

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АКТИВНОГО СЛОЯ КАТОДА ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ: ПОЛНОЦЕННЫЕ КОМБИНИРОВАННЫЕ ЗЕРНА УГЛЕРОДНОЙ ПОДЛОЖКИ, РАСЧЕТ ГАБАРИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Ю. Г. Чирков¹, 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 полимерным электролитом и полноценными комбинированными зёрнами углеродной подложки. Структура активного слоя состояла из двух типов равновеликих кубических зёрен (комбинированных зёрен подложки и пустот), образующих в совокупности кубическую решетку. Моделировалась и структура комбинированных зёрен, в них был сформирован углеродный кластер, на поверхности которого протекал процесс восстановления кислорода, весь остальной объём зёрен был заполнен полимерным электролитом. Полноценность зёрен заключалась в том, что они обладали электронной проводимостью по трём координатам, способностью принимать участие в транспорте в активном слое протонов, а углеродный кластер в зёрнах имел максимально возможную поверхность. Расчет габаритных токов кислородных катодов с полноценными комбинированными зёрнами углеродной подложки, нафиемом и платиной дал такой результат. При $t = 80^{\circ}\text{C}$, давлении $p^* = 101$ кПа, потенциале катода $E_0 = 0.8$ В и оптимальной толщине активного слоя $\Delta^* = 20$ мкм максимальный габаритный ток $I_{\max} = 0.38$ А/см², максимальная удельная мощность $W_{\max} = 0.31$ Вт/см². При потенциале $E_0 = 0.7$ В $\Delta^* = 9.8$ мкм, $I_{\max} = 1.13$ А/см², $W_{\max} = 0.79$ Вт/см². При потенциале $E_0 = 0.6$ В $\Delta^* = 3.8$ мкм, $I_{\max} = 2.95$ А/см², $W_{\max} = 1.76$ Вт/см². При потенциале $E_0 = 0.5$ В $\Delta^* = 1.4$ мкм, $I_{\max} = 7.71$ А/см², $W_{\max} = 3.86$ Вт/см². Величины габаритных токов больше того, что при данных потенциалах катода наблюдается в экспериментах. Расхождение объясняется тем, что проводились расчеты активных слоев катодов фактически с регулярной структурой. Все комбинированные зёрна подложки в них полноценны и идентичны, в реальности же структура активных слоев свойствами полноценности и идентичности не обладает. Второе обстоятельство – в экспериментах редко работают с активными слоями строго оптимальной толщины. Отклонение же от оптимума чревато потерями в токе. Переход к катодам с комбинированными зёрнами имеет дополнительные достоинства. 1. В таких зёрнах вся платина принимает участие в генерации тока, степень утилизации катализатора

достигает 100%. 2. Кислород может поступать в активный слой не по мелким кнудсеновским, а уже по крупным (с диаметром сотни и более нм) газовым порам, в которых имеет место обычная молекулярная диффузия газа, поэтому диффузионные ограничения в активном слое становятся не столь значительными. 3. В активном слое уменьшается опасность затопления газовых пор выделяющейся влагой. Водяные пары теперь гораздо легче удалять из крупных газовых пор, направляя их в поры газодиффузионного слоя.

Ключевые слова: топливный элемент с полимерным электролитом, активный слой, полноценные комбинированные зерна углеродной подложки, компьютерное моделирование, кнудсеновская диффузия, габаритные характеристики

1. Постановка проблемы

Низкотемпературный топливный элемент с полимерным электролитом продолжает оставаться и в начале XXI века одним из очень перспективных источников электроэнергии. У водородно-кислородных (воздушных) топливных элементов наиболее проблемным узлом является активный слой катода, где идет вяло текущий процесс восстановления кислорода. И здесь крайне важно совершенствовать природу каналов подачи на всю толщину активного слоя трех участников электрохимического процесса: электронов, протонов и кислорода.

Катод с полимерным электролитом (нафионом) – это представитель третьего поколения электродов для водородно-кислородных (воздушных) топливных элементов. Первые два поколения – гидрофильные электроды с перепадом давления и запорным слоем [1] и гидрофобизированные электроды [2, 3]. У них механизм подачи электронов, протонов и кислорода был фактически одинаков.

Пропитанные жидким раствором электролита и собранные в единый кластер пористые агломераты частиц металла-катализатора несли двойную нагрузку: они поставляли в активный слой, как электроны (по металлической фазе), так и ионы (в электролите). Так в электроде самопроизвольно возникал и действовал «электронно-ионный» канал. И основная проблема заключалась в организации простирающегося на всю толщину активного слоя «газового» кластера (канала - поставщика кислорода). Эта задача была успешно решена, и тут никаких принципиальных затруднений с доставкой к катализатору электронов, протонов и кислорода не было.

Активный слой третьего поколения катодов представляет собой уже трехкомпонентную смесь, ибо жидкий электролит уступил место твердому полимерному электролиту. Теперь фаза, проводящая протоны, отделилась от углеродной фазы, проводящей электроны. В активном слое возникли три компонента, не связанные друг с другом. Это агломераты (будем называть их зернами) молекул нафтона (потенциальные поставщики протонов), агломераты (зерна) углеродных частиц с нанесенными на их поверхность микрочастицами платиновой черни (катализатор), будем называть такие зерна зернами подложки, и неизбежно возникающие в процессе изготовления активного слоя катода зерна-пустоты (потенциальные поставщики кислорода). Таким образом, в активном слое возникла необходимость формирования уже не двух, как прежде, а трех макроскопических кластеров: «электронного», «протонного» и «газового».

В работе [4] была доказана принципиальная невозможность иметь в активном слое катода с нафтоном с помощью трех вышеуказанных типов зерен (зерна подложки, зерна нафтона и зерна-пустоты) три макроскопических кластера, которые могли бы стать 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 нафтона, «газовый» - только из зерен-пустот. Так вот добиться этого нельзя.

Но если три таких кластера создать не удастся, то тогда возникает проблема, каким же образом тогда 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 [4] численные оценки и результаты компьютерного моделирования говорят о том, что необходимую подачу протонов и кислорода можно обеспечить только в том случае, если зерна подложки сами способны обладать не одной только электронной проводимостью. Но что они также могут принимать участие в достаточно эффективном содействии процессам транспорта в активном слое катода с полимерным электролитом, как протонов, так и молекул кислорода.

Экспериментально микроструктура зерен подложки подробно изучалась в большом числе исследований. Смотри, к примеру, серию работ японских исследователей [5-9].

Выяснилось, что в зерне подложки помимо агломерата углеродных частиц наличествуют вкрапления микрочастиц нафiona и микропустот. Таким образом, зерно подложки в принципе способно осуществлять некоторую протонную проводимость и способно поддерживать кнудсеновскую диффузию молекул кислорода.

Однако, понятно, собственная протонная проводимость и величина коэффициента диффузии у зерен подложки не могут быть очень высоки. И если эти две величины, либо одна из них окажутся катастрофически малыми, то в топливных элементах третьего поколения, в отличие от топливных элементов первых двух поколений, могут возникнуть серьезные проблемы с транспортом в активном слое протонов и кислорода. Таким образом, существует принципиальное различие в механизмах действия топливных элементов третьего и первых двух поколений, в которых существенных затруднений с транспортом ионов и газа не наблюдалось.

В [4] показано, что в топливных элементах третьего поколения подачу протонов и кислорода приходится осуществлять уже с помощью соответствующих комбинированных кластеров, состоящих в своей основе из совокупности зерен подложки и дополнительно либо из зерен нафiona (так возникает комбинированный «протонный» кластер), либо из зерен-пустот (так возникает комбинированный «газовый» кластер).

В статьях [4, 10] было также продемонстрировано, как можно проводить расчет эффективных коэффициентов при наличии соответствующих комбинированных кластеров в активном слое: определять их эффективную удельную протонную проводимость и эффективный коэффициент кнудсеновской диффузии кислорода. Что и позволяет в итоге вести расчеты габаритных характеристик активных слоев катода с полимерным электролитом.

Понятно, что наличие у входящих в комбинированный «газовый» кластер зерен подложки очень мелких газовых пор (размером в десятки нм) значительно затрудняет, как транспорт кислорода к зернам подложки (кнудсеновская диффузия), так и отвод в газодиффузионный слой паров образующейся в активном слое воды. Аналогичные опасения могут быть высказаны и относительно комбинированного «протонного» кластера. Малая величина протонной проводимости у зерен подложки может сильно уменьшить величину эффективной удельной протонной проводимости активного слоя.

