

# КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АКТИВНОГО СЛОЯ КАТОДА ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ: О ФАКТОРАХ, ТОРМОЗЯЩИХ ПОЛНОЦЕННОЕ ПРОТЕКАНИЕ ПРОЦЕССА ГЕНЕРАЦИИ ТОКА

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 топливного элемента с твердым полимерным электролитом (нафионом). Моделировалась не только транспортная структура активного слоя, позволяющая доставлять все необходимое – электроны, протоны и молекулы кислорода – для совершения электрохимического процесса восстановления кислорода в любом сечении активного слоя, но также впервые моделировалась и структура зерен подложки (агломераты углеродных частиц, на поверхность которых нанесен катализатор, платина). Был проведен детальный анализ всех стадий механизма генерации тока в катодах с нафионом. Что позволило выявить три главных фактора, которые, несмотря на высокие потенциальные возможности топливного элемента с полимерным электролитом (в зернах подложки удельная поверхность, на которой может идти электрокатализ, достигает величин  $\sim 10^6$   $\text{см}^{-1}$ ), препятствуют в стандартных условиях (кислородный катод, температура  $80^\circ\text{C}$ , давление 101 кПа) получать токи выше единиц  $\text{A}/\text{см}^2$ . Таким образом, в топливных элементах с нафионом не удастся превзойти габаритные токовые показатели, которые были получены (те же единицы  $\text{A}/\text{см}^2$ ) в топливных элементах с гидрофобизированными электродами с жидкими растворами электролитов.

*Ключевые слова:* компьютерное моделирование, катод топливного элемента с твердым полимерным электролитом, активный слой, учет диффузионных ограничений в зернах подложки, расчет габаритных характеристик

## 1. Постановка проблемы

Низкотемпературные топливные элементы с полимерным электролитом (PEMFC) имеют множество достоинств, позволяющих им в будущем, возможно, стать основным автономным источником экологически чистой электроэнергии. Главные трудности тут представляют две проблемы: стоимость и срок службы [1]. Проблемы эти

взаимосвязанные: так, к примеру, увеличивая стоимость топливного элемента (использование более толстых электролитных мембран или повышение содержания дорогостоящего катализатора в активном слое катода), можно добиться и роста срока службы.

Множество факторов укорачивает срок службы PEMFC: растворение платины, укрупнение ее частиц, коррозия углеродной подложки в активном слое катода, истончение мембраны нафiona и т.д. Один из важных факторов, влияющих на функционирование и срок службы PEMFC, - организация оптимального влагообмена в мембранно-электродном блоке (МЭБ). Эти вопросы подробно анализировались в обзорах [2-4]. К сожалению, детально разбирая процессы влагообмена в МЭБ в целом - в мембранах нафiona, в микропористых слоях, в газодиффузионных слоях, в камерах для подачи газов, - обычно мало внимания уделяется влагообмену в активном слое катода, где, собственно, и происходит главное: генерация тока и образование продукта электрохимической реакции - воды.

Габаритные характеристики топливного элемента с полимерным электролитом полезно сравнить с габаритными характеристиками топливного элемента с гидрофобизированными электродами и жидким раствором фосфорнокислого электролита. Согласно общим теоретическим представлениям, электрохимическая активность низкотемпературного водородно-кислородного (воздушного) топливного элемента пропорциональна  $S^{1/2}$ , где  $S$  – удельная поверхность в активном слое катода, потенциально доступная для электрокатализа (размерность  $S - \text{см}^2/\text{см}^3 = \text{см}^{-1}$ ).

Поверхность  $S$  складывается из углеродных микрочастиц, покрытых платиной. Оценки показывают, что в гидрофобизированных катодах  $S \sim 10^4 \text{ см}^{-1}$ , тогда как в катодах с нафionом она может достигать величины  $S \sim 10^6 \text{ см}^{-1}$  (размер углеродных микрочастиц  $d \sim 10 \text{ нм}$ , а  $S \sim 1/d$ ). Таким образом, казалось бы, если габаритный ток в стандартных условиях (потенциал кислородного катода  $E_0 = 0.6 \text{ В}$ , температура –  $80^\circ \text{ С}$ , давление –  $101 \text{ кПа}$ ) на гидрофобизированном катоде достигает величины  $I \sim 1 \text{ А}/\text{см}^2$ , то на катоде с нафionом следует ожидать достижения токов примерно на порядок больших ( $I \sim 10 \text{ А}/\text{см}^2$ ).

Однако эксперименты показывают, что на катодах с нафionом габаритные токи в стандартных условиях не превышают  $1\text{-}2 \text{ А}/\text{см}^2$  (что соответствует удельной мощности катода с нафionом  $W = I \times 0.6 \sim 1 \text{ Вт}/\text{см}^2$ ). А это все означает, что потенциально большие возможности катодов с нафionом в генерации тока к сожалению реализуются лишь частично. Что реально существуют какие-то факторы, тормозящие полноценное

протекание электрохимического процесса на катодах с твердым полимерным электролитом.

Цель последующих размышлений, оценок и расчетов – указать те главные факторы, которые препятствуют достижению в катодах с нафионом гораздо больших значений габаритных токов. Причем, особое внимание при этом в статье будет уделено тем затруднениям, что возникают при реализации процесса диффузии кислорода в зернах подложки.

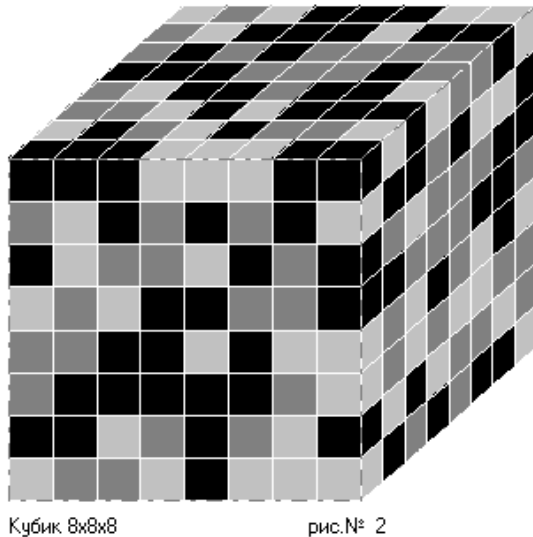
## 2. Транспортные ограничения

Активный слой катода с нафионом 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, воды. Все это вкуче образует транспортный «этаж» структуры активного слоя.

Микроструктура активного слоя катода с нафионом и платиной на углеродном носителе изучалась с помощью методик просвечивающей микроскопии: ТЕМ (transmission electron microscopy) и SEM (scanning electron microscopy). Затем полученная двумерная статистическая информация математически (стохастическая техника) обрабатывалась: так удалось провести реконструкцию структуры активного слоя, воссоздать ее трехмерный образ с помощью двумерных изображений. С особенностями используемых тут методик можно познакомиться в [5–9].

В результате подобных исследований было установлено, что транспортный «этаж» активного слоя можно модельно представить в виде композиции из зерен подложки (агломераты углеродных частиц, на поверхность которых нанесен катализатор, платина), зерен нафиона (агломераты молекул нафиона), 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.

Транспортный «этаж» активного слоя будем характеризовать моделью равновеликих кубических зерен (впервые подобная модель была предложена в [10]). 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 катода, 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 топливного элемента с полимерным электролитом. Модельный куб (размером 8x8x8) состоит из трех типов равновеликих кубических зерен. Черные микрокубики – зерна подложки (на рис.1 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,  $g_{gas}$  – доля объема, приходящаяся на зерна-пустоты. Очевидно, имеет место соотношение

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

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 [11].

