

Статья будет опубликована в журнале «Электрохимия» в 2014 году

## КАТОД ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ: КОНСТРУИРОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ АКТИВНОГО СЛОЯ

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*

Проведено полное компьютерное моделирование активного слоя катода с твердым полимерным электролитом (нафионом). Структура активного слоя может быть описана 8-ю параметрами. При конструировании оптимальной структуры показано, что в целях получения высоких габаритных характеристик катода и экономии катализатора надо 0.5 объема активного слоя отвести под зерна подложки (агломераты углеродных частиц, покрытых платиной, с вкраплениями нафiona и микропустот). Протоны и молекулы кислорода приходится подавать в активный слой с помощью особых комбинированных перколяционных кластеров. Они состоят из совокупности зерен подложки и дополнительно либо из зерен нафiona (так возникает «протонный» кластер), либо из зерен-пустот («газовый» кластер). Предполагалось, что объемные доли зерен нафiona и зерен-пустот 0.25 и 0.25. Проводилось компьютерное моделирование и структуры зерен подложки. Варьировался их состав: объемная доля углеродного компонента ( $g_e$ ), нафiona ( $g_{ii}$ ) и микропустот ( $g_{gg}$ ). Зерна подложки играют важнейшую роль в функционировании активного слоя. В активном слое нельзя организовать три полноценных перколяционных кластера – электронный, протонный и газовый – и приходится иметь в активном слое один или два комбинированных кластера, поэтому на зерна подложки ложится двойная нагрузка. Их оптимальная структура обязана не только поддерживать процессы транспорта в активном слое протонов и молекул кислорода, но и обеспечивать в каждом зерне подложки наилучшие условия для протекания электрохимического процесса. Был произведен расчет величин максимальных габаритных токов  $I_{\max}$  (реализуются при достижении оптимальных толщин активного слоя  $\Delta^*$ ). Проанализировано, как  $I_{\max}$  и  $\Delta^*$  зависят от величин главных параметров, характеризующих зерна подложки:  $g_e$  и  $g_{ii}$ . Тут можно преследовать две цели: 1) получение высоких значений габаритного тока, 2) низкий расход платины на единицу электрической мощности. Для решения первой задачи следует работать с высокими значениями параметра  $g_e$ . Вторая же задача требует обратного: значения параметра  $g_e$  должны быть минимально возможными.

*Ключевые слова:* катод топливного элемента с твердым полимерным электролитом, активный слой, компьютерное моделирование, полноценные и комбинированные перколяционные кластеры, зерна подложки, расчет габаритных характеристик

### 1. Постановка проблемы

Низкотемпературные водородно-кислородные (воздушные) топливные элементы с твердым полимерным электролитом (нафионом) и платиной в качестве катализатора

остаются и в XXI веке одним из главных кандидатов на роль основных автономных источников экологически чистой электроэнергии. Наиболее проблемный их узел – активный слой катода, где идет очень вяло текущий процесс восстановления кислорода до воды.

Активный слой катода имеет сложную структуру. В нем, прежде всего, должны быть созданы каналы для подачи всех участников электрохимического процесса – молекул кислорода, протонов и электронов – и отвода продукта реакции, водяных паров. Все это вместе образует транспортный, «верхний этаж» структуры активного слоя.

Необходим также и «нижний этаж» структуры активного слоя, те ее элементы, где собственно и совершается электрохимический процесс. Такие структурные образования назовем «зернами подложки» («зернами носителей катализатора»). Это агломераты проводящих электроны углеродных частиц с высаженной на их поверхности платиной. В состав структуры зерен подложки также входят включения микропустот и локусов, заполненных нафием, - они вместе осуществляют транспорт кислорода и протонов с поверхности зерен подложки к покрытой катализатором поверхности углеродных микрочастиц.

Экспериментально структура активного слоя подробно изучалась в большом числе работ. В [1-3] исследовалась структура зерен подложки. Стремление всемерно увеличивать удельную поверхность углеродной подложки с тем, чтобы усилить интенсивность электрохимического процесса, привело к тому, что в настоящее время размер частиц углерода уменьшен до 5-10 нм, соответственно размер зерен подложки уже оценивается как 30-100 нм [4].

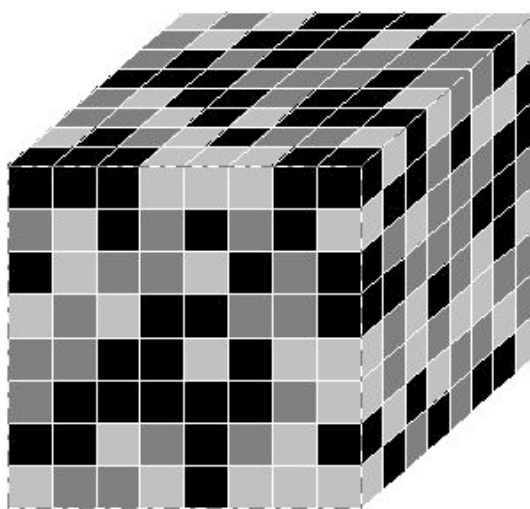
Процессы самоорганизации элементов, образующих структуру активного слоя катода с полимерным электролитом (рассматривались различные способы приготовления каталитических чернил [2,3]), изучались также, к примеру, в [5,6]. Это направление исследований носит общее название *molecular dynamics simulations*. Иллюстративный материал, представленный в [5], наглядно показывает, как углеродные частицы и молекулы нафия собираются в соответствующие агломераты частиц подложки и нафия, отчетливо видно и наличие пустот.

Наиболее интересный прием в подобных исследованиях заключается в следующем. Вначале структура активного слоя катода с нафием 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 двумерных изображений. С особенностями используемых тут методик можно познакомиться в работах [4,7-10].

Таким образом, в первом приближении «верхний этаж» микроструктуры активного слоя катода с твердым полимерным электролитом можно представить в виде композиции из зерен подложки, зерен нафiona (агломераты молекул нафiona), и зерен-пустот. Конечно, эти компоненты распределены по размерам и могут иметь различные объемные формы, однако в первом приближении можно попытаться представить эту троицу зерен в виде модели равновеликих и имеющих одну и ту же форму зерен трех типов.

В дальнейшем будем характеризовать «верхний этаж» активного слоя катода моделью равновеликих кубических зерен трех типов (впервые подобная модель была предложена в [11]). Эта модель представлена на рис.1. Выбранный нами для расчетов модельный куб обязан иметь макроскопические размеры, ибо размеры зерен  $\sim 100 \text{ нм} = 10^{-5} \text{ см}$ , а 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  $100 \times 100 \times 100 = 10^6$ , складывается из миллиона зерен трех типов.



Кубик 8x8x8

рис.№ 2

Рис.1. Модель «верхнего этажа» активного слоя катода с твердым полимерным электролитом. Представлен модельный куб (размером  $8 \times 8 \times 8$ ) из трех типов равновеликих кубических зерен. Черные микрокубики – зерна подложки (их объем – 40%), темно-серые микрокубики – зерна нафiona (их объем – 30%), светло-серые микрокубики – поры-пустоты (их объем – 30%).

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). Такие кластеры, простирающиеся на всю толщину активного слоя, обеспечивают полноценное протекание электрохимического процесса в любом сечении активного слоя. 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 – в теории перколяции [12].

Теперь займемся «нижним этажом» структуры активного слоя - зернами подложки. Модель отдельного зерна подложки представлена на рис.2. Перечислим средние параметры, характеризующие этот сегмент структуры активного слоя. Пусть  $L = 100 \text{ нм} = 10^{-5} \text{ см}$  – размер ребер зерен подложки (а также зерен нафiona и зерен-пустот),  $d = 10 \text{ нм} = 10^{-6} \text{ см}$  – размер ребер углеродных частиц-кубиков, находящихся в зернах подложки,  $\delta = 2 \text{ нм} = 2 \times 10^{-7} \text{ см}$  - размер ребер частиц-кубиков нафiona в зернах подложки.

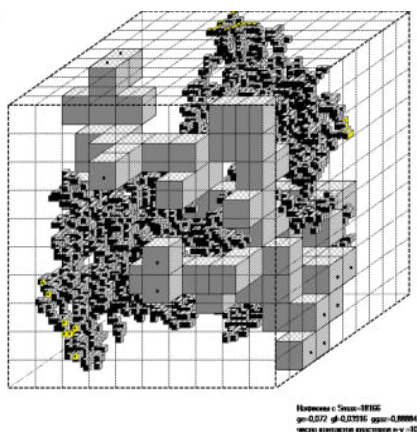


Рис.2. Модель зерна подложки: кластер из крупных серых кубиков – углеродный «скелет», кластер из мелких кубиков нафiona позволяет осуществлять транспорт протонов от границ зерна подложки к поверхности углеродного кластера, где находится катализатор – платина. Объемная доля углеродных частиц  $g_c = 0.072$ , объемная доля частиц нафiona  $g_{ii} = 0.0396$ , объемная доля газовых пор  $g_{gg} = 0.8884$ . Длина ребер углеродных частиц-кубиков  $d = 10$  нм, длина ребер частиц-кубиков нафiona  $\delta = 2$  нм в представлении модельного куба размером  $10 \times 10 \times 10$ .

Пусть далее  $g_c$  - объемная концентрация углеродных микрокубиков в зерне подложки,  $g_{ii}$  - объемная концентрация нафiona, входящего в состав нафionного кластера в зерне подложки,  $g_{gg}$  - пористость, приходящаяся на пустоты в зерне подложки. Очевидно, что сумма объемных долей углеродного материала, нафiona и пустот в зерне подложки удовлетворяет соотношению

$$g_c + g_{ii} + g_{gg} = 1. \quad (2)$$

Таким образом, общее число способных варьироваться параметров, характеризующих в целом структуру активного слоя, равно 8. Еще раз перечислим их. Это любая пара величин, стоящих в соотношении (1) (третью величину определяет равенство (1)), любая пара величин, стоящих в соотношении (2), тройка размеров компонент, присутствующих в зерне подложки, –  $L$ ,  $d$  и  $\delta$  и, наконец, толщина активного слоя  $\Delta$ .

Большое число параметров, также как и огромное множество возможных комбинаций из 8-ми параметров, очень затрудняют стоящую перед исследователями задачу – выбор из этих 8-ми параметров оптимального сочетания их значений, той комбинации, которая может позволить получить в активном слое катода максимально возможный габаритный ток. Но именно эта сложная задача и станет, в определенном отношении, основным предметом дальнейших размышлений и расчетов в данной работе.