Все вышесказанное делает желательным сделать попытку радикально изменить структуру каналов подачи в активном слое протонов и кислорода. Представляется заманчивым отказаться от реально существующих в активном слое катода с полимерным электролитом трех макроскопических кластеров, из которых два являются кластерами

комбинированными. Желательно иметь в активном слое всего два, но уже полноценных кластера, состоящих из зерен одного лишь типа.

Как этого добиться? Необходимо осуществить процессы подачи в активный слой катода с полимерным электролитом всего необходимого для проведения электрохимического процесса так же, как это было сделано в катодах первых двух поколений водородно-кислородных (воздушных) топливных элементов. Предлагается уменьшить число транспортных каналов: с трех – до двух. Надо принудительно соединить в зернах подложки углеродный материал с полимерным электролитом. Потребовать, чтобы эти зерна не имели микропустот. Такие зерна, объем которых целиком заполнен частицами углерода с высаженной на них платиной и нафионом, естественно назвать «комбинированными зёрнами».

Перколяционный кластер, состоящий из комбинированных зерен, будет поставлять в активный слой катода, как электроны, так и протоны. А перколяционный кластер из зерен-пустот обеспечит подачу кислорода. Комбинированные зерна вкупе с зёрнами-пустотами способны доставить все необходимое для проведения на всей толщине активного слоя катода с полимерным электролитом процесса восстановления кислорода. Переход к катодам с комбинированными зёрнами имеет и дополнительные достоинства: он дает возможность устранить многие недостатки, присущие варианту активного слоя с комбинированными «протонным» и «газовым» кластерами.

Во-первых, в комбинированном зерне оказывается обеспеченным полный контакт находящихся на поверхности носителя (сажи) микрочастиц платины с поставщиком протонов – молекулами нафиона. Следовательно, теперь вся платина в зерне носителя способна принимать участие в токообразовании, таким образом, степень утилизации катализатора в зернах подложки достигает 100%.

Во-вторых, в катоде с комбинированными зёрнами кислород может поступать в активный слой не по мелким кнудсеновским, а уже по крупным (с диаметром сотни и более нм) газовым порам, в которых имеет место обычная молекулярная диффузия газа. Эффективный коэффициент диффузии, характеризующий «газовый» кластер, состоящий теперь целиком из крупных зерен-пустот, может принимать значения до величин порядка 10^{-1} см²/с. Поэтому диффузионные ограничения в активном слое с комбинированными зёрнами становятся не столь значительными.

И, в-третьих, в активном слое катода с комбинированными зёрнами уменьшается опасность затопления газовых пор выделяющейся влагой. Выделяющиеся водяные пары

теперь гораздо легче удалять из крупных газовых пор, направляя их в поры газодиффузионного слоя.

Цель данной работы – провести расчет характеристик полноценных (смысл этого слова будет пояснен в следующем разделе) комбинированных зерен углеродной подложки и в итоге осуществить расчет габаритных характеристик катода с полимерным электролитом и полноценными комбинированными зернами углеродной подложки.

2. Моделирование полноценных комбинированных зерен подложки

Расчеты габаритных характеристик катодов с полимерным электролитом и комбинированными зернами уже проводились в [11]. Однако эти расчеты имели лишь предварительный характер. Тогда рассматривалась простейшая модель структуры комбинированных зерен. Предполагалось, что в них углеродный материал и нафион собраны в микрокубики одинакового размера, все вместе они образуют кубическую решетку, и эти микрокубики распределены в зерне случайным образом. Также достаточно условно считалось, что половина объема зерна заполнена углеродным материалом с высаженным на нем катализатором (платиной), другая половина – нафионом.

В данном исследовании мы предъявим более строгие требования к структуре комбинированных зерен. Введем понятие «полноценного комбинированного зерна». Во-первых, потребуем, чтобы все углеродные микрокубики в зерне (будем именовать его «зерном подложки») были собраны в связный кластер (углеродный «скелет»), по которому мог бы осуществляться транспорт электронов. Это является необходимым условием для того, чтобы на поверхности такого кластера мог идти электрохимический процесс. Все изолированные от углеродного скелета микрокубики должны быть удалены.

Образчик полноценного комбинированного зерна углеродной подложки представлен на рис.1. В модельном кубе (он совпадает с кубическим объемом зерна подложки), к примеру, размером $6 \times 6 \times 6$ углеродных микрокубиков вначале случайным образом разбрасываются микрокубики с объемной концентрации g_0 . Затем проводится отбрасывание всех не связанных в единый кластер (углеродный «скелет») микрокубиков. Тех из них, которые изолированы от «скелета»: не имеют с ним общих граней. Результат таких операций и представлен на рис.1. Остальной объем модельного куба в комбинированном зерне углеродной подложки заполнен нафионом.

Первое требование к полноценным комбинированным зернам подложки таково. Каждое из таких зерен, имеющее форму куба, должно, входя в активном слое в состав «электронного» кластера, обладать электронной проводимостью по всем трем взаимно перпендикулярным координатам. Поэтому при компьютерном моделировании структуры

зерен подложки отбираются только те углеродные кластеры, которые гарантируют электронную связность всех трех противоположных сторон зерен углеродной подложки.

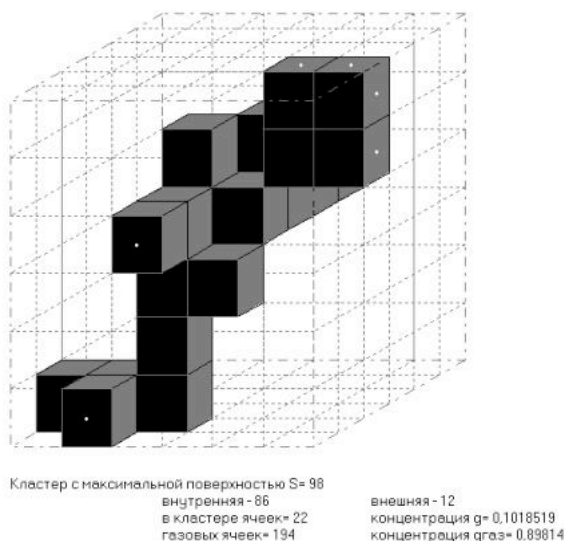


Рис.1. Образчик структуры полноценного комбинированного зерна углеродной подложки. Частицы, входящие в состав скелета углеродного кластера, помечены черным цветом. Остальной объем зерна подложки размером $6 \times 6 \times 6$ частиц углерода (использовался модельный куб $6 \times 6 \times 6$) заполнен нафтоном. Концентрация углеродных микрокубиков $g_e = 0.102$, в кластере 22 углеродных ячейки, внешняя поверхность кластера складывается из 98 граней. Белыми точками помечены углеродные микрокубики, одна из граней которых лежит на поверхности модельного куба, так осуществляется электронная связь данного зерна углеродной подложки с другими зернами углеродной подложки, входящими в состав «электронного» перколяционного кластера.

На рис.1 белыми точками помечены те грани микрокубиков, образующих углеродный скелет, которые соприкасаются с внешней поверхностью модельного куба. Совокупность таких граней углеродного скелета и обеспечивает электронную проводимость комбинированного зерна подложки в целом. Так осуществляется электронная связь данного зерна углеродной подложки с другими зернами подложки, входящими в «электронный» перколяционный кластер.

Объемная концентрация g_0 разбрасываемых микрокубиков не может быть сколь угодно малой. Как показывают компьютерные эксперименты, существует нижний предел для величины g_0 . При меньших значениях g_0 обеспечить электронную проводимость комбинированного зерна подложки в целом не удастся.

Введем теперь второе требование к полноценным комбинированным зернам подложки. Определив в полученном связном углеродном кластере (рис.1) его суммарную внешнюю поверхность граней S , потребуем для определенности, чтобы эта величина достигала максимально возможного значения. Операции выделения углеродного скелета, обеспечивающего электронную проводимость зерна подложки в целом, и одновременный подсчет величины S проводились десятки и сотни тысяч раз. Всякий раз новое значение $S = S_2$ сравнивалось с предыдущим S_1 . Если $S_2 > S_1$, то о первой конфигурации следует забыть, отдав предпочтение второй конфигурации. Если же $S_2 < S_1$, то отбрасывается вторая реализация, как ненужная, и делается следующая попытка компьютерной реализации структуры углеродного кластера.

Результаты компьютерного моделирования набора полноценных комбинированных зерен подложки собраны в таблице 1. Считалось, что размер модельного куба $10 \times 10 \times 10 = 10^3$. Размер ребер кубических зерен углеродных частиц $d = 10$ нм. Таким образом, размер ребер кубических зерен подложки и кубических зерен-пустот в активном слое катода $L = 10 d = 100$ нм.

