролитом представляется в виде композиции из зерен подложки, зерен нафiona, и зерен-пустот. Конечно, эти компоненты как-то распределены по размерам и имеют различную объемную форму, однако в первом приближении можно попытаться представить эту троицу зерен в виде модели *равновеликих и имеющих одну и ту же форму* зерен трех типов, начать работать с «моделью равновеликих зерен».

Теперь необходимо договориться о том, какую форму должны иметь эти зерна. Казалось бы, напрашивается представление зерен в форме шаров. Однако модель равновеликих шаров имеет очевидные недостатки. Во-первых, при любой укладке шаров возникает имеющая регулярный характер пористость (межшаровое пространство) строго фиксированной величины. В активном же слое объем зерен-пустот может быть любым, и распределены эти пустоты в активном слое случайным образом.

Во-вторых, в моделях шаров поверхность встречи зерен, на которой в первую очередь и должен протекать электрохимический процесс и куда должна осуществляться подача протонов и молекул кислорода, представляет собой сумму площадей стыка геометрических точек, так что фактически площадь такой поверхности равна нулю.

Ввиду всего только что сказанного предпочтительнее характеризовать активный слой анода не моделью равновеликих шаров, а моделью равновеликих кубических зерен. Эта модель представлена на рис.1. Видно, что укладка кубических зерен способна обладать произвольной газовой пористостью и значимой (отличной от нуля) поверхностью стыка зерен разных типов.



Кубик 8x8x8

рис.№ 2

Рис.1. Модель активного слоя катода с полимерным электролитом. Модельный куб (размером  $8 \times 8 \times 8$ ) из трех типов равновеликих кубических зерен. Черные микрокубики – зерна подложки (их объем – 40%), темносерые микрокубики – зерна нафiona (их объем – 30%), светлосерые микрокубики – поры-пустоты (их объем – 30%).

Модельный куб, представляющий активный слой катода с нафionом и предназначенный для проведения компьютерного моделирования структуры и процессов в катоде с полимерным электролитом, обязан иметь макроскопические размеры. Размеры зерен  $\sim 100 \text{ нм} = 10^{-5} \text{ см}$ , толщина активного слоя  $\sim 10 \text{ мкм} = 10^{-3} \text{ см}$ . Поэтому исследуемый модельный куб, имитирующий активный слой, должен быть достаточно велик. Будем считать, что объем модельного куба  $100 \times 100 \times 100 = 10^6 = 1$ , складывается из миллиона зерен трех типов.

Введем обозначения. Пусть  $g$  – объемная концентрация (доля) зерен подложки в модельном кубе,  $g_i$  – доля зерен нафiona,  $g_{\text{gas}}$  – доля объема, приходящаяся на пустоты. Очевидно, имеет место соотношение

$$g + g_i + g_{\text{gas}} = 1. \quad (1)$$

В модельном кубе (рис.1) спонтанно возникают кластеры (совокупности связанных между собой зерен того или иного типа). Наличие таких кластеров, простирающихся на всю толщину активного слоя (модельного куба), и обеспечивает полноценное протекание электрохимического процесса в катоде. Условия, при которых становится возможным образование таких кластеров, являющихся каналами для подачи в активный слой электронов, протонов и молекул кислорода, свойства таких кластеров – все это должно обсуждаться в рамках особого раздела математики и теоретической физики, который носит название теории перколяции [14].

### 3. Порог перколяции: точные формулы

Суть проблемы перколяции (percolation problem) в следующем [14, 15]. Задана та или иная правильная бесконечная решетка (примеры трех плоских решеток представлены на рис.2), ее основные элементы – узлы и звенья (связи, соединяющие соседние узлы).

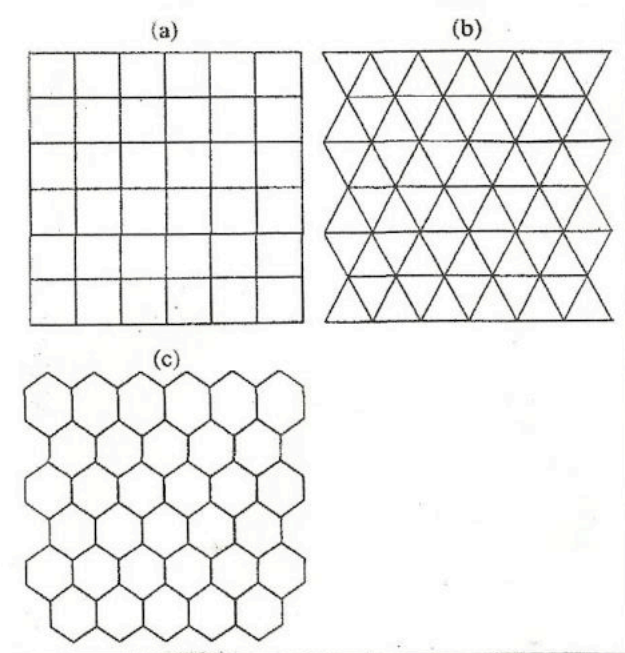


Рис.2

Рис.2. Плоские правильные решетки: а – квадратная, б – треугольная, в – сотовая.

Смочим произвольный (проницаемый для жидкости) узел решетки воображаемой жидкостью. И будем считать, что элементы решетки лишь частично проницаемы для жидкости (звенья с вероятностью  $\gamma$  и узлы с вероятностью  $\omega$ ). Необходимо рассчитать вероятность  $P(\gamma, \omega)$  того, что жидкость, передвигаясь от узла к узлу, от звена к звену по непосредственно контактирующим между собой проницаемым для жидкости узлам и звеньям, смочит их бесконечное число (жидкость сможет уйти на бесконечное расстояние от узла-источника жидкости).

Эта вероятность называется вероятностью перколяции (percolation probability). Очевидно, если значения параметров  $\gamma$  и  $\omega$  малы, то жидкость сможет просочиться лишь на конечное расстояние, будучи блокирована непроницаемыми для жидкости звеньями и узлами. В этой области значений параметров  $\gamma$  и  $\omega$  вероятность перколяции  $P(\gamma, \omega)$  тождественно равна нулю.

Однако при достижении критических значений параметров  $\gamma$  и  $\omega$ , когда они лягут на кривую  $\gamma_c = f(\omega_c)$ , которую мы будем называть линией перколяции, жидкость получает возможность распространиться уже на бесконечное расстояние. При этом в области двух параметров  $\gamma > \gamma_c$  и  $\omega > \omega_c$  вероятность перколяции  $P(\gamma, \omega)$  становится отличной от нуля.