## 2. Оптимальный электронный перколяционный кластер

Начнем исследование с оценки оптимального значения для  $g$  – для объемной доли зерен подложки. Это наиболее значимый параметр, ибо в зернах подложки содержится катализатор – дорогостоящая платина. А всего в активном слое должны функционировать три перколяционных кластера: «электронный» (из зерен подложки, кластер снабжающий катализатор электронами), «протонный» (из зерен нафтона) и «газовый» (из зерен-пустот).

Выражаясь языком теории перколяции, в рассматриваемом нами модельном кубе (рис.1), который являет собой кубическую решетку узлов, должны быть достигнуты три порога перколяции (минимальная концентрация того или иного компонента, при которой возникает соответствующий перколяционный кластер). Определяет величину этих порогов для электронного, протонного и газового кластеров особое уравнение. Оно в целом описывает перколяционные явления на бесконечном наборе так называемых «прямоугольных решеток» (квадратная – на плоскости, простая кубическая - в объеме и все аналоги подобных решеток в любом числе измерений) [13].

Для прямоугольных решеток справедливо следующее характеристическое уравнение [13], позволяющее точно определять пороги перколяции в прямоугольных решетках:

$$2(z-1)\gamma^2\omega^3 + (2z-3)\gamma\omega - 1 = 0, \quad (3)$$

в нем  $z$  – размерность пространства,  $\gamma$  - доля интересующих нас элементов, если мы имеем дело с «проблемой звеньев», и  $\omega$  - доля элементов, если мы имеем дело с «проблемой узлов».

В прямоугольных решетках в проблеме звеньев пороги перколяции определяет следующее решение уравнения (3): имеет место соотношение  $\gamma^* = 1/2(z-1)$ . Тогда для квадратной решетки на плоскости ( $z=2$ ) получим для порога перколяции величину 0.5 (давно известный в теории перколяции точный результат [12]), в простой кубической решетке - 0.25, в прямоугольной решетке в пространстве 4-х измерений – 1/6. И так далее.

Положив в (3)  $z=3$  (трехмерие), а  $\gamma=1$  (все звенья решетки связаны друг с другом), найдем для проблемы узлов в простой кубической решетке в трехмерном пространстве уравнение

$$4\omega^3 + 3\omega - 1 = 0. \quad (4)$$

Единственный действительный корень уравнения (4) определяет порог перколяции в решетке узлов в интересующем нас случае (рис.1) - для электронного  $g^{***}$  (из зерен подложки), для протонного (из зерен нафтона)  $g_i^{***}$  и для газового (из зерен-пустот)  $g_{gas}^{***}$  кластеров:

$$g^{***} = g_i^{***} = g_{gas}^{***} = [(1 + 2^{1/2})^{1/3} + (1 - 2^{1/2})^{1/3}]/2 = 0.298. \quad (5)$$

Таким образом, для функционирования активного слоя, как минимум, требуется, чтобы одновременно выполнялись три условия:

$$g \geq 0.30, g_i \geq 0.30, g_{gas} \geq 0.30. \quad (6)$$

Сделаем существенное замечание. Как было показано в [14], реально полноценные перколяционные кластеры возникают не при 0.3, а при более высоких концентрациях, примерно при 0.35. До этого кластеры еще только формируются и занимают малую часть объема модельного куба. Поэтому необходимо рассматривать для допустимых значений концентраций  $g$ ,  $g_i$  и  $g_{gas}$  не условия (6), а условия (7):

$$g \geq 0.35, g_i \geq 0.35, g_{gas} \geq 0.35. \quad (7)$$

Отметим, что наличие неравенств (7) наглядно свидетельствует о том, что на деле в активном слое три полноценных кластера разместиться не могут. Ибо сумма величин, стоящих в левых частях неравенств (7), оказывается больше единицы! Что входит в противоречие у условием (1).

Все уже сказанное в этом разделе позволяет оценить оптимальную концентрацию зерен подложки, формирующих электронный перколяционный кластер.

После достижения порога перколяции доля входящих в электронный перколяционный кластер зерен подложки, будем обозначать ее как  $g^*$  (второй столбец табл. 1), начинает быстро расти. Количество же изолированных от перколяционного кластера, а потому и не участвующих в электрохимическом процессе (нет подпитки электронами) зерен подложки  $g - g^*$  (третий столбец табл.1) быстро падает.

Очень интересны данные 4-го столбца табл.1. Выясняется, что при  $g = 0.35$  почти треть (точнее: 28,2%) 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 долю зерен подложки выбрать в качестве оптимальной,  $g = g_{\text{opt}}$ ?

Продолжать увеличивать долю зерен подложки выше значения  $g = 0.5$ ? Нет. Рассмотрим пятый столбец табл. 1.  $S^*$  - это приведенная удельная поверхность электронного перколяционного кластера (истинная удельная поверхность кластера  $S = S^*/L$ , где  $L$  - длина ребер зерен подложки). Через эту поверхность идет снабжение активных зерен подложки (тех зерен подложки, которые способны участвовать в электрохимическом процессе) протонами и молекулами кислорода. Так вот эта поверхность, как показывают данные табл. 1, с ростом  $g$  сначала растет, достигает максимума при  $g = 0.5$  и затем начинает падать.

**Таблица 1.** зависимость основных параметров электронного перколяционного кластера от концентрации (доли) зерен подложки  $g$  (модельный куб размером  $100 \times 100 \times 100$ ).

$g$	$g^*$	$g - g^*$	$(g - g^*)/g, \%$	$S^*$	$g_0$	$g_1$	$g_2$	$g_3$	$g_4$	$g_5$
0.35	0.2514	0.0986	28.2	0.895	0.0007	0.0071	0.0315	0.0728	0.0900	0.0493
0.40	0.3567	0.0433	10.8	1.199	0.002	0.0163	0.0583	0.1099	0.1144	0.0557
0.45	0.4278	0.0222	4.9	1.329	0.0048	0.0319	0.0894	0.1365	0.1170	0.0483
0.50	0.4882	0.0118	2.4	1.370	0.0111	0.0566	0.1262	0.1528	0.1050	0.0365
0.55	0.5439	0.0061	1.1	1.332	0.0258	0.0955	0.1619	0.1535	0.0840	0.0232
0.60	0.5969	0.0031	0.5	1.205	0.0627	0.1490	0.1829	0.1320	0.0574	0.0128
0.65	0.6486	0.0014	0.2	0.908	0.1753	0.1964	0.1583	0.0847	0.0287	0.0051

Концентрацию  $g = 0.5$  следует считать оптимальной также ввиду следующего обстоятельства. Рассмотрим данные столбцов 6-11 в табл. 1. Тут указаны доли зерен электронного перколяционного кластера, имеющих открытыми  $n$  из 6 своих граней: полностью закрытых зерен подложки  $g_0$ , зерен с одной открытой гранью  $g_1$ , двумя  $g_2$  и т.д. до возможного максимума – пяти открытых граней.

В первой строке табл. 1 доля изолированных зерен подложки  $g_0$  ничтожна (0.0007), а количество зерен с открытыми гранями велико. Но с ростом  $g$  доля  $g_0$  начинает быстро расти (смотри данные последней строки табл. 1, здесь  $g_0 = 0.1753$ ). Но такие зерна фактически блокированы от кислорода и протонов, и потому не могут участвовать в электрохимическом процессе, это чистая потеря заключенной в таких зернах подложки платины. Поэтому-то, в итоге, в качестве оптимальной концентрации зерен подложки следует выбирать величину  $g_{\text{opt}} = 0.5$  или значения, близкие к этой величине.



### 3. Протонный и газовый перколяционные кластеры

В работе [15] была доказана принципиальная невозможность иметь в активном слое катода с нафионом три макроскопических перколяционных кластеров, которые могли бы стать полноценными поставщиками всего необходимого для осуществления электрохимического процесса. При этом, это стоит подчеркнуть особо, каждый кластер, как это естественно себе представлять, должен был бы состоять лишь из зерен одного какого-нибудь типа. В частности, электронный кластер – только из зерен подложки, протонный кластер – только из зерен нафиона, газовый – только из зерен-пустот. Так вот добиться одновременного существования сразу трех перколяционных кластеров нельзя.

Но если три таких кластера создать не удастся, то, спрашивается, каким образом можно объяснить наблюдаемое экспериментально достаточно удовлетворительное функционирование активного слоя катодов топливных элементов с полимерным электролитом? Какова у них реальная природа каналов подачи протонов и кислорода к зернам подложки, где и происходит электрохимический процесс восстановления кислорода?

Проведенные в [15] оценки говорят о том, что необходимую подачу протонов и молекул кислорода можно гарантировать только в том случае, если зерна подложки способны обеспечивать не одну только электронную проводимость. Но что они также могут принимать участие в достаточно эффективном содействии процессам транспорта в активном слое катода с полимерным электролитом, как протонов, так и кислорода.

В топливных элементах третьего поколения (с твердым полимерным электролитом) подачу протонов и кислорода (при наличии полноценного электронного кластера с  $g = 0.5$ ) приходится осуществлять уже с помощью соответствующих «комбинированных» перколяционных кластеров [15]. Они состоят в своей основе из совокупности зерен подложки и дополнительно либо из зерен нафиона (так возникает комбинированный «протонный» кластер), либо из зерен-пустот (так возникает комбинированный «газовый» кластер).

В статье [16] продемонстрировано, как можно проводить расчет эффективных коэффициентов протонной проводимости и диффузии кислорода активного слоя при наличии соответствующих комбинированных перколяционных кластеров: определять их эффективную удельную протонную проводимость и эффективный коэффициент

диффузии кислорода. Что и позволяет в итоге вести расчеты габаритных характеристик активных слоев катода с полимерным электролитом.