Полученный в ходе компьютерных экспериментов набор полноценных комбинированных зерен углеродной подложки следует оценить по ряду параметров (они представлены в табл.1), перечислим их:

начальная концентрация разбросанных случайным образом углеродных микрокубиков g_0 , (ее минимально возможное значение для модельного куба $10 \times 10 \times 10$ $g_{0, \min} = 0.21$), концентрация микрокубиков, входящих в состав углеродного «скелета» g_e , концентрация нафина g_i , при этом, очевидно, в комбинированном зерне подложки должно выполняться равенство

$$g_e + g_i = 1, \quad (1)$$

полная внешняя поверхность граней углеродного кластера S , поверхность граней углеродного кластера, выходящих на поверхность модельного куба S_{out} , поверхность граней внутри зерна подложки S_{in} , очевидно, что

$$S = S_{out} + S_{in}. \quad (2)$$

В последнем столбце табл.1 приведена величина приведенной проводимости нафина в зерне подложки κ^* (методику расчета κ^* можно найти в [11]). κ^* - величина безразмерная. Естественно, с увеличением в комбинированном зерне подложки углеродной компоненты протонная проводимость нафина κ^* уменьшается. Чтобы

Таблица 1. Характеристики полноценных комбинированных зерен углеродной подложки (модельный куб $10 \times 10 \times 10$)

g_0	g_e	g_i	$S_{out}, \text{см}^2$	$S_{in}, \text{см}^2$	$S, \text{см}^2$	κ^*
0.21	0.074	0.926	1.30×10^{-11}	2.73×10^{-10}	2.86×10^{-10}	8.307×10^{-1}
0.27	0.160	0.840	5.30×10^{-11}	5.20×10^{-10}	5.73×10^{-10}	6.442×10^{-1}
0.30	0.215	0.785	9.30×10^{-11}	7.18×10^{-10}	8.11×10^{-10}	5.385×10^{-1}
0.40	0.369	0.631	1.81×10^{-10}	1.15×10^{-9}	1.33×10^{-10}	2.752×10^{-1}
0.50	0.490	0.510	2.47×10^{-10}	1.37×10^{-9}	1.62×10^{-9}	1.058×10^{-1}
0.60	0.596	0.404	3.11×10^{-10}	1.38×10^{-9}	1.69×10^{-9}	1.694×10^{-2}

получить значение абсолютной величины проводимости нафiona в отдельном зерне подложки, необходимо κ^* умножить на удельную проводимость нафiona κ . Полагаем, что при оптимальном увлажнении протонная проводимость нафiona $\kappa = 0.1 \text{ См см}^{-1}$.

3. Моделирование активного слоя катода с комбинированными зернами подложки

Экспериментально микроструктура активного слоя катода с полимерным электролитом подробно изучалась в большом числе исследований. Стремление увеличить удельную поверхность углеродной подложки, усилить интенсивность электрохимического процесса привело к тому, что в настоящее время размер частиц углерода уменьшен до $\sim 5\text{-}10$ нм, соответственно размер зерен подложки уже оценивается как $\sim 30\text{-}100$ нм [12].

Процессы самоорганизации элементов, образующих структуру активного слоя катода с полимерным электролитом (различные способы приготовления каталитических чернил [8, 9]), изучались, к примеру, в [13, 14]. Это направление исследований носит общее название *molecular dynamics simulations*. Иллюстративный материал, представленный в [13], наглядно показывает, как углеродные частицы и молекулы нафiona собираются в соответствующие агломераты (зерна) подложки и нафiona, отчетливо видно и наличие зерен-пустот.

Ранние попытки описать микроструктуру активного слоя использовали экспериментальные техники, позволяющие расчленять материал активного слоя на тонкие слои (*destructive serial sectioning of pore casts*) с последующими попытками затем с помощью математических расчетов реконструировать поровое пространство [15, 16]. Позднее возникли и технологии исследования, не разрушающие исходный материал. Использовалась рентгеноскопия (*X-ray techniques*) и магнитный резонанс, дающий с помощью компьютерной техники возможность провести процесс микротомографии (*magnetic resonance computed microtomography*) [17, 18].

Наиболее интересный прием в подобных исследованиях заключается в следующем. Вначале микроструктура активного слоя катода с нафтоном 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 [19- 22].

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

Как и в [4], будем полагать, что зерна имеют форму кубиков. Но в катодах с твердым электролитом и комбинированными зернами достаточно иметь зерна уже не трех, а двух типов. Образчик такой структуры активного слоя представлен на рис.2. Черные кубики – зерна углеродной подложки, светлые кубики – зерна-пустоты.

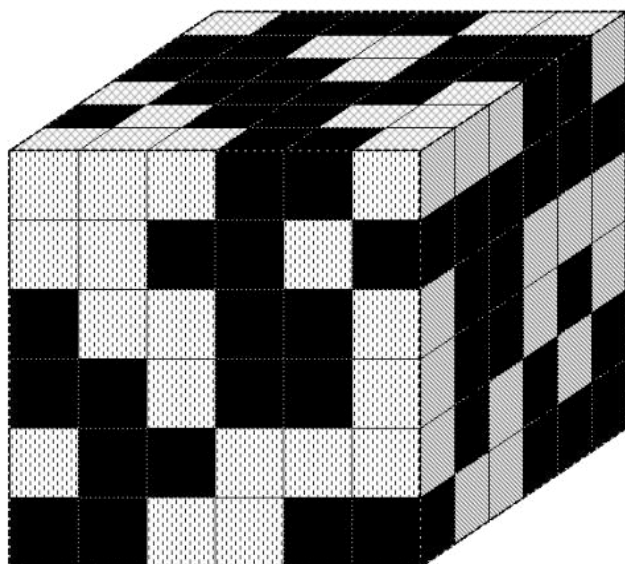


Рис.2. Образчик структуры активного слоя катода с полимерным электролитом и комбинированными зёрнами углеродной подложки (модель равновеликих кубических зёрен двух типов). В качестве наглядного примера показан модельный куб размером $6 \times 6 \times 6$ из двух типов равновеликих кубических зёрен. Черные кубики – зёрна углеродной подложки, светлые кубики – зёрна-пустоты.

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

Введем обозначения. Пусть g – объёмная концентрация (доля) комбинированных зёрен подложки в модельном кубе, g_g – доля объёма, приходящаяся на пустоты. Очевидно, имеет место соотношение

$$g + g_g = 1. \quad (3)$$

В модельном кубе (рис.2) спонтанно возникают кластеры (совокупности связанных между собой зёрен того или иного типа). Наличие таких кластеров, простирающихся на всю толщину активного слоя (модельного куба), и обеспечивает полноценное протекание электрохимического процесса в катоде. Условия, при которых становится возможным образование таких кластеров, являющихся каналами для подачи в активный слой электронов, протонов и молекул кислорода, свойства таких кластеров – все это должно обсуждаться в рамках особого раздела математики и теоретической физики, который носит название теории перколяции [23].

В исследуемом нами модельном кубе, имитирующем структуру активного слоя катода топливного элемента, протоны движутся по перколяционному кластеру, состоящему из зёрен подложки. Такой протонный кластер возникает по достижении порога перколяции g^* [24]:

$$g^* = [(1 + 2^{1/2})^{1/3} + (1 - 2^{1/2})^{1/3}] / 2 = 0.298 \approx 0.30. \quad (4)$$

Аналогично в том же модельном кубе молекулы газа движутся по перколяционному кластеру, состоящему из зёрен-пустот. И газовый кластер также возникает по достижении порога перколяции g_g^* :

$$g_g^* = [(1 + 2^{1/2})^{1/3} + (1 - 2^{1/2})^{1/3}] / 2 = 0.298 \approx 0.30. \quad (5)$$

Существование двух перколяционных кластеров, состоящих из зерен-пустот и из зерен подложки, совершенно необходимо для функционирования активного слоя катода. Отметим, что совокупность условий (3)-(5) означает, что должны выполняться неравенства, очерчивающие область дозволённых значений для концентраций g , g_g .

$$0.30 \leq g, g_g \leq 0.70. \quad (6)$$

Вне области этих концентраций комбинированных зерен подложки и зерен-пустот нет либо «газового», либо «электронно-протонного» кластера, и потому габаритный ток должен быть очень мал.