Итак, особенностью активного слоя катода с нафionом является то, что в нем для полноценного функционирования топливного элемента необходимо существование трех перколяционных кластеров: электронного (зерна подложки), протонного (зерна нафiona)

и газового (зерна-пустоты). Однако в работе [12] была доказана принципиальная невозможность иметь в активном слое катода с нафием одновременно три полноценных макроскопических перколяционных кластера, которые могли бы стать поставщиками всего необходимого для осуществления электрохимического процесса. Трех кластеров, каждый из которых состоял бы лишь из зерен одного типа. В частности, электронный кластер – только из зерен подложки, протонный кластер – только из зерен нафия, газовый - только из зерен-пустот.

Проведенные в [12] оценки показали, что необходимую подачу протонов и молекул кислорода можно обеспечить только в том случае, если зерна подложки сами способны обеспечивать не одну только электронную проводимость. Но что они также могут принимать участие в достаточно эффективном содействии процессам транспорта как протонов, так и молекул кислорода. При выполнении последнего условия транспорт протонов и кислорода в активном слое катода до известной (пониженной) степени способны обеспечивать уже особые «комбинированные» перколяционные кластеры. Они состоят в своей основе из совокупности зерен подложки (основной компонент) и дополнительно либо из зерен нафия (так возникает комбинированный «протонный» кластер), либо из зерен-пустот (так возникает комбинированный «газовый» кластер).

В статье [13] было продемонстрировано, как можно проводить расчет эффективных коэффициентов протонной проводимости и диффузии кислорода в активном слое при наличии соответствующих комбинированных перколяционных кластеров: определять их эффективную удельную протонную проводимость и эффективный коэффициент диффузии кислорода. Что и позволяет в итоге проводить расчеты габаритных характеристик активных слоев катода с полимерным электролитом.

Таким образом, наличие в активном слое катода с нафием одного или даже двух комбинированных кластеров приводит к заметному ослаблению обеспеченности зерен подложки, в которых и происходит электрохимический процесс восстановления кислорода, протонами и молекулами кислорода. Причина та, что коэффициент диффузии кислорода и протонная проводимость зерен подложки много меньше аналогичных значений тех же величин в зернах-пустотах и зернах нафия. И этот факт важный является *первым фактором*, препятствующим достижению в катодах с нафием больших значений габаритных токов.

### 3. Выбор оптимальной доли зерен подложки

Теперь займемся выбором оптимального значения для параметра  $g$  – для объемной доли зерен подложки. Это наиболее значимый параметр, ибо в зернах подложки идет процесс электрокатализа и содержится катализатор – дорогостоящая платина. В [14] вопрос выбора оптимальной доли зерен подложки подробно обсуждался. Там было показано, что в рассматриваемом нами модельном кубе (рис.1), который являет собой кубическую решетку узлов, должны быть одновременно достигнуты три порога перколяции (минимальной концентрации того или иного компонента активного слоя, при которой возникает соответствующий перколяционный кластер). Их величины - для электронного  $g^{***}$ , для протонного  $g_i^{***}$  и для газового  $g_{gas}^{***}$  определяет такое выражение [15]:

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

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

$$g \geq 0.30, g_i \geq 0.30, g_{gas} \geq 0.30. \quad (3)$$

Однако, как было показано в [16], 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 условие (3), а условие (4):

$$g \geq 0.35, g_i \geq 0.35, g_{gas} \geq 0.35. \quad (4)$$

Отметим, что наличие неравенств (4) уже наглядно свидетельствует о том, что на деле в активном слое три полноценных кластера разместиться не могут. Ибо сумма величин, стоящих в левых частях неравенств (4), оказывается больше единицы! Что входит в противоречие у условием (1).

Все уже сказанное в этом разделе позволяет оценить оптимальную концентрацию зерен подложки. После достижения порога перколяции доля входящих в электронный перколяционный кластер зерен подложки, будем обозначать ее как  $g^*$  (второй столбец табл. 1), начинает 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 электронного перколяционного кластера.

**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

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.

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  $g_1$ , с 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 заблокированы 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  $g_{opt} = 0.5$  или значения, близкие к этой величине.

#### 4. Проблема отвода воды

**Второй фактор**, затрудняющий протекание полновесного процесса генерации тока в активных слоях катодов с нафием – необходимость отводить образующуюся при восстановлении кислорода воду. Этой проблемы не было в топливных элементах с водными растворами электролитов.

Выше мы установили, что лучшей концентрацией для зерен подложки является значение  $g = 0.5$ . Поэтому согласно условию (1) имеем для пары величин  $g_i$  и  $g_{gas}$  понятное условие:

$$g_i + g_{gas} = 0.5 \quad (5)$$

Будем варьировать долю зерен-пустот от максимально возможного значения  $g_{gas} = 0.5$  до минимально возможного значения  $g_{gas} = 0.35$  (ниже этой величины газовый перколяционный кластер, как мы отмечали это выше, перестает быть полноценным). Будем при фиксированном значении параметра  $g$  (1-й столбец табл.2) варьировать величины  $g_{gas}$  и  $g_i$ , как это показано во 2-м и 3-м столбцах табл.2.

В 4-9-м столбцах табл.2 представлены доли входящих в состав электронного перколяционного кластера зерен подложки, имеющие из максимально возможных 5-ти соседних зерен (одно из соседних зерен обязано быть зерном подложки, иначе рассматриваемое зерно подложки будет изолировано от электронного перколяционного кластера)  $n$  зерен-пустот, входящих в газовый перколяционный кластер: от  $n = 0$  (полная изоляция зерна подложки от газа) до  $n = 5$ . В последних двух столбцах табл.2 показано, как изменяется удельная поверхность контакта электронного и газового перколяционных кластеров  $S_g$ .  $S_{g,0}$  – поверхность соприкосновения этих кластеров при  $g = 0.5$  и  $g_{gas} = 0.5$ . Расчеты велись для имитирующего активный слой модельного куба в  $100 \times 100 \times 100$  зерен.

В первой строке табл.2 нет зерен нафием, поэтому условия для отвода паров воды должны быть оптимальными, ибо этот процесс в основном идет по механизму молекулярной диффузии, а удельная поверхность контакта электронного и газового



перколяционных кластеров максимальна (данные 10-го столбца табл.2). Однако в этом случае, очевидно, возникают затруднения для подачи в активный слой

**Таблица 2.** Зависимость долей зерен подложки электронного перколяционного кластера, имеющих  $n$  граней соприкосновения с газовым перколяционным кластером (модельный куб размером 100x100x100).

$g$	$g_{gas}$	$g_i$	$g_{n=0}$	$g_{n=1}$	$g_{n=2}$	$g_{n=3}$	$g_{n=4}$	$g_{n=5}$	$S_{g,0}$	$S_g$	$S_g / S_{g,0}$
0.5	0.5	0.0	0.011	0.056	0.126	0.152	0.105	0.036	1.370/	1.370/	1.0
0	0	0	1	6	2	8	0	5	$L$	$L$	
	0.4	0.0	0.023	0.086	0.146	0.138	0.078	0.019		1.187/	0.86
	5	5	5	9	6	1	4	1		$L$	7
	0.4	0.1	0.051	0.123	0.152	0.108	0.044	0.008		0.973/	0.71
	0	0	1	8	0	5	2	6		$L$	0
	0.3	0.1	0.130	0.150	0.120	0.063	0.019	0.003		0.676/	0.49
	5	5	9	5	8	1	8	0		$L$	3

протонов. Протоны могут поступать лишь по зернам подложки, потому что зерна подложки обладают собственной протонной проводимостью.

Во второй и следующих строках табл.2 количество зерен нафтона растет, количество зерен-пустот, входящих в состав газового кластера и окружающих зерна подложки, падает. Поэтому канал отвода паров воды из зерен подложки по зернам-пустотам слабеет.