В разделе 2 показано, что оптимальная концентрация зерен подложки  $g = 0.5$ . Выберем это значение в качестве рабочего. Тогда половина объема активного слоя будет отведена под зерна нафiona и зерна-пустоты. Спрашивается, как этим объемом распорядиться: какие значения выбрать для параметров  $g_i$  и  $g_{\text{gas}}$ ? Тут можно было бы начать обсуждать различные возможные варианты, не будем этого делать – доверимся рекомендациям эксперимента. Отметим, что в ряде работ были сделаны попытки установить примерный оптимальный спектр концентраций (долей) трех фаз в активном слое катода: подложки с платиной, нафiona и газовых пор. В [17], к примеру, был приведен следующий ряд цифр. В наших обозначениях:  $g = 0.467$ ,  $g_i = 0.257$ ,  $g_{\text{gas}} = 0.274$ . Поэтому и мы в дальнейших расчетах будем полагать для простоты, что в исследуемом дальше активном слое катода  $g = 0.5$ ,  $g_i = 0.25$ ,  $g_{\text{gas}} = 0.25$ .

#### 4. Зерна подложки без нафiona

Концентраций  $g_i = 0.25$  и  $g_{\text{gas}} = 0.25$  явно недостаточно для формирования полноценных протонного и газового перколяционных кластеров – они вынужденно должны быть кластерами комбинированными: иметь в своем составе также зерна подложки. Но тогда необходимо знать, какой протонной и газовой эффективной проводимостью обладают зерна подложки. Займемся этими вопросами.

Начнем конструировать модель структуры зерен подложки (рис.2). Первый этап – создание «скелета» зерна подложки. Будем считать, что размер ребер кубиков-зерен подложки  $L = 100$  нм. При этом углеродные частицы в зернах подложки будем считать все одного и того же размера. Они, как и зерно подложки, также будут иметь форму кубиков, составляющих вместе с пустотами (также кубической формы) кубическую решетку. И будем полагать, что размер углеродных кубиков и кубиков-пустот в зернах носителя  $d = 10$  нм.

Проводим случайное разбрасывание углеродных кубиков по объему зерна подложки (модельный куб размером  $10 \times 10 \times 10$ ). Начальная концентрации углеродных кубиков будет варьироваться. Конечная конфигурация углеродных кубиков в зерне подложки обязана удовлетворять нескольким строгим требованиям.

Во-первых, углеродная структура зерна подложки, его «скелет», должна представлять собой связный кластер, по которому может идти транспорт электронов. Поэтому из начальной конфигурации кубиков в модельном кубе следует удалить компоненты, не вносящие вклад в электронную проводимость. Их удаление и создает окончательную углеродную структуру в зерне подложки (рис.2). Выходящие на поверхность зерна подложки углеродные кубики помечены на рис.2 точками.

Во-вторых, отбираются только те реализации структур углеродных кубиков в зерне подложки, когда наличествует связность по цепочкам этих кубиков от каждой грани зерна подложки до ее противоположной грани. Это естественное требование к зерну подложки – оно должно обладать электронной проводимостью по трем координатам. Ибо зерна подложки должны полноценно входить в состав активного слоя («верхний» этаж). Ввиду этого ограничения начальная концентрация кубиков в зерне подложки  $g_0$  не может быть произвольно малой. Как показали компьютерные эксперименты (смотри данные первого столбца табл.2), начальная концентрация углеродных кубиков должна начинаться от значения  $g_0 = 0.21$ .

В-третьих, в связном углеродном кластере (рис.2) надо определить его полную суммарную внешнюю поверхность граней данного кластера  $S$ . На ней может происходить электрохимический процесс. И потребовать, для определенности, чтобы эта поверхность была максимально большой.

Последнее требование достигается так. Для выбранной начальной концентрации кубиков  $g_0$  процедура получения углеродного кластера типа того, что изображен на рис.2, повторяется много раз (десятки и сотни тысяч вариантов). При этом всякий раз новое значение  $S = S_2$  сравнивается с предыдущим  $S = S_1$ . Если  $S_2 > S_1$ , то о первой конфигурации следует забыть. Если  $S_2 < S_1$ , то отбрасывается вторая реализация, как ненужная, и делается следующая попытка установления новой структуры кластера.

Полученный в итоге углеродный кластер с максимальной реакционной поверхностью его граней надо оценить по нескольким параметрам, которые представлены в табл.2. В первом столбце табл.2 стоит начальная объемная концентрация углеродных кубиков. Во втором столбце представлена конечная объемная концентрация углеродных кубиков в полученном в оптимальном кластере ( $g_e$  - также одновременно доля пористости, приходящаяся в зерне подложки на углеродные кубики). В третьем столбце указана пористость, приходящаяся на пустоты в зерне подложки ( $g_e + g_{gg} = 1$ ).

**Таблица 2.** Характеристики структуры зерна углеродной подложки (модельный куб 10x10x10, нафийон в зерне подложки отсутствует)

$g_0$	$g_e$	$g_{gg}$	$S_{out}$	$S_{in,0}$	$S_0$	$D_0^*$	$D_{kn}, \text{см}^2/\text{с}$	$D_{kn}D_0^*, \text{см}^2/\text{с}$
0.21	0.072	0.928	12	254	266	0.842	$2.475 \times 10^{-3}$	$2.083 \times 10^{-3}$
0.25	0.124	0.876	22	421	443	0.743	$2.336 \times 10^{-3}$	$1.735 \times 10^{-3}$
0.27	0.179	0.821	35	612	647	0.639	$2.189 \times 10^{-3}$	$1.398 \times 10^{-3}$
0.30	0.219	0.781	61	740	801	0.569	$2.083 \times 10^{-3}$	$1.185 \times 10^{-3}$
0.33	0.279	0.721	84	888	972	0.505	$1.923 \times 10^{-3}$	$9.716 \times 10^{-4}$
0.35	0.310	0.690	78	998	1076	0.434	$1.840 \times 10^{-3}$	$7.979 \times 10^{-4}$
0.37	0.335	0.665	138	1045	1183	0.392	$1.773 \times 10^{-3}$	$6.944 \times 10^{-4}$
0.40	0.376	0.624	163	1149	1312	0.350	$1.664 \times 10^{-3}$	$5.822 \times 10^{-4}$
0.45	0.431	0.569	198	1317	1515	0.264	$1.517 \times 10^{-3}$	$4.006 \times 10^{-4}$
0.50	0.494	0.506	257	1365	1622	0.151	$1.349 \times 10^{-3}$	$2.032 \times 10^{-4}$
0.55	0.549	0.451	298	1386	1684	0.090	$1.203 \times 10^{-3}$	$1.079 \times 10^{-4}$
0.60	0.594	0.406	284	1390	1674	0.015	$1.083 \times 10^{-3}$	$1.602 \times 10^{-5}$
0.65	0.647	0.353	354	1293	1647	0.0094	$9.413 \times 10^{-4}$	$8.847 \times 10^{-6}$

Дальше  $S_{out}$  - число граней оптимального кластера, расположенных на поверхности зерна подложки,  $S_{in,0}$  - число граней углеродного кластера, находящихся внутри зерна подложки,  $S_0 = S_{out} + S_{in,0}$  - полное число граней оптимального углеродного кластера.

$D_0^*$ - эффективный коэффициент диффузии газа в зерне подложки (учет роли микроструктуры зерна подложки,  $D_0^*$  являет собой безразмерный параметр). Отметим, что для оптимального кластера величина  $D_0^*$  считалась в трех вариантах (по трем осям координат). Итоговое значение  $D_0^* = (D_1 + D_2 + D_3)/3$ . При расчете принималось, что диффузия газа идет по пустотам от любой из граней зерна подложки к противоположной ей грани (или в обратном направлении). При этом четыре другие боковые грани были закрыты для диффузии.

В табл.2  $D_{kn}, \text{см}^2/\text{с}$  – коэффициент кнудсеновской диффузии в порах зерна подложки. Его расчет ведется по формуле (8) с учетом значений величин  $g_{gg}$ , взятых из табл.2 (считаем, что средний радиус пор в зерне подложки условно равен 10 нм):

$$D_{kn} = (3.2 \times 10^{-3}) g_{gg,0} / 1.5. \quad (8)$$

Необходимо отметить, что оценка кнудсеновской диффузии проводилась в [16], там и была получена формула (8).

В последнем столбце табл.2 указаны значения итогового эффективного коэффициента кнудсеновской диффузии газа в зернах подложки  $D_e$ . Он оценивался по формуле (9) [16]

$$D_e = D_{kn}D_0^*, \text{ см}^2/\text{с}. \quad (9)$$

В табл.2 ряд параметров помечен индексом 0. Это символ того, что в зерне углеродной подложки пока нет молекул нафиона.

В заключении отметим, что более подробно детали создания модели отдельного зерна подложки, не содержащего нафиона, представлены в [16].

## 5. Зерна подложки с нафионом

Приступим теперь к заполнению начальной газовой пористости  $g_{gg,0}$  (табл.2) в зернах подложки частицами нафиона. Постепенно будем наращивать содержание нафиона в зернах. Отдельные частицы нафиона в виде микрокубиков с ребром  $\delta = 2$  нм (все они одинаковы) будут случайным образом разбросаны по свободному от углеродного кластера объему (рис.2). Начальная концентрация нафиона  $g_{i0}$ . Образующие кластер частицы нафиона, имеющие объемную концентрацию  $g_{ii}$ , сохраняются в зерне подложки, изолированные же от этого кластера частицы нафиона удаляются, поэтому  $g_{i0} > g_{ii}$ .

Задача состоит в том, чтобы создать полноценный кластер из частиц нафиона, который должен удовлетворять двум требованиям:

1. Он должен иметь контакт в зерне подложки с углеродным кластером, ибо только в этих локусах может совершаться электрохимический процесс,
2. Этот нафионный кластер должен соприкоснуться со всеми гранями модельного куба зерна подложки, ибо этот кластер обязан сделать зерно подложки проводящим протоны по трем взаимно перпендикулярным направлениям.

Эффективная проводимость протонов во фрактальной пленке (протонный кластер) из микрочастиц нафиона в зерне подложки  $k^{***}$  считалась три раза (по трем осям координат). Итоговое значение  $k^{***} = (k_1^{***} + k_2^{***} + k_3^{***})/3$ . При расчете  $k^{***}$  предполагалось, что поток протонов идет в зерне подложки по микрочастицам нафиона от любой из граней зерна подложки к противоположной ей грани (или в обратном направлении) – боковые грани для миграции протонов были закрыты.

Чтобы излишне не усложнять расчеты, из полного списка значений пористости, приходящейся на углеродные кубики,  $g_e$  (второй столбец табл.2), выберем пять реперных значений: 0.072, 0.179, 0.279, 0.376, 0.494. И будем дальше работать только с ними (нижние два значения в табл.2 не взяты потому, что соответствующие им величины эффективного коэффициента диффузии начинают катастрофически снижаться).