Задача определения линий перколяции является наиболее общей и обычно не рассматривается. Исследуют лишь два предельных случая. В решетке узлов (site-problem) варьируется величина параметра  $\omega$  и при этом считается, что параметр  $\gamma$  тождественно

**Таблица 1.** Точные значения величин порогов перколяции, полученные для трех плоских правильных решеток.

Тип решетки	$\gamma$ .	$\omega$ .
квадратная	0.5	Считается, что точное значение отсутствует
треугольная	$2 \sin (\pi/18) = 0.3473\dots$	0.5
Сотовая	$1 - 2 \sin (\pi/18) = 0.6527\dots$	Считается, что точное значение отсутствует

равен 1 (все звенья решетки проницаемы для жидкости). В решетке звеньев (bond-problem) варьируется величина параметра  $\gamma$  и при этом предполагается, что параметр  $\omega$  тождественно равен 1 (все узлы проницаемы для жидкости). Критические значения параметров  $\gamma$  и  $\omega$  для этих двух предельных случаев (моменты, когда вероятности перколяции становятся отличными от нуля) получили название порогов перколяции (percolation threshold).

Определение точных значений для порогов перколяции проблема крайне трудная. Ведь тут необходимо принимать во внимание бесконечное число замкнутых петель, по которым может просачиваться наша воображаемая жидкость. В настоящее время считается, что точные значения порогов перколяции известны лишь для нескольких плоских решеток. Так для решеток, представленных на рис.2, имеем лишь 4 значения порогов перколяции, они указаны в таблице 1. И принято считать, что точные значения порогов перколяции для решеток объемных до сих пор остаются не известными. Однако это не так.

В [15] изложен общий метод расчета точных значений порогов перколяции для решеток звеньев и решеток узлов и даже для линий перколяции. Удалось найти точные значения порогов перколяции для важного класса моделирующих пористые среды решеток – прямоугольных решеток: плоской квадратной, объемной кубической и их аналогов в пространстве любого числа измерений.

Для прямоугольных решеток при любом числе измерений  $d$  удалось установить общий вид линий перколяции. Их определяют решения следующего характеристического уравнения

$$2(d-1)\gamma^2\omega^3 + (2d-3)\gamma\omega - 1 = 0. \quad (2)$$



Если в (2) положить  $\omega = 1$ , то, решая получившееся квадратное уравнение, найдем общее выражение для величины порога перколяции в проблеме звеньев

$$\gamma_c = 1 / 2 (d - 1). \quad (3)$$

При  $d = 2$  (квадратная решетка в табл.1)  $\gamma_c = 0.5$ , для объемной кубической решетки ( $d = 3$ )  $\gamma_c = 0.25$ , в четырехмерном пространстве для прямоугольной решетки ( $d = 4$ )  $\gamma_c = 1/6$ .

Если же в (2) положить  $\gamma = 1$ , то, решая получившееся кубическое уравнение, получим общее выражение для величины порога перколяции в проблеме узлов

$$\omega_c = \{ [1 + \{1 + 2(2d - 3)^3 / 27(d - 1)\}^{1/2}] / 4(d - 1) \}^{1/3} + \{ [1 - \{1 + 2(2d - 3)^3 / 27(d - 1)\}^{1/2}] / 4(d - 1) \}^{1/3} \quad (4)$$

Только что приведенные формулы необходимы нам для того, чтобы решить поставленный в первом разделе этой статьи вопрос. Возможно ли в активном слое катода с полимерным электролитом создать три независимых друг от друга макроскопических кластера, обеспечивающих транспорт электронов, протонов и молекул кислорода?

#### 4. Перколяционные кластеры на плоскости и в объеме

В активных слоях любого химического источника тока, будь то первичный источник, аккумулятор или топливный элемент, идут электрохимические процессы. И здесь, как минимум, требуется создать в активных слоях два перколяционных кластера – «электронный» и «ионный». И возникает вопрос. Если переносчики электронов и ионов представлять в виде микрокубиков, случайно разбросанных по ячейкам плоского квадрата макроскопических размеров (рис.2а), то, спрашивается, можно ли на этой площадке расположить два перколяционных кластера?

Ответ на этот вопрос нам даст формула (4). С точки зрения теории перколяции в модели равновеликих зерен (будь то микрокубики, расположенные на плоскости или в объеме, рис.1) приходится иметь дело с проблемой узлов. Здесь каждый микрокубик посредством своих граней связан либо с четырьмя (на плоскости, рис.2а), либо с шестью (в объеме, рис.1) соседними микрокубиками.

Для квадратной решетки узлов точное критическое значение концентрации (порог перколяции в проблеме узлов) является (формула (4), заменим в ней  $\omega$  на  $g$  и положим  $d = 4$ ) единственным действительным корнем уравнения [15]

$$2g^3 + g - 1 = 0. \quad (5)$$

Тогда для критической доли зерен, обеспечивающих поставку в активный слой электронов, имеем

$$g_c = [1/4 + (29/3)^{1/2}/12]^{1/3} + [1/4 - (29/3)^{1/2}/12]^{1/3} = 0.58975 \approx 0.59. \quad (6)$$

Мы видим, что при наличии на плоском макроскопическом квадрате электронного перколяционного кластера, доля зерен, которая должна обеспечить поставку в активный слой ионов, не может превышать величины  $1 - 0.59 = 0.41$ . А этого значения уже недостаточно для возникновения на той же площадке ионного перколяционного кластера.

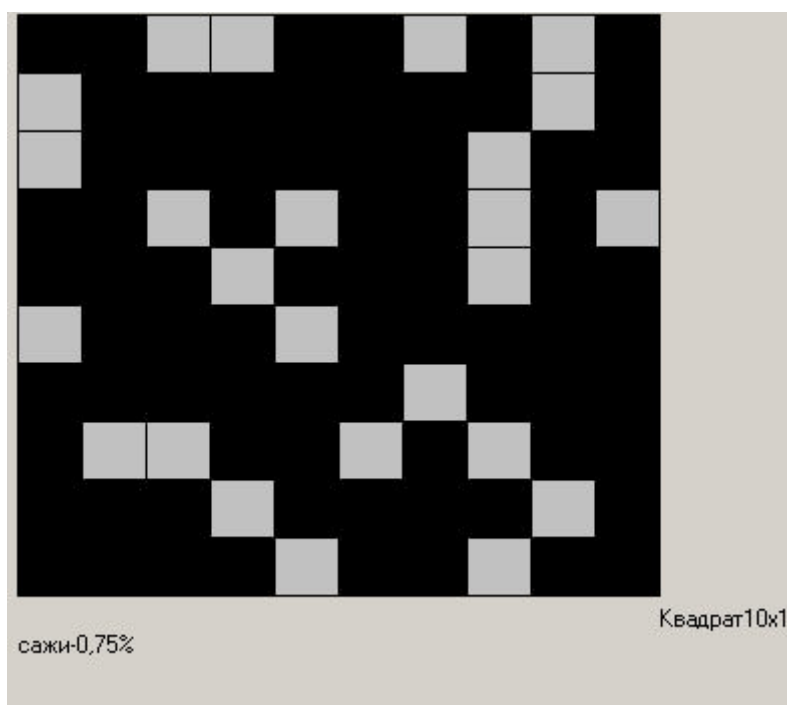
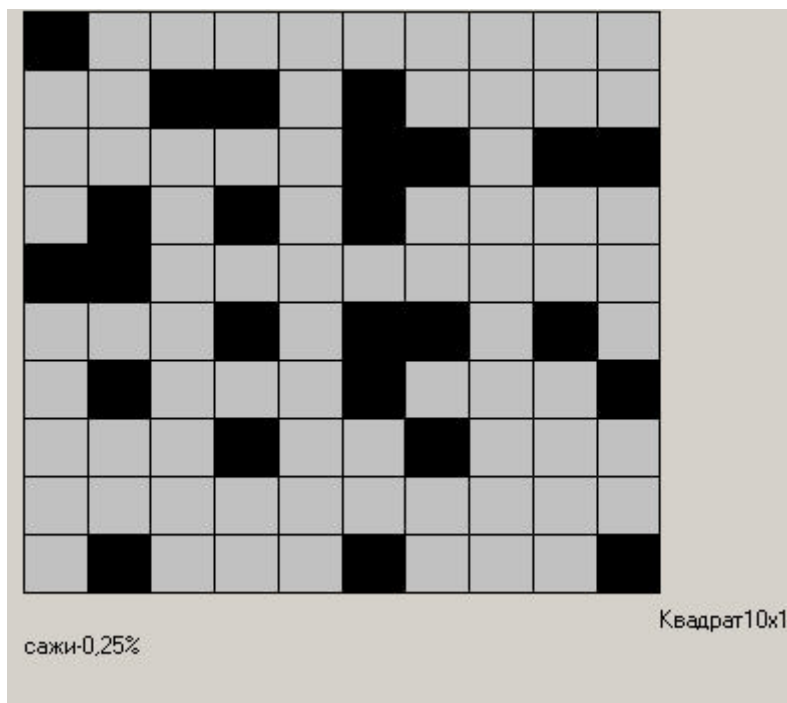