Сделаем еще одно существенное замечание. Как это было показано в [25], реально функционирующие перколяционные кластеры, обеспечивающие достаточное поступление протонов и молекул кислорода, возникают не при $g^* = 0.298$ или при $g_g^* = 0.298$, а при более высоких концентрациях, при $g^* \geq 0.35$ и при $g_g^* \geq 0.35$. Поэтому практически имеет смысл рассматривать более узкий интервал допустимых значений для концентраций g и g_g :

$$0.35 \leq g, g_g \leq 0.65. \quad (7)$$

4. Оценка эффективных коэффициентов активного слоя

Для расчета габаритных характеристик катода с полимерным электролитом и полноценными комбинированными зёрнами подложки необходимо знание величины двух основных параметров g_e и g . Параметр g_e определяет все характеристики комбинированных зерен подложки (данные табл.1), параметр g способствует, как это будет окончательно установлено дальше, определению всех остальных необходимых для расчета габаритных характеристик.

Вначале будем считать, что величина g_e фиксирована. И начнем с помощью варьирования величины g вести поиск оптимального значения для этого параметра. При этом достаточно задать любую из концентраций: g или g_g , так как их сумма определена соотношением (3).

Выберем в качестве основного параметра g . Размер модельного куба теперь $100 \times 100 \times 100$ зерен, ибо толщина активного слоя примерно 10 мкм, а размер зерен в нем 100 нм. В таком модельном кубе начнем варьировать величину g от значения фактического порога перколяции (соотношение (7)), от $g = 0.35$ до максимально возможной концентрации $g = 0.65$. Тогда качественно можно наблюдать такую картину.

В интервале $0 \leq g \leq g = 0.298$ (формула (4)), перколяционный кластер еще не возник, все зёрна подложки разобцены. После возникновения перколяционного кластера произвольно взятое зерно подложки уже может либо входить в состав такого кластера,

долю таких зерен обозначим как g^{**} , либо быть от него изолированным (доля таких зерен $g - g^{**}$). Причем количество изолированных от перколяционного кластера зерен подложки в интервале $0.298 \leq g \leq 0.65$ начинает быстро спадать.

Еще можно с помощью компьютера рассчитать и то, как в интервале $0.35 \leq g \leq 0.65$ меняется число граней комбинированных зерен подложки, входящих в перколяционный кластер из зерен подложки и открытых для получения молекул кислорода, N . Необходимо отметить, что необходимые для протекания электрохимического процесса протоны уже имеются в комбинированных зернах подложки, так как они частично заполнены нафием.

Таблица 2. Зависимость основных параметров перколяционного кластера из комбинированных зерен подложки в активном слое катода от концентрации (доли) зерен подложки (модельный куб размером $100 \times 100 \times 100$).

g	g_g	g^{**}	$g - g^{**}$	$(g - g^{**})/g, \%$	N
0.35	0.65	0.25	0.10	29.0	8.98×10^5
0.40	0.60	0.35	0.05	12.5	1.22×10^6
0.45	0.55	0.43	0.02	4.44	1.38×10^6
0.50	0.50	0.49	0.01	2.0	1.45×10^6
0.55	0.45	0.54	0.01	1.82	1.47×10^6
0.60	0.40	0.597	0.003	0.5	1.45×10^6
0.65	0.35	0.649	0.001	0.15	1.39×10^6

Результаты всех этих расчетов собраны в таблице 2. Ее данные, хотя и не позволяют пока указать для доли зерен подложки оптимального значения, оказываются очень полезными. Очень интересны цифры, приведенные в 5-м столбце табл.4. Выясняется, что при $g = 0.35$ почти треть (точно: 29%) зерен подложки не входит в перколяционный кластер, а значит, и не снабжается электронами и потому не может принимать участия в генерации тока. А ведь это не только чревато трудностями с генерацией тока, но и представляет собой большую потерю содержащегося в зернах подложки 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 $g \geq 0.50$ потери становятся терпимыми, ибо здесь уже практически все зерна подложки становятся частью перколяционного кластера.

Какую же концентрацию (долю) зерен подложки выбрать в качестве оптимальной, $g = g_{\text{opt}}$? Выбрать максимально возможное для доли зерен подложки значение $g = 0.65$? Но

тогда концентрация зерен-пустот станет минимально возможной ($g_g = 0.35$, данные второго столбца табл.2) и могут возникнуть значительные ограничения по подачи в активный слой кислорода.

В активном слое катода необходимо учитывать еще одно важное обстоятельство, которое дополнительно ограничивает число зерен подложки, реально участвующих в электрохимическом процессе. Параметр N в табл.4 показывает число граней перколяционного кластера из зерен подложки, которые открыты для приема молекул кислорода. Параметр N велик. Но тут надо понимать, что через каждую из этих граней реально будет поступать кислород только в том случае, если примыкающая к зерну подложки зерно-пустота входит в состав «газового» перколяционного кластера. Таким образом, возникает необходимость провести еще и расчет доли активных зерен подложки, обозначим ее как g^{***} . Они входят в состав перколяционного кластера, поставляющего электроны и протоны, и хотя бы одной из своих граней соприкасаются с «газовым» перколяционным кластером – то есть могут быть реально снабжены молекулами кислорода.

Рассчитанная зависимость g^{***} от g представлена в таблице 3 и на рис.3. Мы видим, что при отклонении от «золотой» середины (концентраций зерен подложки $0.50 \leq g \leq 0.55$) возникает существенное отклонение g^{***} от g (последний параметр помечен пунктиром). При малых значениях g ($g = 0.35$) лишь часть зерен подложки (табл.2: $g^{**} = 0.25$) входит в состав перколяционного кластера из зерен подложки. Но зато практически все они обеспечены газом, поэтому здесь $g^{**} = g^{***}$. А вот при больших значениях g ($g = 0.65$) уже возникают трудности с «газовым» кластером. Становится малым число зерен-пустот, которые могут подвести кислород.

Займемся теперь определением величины эффективной протонной проводимости активного слоя. Обладающие протонной проводимостью комбинированные зерна подложки входят в состав соответствующего перколяционного кластера, поэтому они должны быть охарактеризованы отличной от единицы эффективной удельной проводимостью κ^{**} . Расчеты κ^{**} проводились в [26]. С ростом g проводимость κ^{**} растет так, как это указано в таблице 4. В итоге, эффективная удельная протонная проводимость активного слоя катода с полимерным электролитом и комбинированными зернами κ^{***} оказывается равной произведению трех сомножителей:

$$\kappa^{***} = \kappa \kappa^* \kappa^{**}. \quad (8)$$

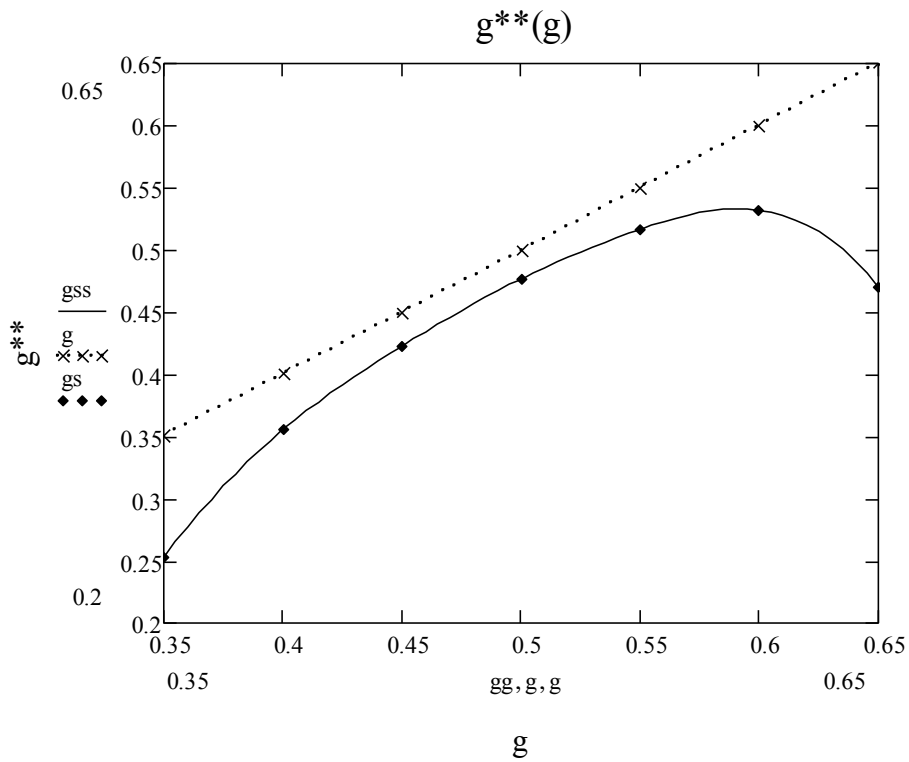


Рис.3. Зависимость в активном слое катода доли активных комбинированных зерен подложки, входящих в состав электронного перколяционного кластера и хотя бы одной из своих граней соприкасающихся с газовым перколяционным кластером g^{**} от доли зерен подложки g (кривая 1). Пунктир – полная доля зерен подложки.