**Таблица 3.** Характеристики структуры зерна подложки (модельный куб 10x10x10, нафион в зерне присутствует,  $g_e = 0.072$ ):  $S_0 = 2.66 \times 10^{-10} \text{ см}^2$ .

$g_{i0}$	$g_{ii}$	$g_{gg}$	$S_{out}, \text{ см}^2$	$S_{in}, \text{ см}^2$	$S, \text{ см}^2$	$D^*$	$D_{kn}, \text{ см}^2/\text{с}$	$D_{kn} D^*, \text{ см}^2/\text{с}$	$k^{***}$
0.28	0.038	0.890	$1.2 \times 10^{-11}$	$7.68 \times 10^{-12}$	$1.97 \times 10^{-11}$	0.880	$2.37 \times 10^{-3}$	$2.09 \times 10^{-3}$	$3.25 \times 10^{-4}$
0.41	0.383	0.545	$1.2 \times 10^{-11}$	$1.05 \times 10^{-10}$	$1.17 \times 10^{-10}$	0.207	$1.46 \times 10^{-3}$	$3.00 \times 10^{-4}$	0.045
0.54	0.535	0.393	$1.2 \times 10^{-11}$	$1.50 \times 10^{-10}$	$1.62 \times 10^{-10}$	0.035	$1.05 \times 10^{-3}$	$3.69 \times 10^{-5}$	0.205
0.67	0.669	0.260	$1.2 \times 10^{-11}$	$1.88 \times 10^{-10}$	$2.00 \times 10^{-10}$	0	$6.92 \times 10^{-4}$	0	0.432
0.80	0.798	0.130	$1.2 \times 10^{-11}$	$2.22 \times 10^{-10}$	$2.34 \times 10^{-10}$	0	$3.47 \times 10^{-4}$	0	0.650

**Таблица 4.** Характеристики структуры зерна подложки (модельный куб 10x10x10, нафион в зерне присутствует,  $g_e = 0.179$ ):  $S_0 = 6.47 \times 10^{-10} \text{ см}^2$ .

$g_{i0}$	$g_{ii}$	$g_{gg}$	$S_{out}, \text{ см}^2$	$S_{in}, \text{ см}^2$	$S, \text{ см}^2$	$D^*$	$D_{kn}, \text{ см}^2/\text{с}$	$D_{kn} D^*, \text{ см}^2/\text{с}$	$k^{***}$
0.26	0.043	0.778	$3.5 \times 10^{-11}$	$2.78 \times 10^{-11}$	$6.28 \times 10^{-11}$	0.786	$2.07 \times 10^{-3}$	$1.63 \times 10^{-3}$	$2.93 \times 10^{-4}$
0.37	0.347	0.474	$3.5 \times 10^{-11}$	$2.53 \times 10^{-10}$	$2.88 \times 10^{-10}$	0.148	$1.26 \times 10^{-3}$	$1.87 \times 10^{-4}$	0.036
0.48	0.480	0.342	$3.5 \times 10^{-11}$	$3.63 \times 10^{-10}$	$3.98 \times 10^{-10}$	0.023	$9.11 \times 10^{-4}$	$2.10 \times 10^{-5}$	0.171
0.60	0.597	0.225	$3.5 \times 10^{-11}$	$4.52 \times 10^{-10}$	$4.87 \times 10^{-10}$	0	$5.99 \times 10^{-4}$	0	0.365
0.71	0.709	0.112	$3.5 \times 10^{-11}$	$5.35 \times 10^{-10}$	$5.70 \times 10^{-10}$	0	$2.99 \times 10^{-4}$	0	0.456

**Таблица 5.** Характеристики структуры зерна подложки (модельный куб 10x10x10, нафион в зерне присутствует,  $g_e = 0.279$ ):  $S_0 = 9.72 \times 10^{-10} \text{ см}^2$ .

$g_{i0}$	$g_{ii}$	$g_{gg}$	$S_{out}, \text{ см}^2$	$S_{in}, \text{ см}^2$	$S, \text{ см}^2$	$D^*$	$D_{kn}, \text{ см}^2/\text{с}$	$D_{kn} D^*, \text{ см}^2/\text{с}$	$k^{***}$
0.23	0.038	0.683	$8.4 \times 10^{-11}$	$2.55 \times 10^{-11}$	$1.10 \times 10^{-10}$	0.472	$1.82 \times 10^{-3}$	$8.61 \times 10^{-4}$	$2.46 \times 10^{-4}$
0.33	0.301	0.420	$8.4 \times 10^{-11}$	$3.57 \times 10^{-10}$	$4.41 \times 10^{-10}$	0.094	$1.12 \times 10^{-3}$	$1.06 \times 10^{-4}$	0.032
0.43	0.420	0.301	$8.4 \times 10^{-11}$	$5.20 \times 10^{-10}$	$6.04 \times 10^{-10}$	0.019	$8.03 \times 10^{-4}$	$1.50 \times 10^{-5}$	0.103
0.53	0.522	0.199	$8.4 \times 10^{-11}$	$6.46 \times 10^{-10}$	$7.30 \times 10^{-10}$	0	$5.30 \times 10^{-4}$	0	0.227
0.62	0.620	0.101	$8.4 \times 10^{-11}$	$7.65 \times 10^{-10}$	$8.49 \times 10^{-10}$	0	$2.68 \times 10^{-4}$	0	0.348

**Таблица 6.** Характеристики структуры зерна подложки (модельный куб 10x10x10, нафион в зерне присутствует,  $g_e = 0.376$ ):  $S_0 = 1.312 \times 10^{-9} \text{ см}^2$ .

$g_{i0}$	$g_{ii}$	$g_{gg}$	$S_{out}, \text{ см}^2$	$S_{in}, \text{ см}^2$	$S, \text{ см}^2$	$D^*$	$D_{kn}, \text{ см}^2/\text{с}$	$D_{kn} D^*, \text{ см}^2/\text{с}$	$k^{***}$
0.21	0.049	0.576	$1.63 \times 10^{-10}$	$6.16 \times 10^{-11}$	$2.25 \times 10^{-10}$	0.262	$1.53 \times 10^{-3}$	$4.02 \times 10^{-4}$	$3.06 \times 10^{-4}$
0.25	0.189	0.435	$1.63 \times 10^{-10}$	$2.98 \times 10^{-10}$	$4.61 \times 10^{-10}$	0.199	$1.16 \times 10^{-3}$	$2.30 \times 10^{-4}$	0.015
0.29	0.269	0.355	$1.63 \times 10^{-10}$	$4.68 \times 10^{-10}$	$6.31 \times 10^{-10}$	0.051	$9.46 \times 10^{-4}$	$4.81 \times 10^{-5}$	0.019
0.38	0.368	0.257	$1.63 \times 10^{-10}$	$6.72 \times 10^{-10}$	$8.35 \times 10^{-10}$	0.013	$6.84 \times 10^{-4}$	$8.57 \times 10^{-6}$	0.072
0.41	0.403	0.221	$1.63 \times 10^{-10}$	$7.38 \times 10^{-10}$	$9.01 \times 10^{-10}$	$2 \times 10^{-4}$	$5.90 \times 10^{-4}$	$1.19 \times 10^{-7}$	0.180
0.46	0.452	0.173	$1.63 \times 10^{-10}$	$8.28 \times 10^{-10}$	$9.91 \times 10^{-10}$	0	$4.60 \times 10^{-4}$	0	0.204
0.50	0.494	0.131	$1.63 \times 10^{-10}$	$9.04 \times 10^{-10}$	$1.07 \times 10^{-9}$	0	$3.48 \times 10^{-4}$	0	0.242

**Таблица 7.** Характеристики структуры зерна подложки (модельный куб 10x10x10, нафион в зерне присутствует,  $g_e = 0.494$ ):  $S_0 = 1.622 \times 10^{-9} \text{ см}^2$ .

$g_{i0}$	$g_{ii}$	$g_{gg}$	$S_{out}, \text{ см}^2$	$S_{in}, \text{ см}^2$	$S, \text{ см}^2$	$D^*$	$D_{kn}, \text{ см}^2/\text{с}$	$D_{kn} D^*, \text{ см}^2/\text{с}$	$k^{***}$
0.19	0.068	0.438	$2.57 \times 10^{-10}$	$1.49 \times 10^{-10}$	$4.06 \times 10^{-10}$	0.089	$1.17 \times 10^{-3}$	$1.04 \times 10^{-4}$	$5.26 \times 10^{-4}$
0.25	0.223	0.283	$2.57 \times 10^{-10}$	$5.70 \times 10^{-10}$	$8.27 \times 10^{-10}$	0.019	$7.54 \times 10^{-4}$	$1.44 \times 10^{-5}$	0.015
0.32	0.292	0.214	$2.57 \times 10^{-10}$	$7.70 \times 10^{-10}$	$1.03 \times 10^{-9}$	$3.27 \times 10^{-4}$	$5.71 \times 10^{-4}$	$1.86 \times 10^{-7}$	0.036
0.38	0.354	0.152	$2.57 \times 10^{-10}$	$9.35 \times 10^{-10}$	$1.16 \times 10^{-9}$	0	$4.05 \times 10^{-4}$	0	0.071
0.44	0.413	0.093	$2.57 \times 10^{-10}$	$1.09 \times 10^{-9}$	$1.35 \times 10^{-9}$	0	$2.48 \times 10^{-4}$	0	0.111

Новые (отличные от тех, что были в табл.2) параметры зерен подложки с нафионом будем собирать в таблицы 3-7, во многом аналогичные табл.2. Но в них изменены 1 и 2 столбцы табл.2 ( в табл.3-7  $g_{i0}$  – начальная концентрация нафиона в зерне подложки,  $g_{ii}$  – концентрация нафиона после удаления кубиков нафиона, не входящих в кластер).

Изменяется и столбец 3 в табл.2, ибо газовая пористость при добавлении нафиона становится меньше. Столбец 4 в табл.2-7 остается, очевидно, неизменным, но здесь счет размерности величин идет уже не по числу граней (табл.2), а в  $\text{см}^2$ .

Зато 5 и 6 столбцы табл.2 ( $S_{in,0}$  и  $S_0$ ) обновляются: теперь  $S_{in}$  – это суммарное число стыков внутренних граней углеродного кластера с микрочастицами нафиона, входящими в кластер, столбец 6 в табл.3-7 представляет собой сумму поверхностей  $S_{out}$  и  $S_{in}$ .