Данные табл.2 пока лишь косвенно показывают, как при уменьшении в активном слое катода доли зерен-пустот ухудшаются условия для отвода воды. Более полную информацию может дать величина эффективного приведенного коэффициента диффузии газа и паров воды  $D^*$ , проходящих через зерна-пустоты, входящие в газовый перколяционный кластер. Эти данные рассчитаны нами и приведены в табл.3. С уменьшением  $g_{gas}$  эффективный коэффициент диффузии газа существенно уменьшается.

При расчетах величин в табл.2 и табл.3 мы пренебрегали вкладом в диффузию газа и пара возможностей собственной диффузии в зернах подложки. Такое допущение в известной мере оправдано: диффузия кислорода в зернах подложки много слабее диффузии в зернах-пустотах. Поэтому-то и можно считать, что в основном диффузия

может совершаться по зернам-пустотам, входящим в газовый перколяционный кластер, состоящий только из зерен-пустот.

**Таблица 3.** Зависимость приведенного эффективного коэффициента диффузии газа  $D^*$  от долей зерен-пустот и зерен нафиона в активном слое при  $g = 0.5$  (модельный куб размером  $100 \times 100 \times 100$ ).

$g$	$g_{\text{gas}}$	$g_i$	$D_0^*$	$D^*$	$D^*/D_0^*$
0.50	0.50	0.00	0.109	0.109	1.0
	0.45	0.05		0.061	0.56
	0.40	0.10		0.026	0.24
	0.35	0.15		0.0061	0.056

Для более полного понимания причин, по которым происходит уменьшение величин  $S_g$  (табл.2) и  $D^*$  (табл.3) полезно рассмотреть также рис.2. Было проведено сечение модельного куба активного слоя катода с нафионом (размером  $40 \times 40 \times 40$ ) плоскостью, параллельной его фронтальной и тыльной поверхностям (на равном от этих плоскостей расстоянии). И была зафиксирована возникающая тут картина распределения зерен в модельном кубе. На рис.2а в активном слое катода нет зерен нафиона (но нафион содержится в зернах подложки!), а содержание зерен-пустот максимально ( $g = 0.5$ ,  $g_{\text{gas}} = 0.5$ ), на рис.2б. зерна нафиона максимально присутствуют ( $g = 0.5$ ,  $g_{\text{gas}} = 0.35$ ,  $g_i = 0.15$ ).

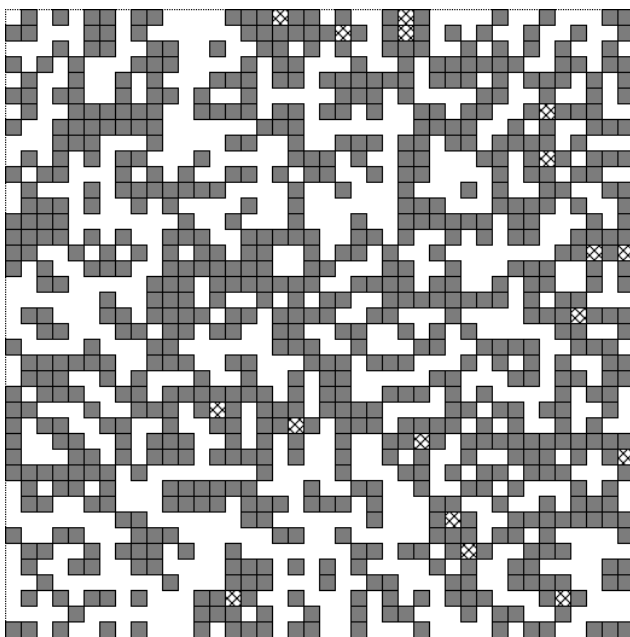


Рис.2а. Произвольное сечение модельного куба активного слоя катода топливного элемента с полимерным электролитом (размером 40x40x40) плоскостью, параллельной фронтальной и тыльной поверхностям активного слоя.  $g = 0.5$ ,  $g_i = 0.0$ ,  $g_{gas} = 0.5$ . Зерна подложки помечены серым цветом, зерна-пустоты, входящие в газовый перколяционный кластер, помечены белым цветом. Крестиками помечены зерна-пустоты, которые не входят в состав газового перколяционного кластера.

Зерна подложки на рис.2а и рис.2б помечены серым цветом, зерна-пустоты – белым цветом, зерна нафiona – черным цветом. Еще необходимо отметить, что на рис.2а и рис.2б часть белых зерен-пустот помечена крестиками, это та часть зерен-пустот, которые не входят в газовый перколяционный кластер, а потому и не могут непосредственно участвовать в отводе паров воды, хотя они, возможно, несколько облегчают этот процесс.

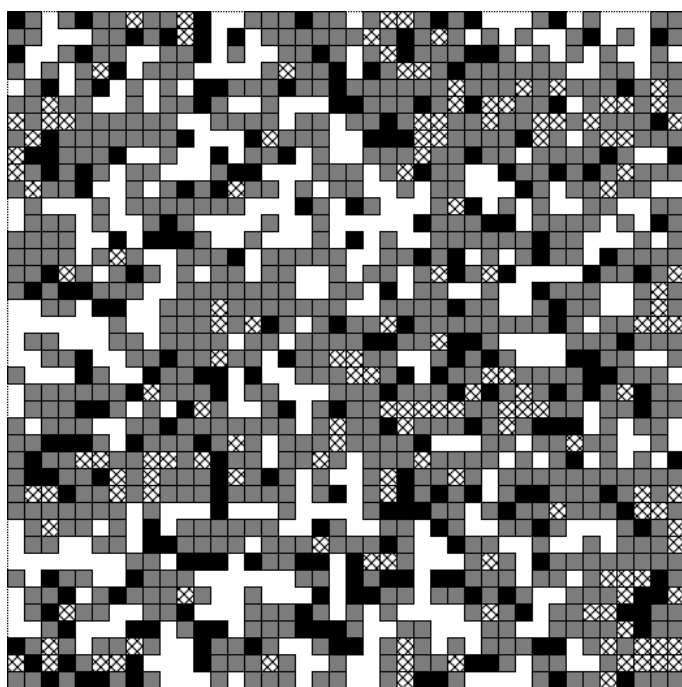


Рис.2б. Произвольное сечение модельного куба активного слоя катода топливного элемента с полимерным электролитом (размером 40x40x40) плоскостью, параллельной фронтальной и тыльной поверхностям активного слоя.  $g = 0.5$ ,  $g_i = 0.25$ ,  $g_{gas} = 0.25$ . Зерна подложки помечены серым цветом, зерна нафiona помечены черным цветом, зерна-пустоты, входящие в газовый перколяционный кластер, помечены белым цветом. Крестиками помечены зерна-пустоты, которые не входят в состав газового перколяционного кластера.

Рис.2а показывает, что практически все (с точностью до 2,4%, данные табл.1) зерна подложки граничат с зернами-пустотами, образующими единый газовый перколяционный кластер. Здесь образующиеся в зернах подложки пары воды сразу же попадают в зерна-

пустоты. Удельная поверхность контакта электронного и газового перколяционных кластеров  $S_g$  (табл.2) и эффективный коэффициент диффузии  $D^*$  (табл.3) тут максимально велики – в активном слое катода созданы оптимальные условия для влагообмена.

Рассмотрим рис.2б. Теперь далеко не все зерна подложки имеют возможность соприкасаться с зернами-пустотами, входящими в перколяционный газовый кластер (эти квадратики помечены белым цветом), ареал которого значительно уменьшился в сравнении с тем, что было на рис.2а. Многие зерна-пустоты (они помечены крестиками) практически оказываются потерянными для отвода молекул воды.