Рис.3. Правильная квадратная решетка узлов размером 10x10. Черные квадратики – зерна, обладающие электронной проводимостью, светлые квадратики – зерна, обладающие

ионной проводимостью. а - концентрация электронных зерен 0.25, имеется лишь ионный перколяционный кластер, он препятствует возникновению электронного перколяционного кластера. б - концентрация электронных зерен 0.75, имеется лишь электронный перколяционный кластер, он препятствует возникновению ионного перколяционного кластера.

Итог наших рассуждений: на плоской квадратной решетке два перколяционных кластера - электронный и ионный - одновременно существовать не могут. Рис.3 помогает увидеть это обстоятельство зримо. На квадратной решетке узлов размером 10x10 случайным образом разбросаны черные (условные проводники электронов) и светлые (условные проводники ионов) квадратики-зерна. Если концентрация электронных зерен  $g = 0.25$  (рис.3а), то существует лишь ионный (белый) перколяционный кластер, он препятствует возникновению электронного (черного) перколяционного кластера. Если  $g = 0.75$  (рис.3б), то имеется электронный кластер, а ионный отсутствует.

А теперь от плоских перколяционных кластеров перейдем к объемным перколяционным кластерам. И спросим себя, возможно ли в объемном модельном кубе, сложенном из равновеликих микрокубиков трех сортов одновременно организовать существование сразу трех перколяционных кластеров – электронного, ионного и газового?

Вновь обратимся к помощи теории перколяции. Теперь мы также имеем дело с кубической решеткой узлов. И вновь нам поможет формула (4). В ней надо на этот раз положить  $d = 3$ .

Решая характеристическое уравнение

$$4g^3 + 3g - 1 = 0, \quad (7)$$

находим, что порог перколяции

$$g = [(1 + 2^{1/2})^{1/3} + (1 - 2^{1/2})^{1/3}]/2 = 0.298 \approx 0.30. \quad (8)$$

Казалось бы, мы получили положительный ответ на свой вопрос: да, вроде бы, возможно создать действующие одновременно каналы для подачи в макроскопический активный слой (на всю его толщину) электронов, протонов и молекул кислорода. Ведь сумма  $0.30 + 0.30 + 0.30$  не превышает 1. Условие равенства (1) удастся удовлетворить. И даже остается некоторый избыток вакансий в активном слое, которыми мы можем распорядиться по своему усмотрению.

И все же при детальном рассмотрении выясняется, что образовавшиеся три перколяционных кластера нельзя считать структурами полноценными. Как это было показано в [16], вблизи порога перколяции (при концентрации  $g$ , мало отличающейся от

$g^*$ ) перколяционный кластер еще слабо развит, его основная «масса» охватывает лишь малую долю объема модельного куба.

Есть и вторая причина, почему нельзя работать с объемными концентрациями, близкими к пороговому значению. Дело в том, что в транспорте в активный слой катода всех необходимых веществ реально принимают участие не все зерна, входящие в состав того или иного перколяционного кластера, а лишь их часть: зерна «сквозные». Зерна же «тупиковые», очевидно, закрыты для транспорта. В перколяционном кластере можно выделить его «ствол», который и ответственен за транспорт, и остальную часть элементов перколяционного кластера – его «крону» [17].

Ствол перколяционного кластера можно получить с помощью особой операции: удаляются те из его элементов («тупиковые» элементы), которые не способствуют транспорту веществ. Поэтому транспорт электронов, протонов или же молекул кислорода в соответствующих перколяционных кластерах можно заметно улучшить, только если объемную концентрацию соответствующих зерен электролита существенно увеличить по сравнению со значением, который соответствует порогу перколяции.

### **5. Электронный перколяционный кластер**

В активном слое катода с нафтином центральную роль играет электронный перколяционный кластер, состоящий из зерен подложки. Внутри и на поверхности этих зерен происходит электрохимический процесс, здесь же находится дорогостоящий и дефицитный катализатор – платина. Поэтому так важно выбрать оптимальную концентрацию зерен подложки  $g = g_{opt}$ .

Будем варьировать концентрацию (долю) зерен подложки в модельном кубе объемом  $100 \times 100 \times 100$ . В интервале  $0 \leq g \leq g_c = 0.298$  (формула (8)), перколяционный кластер еще не возник, а число разобщенных друг от друга, не собранных в единый кластер зерен подложки линейно растет с ростом  $g$  (пунктирная кривая 2 на рис.4).

После достижения порога перколяции число входящих в возникший перколяционный кластер зерен подложки, будем обозначать их как  $g^*$ , начинает быстро расти, и примерно при  $g \sim 0.5$  рост  $g^*$  становится линейным (сплошная кривая 1 на рис.4). Количество же изолированных от перколяционного кластера зерен подложки в интервале  $0.298 \leq g \leq 1$  быстро спадает (пунктирная кривая 2 на рис.4).

Можно рассчитать и то, как в интервале  $0.298 \leq g \leq 1$  меняется число открытых для получения протонов и молекул кислорода граней зерен подложки, входящих в электронный перколяционный кластер,  $N_e$ . Кривая зависимости  $N_e$  от  $g$  представлена на рис.5. Это кривая с экстремумом.