Следующие три столбца табл.3-7 имеют тот же характер, что и в табл.2, но с учетом того, что кроме углеродного кластера (табл.2) теперь возник еще и кластер из частиц нафиона (уменьшилось свободное пространство в зерне подложки, снизились и величины коэффициентов диффузии).

В последних столбцах в табл.3-7 представлена эффективная удельная протонная проводимость. Эта величина безразмерная. Величина истинной эффективной удельной протонной проводимости зерен подложки  $k^{**}$ ,  $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1} = k_0 \times k^{***}$ , где  $k_0 = 0.1 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  - удельная оптимальная протонная проводимость нафиона.

Отметим еще раз, что зерна всех типов в активном слое катода всегда будем считать идентичными. Таким образом, мы будем рассчитывать электрохимические характеристики активных слоев с регулярной и оптимизированной структурой.

Беглый осмотр данных табл.3-7 показывает очевидное: с ростом наполненности зерна подложки нафионом (столбцы 2, величины  $g_{ii}$ ) эффективная протонная проводимость  $k^{***}$  неуклонно растет (рис.3а). При этом независимо от величины параметра  $g_e$  все кривые описываются примерно одной и той же зависимостью.

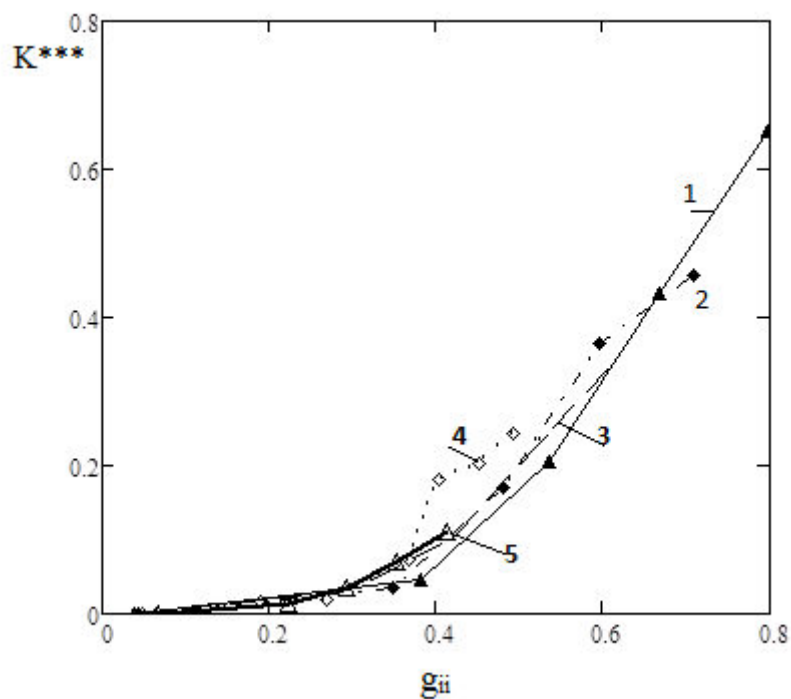


Рис.3а. Зависимость в зернах подложки приведенной эффективной проводимости протонного перколяционного кластера  $k^{***}$  от объемной доли нафiona в зернах подложки  $g_{ii}$ .  $g_e$ : 1 – 0.072, 2 – 0.179, 3 – 0.279, 4 – 0,376, 5 – 0.494.

Не так обстоит дело с зависимостью величины эффективного кнудсеновского коэффициента диффузии кислорода  $D_e = D_{kn} D^*$  от  $g_{ii}$  (рис.3б), ибо незаполненный углеродом и нафionом объем в зерне подложки уменьшается, и коэффициент диффузии быстро падает до нуля.



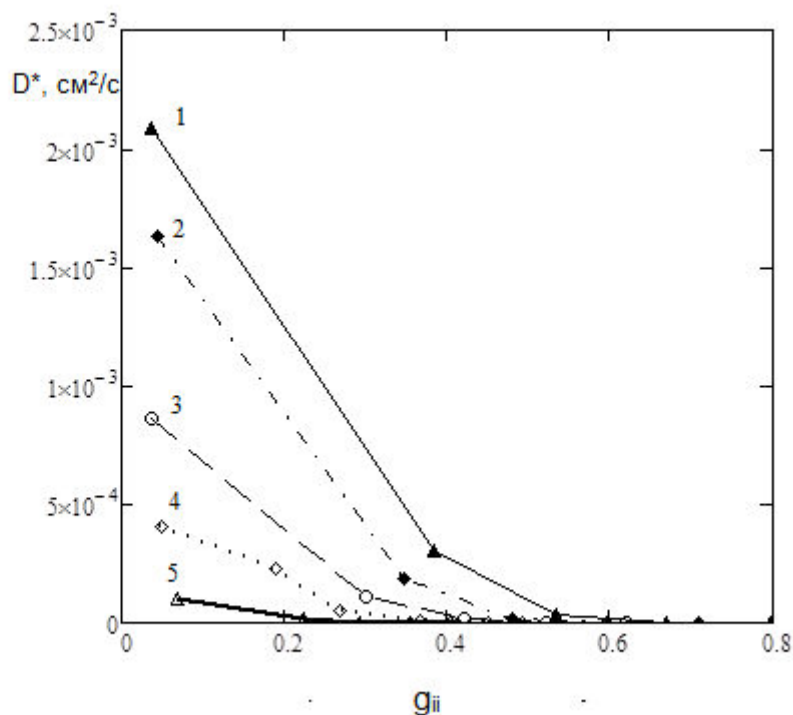


Рис.36. Зависимость в зернах подложки эффективного коэффициента кнудсеновской диффузии газа  $D^*$  от объемной доли нафтона в зернах подложки  $g_{ii}$ .  $g_e$ : 1 – 0.072, 2 – 0.179, 3 – 0.279, 4 – 0,376, 5 – 0.494.

Зато увеличивается вовлеченная в электрохимический процесс доля поверхности углеродного кластера  $S$  (рис.3в,  $S_0$  – отвечающая в табл.3-7 содержанию углеродной компоненты в зернах подложки  $g_e$  оптимальная поверхность углеродного кластера, с увеличением  $g_e$  она постепенно растет). Рис.3в также демонстрирует, что при значительных концентрациях  $g_{ii}$  электрохимический процесс способен охватить примерно 90% поверхности углеродного кластера.

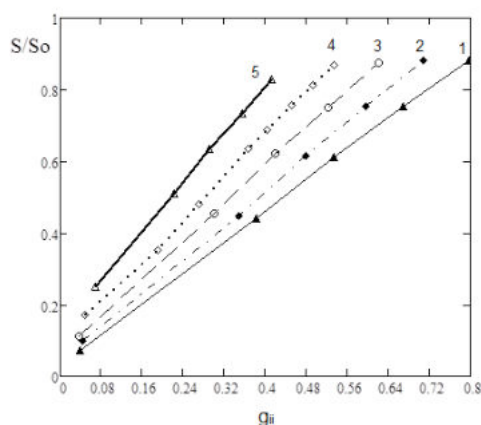


Рис.3в. Зависимость в зернах подложки приведенной полной активной поверхности углеродного кластера  $S/S_0$  от объемной доли нафиона в зернах подложки  $g_{ii}$ .  $g_e$ : 1 – 0.072, 2 – 0.179, 3 – 0.279, 4 – 0,376, 5 – 0.494.

Анализ данных, представленных в табл.3-7, естественным образом ставит вопрос о том, какова должна быть оптимальная степень наполненности зерен подложки нафионом. И вообще как главные параметры зерен подложки –  $g_e$  (объемная концентрация углеродных частиц в зерне подложки),  $g_{ii}$  (объемная концентрация частиц нафиона в зерне подложки) и  $g_{gg}$  (объемная концентрация пустот в зерне подложки, значение этого параметра при заданных величинах  $g_e$  и  $g_{ii}$  можно определить с помощью условия (2)) – влияют на величину габаритного тока катода с полимерным электролитом.

Таким образом, требуется определить условия, при которых эффективные коэффициенты активного слоя - эффективная протонная проводимость  $k^{**}$  и эффективный коэффициент диффузии кислорода в активном слое  $D^{**}$  принимают оптимальные значения.

## 6. Эффективные коэффициенты активного слоя

В исследуемом нами случае в активном слое имеется полноценный перколяционный электронный кластер (доля зерен подложки  $g = 0.5$ ) и два перколяционных комбинированных кластера – протонный (доля зерен нафиона  $g_i = 0.25$ ) и газовый (доля зерен-пустот  $g_{gas} = 0.25$ ). Концентраций 0.25 недостаточно, чтобы в активном слое возникли протонный и газовый полноценные перколяционные кластеры. В разделе 2 было показано, что необходимы концентрации соответствующих зерен, превышающие 0.35.

Комбинированные кластеры складываются из зерен того или иного типа и зерен подложки, которые, как это было показано в разделе 5 (данные табл.3-7), обладают собственной протонной проводимостью и также способностью участвовать в диффузионном процессе.

Как уже отмечалось выше, методика расчетов эффективной протонной проводимости  $k^{**}$ ,  $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$  и эффективного коэффициента диффузии кислорода  $D^{**}$ ,  $\text{см}^2/\text{с}$  была изложена в [16]. Итоги подобных расчетов для исследуемого нами случая представлены в табл.8 (в столбцах 3 и 4). В табл.8 также содержатся сведения о поверхности углеродного кластера в зернах подложки  $S_0$  и той ее части  $S$ , которая доступна для проведения электрохимического процесса, ибо на ней имеет место встреча покрытой платиной поверхности углеродного кластера с кластером из частиц нафiona, поставляющих протоны.

**Таблица 8.** Зависимость эффективных характеристик активного слоя от состава компонентов в зернах подложки (модельный куб  $100 \times 100 \times 100$ ).