Таким образом, данные рис.2а и рис.2б еще более подкрепляют мнение о том, что состав активного слоя катода  $g = 0.5$ ,  $g_{\text{gas}} = 0.5$  следует считать оптимальным для осуществления процессов влагообмена. Однако при этом возникает законный вопрос, как такой выбор может сказаться на величине габаритных характеристик катода. И тут уже не обойтись без знания особенностей структуры и величин основных характеристик зерен подложки.

## 5. Структура зерен подложки

Моделирование структуры зерен подложки проводилась в [14]. Модель отдельного зерна подложки представлена на рис.3. Перечислим 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.

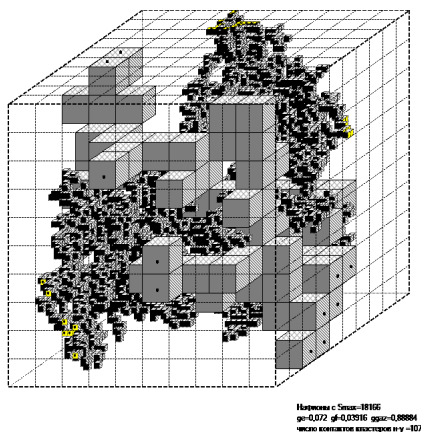


Рис.3. Модель «нижнего этажа» активного слоя катода топливного элемента с полимерным электролитом. Модельное представление зерна подложки. Кластер из крупных серых кубиков в центре зерна подложки – углеродный «скелет» (канал для транспорта электронов). Кластер из мелких кубиков нафiona (помечены черным цветом) позволяет осуществлять транспорт протонов от границ зерна подложки к поверхности углеродного кластера, на поверхности которого находится катализатор – платина. Остальное пространство модельного куба - поры-пустоты (канал для подачи кислорода и отвода образующихся паров воды). Объемная доля углеродных частиц  $g_e = 0.072$ , объемная доля частиц нафiona  $g_{ii} = 0.03916$ , объемная доля газовых пор  $g_{gg} = 88884$ . Длина ребер зерен подложки  $L = 100$  нм, ребер углеродных частиц-кубиков  $d = 10$  нм, ребер частиц-кубиков нафiona  $\delta = 2$  нм. Модельный куб имеет размеры  $10 \times 10 \times 10$ .

Пусть далее  $g_e$  - 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

$$g_e + g_{ii} + g_{gg} = 1. \quad (6)$$

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 (6), тройка размеров компонент, присутствующих в зерне подложки, –  $L$ ,  $d$  и  $\delta$  и, наконец, толщина активного слоя  $\Delta$ . Сюда, впрочем, можно было бы еще добавить способ нахождения и параметры микрочастиц платины на углеродных частицах.

Будем дальше всюду полагать, что состав активного слоя катода оптимален для процесса отвода воды:  $g = 0.5$ ,  $g_{gas} = 0.5$ . А результаты моделирования и расчеты характеристик зерен подложки приведены в табл.4-8 [14]. Таким образом, кислород и

пары воды движутся по полноценному перколяционному газовому кластеру, целиком состоящему из зерен-пустот. В то время как транспорт протонов в активном слое осуществляется по комбинированному перколяционному кластеру, который совпадает с электронным перколяционным кластером, состоит из одних лишь зерен подложки, обладающих собственной приведенной протонной проводимостью, величина которой указана в последних столбцах табл.4-8.

Количество углеродного материала вместе с платиной в зернах может варьироваться в достаточно широких пределах: от минимально возможного (в табл.4  $g_e = 0.072$ ) до предельно допустимых значений (в табл.8  $g_e = 0.494$ ). Дело в том, что углеродные кластеры обязаны соединять между собой все три пары противоположных граней зерен подложки, что и обеспечивает возникновение в активном слое полноценного электронного кластера – отсюда возникает минимум для значения параметра  $g_e$ . При возрастании же  $g_e$  выше, примерно, значения 0.5 поверхность углеродного кластера начинает быстро сокращаться, возможности для проведения электрохимического процесса падают.

**Таблица 4.** Характеристики структуры и величины характерных параметров в зернах подложки (модельный куб  $10 \times 10 \times 10$ ),  $g_e = 0.072$ ,  $S_0 = 2.66 \times 10^{-10} \text{ см}^2$ .

$g_{ii}$	$g_{gg}$	$S_{in}, \text{ см}^2$	$D_{kn}, \text{ см}^2/\text{с}$	$k^{***}$
0.038	0.890	$7.68 \times 10^{-12}$	$2.09 \times 10^{-3}$	$3.25 \times 10^{-4}$
0.383	0.545	$1.05 \times 10^{-10}$	$3.00 \times 10^{-4}$	0.045
0.535	0.393	$1.50 \times 10^{-10}$	$3.69 \times 10^{-5}$	0.205

**Таблица 5.** Характеристики структуры и величины характерных параметров в зернах подложки (модельный куб  $10 \times 10 \times 10$ ),  $g_e = 0.179$ ,  $S_0 = 6.47 \times 10^{-10} \text{ см}^2$ .

$g_{ii}$	$g_{gg}$	$S_{in}, \text{ см}^2$	$D_{kn}, \text{ см}^2/\text{с}$	$k^{***}$
0.043	0.778	$2.78 \times 10^{-11}$	$1.63 \times 10^{-3}$	$2.93 \times 10^{-4}$
0.347	0.474	$2.53 \times 10^{-10}$	$1.87 \times 10^{-4}$	0.036
0.480	0.342	$3.63 \times 10^{-10}$	$2.10 \times 10^{-5}$	0.171

**Таблица 6.** Характеристики структуры и величины характерных параметров в зернах подложки (модельный куб  $10 \times 10 \times 10$ ),  $g_e = 0.279$ ,  $S_0 = 9.72 \times 10^{-10} \text{ см}^2$ .

$g_{ii}$	$g_{gg}$	$S_{in}, \text{ см}^2$	$D_{kn}, \text{ см}^2/\text{с}$	$k^{***}$
0.038	0.683	$2.55 \times 10^{-11}$	$8.61 \times 10^{-4}$	$2.46 \times 10^{-4}$
0.301	0.420	$3.57 \times 10^{-10}$	$1.06 \times 10^{-4}$	0.032
0.420	0.301	$5.20 \times 10^{-10}$	$1.50 \times 10^{-5}$	0.103

**Таблица 7.** Характеристики структуры и величины характерных параметров в зернах подложки (модельный куб  $10 \times 10 \times 10$ ),  $g_e = 0.376$ ,  $S_0 = 1.312 \times 10^{-9} \text{ см}^2$ .

$g_{ii}$	$g_{gg}$	$S_{in}, \text{ см}^2$	$D_{kn}, \text{ см}^2/\text{с}$	$k^{***}$
0.049	0.576	$6.16 \times 10^{-11}$	$4.02 \times 10^{-4}$	$3.06 \times 10^{-4}$
0.269	0.355	$4.68 \times 10^{-10}$	$4.81 \times 10^{-5}$	0.019
0.403	0.221	$7.38 \times 10^{-10}$	$1.19 \times 10^{-7}$	0.180

**Таблица 8.** Характеристики структуры и величины характерных параметров в зернах подложки (модельный куб  $10 \times 10 \times 10$ ),  $g_e = 0.494$ ,  $S_0 = 1.622 \times 10^{-9} \text{ см}^2$ .