Picture 3

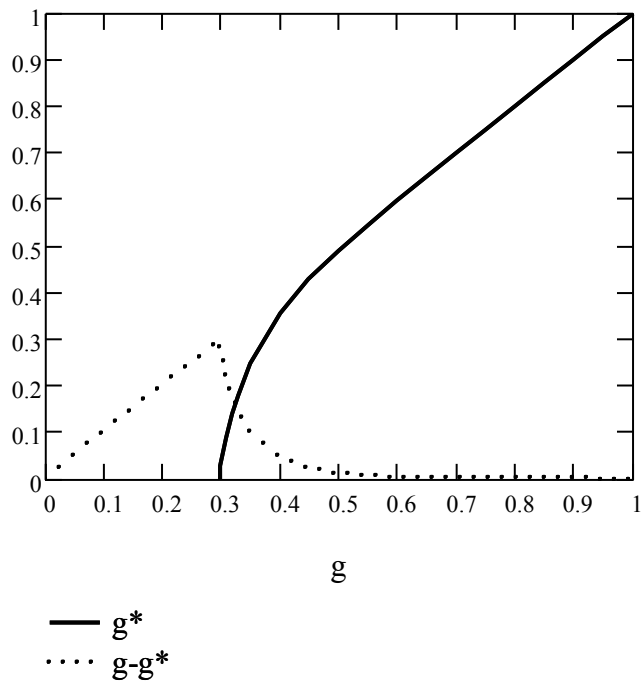


Рис.4. Процесс формирования в активном слое катода с полимерным электролитом электронного перколяционного кластера в зависимости от доли зерен подложки  $g$ . сплошная кривая – доля зерен подложки, входящих в перколяционный кластер  $g^*$ , пунктирная линия – доля зерен, изолированных от перколяционного кластера,  $g - g^*$ . Модельный куб объемом  $100 \times 100 \times 100$ .

Зависимость основных параметров электронного перколяционного кластера от доли зерен подложки в интервале  $0.298 \leq g \leq 1$  представлена в таблице 2. В ней  $g^*$  - доля

**Таблица 2.** Зависимость основных параметров электронного перколяционного кластера от концентрации (доли) зерен подложки (модельный куб размером  $100 \times 100 \times 100$ ).

G	$g^*$	$g - g^*$	$(g - g^*)/g, \%$	$N_e$
0.298	0.0	0.298	100	0.0
0.30	0.03	0.27	90.0	$1.1 \times 10^5$
0.31	0.09	0.22	71.0	$3.60 \times 10^5$
0.32	0.14	0.18	56.0	$5.25 \times 10^5$
0.33	0.18	0.15	45.0	$6.25 \times 10^5$
0.35	0.25	0.10	29.0	$8.98 \times 10^5$
0.40	0.35	0.05	12.5	$1.22 \times 10^6$
0.45	0.43	0.02	4.44	$1.38 \times 10^6$

0.50	0.49	0.01	2.0	$1.45 \times 10^6$
0.55	0.54	0.01	1.82	$1.47 \times 10^6$
0.60	0.597	0.003	0.5	$1.45 \times 10^6$
0.65	0.649	0.001	0.15	$1.39 \times 10^6$
0.70	0.699	0.001	0.14	$1.29 \times 10^6$
0.75	0.7498	$2 \times 10^{-4}$	$2.7 \times 10^{-2}$	$1.16 \times 10^6$
0.80	0.7999	$1 \times 10^{-4}$	$1.25 \times 10^{-2}$	$1.00 \times 10^6$
0.85	0.85	0.00	0.00	$8.11 \times 10^5$
0.90	0.90	0.00	0.00	$5.90 \times 10^5$
0.95	0.95	0.00	0.00	$3.40 \times 10^5$
1.00	1.00	0.00	0.00	$6.00 \times 10^4$

зерен подложки, входящих в электронный перколяционный кластер,  $g - g^*$  - доля изолированных от электронного перколяционного кластера зерен подложки,  $(g - g^*)/g$ , % - отношение в процентах доли изолированных зерен к полному числу зерен подложки. А параметр  $N_e$  - число граней зерен подложки, входящих в электронный перколяционный кластер и открытых для получения зернами подложки протонов и молекул кислорода.

Очень интересны данные 4-го столбца табл.2. Выясняется, что при  $g = 0.35$  почти треть (точно: 29%) зерен подложки не входит в электронный перколяционный кластер, не снабжается электронами и потому не принимает участия в генерации тока. А ведь это не только чревато трудностями с генерацией тока, но и представляет собой большую потерю ценнейшего катализатора – платины. При  $g = 0.40$  ситуация хотя и улучшается, но потери в способности генерировать ток и экономить платину еще значительны. И только при  $g = 0.50$  потери становятся терпимыми, ибо здесь уже практически все зерна подложки становятся частью перколяционного кластера.

Какую же концентрацию (долю) зерен подложки выбрать в качестве оптимальной,  $g = g_{opt}$ ? Продолжать увеличивать долю зерен подложки выше значения  $g = 0.55$ ? Нет, ибо при этом число граней электронного перколяционного кластера (пятый столбец табл.2), через которые идет снабжение активных зерен подложки (тех зерен, которые способны участвовать в электрохимическом процессе) протонами и молекулами кислорода, начинает быстро падать (рис.5). При  $g = 1.0$  весь объем модельного куба заполнен зернами подложки, и тут из  $10^6$  зерен подложки активными зернами оказываются лишь те зерна,

которые вплотную примыкают к 6-ти граням поверхности модельного куба. Их число легко подсчитать:  $6 \times 100 \times 100 = 6 \times 10^4$ .

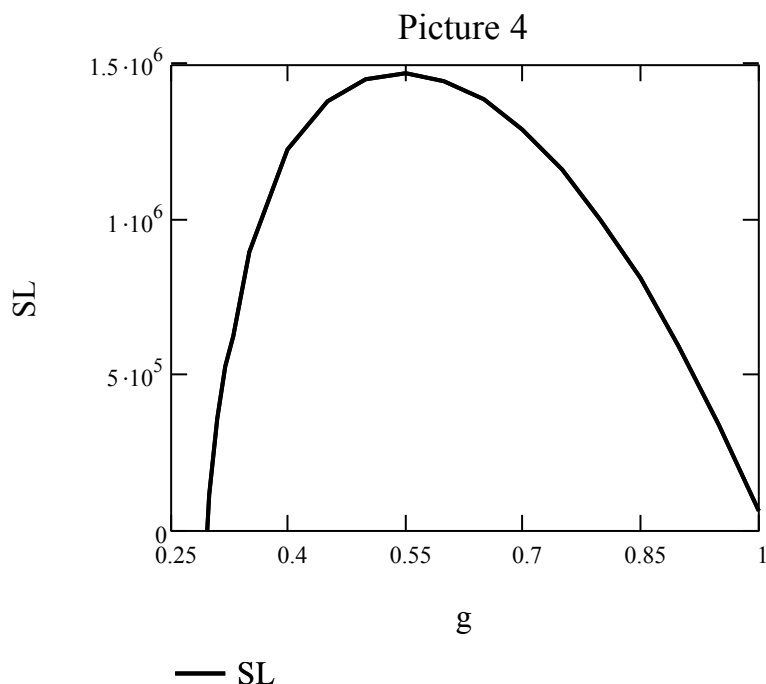


Рис.5. Зависимость числа граней зерен подложки  $N_e$ , принадлежащих электронному перколяционному кластеру и открытых для получения протонов и молекул кислорода, от доли зерен подложки  $g$ . Модельный куб объемом  $100 \times 100 \times 100$ .