Таблица 3. Зависимость объемной концентрации зерен подложки, которые входят в состав перколяционного кластера из зерен подложки и обеспечены притоком молекул кислорода g^{**} , от объемной концентрации зерен подложки g

g	g^{**}
0.35	0.253
0.40	0.355
0.45	0.423
0.50	0.477
0.55	0.517
0.60	0.532
0.65	0.471

Таблица 4. Зависимость эффективной протонной проводимости в протонном перколяционном кластере κ^{**} от доли зерен подложки g .

g	κ^{**}
0.35	0.0061
0.40	0.026
0.45	0.061
0.50	0.109
0.55	0.166
0.60	0.231
0.65	0.304

Результаты расчета величин κ^{***} представлены в таблице 5. Естественно, с ростом доли зерен подложки g при фиксированном значении концентрации углерода в зернах подложки g_e протонная проводимость κ^{***} растет, а с ростом g_e при фиксированном значении доли зерен подложки κ^{***} падает.

Теперь, наконец, пришла очередь заняться расчетом в активном слое катода его эффективным коэффициентом диффузии кислорода. Считается, что кнудсеновская диффузия газов осуществляется при радиусе пор от 2 до 50 нм [27]. Величина коэффициента кнудсеновской диффузии газа оценивалась нами в [10]. Для радиуса газовых пор 5 нм была получена расчетная формула

$$D_{kn} = 4 \times 10^{-3} / 1.5 \text{ см}^2/\text{с}. \quad (9)$$

В кнудсеновской области коэффициент диффузии прямо пропорционален размеру пор. В нашем случае радиус газовых пор имеет размер не 5, а 50 нм (размер ребер кубиков зерен подложки и зерен пустот $L = 100$ нм). Поэтому $D_{kn} = 4 \times 10^{-2} / 1.5 = 2.67 \times 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$.

В модельном кубе, имитирующем структуру активного слоя катода топливного элемента с полимерным электролитом, молекулы газа (кислорода) движутся по перколяционному кластеру, состоящему из зерен-пустот. Этому процессу соответствует эффективный коэффициент D_{kn}^* . Установленная в [26] связь D_{kn}^* с g_g демонстрируют данные табл.6.

В итоге, величина эффективного кнудсеновского коэффициента диффузии газа в активном слое катода с полимерным электролитом и комбинированными зернами D_{kn}^{**} оказывается равной произведению двух сомножителей:

$$D_{kn}^{**} = 2.67 \times 10^{-2} \times D_{kn}^* \text{ см}^2/\text{с}. \quad (10)$$

Таблица 5. Зависимость величин удельной протонной проводимости активного слоя катода с полимерным электролитом κ^{***} от концентрация микрокубиков в углеродном проводящем электроны «скелете» в зернах подложки g_e и от доли комбинированных зерен подложки в активном слое g

g_e	g	κ^{***}
0.074	0.35	5.067×10^{-4}
	0.45	5.067×10^{-3}
	0.55	0.0138
	0.65	0.0253
0.215	0.35	3.285×10^{-4}
	0.45	3.285×10^{-3}
	0.55	8.940×10^{-3}
	0.65	0.0164
0.490	0.35	6.452×10^{-5}
	0.45	6.452×10^{-4}
	0.55	1.756×10^{-3}
	0.65	3.216×10^{-3}

Таблица 6. Зависимость величины приведенного эффективного кнудсеновского коэффициента диффузии (движение молекул кислорода в газовом перколяционном кластере) D_{kn}^* от доли зерен подложки g :

g	g_g	D_{kn}^*
0.65	0.35	0.304
0.60	0.40	0.231
0.55	0.45	0.166
0.50	0.50	0.109
0.45	0.55	0.061
0.40	0.60	0.026
0.35	0.65	0.0061

5. Оценка характерных омических и диффузионных длин и токов

При расчетах габаритных токов кислородного катода характерная омическая длина L_{ohm} и характерный омический ток I_{ohm} в области высоких потенциалов имеют вид [26]:

$$L_{ohm} = [b_1 \kappa^{***} L^3 / g^{***} S i_0]^{1/2}, \quad (11)$$

$$I_{ohm} = [b_1 \kappa^{***} g^{***} S i_0 / L^3]^{1/2}. \quad (12)$$

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

$$L_d = [nFc_0D_{kn}^{**}L^3/g^{***}S i_0]^{1/2}, \quad (13)$$

$$I_d = [nFc_0D_{kn}^{**}g^{***}S i_0/L^3]^{1/2}, \quad (14)$$

Здесь b_1 и b_2 – два наклона поляризационной кривой процесса восстановления кислорода на платине. L – размер ребер кубиков зерен подложки и зерен-пустот в активном слое. S – полная поверхность граней углеродного кластера в зерне подложки, открытых для электрохимического процесса. i_0 – ток обмена. $n = 4$ – число участвующих в электрохимическом процессе электронов, F – число Фарадея. c_0 – растворимость кислорода в нафине. Все эти величины указаны в списке параметров, который приведен в конце статьи.

Для небольшого числа реперных точек (параметр g_e : 0.074, 0.160, 0.215, 0.369, 0.490, 0.596, параметр g : 0.35, 0.45, 0.55, 0.65) построим, рассчитанную по формулам (11)-(14) таблицу 7. При этом величину эффективной протонной проводимости активного слоя катода κ^{***} , входящей в формулы (11)-(12), следует рассчитывать по формуле (8) с учетом данных табл.1 и табл.4, величину эффективного кнудсеновского коэффициента диффузии активного слоя катода D_{kn}^{**} , входящего в формулы (13)-(14), следует рассчитывать, пользуясь формулой (10) и данными табл.6, величину g^{***} , входящую в формулы (11)-(14), следует брать из табл.3, величину S , входящую в формулы (11)-(14), следует брать из табл.1.

Данные табл.7, как это и следовало ожидать, свидетельствуют о том, что омические ограничения в активных слоях с полимерным электролитом и полноценными комбинированными зернами гораздо более значительны, нежели ограничения диффузионные. Это проявляется в том, что $L_{ohm} \ll L_d$, также и $I_{ohm} \ll I_d$. Это позволяет надеяться на получение высоких габаритных токов и на уменьшение опасности затопления газовых пор выделяющейся влагой. Ибо выделяющиеся водяные пары гораздо легче удалять из крупных газовых пор (зерна-пустоты), направляя их в поры газодиффузионного слоя.

6. Расчет габаритных токов

Приступим теперь к расчету габаритных токов. При восстановлении кислорода на платине и ее заменителях в кислых средах наблюдаются два наклона поляризационной кривой – 60 мВ

Таблица 7. Зависимость величин омической L_{ohm} и диффузионной L_d характерных длин и омического I_{ohm} и диффузионного I_d характерного тока от доли зерен углеродных частиц в зернах подложки g_e и от доли комбинированных зерен подложки в активном слое катода с полимерным электролитом g

g_e	g	L_{ohm} , см	L_d , см	I_{ohm} , мА/см ²	I_d , мА/см ²
0.074					
	0.35	0.043	1.465	3.10×10^{-4}	0.011
	0.45	0.134	1.082	9.81×10^{-4}	7.9×10^{-3}
	0.55	0.222	0.656	1.618×10^{-3}	4.79×10^{-3}
	0.65	0.300	0.208	2.19×10^{-3}	1.52×10^{-3}
0.160					
	0.35	0.022	0.873	4.58×10^{-4}	0.018
	0.45	0.071	0.645	1.45×10^{-3}	0.013
	0.55	0.116	0.391	2.39×10^{-3}	8.04×10^{-3}
	0.65	0.157	0.124	3.24×10^{-3}	2.54×10^{-3}
0.215					
	0.35	0.016	0.672	5.44×10^{-4}	0.023
	0.45	0.050	0.497	1.72×10^{-3}	0.017
	0.55	0.082	0.301	2.84×10^{-3}	0.010
	0.65	0.111	0.095	3.84×10^{-3}	3.3×10^{-3}
0.369					
	0.35	8.327×10^{-3}	0.495	5.28×10^{-4}	0.032
	0.45	0.026	0.366	1.67×10^{-3}	0.023
	0.55	0.043	0.222	2.75×10^{-3}	0.014
	0.65	0.058	0.070	3.73×10^{-3}	4.48×10^{-3}
0.490					
	0.35	4.46×10^{-3}	0.431	3.76×10^{-4}	0.036
	0.45	0.014	0.319	1.19×10^{-3}	0.027
	0.55	0.023	0.193	1.96×10^{-3}	0.016
	0.65	0.032	0.061	2.65×10^{-3}	5.14×10^{-3}
0.596					
	0.35	1.83×10^{-3}	0.442	1.47×10^{-4}	0.035
	0.45	5.79×10^{-3}	0.327	4.64×10^{-4}	0.026
	0.55	9.55×10^{-3}	0.198	7.66×10^{-4}	0.016
	0.65	0.013	0.063	1.04×10^{-3}	5.02×10^{-3}

(область высоких потенциалов) и 120 мВ (область малых потенциалов) [28-31]. То, как следует вести расчет габаритных токов и других характеристик активных слоев катодов с

нафионом и платиной в том случае, если тафелевские кривые имеют несколько участков с различными наклонами, показано в [32].