$g_{ii}$	$g_{gg}$	$S_{in}, \text{ см}^2$	$D_{kn}, \text{ см}^2/\text{с}$	$k^{***}$
0.068	0.438	$1.49 \times 10^{-10}$	$1.04 \times 10^{-4}$	$5.26 \times 10^{-4}$
0.223	0.283	$5.70 \times 10^{-10}$	$1.44 \times 10^{-5}$	0.015
0.292	0.214	$7.70 \times 10^{-10}$	$1.86 \times 10^{-7}$	0.036

Далее, в табл.4-8  $S_0$  - полная поверхность углеродного кластера в зерне подложки,  $S_{in}$  – активная (для электрохимического процесса) поверхность контакта углеродного и протонного кластеров внутри зерна подложки,  $D_{kn}, \text{ см}^2/\text{с}$  - эффективный коэффициент кнудсеновской диффузии газа в порах зерна подложки,  $k^{***}$  - эффективная приведенная проводимость протонного кластера в зернах подложки. Отметим еще, что значения наборов параметров  $g_e$  и  $g_{ii}$  в табл.4-8 выбирались достаточно произвольно.

## 6. Габаритные характеристики активного слоя катода

В расчетах будем дальше полагать, что при давлении в камере для подачи газового реагента  $p^* = 101 \text{ кПа}$  и температуре  $t = 80 \text{ }^\circ\text{C}$  коэффициент молекулярной диффузии кислорода равен  $0.2 \text{ см}^2/\text{с}$ . Тогда эффективный коэффициент диффузии активного слоя

рассчитывается по формуле  $D^{**} = 0.2 \times D^*$ , см<sup>2</sup>/с. И согласно данным работы [17] при  $g = 0.5$  и  $g_{\text{gas}} = 0.5$

$$D^{**} = 0.2 \times 0.109 = 2.18 \times 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}. \quad (7)$$

Такой коэффициент диффузии, очевидно, должен быть принят одинаковым для всех активных слоев независимо от характера и состава их зерен подложки, ибо в табл.4-8 величины коэффициентов кнудсеновской диффузии  $D_{\text{kn}}$  очень малы, ими можно пренебречь.

Не так обстоит дело с оценкой эффективной протонной проводимости активных слоев. Вначале с учетом указанных в табл.4-8 значений концентраций нафиона в зернах подложки  $g_{\text{ii}}$  (при фиксированном значении параметра  $g_e$ ) и соответствующих им величин приведенных протонных проводимостей  $k^{***}$  нужно рассчитать величины эффективных протонных проводимостей зерен подложки по формуле

$$k^* = 0.1 \times k^{***} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}. \quad (8)$$

Мы полагаем, что нафион обладает оптимальной протонной проводимостью  $0.1 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  (первый множитель в правой части формулы (8)). Тогда эффективная протонная проводимость электронного перколяционного кластера в активном слое, каждое зерно подложки которого обладает протонной проводимостью  $k^*$ , должна быть рассчитана по окончательной формуле [17]

$$k^{**} = 0.109 \times 0.1 \times k^{***}, \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}. \quad (9)$$

Первый множитель в правой части формулы (9) соответствует структуре электронного перколяционного кластера при  $g = 0.5$ . Итоги всех только что указанных расчетов сведены в табл.9.



**Таблица 9.** Зависимость эффективных характеристик активного слоя катода от состава компонентов в зернах подложки,  $g = 0.5$ ,  $g_{\text{gas}} = 0.5$ ,  $D^{**} = 2.18 \times 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$  (модельный куб  $100 \times 100 \times 100$ ).

$g_e$	$g_{ii}$	$k^{**} = 1.09 \times 10^{-2} x g_{ii} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	$S, \text{ см}^2$	$S_0, \text{ см}^2$
0.072	0.038	$4.14 \times 10^{-4}$	$1.97 \times 10^{-11}$	$2.66 \times 10^{-10}$
	0.383	$4.175 \times 10^{-3}$	$1.17 \times 10^{-10}$	
	0.535	$5.83 \times 10^{-3}$	$1.62 \times 10^{-10}$	
0.179	0.043	$6.87 \times 10^{-4}$	$6.28 \times 10^{-11}$	$6.47 \times 10^{-10}$
	0.347	$3.78 \times 10^{-3}$	$2.88 \times 10^{-10}$	
	0.480	$5.23 \times 10^{-3}$	$3.98 \times 10^{-10}$	
0.279	0.038	$4.14 \times 10^{-4}$	$1.09 \times 10^{-10}$	$9.72 \times 10^{-10}$
	0.301	$3.28 \times 10^{-3}$	$4.41 \times 10^{-10}$	
	0.420	$4.58 \times 10^{-3}$	$6.04 \times 10^{-10}$	
0.376	0.049	$5.34 \times 10^{-4}$	$2.25 \times 10^{-10}$	$1.312 \times 10^{-9}$
	0.269	$2.93 \times 10^{-3}$	$6.31 \times 10^{-10}$	
	0.403	$4.39 \times 10^{-3}$	$9.01 \times 10^{-10}$	
0.494	0.068	$7.41 \times 10^{-4}$	$4.06 \times 10^{-10}$	$1.622 \times 10^{-9}$
	0.223	$2.43 \times 10^{-3}$	$8.27 \times 10^{-10}$	
	0.292	$3.18 \times 10^{-3}$	$1.03 \times 10^{-9}$	

Итак, проведя всю необходимую предварительную работу, можно приступить и к расчеты величин габаритных токов. 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].

Обычно при проведении подобных расчетов неявно предполагается, что ввиду малости размеров зерен подложки в них можно пренебречь омическими (подача протонов) и диффузионными (подача молекул кислорода) ограничениями, полагая, что вся поверхность углеродного кластера доступна для электрокатализа. Тогда характерная омическая длина  $L_{\text{ohm}}$  и характерный омический ток  $I_{\text{ohm}}$ , характерная диффузионная длина  $L_d$  и характерный диффузионный ток  $I_d$  в области высоких потенциалов имеют вид:

$$L_{\text{ohm}} = [b_1 k^{**} L^3 / g S_0 i_0]^{1/2}, \quad (10)$$

$$I_{ohm} = [b_1 k^{**} g S_0 i_0 / L^3]^{1/2}. \quad (11)$$

$$L_d = [n F c_0 D^{**} L^3 / g S_0 i_0]^{1/2}, \quad (12)$$

$$I_d = [n F c_0 D^{**} g S_0 i_0 / L^3]^{1/2}. \quad (13)$$

В формулах (10)-(13)  $b_1 = 2.6 \times 10^{-2}$  В и  $b_2 = 5.2 \times 10^{-2}$  В – два наклона поляризационной кривой,  $L = 100$  нм =  $10^{-5}$  см – размер ребер зерен в активном слое.  $S_0$  – полная поверхность углеродного кластера внутри зерна подложки,  $i_0 = 1.01 \times 10^{-7}$  А/см<sup>2</sup> – ток обмена,  $n = 4$  – число участвующих в электрохимическом процессе электронов,  $F = 9.65 \times 10^4$  Кл/моль – число Фарадея,  $c_0 = 5 \times 10^{-6}$  г-моль/см<sup>3</sup> – растворимость кислорода в нафине при  $p^* = 101$  кПа,  $g = 0.5$  - доля зерен подложки в активном слое и, наконец,  $k^{**}$  - удельная протонная проводимость и  $D^{**}$  - эффективный коэффициент диффузии газов в активном слое.

### 7. Учет диффузионных ограничений в зернах подложки

Зерна подложки малы ( $L \sim 10^{-5}$  см), однако, как свидетельствуют данные табл.4-8 (предпоследние столбцы), малы и  $D_{kn}$ , см<sup>2</sup>/с - эффективные коэффициенты кнудсеновской диффузии газа в порах зерна подложки, при условии, что эти поры в зернах подложки свободны от влаги. А если они заполнены водой, то коэффициенты диффузии кислорода в них еще значительно уменьшатся. Таким образом, учитывать диффузионные ограничения в зернах подложки в общем случае необходимо. Займемся этим.