А теперь важный вывод из всего только что сказанного. Если выбрать для доли зерен подложки оптимальные значения  $g_{opt} = 0.5$  или  $g_{opt} = 0.55$ , то на то, чтобы создать в модельном кубе еще два полноценного перколяционного кластера – протонного и газового, просто не останется места. Такие кластеры не смогут возникнуть. Таким образом, приходим к выводу: в объемных структурах в модели равновеликих зерен-микрокубиков трех типов организовать полноценный и значимый по генерируемому току процесс практически невозможно.

### 6. Обеспеченность зерен подложки протонами и кислородом

Тем не менее, вопреки только что полученным негативным теоретическим оценкам, активные слои катодов с полимерным электролитом обладают способностью генерировать значительные токи. В чем причина несоответствия между теоретическим прогнозом и данными эксперимента? Вновь обратимся к результатам исследований по проведению реконструкции микроструктуры активного слоя [18]. И отметим, что в ряде таких работ был установлен спектр концентраций (долей) трех фаз в активном слое:

подложки с платиной, нафiona и газовых пор. В [18], к примеру, приведен такой ряд цифр. В наших обозначениях:  $g = 0.467$ ,  $g_i = 0.257$ ,  $g_{gas} = 0.274$ .

Проведем еще одно компьютерное моделирование структуры активного слоя в модели равновеликих зерен-микрокубиков трех типов. На этот раз цель моделирования – установить для активного слоя степень обеспеченности зерен подложки протонами и молекулами кислорода.

Прежде всего, отметим, что в [18] был сделан близкий к оптимуму выбор доли зерен подложки в активном слое:  $g = 0.467$ . Об этом мы рассуждали в предыдущем разделе (данные рис.4, рис.5 и табл.2). При этом значении зерен подложки имеется относительно малое количество изолированных (лишенных притока электронов) зерен подложки. И одновременно величина внешней поверхности электронного перколяционного кластера  $N_e$  почти максимальна.

Теперь посмотрим, так ли хорошо удается при значениях концентраций  $g_i = 0.257$ ,  $g_{gas} = 0.274$  обеспечить доступ к зернам подложки протонов и кислорода. Сделать зерна подложки электрохимически активными. Результаты компьютерного моделирования представлены в таблице 3 и на рис.6.

Имитирующий активный слой катода с полимерным электролитом модельный куб размерами  $100 \times 100 \times 100$  зерен, расположенный между мембраной из нафiona (источник протонов) и газодиффузионным слоем (источник кислорода), был разбит на 20 секций-слоев. В каждой подсчитывалось (проводилось усреднение по 100 конфигурациям распределений равновеликих зерен трех типов в модельном кубе) число зерен подложки, входящих в электронный перколяционный кластер  $g^*$  и число изолированных зерен подложки  $\Delta g = g - g^*$ . Это – данные последних двух столбцов табл.3. Видно, что за исключением 1-го и 20-го слоев, где проявляет себя эффект краев активного слоя, распределение зерен подложки, входящих и не входящих в электронный перколяционный кластер достаточно равномерное.

Теперь о степени обеспеченности протонами и кислородом зерен подложки, входящих в электронный перколяционный кластер. Введем обозначения. Пусть  $N_i$  – это число граней активных зерен подложки, обеспеченных протонами,  $N_{gas}$  – число граней активных зерен подложки, обеспеченных кислородом,  $N^*$  – число активных зерен подложки, обеспеченных, как протонами, так и кислородом.



Picture 5

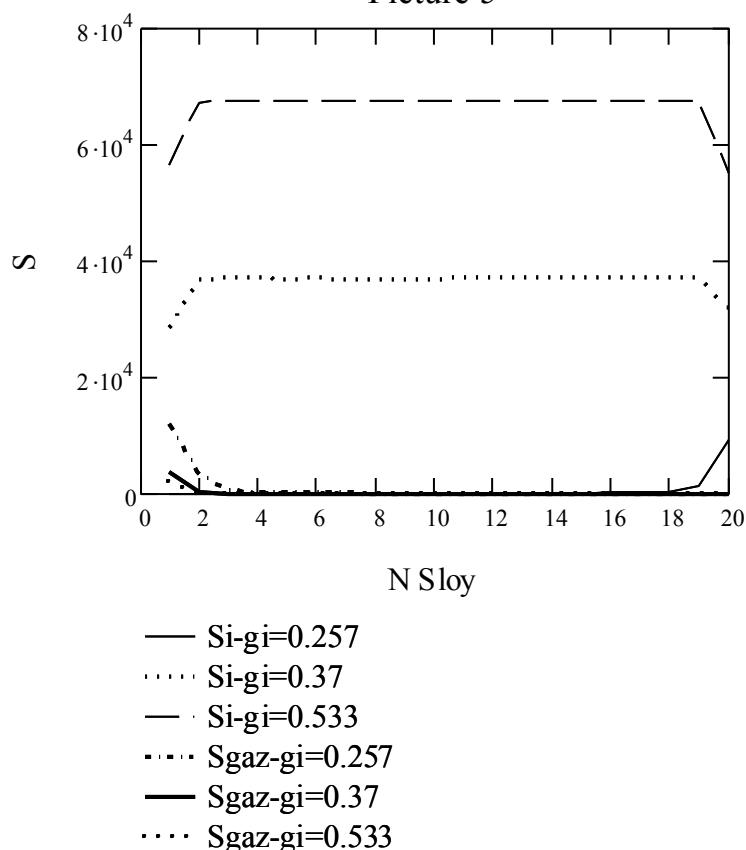


Рис.6. Распределение по толщине активного слоя количества граней активных зерен подложки, входящих в электронный перколяционный кластер. Кривые 1-3 – количество граней зерен подложки, которые обеспечены протонами  $N_i$ . Кривые 1'-3' – количество граней, обеспеченных молекулами кислорода  $N_{gas}$ . Вариант 1 -  $g = 0.467$ ,  $g_i = 0.257$ ,  $g_{gas} = 0.274$  (кривые 1, 1'), вариант 2 -  $g = 0.467$ ,  $g_i = 0.370$ ,  $g_{gas} = 0.163$  (кривые 2, 2'), вариант 3 -  $g = 0.467$ ,  $g_i = 0.533$  и  $g_{gas} = 0.0$  (кривые 3, 3').