$g_e$	$g_{ii}$	$k^{**}$ , $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	$D^{**}$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$S$ , $\text{см}^2$	$S_0$ , $\text{см}^2$
0.072	0.038	0.0114	0.0255	$1.97 \times 10^{-11}$	$2.66 \times 10^{-10}$
	0.383	0.0164	0.0232	$1.17 \times 10^{-10}$	
	0.535	0.0268	0.0228	$1.62 \times 10^{-10}$	
0.179	0.043	0.0114	0.0249	$6.28 \times 10^{-11}$	$6.47 \times 10^{-10}$
	0.347	0.0156	0.0230	$2.88 \times 10^{-10}$	
	0.480	0.0251	0.0228	$3.98 \times 10^{-10}$	
0.279	0.038	0.0114	0.0239	$1.09 \times 10^{-10}$	$9.72 \times 10^{-10}$
	0.301	0.0152	0.0229	$4.41 \times 10^{-10}$	
	0.420	0.0210	0.0228	$6.04 \times 10^{-10}$	
0.376	0.049	0.0114	0.0233	$2.25 \times 10^{-10}$	$1.312 \times 10^{-9}$
	0.269	0.0138	0.0228	$6.31 \times 10^{-10}$	
	0.403	0.0256	0.0227	$9.01 \times 10^{-10}$	
0.494	0.068	0.0114	0.0229	$4.06 \times 10^{-10}$	$1.622 \times 10^{-9}$
	0.223	0.0133	0.0228	$8.27 \times 10^{-10}$	
	0.292	0.0333	0.0228	$1.03 \times 10^{-9}$	

В первом столбце табл.8 представлены выбранные нами реперные значения концентраций углеродного материала в зернах подложки  $g_e$ . Соответствующие этим параметрам углеродные кластеры обладают активной поверхностью  $S$ ,  $\text{см}^2$  - эти значения представлены в предпоследнем столбце табл.8. С увеличением содержания углеродных частиц в зернах подложки поверхности углеродных кластеров  $S_0$  растут. Однако, как

показывают данные табл.2 (6-ой столбец), этот рост ограничен: после достижения концентрации  $g_e = 0.549$  поверхность углеродных кластеров начинает уменьшаться.

Во 2-м столбце табл.8 представлены взятые из табл.3-7 концентрации нафiona  $g_{ii}$  в зернах подложки. При увеличении этого параметра естественно возрастает эффективная протонная проводимость активного слоя  $k^{**}$ . Растет и доля активной (обеспеченной протонами) поверхности углеродного кластера  $S$ . Понятно при этом, что эффективный коэффициент диффузии  $D^{**}$  должен с ростом  $g_{ii}$  снижаться, хотя бы потому что уменьшается газовая пористость.

Набор данных, представленных в табл.8, дает возможность приступить к расчету габаритных токов и оптимальных толщин активных слоев катодов.

## 7. Габаритные характеристики катодов

При восстановлении кислорода на платине в кислых средах наблюдаются два наклона поляризационной кривой – 60 мВ (область высоких потенциалов) и 120 мВ (область малых потенциалов) [18-21]. То, как следует проводить расчет габаритных токов катодов для случаев, когда поляризационная кривая имеет два участка с различными наклонами, было продемонстрировано в [22].

Расчет габаритных характеристик катодов будем вести в предположении, что потенциал катода  $E_0 = 0.6$  В, температура топливного элемента  $t = 80^0\text{C}$ , давление в газовой камере  $p^* = 101$  кПа, растворимость кислорода в нафione при  $p^* = 101$  кПа  $c_0 = 5 \times 10^{-6}$  г-моль/см<sup>3</sup>, удельная оптимальная проводимость нафiona  $k = 0.1$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>, а толщина активного слоя  $\Delta$  будет варьироваться в поисках оптимальной толщины  $\Delta^*$ , дающей максимально возможный габаритный ток.

При проведении расчетов следует учесть, что характерная омическая длина  $L_{ohm}$  и характерный омический ток  $I_{ohm}$  в области высоких потенциалов имеют вид:

$$L_{ohm} = [b_1 k^{**} L^3 / g S i_0]^{1/2}, \quad (10)$$

$$I_{ohm} = [b_1 k^{**} g S i_0 / L^3]^{1/2}. \quad (11)$$

А характерная диффузионная длина  $L_d$  и характерный диффузионный ток  $I_d$  в области высоких потенциалов определены выражениями:

$$L_d = [n F c_0 D^{**} L^3 / g S i_0]^{1/2}, \quad (12)$$

$$I_d = [n F c_0 D^{**} g S i_0 / L^3]^{1/2}. \quad (13)$$

Здесь  $b_1 = 2.6 \times 10^{-2}$  В и  $b_2 = 5.2 \times 10^{-2}$  В – два наклона поляризационной кривой процесса восстановления кислорода на платине (соответственно в области высоких и малых потенциалов),  $L = 100$  нм – размер ребер зерен в активном слое.  $S$  – поверхность граней углеродного кластера в зернах подложки, открытых для электрохимического процесса,  $i_0 = 1.01 \times 10^{-7}$  А/см<sup>2</sup> – ток обмена в области высоких потенциалов при  $t = 80^\circ\text{C}$ ,  $n = 4$  – число участвующих в электрохимическом процессе электронов,  $F$  – число Фарадея,  $g = 0.5$  – доля зерен подложки в активном слое и, наконец,  $k^{**}$  – удельная протонная проводимость и  $D^{**}$  – эффективный коэффициент диффузии кислорода в активном слое.

Результат расчетов максимальных габаритных токов катодов  $I_{\max}$ , А/см<sup>2</sup>, которые могут быть достигнуты при оптимальной толщине  $\Delta^*$ , для набора значений главных параметров зерен подложки -  $g_e$ ,  $g_{ii}$  и  $g_{gg}$  – представлен в табл.9.

Данные табл.9 показывают, что максимальные габаритные токи  $I_{\max}$  монотонно растут с увеличением содержания объемной углеродной компоненты в зернах подложки  $g_e$ , а оптимальная толщина активного слоя  $\Delta^*$  при этом падает примерно от 100 мкм до 10 мкм. Та же тенденция возрастания тока имеет место и при увеличении объемной концентрации нафтона в зернах подложки  $g_{ii}$  (при фиксированной величине параметра  $g_e$ ).

Если теперь фиксировать в табл.9 в тройках концентраций  $g_{ii}$  при фиксированных значениях  $g_e$  их средние величины (ряд значений: 0.383, 0.347, 0.301, 0.269, 0.223), то на рис.4 можно увидеть, как ведет себя зависимость от содержания углеродной компоненты в зернах подложки  $g_e$  максимальный габаритный ток  $I_{\max}$  (кривая 1, ось значений токов - слева) и оптимальная толщина активного слоя  $\Delta^*$  (кривая 2, ось значений толщин - справа). Чем выше значение максимально возможного тока, тем меньше величина его оптимальной толщины. И наоборот.

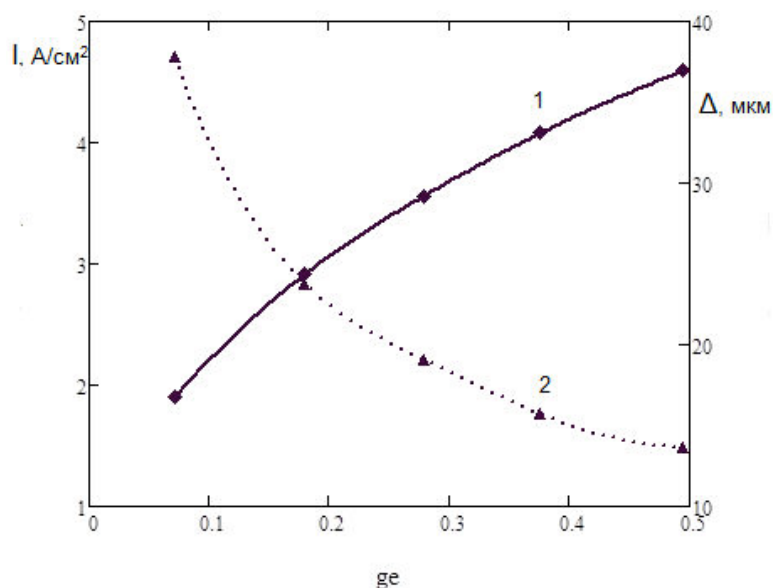


Рис.4. Зависимость максимальных габаритных токов в катоде топливного элемента с твердым полимерным электролитом  $I_{\max}$  (кривая 1) и соответствующих им оптимальных толщин  $\Delta^*$  (кривая 2) активного слоя от состава компонентов в зернах подложки (дополнительные пояснения можно найти в тексте данной статьи). Давление в камере для подачи газового реагента  $p^* = 101$  кПа, потенциал катода  $E_0 = 0.6$  В, температура  $t = 80$  °С.

Рассмотрим теперь рис.5. На нем представлена составленная по данным табл.9 зависимость от концентрации углеродной массы в зернах подложки  $g_e$ , величины условного расхода катализатора (платины), приходящейся на ватт генерируемой в катоде топливного элемента с твердым полимерным электролитом электроэнергии. А если точнее, то величины отношения  $g_e/W_{\max}$ , где  $W_{\max} = 0.6 \times I_{\max}$ . Результат: расход платины минимален при малых нагрузках зерен подложки углеродным материалом, с его ростом величина  $g_e/W_{\max}$  начинает расти.

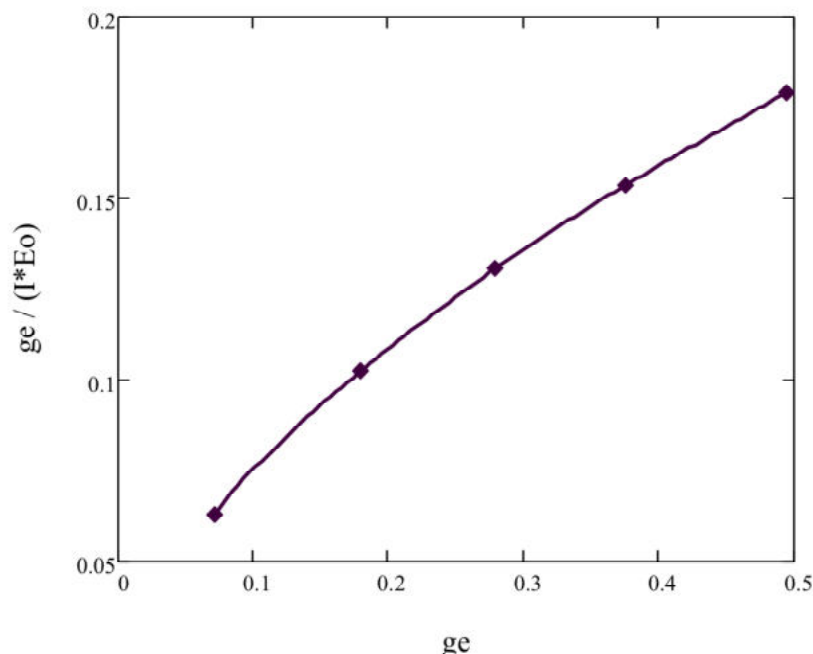


Рис.5. Зависимость величины условного расхода катализатора (платины) на ватт генерируемой в катоде топливного элемента с твердым полимерным электролитом электроэнергии от объемной концентрации катализатора в зернах подложки. Давление в камере для подачи газового реагента  $p^* = 101$  кПа, потенциал катода  $E_0 = 0.6$  В, температура  $t = 80$  °С.