Будем считать (это позволяют условия проведения расчетов:  $g = 0.5$  и  $g_{gas} = 0.5$ , см. рис.2а), что практически в каждом зерне подложки имеет место диффузия молекул кислорода вглубь зерна подложки лишь с одной из 6-ти его граней, сопровождающаяся поглощением кислорода на доступных электрокатализу участках поверхности углеродного кластера в ходе электрохимического процесса.

Структура углеродного кластера в зернах подложки сложна, ее точное описание затруднено, поэтому будем полагать, что доступная для электрокатализа поверхность углеродного кластера равномерно «размазана» по объему зерна подложки с плотностью  $S_{in}/L^3$ . Второе допущение – чтобы не усложнять излишне расчеты, будем также пренебрегать переносом кислорода по частицам нафiona, входящим в зерна подложки в протонный кластер. Таким образом, кислород может поступать в зерно подложки только по пространству, свободному от углеродного материала и нафiona.

В этом случае этот диффузионный процесс с поглощением кислорода в безразмерных координатах описывает следующее уравнение:

$$dc^{**2}/dy^{*2} = \alpha c^{**}, \quad (14)$$

В нем  $c^{**} = c^*/c_0$  - приведенная концентрация кислорода в порах зерна подложки ( $c^*$  - текущая концентрация кислорода в нафине),  $y^* = y/L$  - приведенная координата, отсчитываемая от фронтальной поверхности зерна, а входящий в уравнение (4) безразмерный параметр

$$\alpha = i_0 e^{\eta} S_{in}/nFDc_0L. \quad (15)$$

Граничные условия для уравнения (14):

$$y = 0 \quad c^{**} = c/c_0 \quad (16)$$

$$y^* = 1 \quad d(c^{**})/dy^* = 0, \quad (17)$$

где  $c$  в граничном условии (16) – концентрация кислорода на входе в зерно подложки.

Решение уравнения (14) имеет вид:

$$c^{**} = (c/c_0) [\cosh[\alpha^{1/2}(1 - y^*)]/\cosh(\alpha^{1/2})], \quad (18)$$

а генерируемый в отдельном зерне подложки ток  $i$  (при  $y = 0$ ) есть

$$i = - i^* dc^{**}/dy^*, \quad (19)$$

где  $i^* = nFDc_0L$ ,  $A$  – характерный ток. С учетом решения (18) и формулы (19) имеем окончательно:

$$i = [nFDc_0Li_0S_{in}]^{1/2} x(c/c_0) x e^{\eta/2} x \tanh[(i_0 S_{in}/nFDc_0L)^{1/2} e^{\eta/2}]. \quad (20)$$

Получен важнейший результат. Выясняется, что если диффузионные ограничения по подаче кислорода в зерна подложки необходимо учитывать, то активный слой катода с нафином становится дважды распределенной системой: по координате  $x$ , по толщине активного слоя, и по координате  $y$ , по толщине зерна подложки. Поэтому габаритный ток  $I$  теперь уже в общем случае пропорционален не  $e^{\eta_0/2}$  (предельный режим, когда диффузионные ограничения по подаче кислорода в зерна подложки можно считать пренебрежимо малыми,  $\eta_0$  – поляризация активного слоя катода), а  $e^{\eta_0/4}$ . Что не может не привести к заметному уменьшению величин габаритных токов, генерируемых в катодах с нафином.

При наличии диффузионных ограничений следует вести расчеты габаритных токов, пользуясь уже не формулами (10)-(13), а иными формулами. Теперь характерная омическая длина  $L_{ohm}$  и характерный омический ток  $I_{ohm}$ , характерная диффузионная длина  $L_d$  и характерный диффузионный ток  $I_d$  в области высоких потенциалов имеют вид:

$$L_{ohm} = [b_1 \kappa^{**} L^3 / g(nFDc_0Li_0S_{in})^{1/2}]^{1/2}, \quad (21)$$

$$I_{ohm} = [b_1 \kappa^{**} g(nFDc_0Li_0S_{in})^{1/2} / L^3]^{1/2}. \quad (22)$$

$$L_d = [nFc_0D^{**} L^3 / g(nFDc_0Li_0S_{in})^{1/2}]^{1/2}, \quad (23)$$

$$I_d = [nFc_0D^{**} g(nFDc_0Li_0S_{in})^{1/2} / L^3]^{1/2}. \quad (24)$$

## 8. Расчет габаритных токов катода

Перейдем теперь к конкретным расчетам генерируемых в катоде с нафионом габаритных токов. Вначале отметим, что формулы (21)-(24) описывают как случаи наличия, так и случаи отсутствия диффузионных ограничений в зернах подложки. А именно имеют место два предельных случая:

**Внутридиффузионный режим** генерации тока реализуется, если стоящий в формуле (20) под гиперболическим тангенсом аргумент

$$(i_0 S_{in}/nFDc_0L)^{1/2} e^{\eta/2} \geq 1.0, \text{ тогда } i = (nFDc_0Li_0S_{in})^{1/2} \chi(c/c_0) \chi e^{\eta/2}. \quad (25)$$

В этом случае при расчете габаритных токов следует пользоваться формулами (21)-(24).

**Кинетический режим** генерации тока реализуется, если

$$(i_0 S_{in}/nFDc_0L)^{1/2} e^{\eta/2} \leq 0.1, \text{ тогда } i = i_0 S_{in} \chi(c/c_0) \chi e^{\eta}. \quad (26)$$

Тогда при расчете габаритных токов следует уже пользоваться формулами (10)-(13), заменив в них  $S_0$  на  $S_{in}$ .

Теперь, проводя расчет габаритных токов, следует договориться о том, какие характеристики зерен подложки в активном слое мы выбираем (отметим, что все зерна подложки в активном слое идентичны). Из табл.4-8 возьмем данные табл.6. Мы по-прежнему полагаем, что характеристики структуры активного слоя катода -  $g = 0.5$ ,  $g_i = 0.0$ ,  $g_{gas} = 0.5$ , а структура зерен подложки -  $g_e = 0.279$ , а  $g_{ii} = 0.420$ ,  $g_{gg} = 0.301$ ,  $S_{in} = 5.20 \times 10^{-10} \text{ см}^2$ . Из трех возможностей в табл.6 для значений концентраций нафиона в зерне подложки  $g_{ii}$  мы выбрали наибольшее, ибо, как свидетельствуют эксперименты, наблюдается тенденция частиц нафиона скапливаться вокруг углеродных частиц, входящих в углеродный кластер. Только что проведенный выбор характеристик зерен подложки определяет и величину габаритных характеристик (данные табл.9) активного слоя. А именно  $k^{**} = 0.1 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1} \times 0.103 \times 0.109 = 1.12 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  и  $D^{**} = 2.18 \times 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Итак, все готово для расчетов. Вначале предположим, что мы игнорируем наличие в зернах подложки каких-либо ограничений. Считаем, что вся поверхность зерен подложки  $S_0 = 9.72 \times 10^{-10} \text{ см}^2$  (данные табл.6) участвует в электрохимическом процессе при потенциале катода  $E_0 = 0.6 \text{ В}$ . Тогда нужно пользоваться формулами (10)-(13), и результат зависимости величин габаритных токов от толщины активного слоя представлен на рис.4 кривой 1. Примерно при оптимальной толщине  $\Delta^* \sim 10 \text{ мкм}$  габаритный ток катода с нафионом достигает величины  $I \sim 3.16 \text{ А/см}^2$ .