Данные табл.3, представленные в столбцах 1-4 ( $n$  - это номер секции-слоя), имеют достаточно тривиальный характер. Концентрации зерен нафiona  $g_i = 0.257$  и газовых пор  $g_{gas} = 0.274$  малы, меньше порога перколяции, равного 0.298. Поэтому протоны из мембраны (нафion), примыкающей к 20-му слою модельного куба, проникают в него лишь на ограниченное расстояние (на 5 слоев). Кислород же, подающийся с противоположной стороны модельного куба, также проникает в него лишь на конечную глубину (на 7 слоев, ибо концентрация пустот выше концентрации зерен нафiona). Ввиду этого число зерен подложки, обеспеченных, как протонами, так и газом  $N^*$  (4-й столбец табл.3) оказывается во всех слоях модельного куба тождественно равным нулю.

Все только что сказанное наглядно отражено на рис.6. Были выбраны три варианта концентраций зерен подложки, зерен нафiona и зерен-пустот. Вариант 1 -  $g = 46.7\%$ ,  $g_i =$

**Таблица 3.** Распределение по толщине активного слоя катода с полимерным электролитом степени обеспеченности входящих в электронный перколяционный кластер зерен подложки протонами  $N_i$  и молекулами кислорода  $N_{gas}$  (модельный куб размером  $100 \times 100 \times 100$ ).

N	$N_i$	$N_{gas}$	$N^*$	$g^*$	$\Delta g$
1	0	$1.182 \times 10^4$	0	$1.9678 \times 10^4$	$3.679 \times 10^3$
2	0	$3.133 \times 10^3$	0	$2.2459 \times 10^4$	872
3	0	678	0	$2.2484 \times 10^4$	862
4	0	153	0	$2.2492 \times 10^4$	865
5	0	39	0	$2.2492 \times 10^4$	866
6	0	16	0	$2.2497 \times 10^4$	862
7	0	4	0	$2.2475 \times 10^4$	873
8	0	0	0	$2.2472 \times 10^4$	863
9	0	0	0	$2.2487 \times 10^4$	867
10	0	0	0	$2.2491 \times 10^4$	861
11	0	0	0	$2.2472 \times 10^4$	872
12	0	0	0	$2.2481 \times 10^4$	876
13	0	0	0	$2.2480 \times 10^4$	868
14	0	0	0	$2.2492 \times 10^4$	865
15	0	0	0	$2.2466 \times 10^4$	870
16	10	0	0	$2.2472 \times 10^4$	867
17	18	0	0	$2.2476 \times 10^4$	868
18	133	0	0	$2.2468 \times 10^4$	873
19	$1.339 \times 10^3$	0	0	$2.2497 \times 10^4$	866
20	$9.126 \times 10^3$	0	0	$1.9669 \times 10^4$	$3.700 \times 10^3$

25.7%,  $g_{gas} = 27.6\%$  (данные работы [18]). Вариант 2 -  $g = 46.7\%$ ,  $g_i = 37.0\%$ ,  $g_{gas} = 16.3\%$  (увеличена доля зерен нафiona). И вариант 3 -  $g = 46.7\%$ ,  $g_i = 53.3\%$ ,  $g_{gas} = 0.0\%$  (доля нафiona максимальна). В сумме концентрации  $g$ ,  $g_i$  и  $g_{gas}$  обязаны удовлетворять условиям равенства (1) – модельный куб должен быть полностью заполнен зернами трех типов.

Рис.6 демонстрирует вполне очевидный факт. При уменьшении количества зерен-пустот и увеличении доли зерен нафiona, удается (кривые 2 и 3 на рис.6) обеспечивать все в большей степени зерна подложки протонами по всей толщине активного слоя, но при этом снабжение зерен подложки кислородом остается практически нулевым.

Итак, мы вновь убеждаемся в, казалось бы, полной невозможности организовать в активном слое катода с полимерным электролитом полноценную генерацию тока. В чем же недостаток теоретической интерпретации? В том, что игнорируется потенциальная возможность для зерен подложки обладать собственной проводимостью, как по протонам, так и по газу.

Следует отметить, что структура активного слоя катода с полимерным электролитом реально состоит как бы из двух «этажей». Верхний этаж – это каналы подачи всех участников электрохимического процесса через кластеры из соответствующих зерен: подложки, нафiona и пустот. Но есть еще этаж нижний – микроструктура зерен подложки, где и происходит процесс генерации тока. В [4, 12] на микрофотографиях зерен подложки достаточно отчетливо видно, как присутствие в них нафiona, так и наличие микропустот.

Если это так, то транспорт кислорода и протонов может осуществляться в активном слое не только через зерна нафiona и зерна-пустоты, но также и через зерна подложки. И тогда обеспеченность зерен подложки протонами и кислородом перестает быть нулевой (данные табл.3). И процесс генерации тока будет происходить уже по всей толщине активного слоя.

Вопрос теперь лишь в том, не возникнут ли в активном слое катода с полимерным электролитом большие омические (подача протонов) и диффузионные (подача кислорода по механизму кнудсеновской диффузии) ограничения? Ведь протонная проводимость и коэффициент диффузии зерен подложки могут оказаться очень низкими. Проверим обоснованность этих опасений.

### **7. Расчет эффективной протонной проводимости**

Проведем численные оценки. Предположим для простоты, что все зерна подложки, как входящие в электронный перколяционный кластер, так и изолированные от него, обладают одинаковой протонной проводимостью  $\kappa_{kk}^*$ . Если принять проводимость зерна нафiona за единицу, то проводимость зерна подложки будем варьировать в долях единицы. От, допустим, минимального значения  $\kappa_{kk}^* = 0.01$  до максимального, конечно же, условного (объем, занимаемый зерном подложки, не может быть на 100% заполнен нафionом) значения  $\kappa^{**} = 1.0$ .

Итак, начнем изучать проводящие свойства комбинированного, назовем его так, протонного перколяционного кластера. Его состав:  $g = 46.7\%$ ,  $g_i = 25.7\%$ . Основу комбинированного кластера составляет уже сформированный электронный перколяционный кластер. А расширяет размеры комбинированного кластера

совокупность тех из изолированных от электронного кластера зерен подложки и тех зерен нафиона, которые оказываются связанными через неразрывные цепочки с электронным перколяционным кластером.

**Таблица 4.** Зависимость эффективной удельной протонной проводимости комбинированного перколяционного кластера  $\kappa^*$  от величины протонной проводимости зерен подложки  $\kappa_{kk}^*$  (модельный куб размером 100x100x100).  $g = 46.7\%$ ,  $g_i = 25.7\%$ .