Последний вывод может показаться достаточно тривиальным, однако это не так. Просто при малых нагрузках зерен подложки углеродом создаются более выгодные условия для генерации тока в зерне подложек, чем при больших нагрузках. Если бы это было не так, кривая на рис.5 приняла бы строго горизонтальное положение.

**Таблица 9.** Зависимость максимальных габаритных токов катода  $I_{\max}$  и соответствующих им оптимальных толщин активного слоя  $\Delta^*$  от состава компонентов зерен подложки. Давление в камере для подачи газового реагента  $p^* = 101$  кПа, температура  $t = 80$  °С, потенциал катода  $E_0 = 0.6$  В (расчеты велись в модельном кубе 100x100x100).

$g_c$	$g_{ii}$	$g_{gg}$	$I_{\max},$ А/см <sup>2</sup>	$\Delta^*,$ МКМ
0.072	0.038	0.890	0.66	89.9
	0.383	0.545	1.90	37.8
	0.535	0.393	2.76	34.1
0.179	0.043	0.778	1.18	50.1
	0.347	0.474	2.91	23.8
	0.480	0.342	4.21	21.6
0.279	0.038	0.683	1.56	37.4
	0.301	0.420	3.56	19.1

	0.420	0.301	4.80	17.1
0.376	0.049	0.576	2.24	25.7
	0.269	0.355	4.08	15.7
	0.403	0.221	6.39	14.3
0.494	0.068	0.438	3.32	17.3
	0.223	0.283	4.59	13.7
	0.292	0.214	7.64	13.7

Выберем теперь некоторые «средние» значения параметров зерен подложки в табл.9. Пусть, скажем,  $g_e = 0.279$ , а  $g_{ii} = 0.420$  (при этом  $g_{gg} = 0.301$ ). Посмотрим, как с изменением температуры, при которой функционирует катод топливного элемента, меняются его главные показатели (рис.6). С ростом температуры меняется величина тока обмена (эти изменения зафиксированы в подписи к рис.6). Поэтому с ростом температуры максимальный габаритный ток  $I_{\max}$  растет, а оптимальная толщина активного слоя  $\Delta^*$  падает.

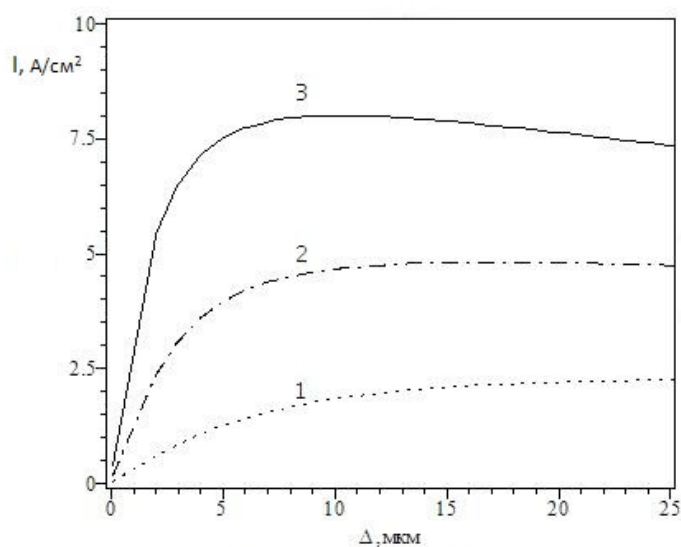


Рис.6. Зависимость величин габаритных токов катода с твердым полимерным электролитом  $I$  от толщины активного слоя  $\Delta$ . Параметры зерен подложки:  $g_e = 0.279$ , а  $g_{ii} = 0.420$ .  $t$ ,  $^{\circ}\text{C}$ : 1 – 60 ( $i_0 = 2.27 \times 10^{-8}$  А/см $^2$ ,  $\Delta^* = 36$  мкм,  $I_{\max} = 2.28$  А/см $^2$ ), 2 – 80 ( $i_0 = 1.01 \times 10^{-7}$  А/см $^2$ ,  $\Delta^* = 17$  мкм,  $I_{\max} = 4.80$  А/см $^2$ ), 3 – 95 ( $i_0 = 2.80 \times 10^{-7}$  А/см $^2$ ,  $\Delta^* = 10$  мкм,  $I_{\max} = 8.0$  А/см $^2$ ). Давление в камере для подачи газового реагента  $p^* = 101$  кПа, потенциал катода  $E_0 = 0.6$  В.



И в заключение поварьируем еще величину потенциала катода (рис.7). Вновь результат очевиден: токи с уменьшением потенциала катода растут, оптимальная толщина активного слоя уменьшается.

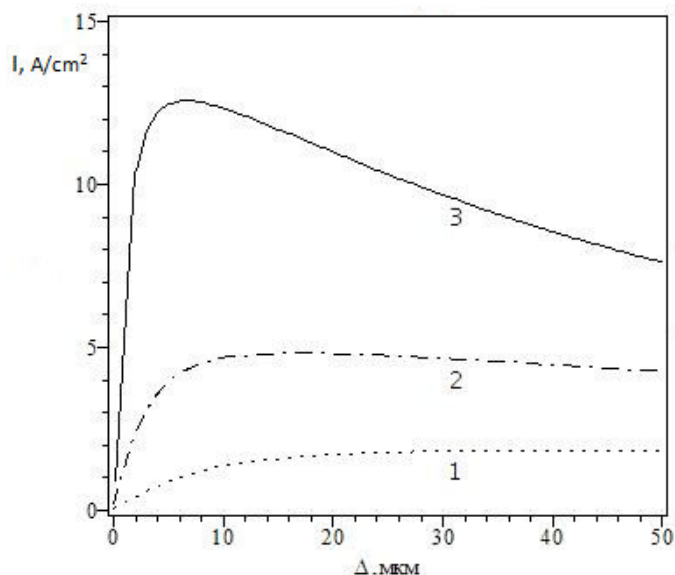


Рис.7. Зависимость величин габаритных токов катода с твердым полимерным электролитом  $I$  от толщины активного слоя  $\Delta$ . Параметры зерен подложки:  $g_e = 0.279$ , а  $g_{ii} = 0.420$ . Потенциал катода  $E_0$ , В: 1 – 0.7 ( $\Delta^* = 45$  мкм,  $I_{\max} = 1.84$  А/см<sup>2</sup>), 2 – 0.6 ( $\Delta^* = 17$  мкм,  $I_{\max} = 4.80$  А/см<sup>2</sup>), 3 – 0.5 ( $\Delta^* = 7$  мкм,  $I_{\max} = 12.6$  А/см<sup>2</sup>). Давление в камере для подачи газового реагента  $p^* = 101$  кПа, температура  $t = 80$  °С, ток обмена  $i_0 = 1.01 \times 10^{-7}$  А/см<sup>2</sup>.

Показатели рис.6 и рис.7 могли бы быть еще более значимыми, если бы мы выбрали для зерен подложки параметры (пару величин  $g_e$  и  $g_{ii}$ ), указанные в нижней части табл.9. Например, пару  $g_e = 0.494$ , а  $g_{ii} = 0.292$  (при этом  $g_{gg} = 0.214$ ).

К сожалению, здесь при достижении столь высоких значений максимального габаритного тока возможно возникновение ограничений, связанных с проблемой отвода образующейся в электрохимической процессе продукта реакции – воды. Вследствие этого значения величин, полученных при расчетах значений  $I_{\max}$  и  $\Delta^*$ , уже не будут соответствовать реальному положению дел.

Проблема отвода продукта электрохимической реакции из активного слоя катода топливного элемента с полимерным электролитом – тема очень сложная. В данном исследовании мы ее никак не затрагивали.

## 8. Заключение

Активный слой катода топливного элемента с твердым полимерным электролитом представляет собой крайне сложное структурное образование, характеризуемое 8-ю параметрами. Перечислим их.

Это тройка транспортных параметров, определяющих подачу в активный слой всего необходимого для протекания электрохимического процесса (электронов, протонов и молекул кислорода), – объемные доли зерен подложки  $g$ , зерен нафiona  $g_i$  и зерен-пустот  $g_{gas}$ . Так как суммарно эти доли складываются в единицу, то независимых параметров два: будем дальше полагать, что это пара  $g$  и  $g_i$ . Это все вместе образует параметры, так сказать, «верхнего этажа» структуры активного слоя.

«Нижний этаж» структуры активного слоя – это зерна подложки, где, собственно, и реализуется электрохимическая реакция. Процесс совершается на покрытой катализатором (платиной) поверхности углеродных частиц подложки (они собраны в углеродные кластеры). Протоны и молекулы кислорода в объеме зерен подложки поступают от поверхности зерен подложки по кластерам из частиц нафiona и по мелким порам-пустотам, где имеет место кнудсеновская диффузия кислорода (или воздуха).

Определяют структурные особенности зерен подложки также три параметра – объемная концентрация углеродного материала  $g_e$ , объемная концентрация нафiona в зерне подложки  $g_{ii}$  и суммарный объем пустот в зерне подложки  $g_{gg}$ . Суммарно все эти три доли опять же дают единицу, поэтому независимыми параметрами следует считать только две из них. Будем дальше для определенности полагать, что это  $g_e$  и  $g_{ii}$ .

Итак, четыре параметра активного слоя мы перечислили. Если говорить о зернах подложки (кстати, все они в расчетах считались абсолютно одинаковыми, также тождественны были и зерна нафiona и зерна-пустоты), то их дополнительно характеризуют еще три параметра. Размер зерен  $L$  (длина ребра в модельном кубе зерна подложки), длина ребра углеродных кубиков  $d$  и длина ребра мелких кубиков нафiona  $\delta$ . В расчетах предполагалось, что  $L = 100$  нм,  $d = 10$  нм и  $\delta = 2$  нм. Эти три параметра достигли, видимо, предельно малой величины, и вряд ли их величины стоит варьировать.