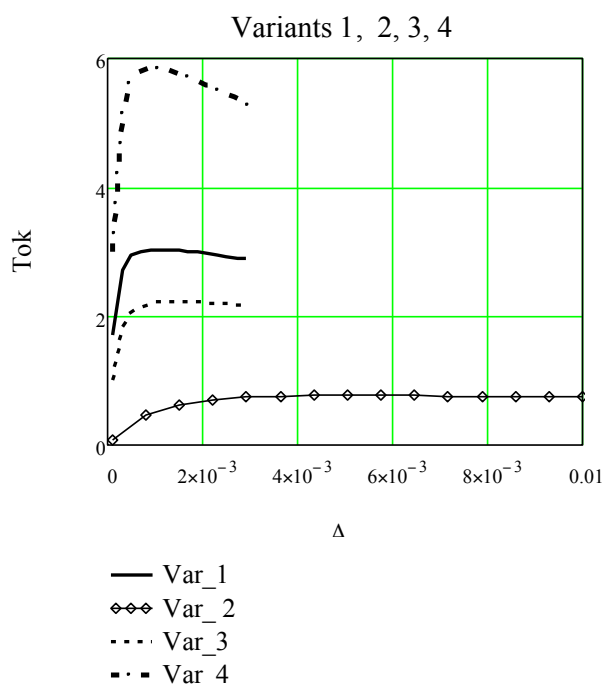


Рис.4. Расчет зависимостей величин габаритных токов  $I$  от толщины активного слоя  $\Delta$ . Объяснение условий, при которых были получены кривые 1-4 приведены в тексте статьи.

Однако такой результат имеет мнимый характер, реально омические и диффузионные ограничения реально имеют место, и вести расчет габаритных токов следует иначе. Вначале предположим, что в зернах подложки все поры, свободные от углеродного материала и нафiona (рис.3) нацело заполнены водой. Коэффициент диффузии кислорода в воде ничтожен:  $D = 6.25 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ . К тому же с учетом малости доли объема, приходящегося на заполненные водой поры ( $g_{gg} = 0.301$ , данные табл.6), и необходимость учета извилистости и пересекаемости жидких пор [17] (множитель 0.026) окончательно получим для коэффициента диффузии значение  $D = 6.25 \times 10^{-7} \times 0.301 \times 0.026 = 4.89 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Мы выбрали для потенциала катода значение  $E_0 = 0.6 \text{ В}$ . Это значит что при  $E_{st} = 1.05 \text{ В}$ ,  $E^* = 0.825 \text{ В}$ ,  $\eta_0 = 12.98$ , поэтому  $e^{\eta_0} = 4.33 \times 10^5$ . Таким образом, оценки показывают, что  $(i_0 S_{in}/nFDc_0L)^{1/2} e^{\eta_0/2} = 15.5$ .

Итак, мы видим, что справедлива формула (25), имеет место внутридиффузионный режим, и при расчетах габаритных токов необходимо пользоваться формулами (21)-(24). В результате на рис.4 возникает кривая 2. С размазанным максимумом для тока  $I \sim 0.77 \text{ А/см}^2$  при толщинах  $\Delta$  примерно 30 мкм. Спад кривой на правой ветви малозаметен, потому что при выбранном составе активного слоя катода ( $g = 0.5$ ,  $g_{gas} = 0.5$ ) диффузионные ограничения оказываются ничтожными.

До сих пор мы полагали, что в зернах подложки все поры, свободные от углеродного материала и нафиона нацело заполнены водой, выделяющейся в электрохимическом процессе. При этом возник внутридиффузионный режим генерации тока и величина токов оказалась невелика, меньше  $1 \text{ А/см}^2$ . Но полезно рассмотреть и другой предельный случай, когда все поры полностью свободны от воды.

Тогда в предыдущих расчетах следует положить для коэффициента диффузии (кнудсеновский режим) значение  $D = 1.50 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  (данные табл.6). Поэтому  $(i_0 S_{in}/nFDc_0L)^{1/2} e^{n/2} = 0.28$ . Это означает, что, если поры в зернах подложки свободны от влаги, то активный слой фактически генерирует ток уже в кинетическом режиме. Тогда вместо формул (21)-(24) надо пользоваться формулами (10)-(13), но при этом понимать, что в генерации тока участвует не вся поверхность (данные табл.6)  $S_0 = 9.72 \times 10^{-10} \text{ см}^2$ , а лишь та ее часть, которая получает протоны, то есть величина  $S_{in} = 5.2 \times 10^{-10} \text{ см}^2$ .

Так на рис.4 возникает кривая 3, имеющая максимальный ток  $I = 2.22 \text{ А/см}^2$  при толщине активного слоя  $\Delta^* \sim 15 \text{ мкм}$ . Таким образом, мы ввели **третий фактор**, препятствующий достижению в катодах с нафионом больших значений габаритных токов – возможность омических и диффузионных ограничений в зернах подложки. И было показано, что, токи  $\sim 1 \text{ А/см}^2$  (кривая 2 на рис.4) реализуются при заполнении зерен подложки водой, а при полном освобождении пор зерна подложки от воды, при кнудсеновской диффузии кислорода в порах токи уже токи более высокие:  $\sim 2 \text{ А/см}^2$  (кривая 3 на рис.4).

Конечно, проведя процессы оптимизации структуры зерен подложки и режимов генерации токов в них, и, прежде всего, добившись того, чтобы они не были затоплены водой, можно, видимо, рассчитывать и на габаритные токи повыше:  $I \sim 3-4 \text{ А/см}^2$ . Поручкой тому может служить кривая 4 на рис.4, дающая для величин габаритных токов оценку сверху.

Габаритный ток  $I \sim 6 \text{ А/см}^2$  в активном слое  $\Delta^* \sim 10 \text{ мкм}$  удастся получить при выполнении следующих допущений (понятно, трудновыполнимых):

во-первых, если считать, что в активном слое удастся осуществить не два, а три полноценных перколяционных кластера, тогда эффективная протонная проводимость возрастает от значения  $k^{**} = 1.12 \times 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  (данные табл.9) до величины  $k^{**} = 1.09 \times 10^{-2} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ,

во-вторых, если можно добиться, чтобы все зерна подложки были бы полностью свободны от влаги и генерировали ток в кинетическом режиме,

в-третьих, чтобы уже не часть, а вся фактически максимальная поверхность углеродного кластера (величиной  $S_0 = 1.622 \times 10^{-9} \text{ см}^2$  – предельное значение этого параметра, на этот раз данные табл.8) участвовала в процессе генерации тока.

## 9. Заключение

Низкотемпературные водородно-кислородные (воздушные) топливные элементы продолжают оставаться среди основных кандидатов на роль электрохимических источников энергии для автономных космических и наземных установок. Первое поколение топливных элементов – в них использовались гидрофильные бипористые электроды с запорным слоем, работавшие при перепаде давления [23], – позволяло получать небольшие габаритные токи – порядка десятых долей  $\text{А/см}^2$ . Второе поколение топливных элементов, с гидрофобизированными пористыми электродами и фосфорнокислым электролитом [24], имело уже габаритные токи порядка единицы  $\text{А/см}^2$ . К сожалению, третье поколение топливных элементов, с полимерным электролитом (обычно это нафийон), не смогло поднять «токовую планку» более высоко. Хотя, казалось бы, для этого были весомые предпосылки.

Если сравнивать топливные элементы с нафийоном, то они на пару порядков превосходят свои аналоги – топливные элементы второго поколения – по величине удельной поверхности, на которой в катоде потенциально может совершаться процесс восстановления кислорода. Однако ряд факторов не позволяют в полной мере реализовать возможности топливных элементов с нафийоном. В данной статье перечислены три главных фактора, затрудняющих проведение процесса генерации тока в катоде с полимерным электролитом, перечислим их.