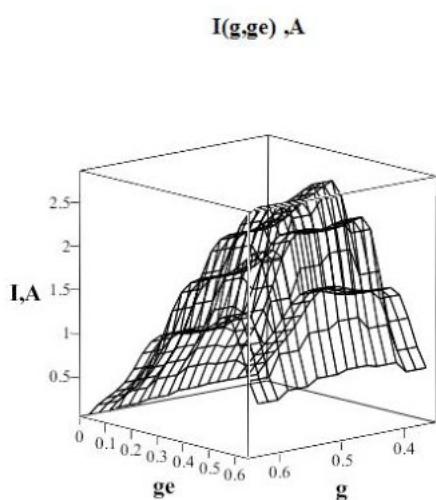
В качестве основных параметров, характеризующих активный слой катода, выберем, как это уже отмечалось выше, объемную концентрацию углеродной массы в комбинированном зерне подложки g_e (она полностью характеризуют все свойства зерна подложки, смотри данные табл.1) и объемную концентрацию зерен подложки в активном слое g .

Таблица 8. Зависимость величины габаритного тока I от доли зерен углеродных частиц в зернах подложки g_e и от доли комбинированных зерен подложки в активном слое катода с полимерным электролитом g . Толщина активного слоя $\Delta = 3.5$ мкм, потенциал катода $E_0 = 0.6$ В, температура $t = 80^\circ\text{C}$, давление в камере для подачи газового реагента $p^* = 101$ кПа.

g_e	g	$I, \text{A}/\text{cm}^2$
0.160		
	0.35	0.58
	0.45	1.55
	0.55	2.02
0.215		
	0.35	1.40
	0.45	1.70
	0.55	1.97
0.369		
	0.35	2.68
	0.45	2.05
	0.55	1.89
0.490		
	0.35	0.49
	0.45	1.51
	0.55	2.26
	0.65	1.54

Кроме двух основных параметров системы g_e и g остается неопределенной толщина активного слоя катода Δ . И возникает сложная проблема нахождения величины максимального габаритного тока катода с полимерным электролитом и полноценными комбинированными зёрнами. Требуется установить ту тройку значений параметров g_e , g и Δ , при которых величина габаритного тока способна достичь наивысшего значения $I = I_{\max}$.

Мы не будем решать сложную задачу об отыскании тройки оптимальных параметров g_e , g и Δ , которые обеспечивают наивысшую величину габаритного тока в активном слое катода с полимерным электролитом и полноценными комбинированными зёрнами. Поставим перед собой более простую задачу: оценить порядок величин габаритных токов, которые можно достигнуть, фиксируя толщину активного слоя. Пусть толщина активных слоев будет равна условному значению $\Delta = 3.5$ мкм. Тогда у нас останется уже не три, а два свободных параметра - g_e и g . Варьируя их величины, для каждой пары значений g_e и g будем проводить расчет габаритного тока I . Сравнивая их между собой, постараемся отыскать наибольший габаритный ток.



Рисунк

Рис.4. Зависимость величин габаритного тока I от доли зёрен углеродных частиц в зёрнах подложки g_e и от доли комбинированных зёрен подложки в активном слое катода с полимерным электролитом g . Толщина активного слоя $\Delta = 3.5$ мкм, потенциал катода $E_0 = 0.6$ В, максимальный достигнутый ток $I_{\max} = 2.95$ А/см². Температура $t = 80^{\circ}\text{C}$, давление в камере для подачи газового реагента $p^* = 101$ кПа.

Результат такой программы расчетов представлен на рис.4. Мы видим поверхность сложного рельефа. На глаз выявить оптимальную пару параметров g_e и g , гарантирующих наивысший габаритный ток сложно. Поэтому данные рис.4 представим в виде эквивалентной табл.8. Просмотр всей совокупности содержащихся в табл.8 значений габаритных токов позволил найти оптимум. Габаритный ток своего высшего значения $I = 2.95$ А/см² достигает в том случае, если $g_e = 0.369$, а $g = 0.55$. При условии, что толщина активного слоя при всех расчетах токов была одинаковой: $\Delta = 3.5$ мкм.

Отметим еще, что можно было бы не считать толщину активных слоев заранее заданной, как это делалось при расчете данных табл.8. Если считать все три параметра g_e , g и Δ свободными, то следует для каждой пары параметров g_e и g вычислять величину не просто габаритного тока I , а максимально возможного I_{\max} , который можно достигнуть при определенной оптимальной толщине активного слоя Δ^* . И тогда в табл.8 будут не три, а четыре столбца. В третьем будут стоять значения I_{\max} , в четвертом - Δ^* . Это более достоверный способ нахождения максимального габаритного тока и сопутствующей ему тройке оптимальных параметров g_e , g и Δ . Однако такой подход требует гораздо больших усилий по проведению расчетов.

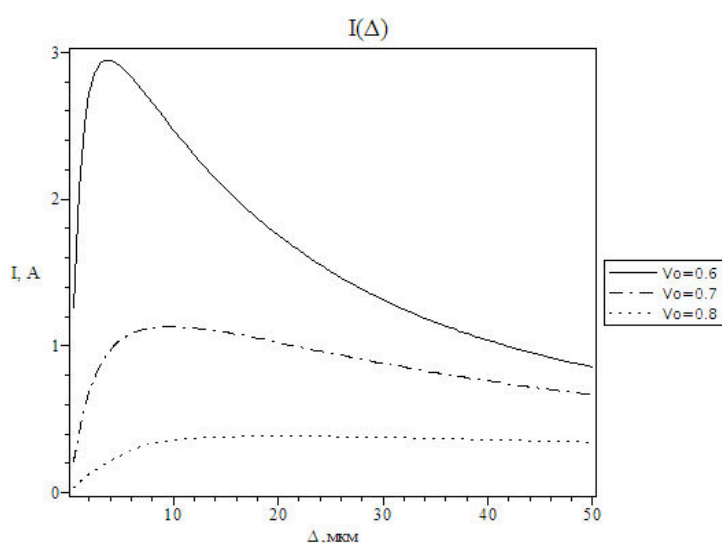


Рис.1 Зависимость тока от толщины слоя

Рис.5. Зависимость величины габаритного тока катода с полимерным электролитом и комбинированными зёрнами подложки I от толщины активного слоя Δ . $g_e = 0.369$, $g = 0.55$. E_0 , В: 1 – 0.8 ($\Delta = 20$ мкм, $I_{\max} = 0.383$ А/см²), 2 – 0.7 ($\Delta = 9.5$ мкм, $I_{\max} = 1.127$ А/см²), 3 – 0.6 ($\Delta = 3.5$ мкм, $I_{\max} = 2.947$ А/см²). Температура $t = 80^\circ\text{C}$, давление в камере для подачи газового реагента $p^* = 101$ кПа.

На рис.5 при тех же значениях оптимальных параметров $g_e = 0.369$ и $g = 0.55$, температуре 80°C и атмосферном давлении показана зависимость величины габаритного тока катода с полимерным электролитом и комбинированными зёрнами подложки I от толщины активного слоя Δ . При потенциале $E_0 = 0.8$ В габаритный ток достигает максимального значения $I_{\max} = 0.38$ А/см² при оптимальной толщине активного слоя $\Delta^* = 20$ мкм, при этом максимальная удельная мощность $W_{\max} = 0.31$ Вт/см². При потенциале $E_0 = 0.7$ В габаритный ток достигает максимального значения $I_{\max} = 1.13$ А/см² при оптимальной толщине активного слоя $\Delta^* = 9.8$ мкм, $W_{\max} = 0.79$ Вт/см². При потенциале E_0

= 0.6 В габаритный ток достигает максимального значения $I_{\max} = 2.95 \text{ А/см}^2$ при оптимальной толщине активного слоя $\Delta^* = 3.8 \text{ мкм}$, $W_{\max} = 1.76 \text{ Вт/см}^2$.