Остается 8-ой параметр структуры – толщина активного слоя  $\Delta$ . Тут возникает необходимость определять оптимальную толщину  $\Delta^*$ , при которой габаритный ток достигает своего максимального значения  $I_{\max}$ . Таким образом, реально свойства активного слоя определяют пять параметров:  $\Delta^*$ ,  $g$ ,  $g_i$ ,  $g_e$  и  $g_{ii}$ .

Оптимальная величина для  $g$  в данной статье была установлена. Следует полагать, что  $g = 0.5$ , если есть желание максимально экономить катализатор (платину) и при этом иметь возможность получать максимальные габаритные токи. Величину  $g_i$  (а вместе с ней и  $g_{\text{gas}}$ , в сумме  $g_i + g_{\text{gas}} = 0.5$ ) можно выбирать произвольно, руководствуясь теми задачами, которые кажутся наиболее значимыми. В данном исследовании мы при расчетах габаритных характеристик катода полагали, что  $g_i = g_{\text{gas}} = 0.25$ .

Особенность изучаемой нами системы в том, что большое число характеризующих ее параметров делает систему поливариантной. В зависимости от того, какая цель преследуется, необходимо подбирать и соответствующие этой цели наборы параметров.

Перечислим задачи, которые ставит практика:

1. Организация успешного отвода из активного слоя продукта электрохимической реакции – воды,
2. Получение высоких значений габаритного тока и, соответственно, габаритной мощности,
3. Получение низких отношений количества затраченной платины на единицу реализуемой в топливном элементе электрической мощности.

Первая задача не была предметом данного исследования. Как показал проведенный в данной работе анализ, для решения второй задачи следует, не считаясь с большими расходами платины, работать с высокими значениями параметра  $g_e$  – концентрацией насыщенного платиной углеродного материала в зернах подложки. Третья задача, как было установлено, требует обратного: необходимо иметь в зернах подложки минимально возможные значения  $g_e$ .

Последнее важное замечание. Ввиду того, что в активном слое принципиально нельзя организовать три полноценных перколяционных кластера – электронного, протонного и газового – и поневоле приходится иметь в активном слое один или даже два особых перколяционных комбинированных кластера, то тут на зерна подложки ложится двойная нагрузка. Их оптимальная структура должна не только обеспечивать в зерне

подложки протекание электрохимического процесса, но и усиливать процессы транспортировки в активном слое протонов и молекул кислорода.

*Список обозначений параметров, характеризующие топливный элемент с нафием и платиной, и их принятые при расчетах величины*

*Параметры «верхнего этажа» структуры активного слоя катода:*

$t = 60, 80, 95^{\circ}\text{C}$  - температура топливного элемента

$p^* = 101$  кПа – давление в газовой камере

$c_0 = 5 \times 10^{-6}$  г-моль/см<sup>3</sup> – растворимость кислорода в нафие при  $p^* = 101$  кПа

$\Delta$  – толщина активного слоя, она будет варьироваться

$\Delta^*$  - оптимальная толщина активного слоя

$L = 100$  нм =  $10^{-5}$  см – длина ребер зерен подложки, зерен нафия и зерен-пустот

$k = 0.1$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> - удельная оптимальная протонная проводимость нафия

$I$ , А/см<sup>2</sup> – габаритный ток

$W$ , Вт/см<sup>2</sup> – габаритная мощность

$g$  - доля зерен подложки в активном слое

$g_i$  – доля зерен нафия в активном слое

$g_{\text{gas}}$  – доля зерен-пустот в активном слое

$g^{***} = 0.298$  - порог перколяции для электронного кластера

$g_i^{***} = 0.298$  - порог перколяции для протонного кластера

$g_{\text{gas}}^{***} = 0.298$  - порог перколяции для газового кластера

$k^{**}$ , ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> - эффективная протонная проводимость активного слоя

$D^{**}$ , см<sup>2</sup>/с - эффективный коэффициент диффузии кислорода (воздуха) в активном слое

*Электрохимические параметры:*

$E_{\text{st}} = 1.05$  В – стационарный потенциал катода

$E^* = 0.825$  В – потенциал точки излома на поляризационной кривой

$E_0 = 0.6$  В - потенциал катода

$b_1 = 2.6 \times 10^{-2}$  В – наклон тафелевской кривой в области высоких потенциалов

$b_2 = 5.2 \times 10^{-2}$  В – наклон тафелевской кривой в области низких потенциалов

$n = 4$  – число участвующих в электрохимическом процессе электронов

$i_0 = 1.01 \times 10^{-7}$  А/см<sup>2</sup> – ток обмена в области высоких потенциалов при  $t = 80^{\circ}\text{C}$

$F = 9.65 \times 10^4$  Кл/моль – число Фарадея

*Параметры зерен подложки («нижний этаж» активного слоя):*

$g_0$  – начальная объемная концентрация углеродных микрокубиков в зернах подложки

$g_e$  – конечная объемная концентрация углеродных микрокубиков в зерне подложки

$S_{\text{out}}$  - число граней, выходящих на поверхность зерна подложки

$S_{\text{in}}$  – активная поверхность оптимального углеродного кластера внутри зерна подложки с нафием

$S_{\text{in},0}$  - поверхность оптимального углеродного кластера внутри зерна подложки без нафия

$S_0 = S_{\text{out}} + S_{\text{in},0}$  - полное число граней на поверхности углеродного кластера в отсутствие нафия в зерне подложки

$S$  - полная активная поверхность углеродного кластера в зерне подложки с нафием

$S_0$  - полная поверхность углеродного кластера в зерне подложки без нафия

$g_{ii}$  - объемная концентрация нафiona, входящего в состав нафionного кластера в зернах подложки

$g_{i,0}$  - начальная объемная концентрация нафiona в зернах подложки

$g_{gg}$  - пористость, приходящаяся на пустоты в зерне подложки с нафionом

$k^{***}$  (безразмерная величина) - эффективная проводимость протонного кластера в зернах подложки

$D_{kn}$ ,  $\text{см}^2/\text{с}$  - эффективный коэффициент кнудсеновской диффузии газа в порах зерна подложки (учет величины среднего размера пор)

$D^*$  - эффективный коэффициент кнудсеновской диффузии газа в зерне подложки с нафionом (учет роли микроструктуры зерна подложки, безразмерный параметр)

$D_0^*$  - эффективный коэффициент кнудсеновской диффузии газа в зерне подложки без нафiona (учет роли микроструктуры зерна подложки, безразмерный параметр)

$D_e = D_{kn}D^*$ ,  $\text{см}^2/\text{с}$  - эффективный коэффициент кнудсеновской диффузии газа в зернах подложки

$d = 10 \text{ нм} = 10^{-6} \text{ см}$  - длина ребер углеродных частиц-кубиков в зернах подложки

$\delta = 2 \text{ нм} = 2 \times 10^{-7} \text{ см}$  - длина ребер частиц-кубиков нафiona в зернах подложки.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Uchida M., Fukuoka Y., Sugawara Y., Eda N., Ohta A.* // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. P. 2245.
2. *Uchida M., Fukuoka Y., Sugawara Y., Ohara H., Ohta A.* // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145. P. 3708.
3. *Uchida H., Song J. M., Suzuki S., Nakazawa E., Baba N., Watanabe M.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 13319.
4. PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications. Ed. Zhang J. 2008. Springer-Verlag London Limited. 1137 p.
5. *Malek K., Eikerling M., Wang Q., Navessiu T., Liu Z.* // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 13627.
6. *Izvekov S., Violi A.* // J. Chem. Theory Comput. 2006. V. 2. P. 504.
7. *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.
8. *Mukherjee P. P., Wang C. Y.* // J. Electrochem. Soc. 2006. V. 153. P. A840.
9. *Rong F., Huang C., Liu Z.-S., Song D., Wang Q.* // J. Power Sources. 2008. V.175. P.699.
10. *Rong F., Huang C., Liu Z.-S., Song D., Wang Q.* // J. Power Sources. 2008. V.175. P.712.
11. *Чирков Ю.Г., Ростокин В.И.* // Электрохимия. 2004. Т. 40. С. 1036. [*Chirkov Yu.G., Rostokin V.I.* // Russ. J. Electrochem. 2004. V. 40. P. 898]

12. *Тарасевич Ю.Ю.* Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. М.: Эдиториал УРСС, 2001, 144 с.
13. *Чирков Ю.Г.* // *Электрохимия*. 1999. Т. 35. С. 1449. [*Chirkov Yu.G.* // *Russ. J. Electrochem.* 1999. V. 35. P. 1281]
14. *Чирков Ю.Г., Ростокин В.И.* // *Электрохимия*. 2011. Т. 47. С. 77. [*Chirkov Yu.G., Rostokin V.I.* // *Russ. J. Electrochem.* 2011. V.47. P.71]
15. *Чирков Ю.Г., Ростокин В.И.* // *Электрохимия*. 2012. Т.48. С.1192. [*Chirkov Yu.G., Rostokin V.I.* // *Russ. J. Electrochem.* 2012. V.48. P.1086]
16. *Чирков Ю.Г., Ростокин В.И.* // *Электрохимия*. 2013. Т.49. С.165. [*Chirkov Yu.G., Rostokin V.I.* // *Russ. J. Electrochem.* 2013. V.49. P.149]
17. *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.
18. *Damjanovic A., Genshaw M.A., Bockris J.O`M.* // *J. Phys. Chem.* 1966. V.45. P. 4057.
19. *Sepa D.B., Vojnovic V., Damjanovic A.* // *Electrochim. Acta.* 1981. V. 26. P. 781.
20. *Parthasarathy A., Srinivasan S., Appleby J.* // *Electrochem. Soc.* 1992. V. 139. P. 2530.
21. *Antoine O., Bultel Y., Durand R.* // *J. Electroanalyt. Chem.* 2001. V. 499. P. 85.
22. *Чирков Ю.Г., Ростокин В.И.* // *Электрохимия*. 2006. Т.42. С.806 [*Chirkov Yu.G., Rostokin V.I.* // *Russ. J. Electrochem.* 2006. V. 42. P. 722.]