$\kappa_{kk}^*$	$\kappa^*$
0.01	0.011
0.05	0.041
0.10	0.078
0.20	0.140
0.32	0.198
0.40	0.233
0.50	0.273
0.63	0.317
0.79	0.366
1.00	0.420

В комбинированном протонном перколяционном кластере уже наличествуют три типа связей, обладающих различной проводимостью. Проводимость при соединении двух контактирующих соседних зерен нафиона, естественно полагается равной 1 (ионная проводимость нафиона), Проводимость, возникающая при соединении двух контактирующих соседних зерен подложки, полагается равной  $\kappa_{kk}^*$  (протонная проводимость зерна подложки). Проводимость, возникающая при соединении контактирующих соседних зерен нафиона и подложки, полагается равной (последовательное соединение двух элементов в электрической цепи)

$$\kappa^{**} = 2 \kappa_{kk}^* / (1 + \kappa_{kk}^*). \quad (9)$$

Вот так в ходе компьютерного моделирования в модельном кубе может быть реализован комбинированный протонный перколяционный кластер со случайным распределением проводящих звеньев трех типов. Тут еще необходимо вновь отметить, что не каждое звено комбинированного перколяционного кластера способно проводить протонный ток. Вклад в проводимость могут вносить лишь те звенья, которые входят в состав «ствола» комбинированного перколяционного кластера [17].

Добавим еще, что расчет эффективной протонной проводимости комбинированного перколяционного кластера проводился путем численного моделирования на ЭВМ, основанного на применении метода Монте-Карло [19, 20]. Основные положения выбранного нами расчетного подхода были изложены в [21].

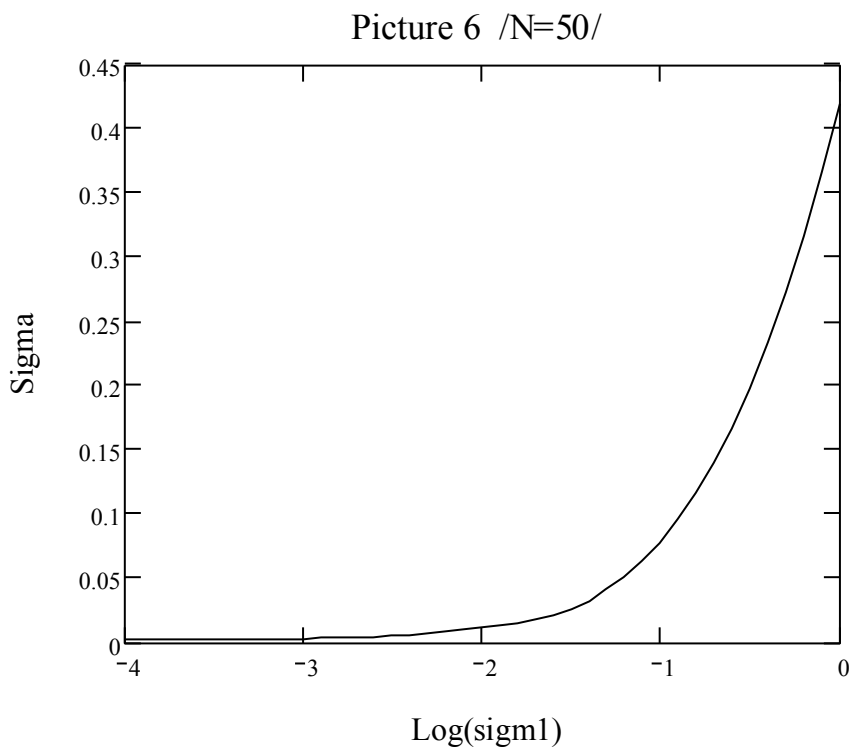


Рис.7. Зависимость эффективной удельной протонной проводимости комбинированного перколяционного протонного кластера  $\kappa^*$  от величины протонной проводимости зерен подложки  $\kappa_{kk}^*$ .

Результаты расчетов эффективной протонной проводимости комбинированного перколяционного кластера  $\kappa^*$  в зависимости от величины протонной проводимости зерен подложки  $\kappa_{kk}^*$  приведены на рис.7 и в таблице 4. Если бы зерно подложки состояло на 100% из нафиона ( $\kappa_{kk}^* = 1$ ), то  $\kappa^* = 0.42$  (последняя строка в табл.4). Конечно, достижение такой величины  $\kappa^*$  для рассмотренного нами примера комбинированного перколяционного кластера представляется проблематичным. И здесь возникают многие вопросы. Насколько зерно подложки может быть предельно насыщено нафионом? И какую при этом максимально возможную величину будет иметь проводимость зерна подложки  $\kappa_{kk}^*$ ? Но это уже тема других исследований.

**Таблица 5.** Зависимость эффективной удельной протонной проводимости перколяционного ионного кластера  $\kappa_i^*$  от концентрации зерен нафиона  $g_i$  (модельный куб размером  $100 \times 100 \times 100$ ).

$g_i$	$\kappa_i^*$
0.30	$5.7 \times 10^{-4}$
0.40	$1.5 \times 10^{-2}$
0.50	0.10
0.60	0.23
0.70	0.39
0.80	0.59
0.90	0.79
1.00	1.00

Сделаем еще одно полезное дополнение к сказанному. Будем полагать, что зерна подложки не обладают протонной проводимостью. И проведем расчет в модельном кубе размером  $100 \times 100 \times 100$  зависимости эффективной удельной протонной проводимости перколяционного ионного кластера  $\kappa_i^*$ , на этот раз состоящего только из зерен нафиона, от концентрации зерен нафиона  $g_i$ .

Результаты такого расчета представлены в таблице 5. Выясняется, что для того чтобы получить для проводимости более-менее сносную величину, хотя бы  $\kappa_i^* = 0.10$ , необходимо долю зерен нафиона в активном слое довести до величины  $g_i = 0.50$  (данные табл.5). Но тогда совершенно непонятно, как в этих условиях можно было бы обеспечить полноценное поступление в активный слой атомов кислорода? Ведь тогда доля зерен-пустот, которые потенциально могут поставлять кислород, снизится до крохотной величины, до значения  $g_{\text{gas}} = 1 - 0.467 - 0.50 = 0.033$ .

### **Заключение**

У первых двух поколений катодов низкотемпературных водородно-кислородных (воздушных) топливных элементов (с гидрофильными электродами с перепадом давления и запорным слоем и с гидрофобизированными электродами) механизм подачи реагентов был фактически одинаков. Требовалось организовать два кластера, простирающихся на всю толщину активного слоя – «газовый» кластер и «электронно-ионный» кластер. И тут никаких принципиальных затруднений не возникало.

Иная ситуация сложилась для топливных элементов с твердым полимерным электролитом. Эксперименты по определению состава и структуры активных слоев таких

топливных элементов показывают, что число требуемых для полноценного функционирования катода кластеров возрастает уже до трех. Принято считать, что в активном слое катода с полимерным электролитом (нафионом) транспорт протонов и молекул кислорода к агломератам (зернам подложки) обладающих электронной проводимостью углеродных частиц, покрытых наночастицами платины (катализатор), осуществляют соответственно агломераты (зерна) молекул нафiona и зерна-пустоты. Таким образом, в активном слое возникает необходимость формирования трех макроскопических, простирающихся на всю толщину активного слоя перколяционных кластеров: «электронного», «протонного» и «газового».

Цель данного исследования – ответить на вопрос, возможно ли в активном слое с полимерным электролитом создать три независимых друг от друга кластера, обеспечивающих транспорт электронов, протонов и молекул кислорода? Ответ на поставленные вопросы был получен с помощью компьютерного моделирования.