Проследим теперь, как зависят величины габаритных токов от температуры. По-прежнему будем полагать давление в камере для подачи газового реагента $p^* = 101 \text{ кПа}$. В [33] зависимость тока обмена i_0 от температуры для процесса восстановления кислорода на платине представлена следующим образом:

$$i_0 = i_0^* \exp\{8804[1/(50 + 273) - 1/(t + 273)]\}, \quad (15)$$

где t берется в градусах Цельсия. Будем считать, что при температуре $t = 50^\circ\text{C}$ в области высоких потенциалов ток обмена для платины $i_0^* = 10^{-8} \text{ А/см}^2$ [34]. Тогда, как показывают оценки, при температуре $t = 60^\circ\text{C}$ $i_0 = 2.27 \times 10^{-8} \text{ А/см}^2$, при $t = 80^\circ\text{C}$ $i_0 = 1.01 \times 10^{-7} \text{ А/см}^2$, при $t = 95^\circ\text{C}$ $i_0 = 2.80 \times 10^{-7} \text{ А/см}^2$.

Таблица 9. Зависимость характеристик активных слоев катода с полимерным электролитом и полноценными комбинированными зёрнами подложки от температуры и потенциала катода. Параметры активного слоя: $g_e = 0.369$ и $g = 0.55$.

$t, ^\circ\text{C}$ ($i_0, \text{А/см}^2$)	$E_0, \text{В}$	$\Delta^*, \text{мкм}$	$I_{\max}, \text{А/см}^2$	$W_{\max}, \text{Вт/см}^2$
60 (2.27×10^{-8})				
	0.5	3.0	3.66	1.83
	0.6	7.8	1.40	0.84
	0.7	20.4	0.53	0.37
80 (1.01×10^{-7})				
	0.5	1.4	7.71	3.86
	0.6	3.8	2.95	1.76
	0.7	9.8	1.13	0.79
95 (2.80×10^{-7})				
	0.5	0.9	12.84	6.42
	0.6	2.2	4.91	2.95
	0.7	5.7	1.88	1.31

На рис.6 показана зависимость величины габаритного тока катода с полимерным электролитом и комбинированными зёрнами подложки I от толщины активного слоя Δ для трех значений температуры при потенциале $E_0 = 0.6 \text{ В}$. При $t = 60^\circ\text{C}$ оптимальная толщина активного слоя $\Delta^* = 7.8 \text{ мкм}$, максимальный ток $I_{\max} = 1.40 \text{ А/см}^2$, максимальная удельная мощность $W_{\max} = 0.84 \text{ Вт/см}^2$. При $t = 80^\circ\text{C}$ аналогичные величины: $\Delta^* = 3.8 \text{ мкм}$, $I_{\max} = 2.95 \text{ А/см}^2$, $W_{\max} = 1.76 \text{ Вт/см}^2$. При $t = 95^\circ\text{C}$ имеем: $\Delta^* = 2.2 \text{ мкм}$, $I_{\max} = 4.91 \text{ А/см}^2$, $W_{\max} = 2.95 \text{ Вт/см}^2$.

Чтобы еще полнее представить себе потенциал габаритных токов и удельных мощностей активных слоев катодов с полимерным электролитом и полноценными комбинированными зёрнами подложки, приведем результаты расчетов основных характеристик таких катодов и их зависимость от температуры и потенциала катода. Эти данные собраны в табл.9. Понятно, что с ростом температуры и снижением потенциала катода оптимальные толщины активных слоев Δ^* уменьшаются, а максимальные габаритные токи I_{\max} и удельные мощности W_{\max} возрастают.

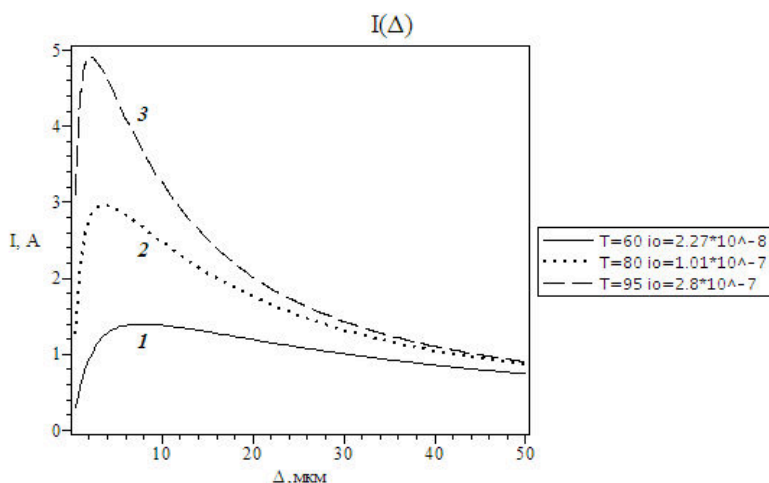


Рис.1 Зависимость тока от толщины слоя

max1=8.000000000

max2=3.500000000

max3=2.000000000

Рис.6. Зависимость величины габаритного тока катода с полимерным электролитом и комбинированными зёрнами подложки I от толщины активного слоя Δ . t , °C: 1 – 60 ($i_0 = 2.27 \times 10^{-8}$ А/см², $\Delta = 8$ мкм, $I_{\max} = 1.398$ А/см²), 2 – 80 ($i_0 = 1.01 \times 10^{-7}$ А/см², $\Delta = 3.5$ мкм, $I_{\max} = 2.947$ А/см²), 3 – 95 ($i_0 = 2.80 \times 10^{-7}$ А/см², $\Delta = 2$ мкм, $I_{\max} = 4.900$ А/см²). Давление в камере для подачи газового реагента $p^* = 101$ кПа, потенциал 0.6 В.

7. Заключение

В данном исследовании проведено полное компьютерное моделирование активного слоя катода с полимерным электролитом и полноценными комбинированными зёрнами углеродной подложки. В целом структура активного слоя отождествлялась с модельным кубом, состоящим из двух типов равновеликих кубических зёрен (комбинированной углеродной подложки и пустот), образующих в совокупности кубическую решетку размером $100 \times 100 \times 100 = 10^6$ зёрен-кубиков. При этом все зёрна были разбросаны по модельному кубу случайным образом.

Моделировалась и структура полноценных комбинированных зёрен подложки, все они предполагались идентичными. Вначале зёрна подложки имели вид модельного куба размером $10 \times 10 \times 10$ микрокубиков углеродного материала, равных по размеру и форме, и

нафиона, пустоты в модельном кубе отсутствовали. В таком кубе был сформирован углеродный кластер, обладающий электронной проводимостью. Весь остальной свободный от частиц, входящих в углеродный кластер, объем зерна подложки заполнялся нафионом. В результате, были сформированы полноценные комбинированные зерна углеродной подложки, обладающие электронной проводимостью по трем координатам, углеродным кластером с максимально возможной поверхностью и способностью принимать в активном слое участие в транспорте протонов.

Здесь необходимо отметить тот факт, что обычно в активных слоях с полимерным электролитом самопроизвольно возникают три типа зерен. Это агломераты молекул нафиона (потенциальные поставщики протонов), агломераты углеродных частиц с нанесенными на их поверхность микрочастицами платиновой черни (катализатор) и неизбежно возникающие в процессе изготовления активного слоя катода зерна-пустоты (потенциальные поставщики кислорода). Таким образом, в активном слое формируются три макроскопических кластера: «электронный», «протонный» и «газовый», три канала подачи соответственно электронов, протонов и кислорода, необходимых для проведения электрохимического процесса.

В активном слое с полимерным электролитом и комбинированными зернами не три, а два канала подачи всех участников электрохимической реакции: канал «электронно-протонный» (такой кластер состоит из комбинированных зерен) и канал «газовый» (кластер из пустот). И для реализации такой системы необходимо разработать новые приемы изготовления активных слоев катодов с полимерным электролитом, что позволило бы уменьшить число каналов и радикально изменить механизмы подачи электронов, протонов и кислорода.