**Фактор №1.** В топливных элементах с жидкими электролитами в пористых электродах необходимо было создать два перколяционных кластера: «газовый» и «электронно-ионный» кластер. В топливных элементах с твердым полимерным электролитом требуются уже три полноценные (состоящих из соответствующих зерен) перколяционных кластера: «газовый», «электронный» и «ионный» («протонный»), что, как показано в [12], сделать невозможно.

Реально в активном слое катода с нафийоном имеются полноценный «электронный» кластер и один, чаще два, так называемых комбинированных перколяционных кластеров, включающих в свой состав зерна подложки, которые обладают собственной пониженной (смотри данные табл.4-8) протонной проводимостью и коэффициентом диффузии кислорода. В результате, происходит заметное ослабление обеспеченности зерен

подложки, в которых и происходит электрохимический процесс восстановления кислорода, протонами и молекулами кислорода.

**Фактор №2.** В топливных элементах с жидкими электролитами не существовало проблемы отвода образующейся при восстановлении кислорода воды. В топливных элементах с полимерным электролитом проблема отвода воды становится фактически главной. Выделяющаяся вода блокирует частично, а то и полностью каналы подачи кислорода к зернам подложки как в газодиффузионном, так и в активном слоях.

В данной работе показано, что для обеспечения оптимального осуществления процессов газо- и влагообмена (наиболее эффективная подача кислорода и удаление паров воды из активного слоя катода с нафием) лучше всего подходит состав активного слоя с параметрами  $g = 0.5$ ,  $g_{\text{gas}} = 0.5$  – половина объема активного слоя отведена под зерна подложки, другая половина – под зерна-пустоты (при этом нафием присутствует лишь в зернах подложки).

**Фактор №3.** Зерна подложки в катодах с нафием имеют сложную структуру и состав (смотри табл.4-8). Заключенный в них углеродный кластер, на поверхность которого нанесен катализатор, требует подпитки как протонами, так и молекулами кислорода. Таким образом, в зернах подложки возникают омические и диффузионные ограничения. Их нельзя игнорировать при проведении расчетов габаритных характеристик катодов с нафием.

Особую роль в зернах подложки играют диффузионные ограничения по подаче кислорода. При этом крайне важной оказывается степень заполнения водой пор зерен подложки. Если поры свободны от воды, то ввиду малости их размеров (~ 10 нм) имеет место кнудсеновская диффузия кислорода. Расчеты показывают, что ввиду малой величины токов, генерируемых в отдельном зерне подложки, кнудсеновская диффузия способна обеспечить кинетический (отсутствие диффузионных ограничений) режим генерации тока в зерне.

Иная картина наблюдается в другом предельном случае: если поры зерен подложки полностью затоплены водой. Тогда величина коэффициента диффузии кислорода в зерне подложки становится очень малой. И реализуется уже внутридиффузионный режим генерации тока. Поэтому активный слой катода с нафием становится системой с дважды распределенными параметрами: по толщине активного слоя и по толщине зерен подложки. Как результат, величина габаритных токов заметно снижается.

Проведенные в статье расчеты (учет влияния факторов №1-№3) наглядно продемонстрировали, что в топливных элементах с нафием в стандартных условиях



(кислородный катод, температура 80<sup>0</sup>С, давление 101 кПа) не удается превзойти токовые показатели, которые были получены (те же 1-2 А/см<sup>2</sup>) в топливных элементах с гидрофобизированными электродами и фосфорнокислым электролитом.

Обратная сторона только что приведенного сопоставления типов топливных элементов та, что, если бы топливные элементы с нафием не обладали таким высоким потенциалом к токообразованию (большая удельная поверхность катализатора в зернах подложки, до  $\sim 10^6$  см<sup>-1</sup>), то они значительно уступили бы по величине генерируемых габаритных токов (и удельной энергии) своему аналогу – топливному элементу с гидрофобизированными электродами и фосфорнокислым электролитом.

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

*Параметры активного слоя катода с полимерным электролитом:*

$t = 80^0\text{C}$  - 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

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

$D = 0.2$  см<sup>2</sup>/с - коэффициент молекулярной диффузии кислорода в зернах-пустотах в активном слое при

$t = 80^0\text{C}$  и давлении в камере для подачи газового реагента  $p^* = 101$  кПа

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

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

$I_{\max}$ , А/см<sup>2</sup> – максимальный габаритный ток активного слоя катода, достигаемый при оптимальной толщине активного слоя катода  $\Delta^*$

$W$  – удельная 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

$k^{**}$  - эффективная протонная проводимость активного слоя

$D^{**}$  - эффективный коэффициент диффузии газа в активном слое

*Электрохимические параметры:*

$E_{st} = 1.05$  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 электронов, участвующих в электрохимическом процессе восстановления кислорода

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

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

*Параметры зерен подложки:*

$g_e$  - объемная концентрация (доля) углеродных микрокубиков в зерне подложки

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

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

$S_0$  - полная поверхность углеродного кластера в зерне подложки

$S_{in}$  – активная (для электрохимического процесса) поверхность углеродного кластера внутри зерна подложки

$D_{kn}$ , см<sup>2</sup>/с - эффективный коэффициент кнудсеновской диффузии газа в порах зерна подложки

$k^{***}$  - эффективная проводимость протонного кластера в зернах подложки

$d = 10$  нм =  $10^{-6}$  см – размер ребер углеродных частиц-кубиков в зернах подложки

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borup R., Meyers J., Pivovar B., Kim Y. S., Mukundan R., Garland N., Myers D., Wilson M., Garzon F., Wood D., Zelenay P., More K., Stroh K., Zawodzinski T., Boncella J., McGrath J. E., Inaba M., Miyatake K., Hori M., Ota K., Ogumi Z., Miyata S., Nishikata A., Siroma Z., Uchimoto Y., Yasuda K., Kimijima K., Iwashita N. // Chemical Reviews. 2007. V. 107. P. 3904.
2. Yousfi-Steiner N., Mocoteguy Ph., Candusso D., Hissel D., Hernandez A., Aslanides A. // Journal of Power Sources. 2008. V. 183. P. 260.
3. Li H., Tang Y., Wang Z., Shi Z., Wu S., Song D., Zhang J., Fatih K., Zhang J., Wang X., Liu Z., Abouatallah R., Mazza A. // Journal of Power Sources. 2008. V. 178. P. 103.
4. Jiao K., Li X. // Progress in Energy and Combustion Science. 2011. V. 37. P. 221.

5. PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications / Ed. Zhang J. Springer Verlag London Limited, 2008. 1137 p.
6. 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.
7. Mukherjee P.P., Wang C.Y. // J. Electrochem. Soc. 2006. V. 153. P. A840.
8. Rong F., Huang C., Liu Z.O.S., Song D., Wang Q. // J. Power Sources. 2008. V. 175. P. 699.
9. Rong F., Huang C., Liu Z.O.S., Song D., Wang Q. // J. Power Sources. 2008. V. 175. P. 712.
10. 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]
11. Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. М.: Эдиториал УРСС, 2001, 144 с.
12. 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]
13. 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]
14. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Катод топливного элемента с твердым полимерным электролитом: конструирование оптимальной структуры активного слоя» // Электрохимия, статья принята к печати.
15. Чирков Ю.Г. // Электрохимия. 1999. Т. 35. С. 1449. [Chirkov Yu.G. // Russ. J. Electrochem. 1999. V. 35. P. 1281]
16. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Скундин А.М. // Электрохимия. 2011. Т.47 (1). С.77-89. [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. 2006. Т.42. С.799 [Chirkov Yu.G., Rostokin V.I. // Russ. J. Electrochem. 2006. V. 42. P. 715]
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. Electroanal. 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]
23. Чизмаджеев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич М.Р., Чирков Ю.Г. // Макрокинетика процессов в пористых средах (Топливные элементы). М.: Наука, 1971. 363 с.

24. *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.