Многочисленные усилия исследователей установить структуру активного слоя фиксируют в нем наличие зерен подложки, зерен нафiona и зерен-пустот. В первом приближении их можно считать примерно равновеликими. В статье предложено эту совокупность зерен трех типов моделировать с помощью модельного куба размером  $100 \times 100 \times 100 = 10^6$  зерен, при этом зерна представляют собой микрокубики. С точки зрения теории перколяции модель равновеликих зерен-микрокубиков трех типов представляет собой кубическую решетку узлов.

В статье показано, что для образования любого (из трех) перколяционных кластеров требуется, чтобы объем, приходящийся на зерна данного типа, был не менее 30%. Но чтобы создать полноценный электронный перколяционный кластер, необходимо, чтобы концентрация (доля) входящих в этот кластер зерен подложки составляла уже примерно 50% от общего объема модельного куба. Только тогда удастся добиться минимальных потерь катализатора (платины) и одновременно максимальной внешней поверхностью граней его зерен подложки, открытых для поступления к ним протонов и кислорода.

Понятно, что в объеме, который в модельном кубе остается свободным от зерен подложки (этот объем равен примерно 50%), удастся разместить еще всего лишь один перколяционный кластер (либо «протонный», либо «газовый»). А одновременное существование в активном слое трех перколяционных кластеров становится уже просто невозможным.

Но тогда возникает требующая объяснений проблема, каким же образом можно объяснить наблюдаемое экспериментально достаточно удовлетворительное функционирование активного слоя катодов топливных элементов с полимерным электролитом? Какова у них реальная природа каналов подачи к зернам подложки протонов и кислорода?

Проведенные в статье численные оценки и результаты компьютерного моделирования говорят о том, что необходимую подачу протонов и кислорода можно обеспечить только в том случае, если зерна подложки сами способны обладать не одной только электронной проводимостью. Но что они также сами могут принимать участие в достаточно эффективном транспорте в активном слое катода с полимерным электролитом, как протонов, так и молекул кислорода.

Так как собственная протонная и диффузионная проводимость зерен подложки, естественно, не может быть высокой, то в топливных элементах третьего поколения, в отличие от топливных элементов первых двух поколений, возникают немалые проблемы с транспортом протонов и кислорода к зернам подложки, где и происходит электрохимический процесс. Таким образом, существует принципиальное различие в механизмах действия топливных элементов третьего и первых двух поколений, в которых каких-нибудь затруднений с транспортом ионов и газа не наблюдалось.

В статье показано, что в топливных элементах третьего поколения подачу протонов и кислорода приходится осуществлять уже с помощью соответствующих комбинированных перколяционных кластеров, состоящих в своей основе из зерен подложки и дополнительно либо из зерен нафiona (тогда возникает комбинированный «протонный» кластер), либо из зерен-пустот (что позволяет создать комбинированный «газовый» кластер).

В статье продемонстрировано, как можно проводить расчет эффективных коэффициентов для соответствующих комбинированных перколяционных кластеров в активном слое: определять эффективную удельную протонную проводимость и эффективный коэффициент кнудсеновской диффузии.

Еще одно принципиальное отличие топливных элементов третьего поколения от топливных элементов первых двух поколений заключается в поливариантности возможных механизмов подачи протонов и кислорода в системах с полимерным электролитом: транспорт протонов и кислорода теперь можно осуществлять различными способами. У катодов первых двух поколений подача ионов и кислорода в активный слой шла по одному изначально определенному механизму.



Последнее обстоятельство приводит к необходимости вести поиск оптимальных путей транспорта протонов и кислорода в активных слоях катодов топливных элементов с полимерным электролитом. При этом критерии оптимизации могут быть различными: стремление снизить главный показатель степени экономности расхода платины (ее количество, отнесенное к кВт выработанной в мембранно-электродном блоке электроэнергии), увеличение степени утилизации платины в активном слое катода, борьба с затоплением пор катода водой и т.д.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чизмаджев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич М.Р., Чирков Ю.Г. Макрокинетика процессов в пористых средах (Топливные элементы). М.: Наука, 1971. 363с.
2. Chizmadzhev Yu.A., Chirkov Yu.G. // Comprehensive Treatise of Electrochemistry / Eds. Yeager E., Bockris J. O'M., Conway B.E., Sarangapani S. N.Y., L.: Plenum Press, 1983. V. 6. P. 356.
3. PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications. Ed. Zhang J. 2008. Springer-Verlag London Limited. 1137 p.
4. Malek K., Eikerling M., Wang Q., Navessiu T., Liu Z. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 13627.
5. Izvekov S., Violi A. // J. Chem. Theory Comput. 2006. V. 2. P. 504.
6. Kwiecien M.J., Macdonald I.F., Dullien F.A.L. // J. Microsc. 1990. V. 159. P. 343.
7. Lymberopoulos D.P., Payatakes A.C. // J. Colloid Interface Sci. 1992. V. 150. P. 61.
8. Spanne P., Thovert J.F., Jacquin J.C., Lindquist W.B., Jones K.W., Adler P.M. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. P.2001.
9. Baldwin C.A., Sederman A.J., Mantle M.D., Alexander P., Gladden L.F. // J. Colloid Interface Sci. 1996. V. 181. P. 79.
10. Xie J., Wood I. D.L., Wayne D.M., Zawodzinski T.A., Atanassov P., Borup R.L. // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. P. A104.
11. Mukherjee P. P., Wang C. Y. // J. Electrochem. Soc. 2006. V. 153. P. A840.
12. Rong F., Huang C., Liu Z.-S., Song D., Wang Q. // J. Power Sources. 2008. V.175. P.699.
13. Rong F., Huang C., Liu Z.-S., Song D., Wang Q. // J. Power Sources. 2008. V.175. P.712.
14. Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. М.: Эдиториал УРСС, 2001, 144 с.
15. Чирков Ю.Г. // Электрохимия. 1999. Т. 35. С. 1449. [Chirkov Yu.G. // Russ. J. Electrochem. 1999. V. 35. P. 1281.]

17. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Скундин А.М. // Электрохимия. 2011. Т.47. С.77. [Chirkov Yu.G., Rostokin V.I., Skundin A.M.] // Russ. J. Electrochem. 2011. V. 47. P. 71].
17. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. // Электрохимия. 2002. Т.38. С.1437. [Chirkov Yu.G., Rostokin V.I.] // Russ. J. Electrochem. 2002. V. 38. P. 1299].
18. Xie Z., Navessin T., Shi K., Chow R., Wang Q., Song D., Andreaus B., Eikerling M., Liu Z., Holdcroft S. // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. P. A1171.
19. Kirkpatrick S. // Rev. Mod. Phys. 1973. V. 45. P. 574.
20. Stauffer D. // Phys. Reports. 1979. V. 54. P. 1.
21. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. // Электрохимия. 2010. Т.46. С.532. [Chirkov Yu.G., Rostokin V.I.] // Russ. J. Electrochem. 2010. V. 46. P. 501].