Переход к катодам с комбинированными зернами имеет ряд достоинств. Во-первых, в комбинированных зернах подложки вся платина принимает участие в генерации тока. Поэтому степень утилизации катализатора достигает 100%. Во-вторых, кислород может поступать в активный слой уже не по мелким кнудсеновским, а по крупным (с диаметром сотни и более нм) газовым порам, в которых имеет место обычная молекулярная диффузия газа. В силу этого диффузионные ограничения в активном слое становятся не столь значительными. В-третьих, в активном слое уменьшается опасность затопления газовых пор выделяющейся влагой. Водяные пары теперь гораздо легче удалять из крупных газовых пор, направляя их в поры газодиффузионного слоя.

Катоды с полноценными комбинированными зернами, видимо, сулят и еще одну выгоду: большие значения величин габаритных токов и удельных мощностей. Расчет

габаритных токов кислородных катодов с платиной и нафионом, активный слой которых содержал полноценные комбинированные углеродные зерна подложки, дал такой результат. При $t = 80^{\circ}\text{C}$ и давлении $p^* = 101$ кПа при потенциале катода $E_0 = 0.8$ В и оптимальной толщине активного слоя $\Delta^* = 20$ мкм максимальный габаритный ток $I_{\max} = 0.38$ А/см², максимальная удельная мощность $W_{\max} = 0.31$ Вт/см². При потенциале $E_0 = 0.7$ В $\Delta^* = 9.8$ мкм, $I_{\max} = 1.13$ А/см², $W_{\max} = 0.79$ Вт/см². При потенциале $E_0 = 0.6$ В $\Delta^* = 3.8$ мкм, $I_{\max} = 2.95$ А/см², $W_{\max} = 1.76$ Вт/см². При потенциале $E_0 = 0.5$ В $\Delta^* = 1.4$ мкм, $I_{\max} = 7.71$ А/см², $W_{\max} = 3.86$ Вт/см².

Если же при том же давлении $p^* = 101$ кПа, выбрав потенциал $E_0 = 0.6$ В, начать варьировать температуру, то можно показать, что при $t = 60^{\circ}\text{C}$ и оптимальной толщине активного слоя $\Delta^* = 7.8$ мкм максимальный габаритный ток $I_{\max} = 1.40$ А/см², максимальная удельная мощность $W_{\max} = 0.84$ Вт/см², при $t = 80^{\circ}\text{C}$ $\Delta^* = 3.8$, а $I_{\max} = 2.95$ А/см², $W_{\max} = 1.76$ Вт/см², при $t = 95^{\circ}\text{C}$ $\Delta^* = 2.2$ мкм, а $I_{\max} = 4.91$ А/см², $W_{\max} = 2.95$ Вт/см².

Полученные величины габаритных токов намного больше того, что при данных потенциалах катода наблюдается в экспериментах. Это расхождение объясняется тем, что велись расчеты активных слоев катодов фактически с регулярной структурой. Все зерна подложки в них полноценны и абсолютно идентичны, в реальности же структура активных слоев свойствами полноценности и идентичности не обладает. Второе обстоятельство – в экспериментах редко работают с активными слоями строго оптимальной толщины. Отклонение же от оптимума, как мы убедились, чревато потерями в токе.

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

Параметры активного слоя:

$t, ^{\circ}\text{C}$ - температура топливного элемента, она будет варьироваться

$p^* = 101$ кПа – давление в камере для подачи газового реагента

$c_0 = 5 \times 10^{-6}$ г-моль/см³ – растворимость кислорода в нафионе при $p^* = 101$ кПа

Δ – толщина активного слоя, она будет варьироваться

Δ^* – оптимальная толщина активного слоя, при которой габаритный ток достигает максимального значения

$\kappa = 0.1$ См см⁻¹ - удельная оптимальная протонная проводимость нафиона

κ^* - величина приведенной проводимости нафиона в комбинированных зернах подложки

κ^{**} - эффективная протонная проводимость «электронно-протонного» перколяционного кластера (она безразмерна)

$\kappa^{***} = \kappa \kappa^* \kappa^{**}$ - эффективная протонная проводимость активного слоя

L_{ohm} - характерная омическая длина

I_{ohm} - характерный омический ток

L_d - характерная диффузионная длина

I_d - характерный диффузионный ток

Электрохимические параметры:

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

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

E_0 - 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/см² – ток обмена в области высоких потенциалов при $t = 80^\circ\text{C}$

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

I , А/см² – габаритный ток катода

g – объемная концентрация (доля) комбинированных зерен подложки в активном слое

g^{**} - объемная концентрация (доля) комбинированных зерен подложки в активном слое, изолированных от «электронно-протонного» перколяционного кластера

g^{***} - объемная концентрация (доля) комбинированных зерен подложки в активном слое, которые входят в состав «электронно-протонного» перколяционного кластера и одновременно обеспечены притоком молекул кислорода

g_g – объемная концентрация (доля) зерен-пустот в активном слое

Параметры зерен подложки:

g_0 – объемная начальная концентрация углеродных микрокубиков в комбинированных зернах подложки

g_e - объемная концентрация углеродных микрокубиков в полноценном кластере в комбинированных зернах

S - полная поверхность углеродного кластера в комбинированном зерне подложки

S_{out} – поверхность граней углеродного кластера, выходящих на поверхность комбинированного зерна подложки

S_{in} - поверхность углеродного кластера внутри комбинированного зерна подложки

g_i - пористость, приходящаяся на нафион в комбинированном зерне подложки

D_{kn} , см²/с – величина коэффициента кнудсеновской диффузии газа в зернах-пустотах
 D_{kn}^* - эффективный коэффициент кнудсеновской диффузии газа в «газовом» кластере (безразмерный параметр)
 $D_{kn}^{**} = D_{kn}D_{kn}^*$, см²/с - эффективный коэффициент кнудсеновской диффузии газа в активном слое
 $L = 100$ нм = 10^{-5} см – размер ребер зерен носителя и зерен-пустот
 $d = 10$ нм = 10^{-6} см – размер ребер углеродных частиц в комбинированных зернах носителя

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чизмаджев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич М.Р., Чирков Ю.Г. Макрокинетика процессов в пористых средах (Топливные элементы). М.: Наука, 1971. 363с.
2. Чизмаджев Ю.А., Чирков Ю.Г. // Кинетика сложных электрохимических реакций / Ред. Казаринов В.Е. М.: Наука, 1981. С. 240.
3. 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.
4. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. Активный слой катода топливного элемента с полимерным электролитом: природа каналов подачи протонов и кислорода. // Электрохимия. 2012. Т. 48. С.
5. Uchida M., Aoyama Y., Eda E., Ohta A. // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. P. 463.
6. Uchida M., Aoyama Y., Eda E., Ohta A. // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. P. 4143.
7. Uchida M., Fukuoka Y., Sugawara Y., Eda N., Ohta A. // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. P. 2245.
8. Uchida M., Fukuoka Y., Sugawara Y., Ohara H., Ohta A. // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145. P. 3708.
9. Uchida H., Song J. M., Suzuki S., Nakazawa E., Baba N., Watanabe M. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 13319.
10. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. Активный слой катода топливного элемента с полимерным электролитом: моделирование структуры зерен углеродной подложки. // Электрохимия. 2012. Т. 48. С.
11. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. // Электрохимия. 2010. Т. 46. С. 532. [Chirkov Yu.G., Rostokin V.I. // Russ. J. Electrochem. 2010. V. 46. P. 501.]

12. PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications. Ed. Zhang J. 2008. Springer-Verlag London Limited. 1137 p.
13. Malek K., Eikerling M., Wang Q., Navessiu T., Liu Z. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 13627.
14. Izvekov S., Violi A. // J. Chem. Theory Comput. 2006. V. 2. P. 504.
15. Kwiecien M.J., Macdonald I.F., Dullien F.A.L. // J. Microsc. 1990. V. 159. P. 343.
16. Lymberopoulos D.P., Payatakes A.C. // J. Colloid Interface Sci. 1992. V. 150. P. 61.
17. Spanne P., Thovert J.F., Jacquin J.C., Lindquist W.B., Jones K.W., Adler P.M. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. P.2001.
18. Baldwin C.A., Sederman A.J., Mantle M.D., Alexander P., Gladden L.F. // J. Colloid Interface Sci. 1996. V. 181. P. 79.
19. 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.
20. Mukherjee P. P., Wang C. Y. // J. Electrochem. Soc. 2006. V. 153. P. A840.
21. Rong F., Huang C., Liu Z.-S., Song D., Wang Q. // J. Power Sources. 2008. V.175. P.699.
22. Rong F., Huang C., Liu Z.-S., Song D., Wang Q. // J. Power Sources. 2008. V.175. P.712.
23. Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. М.: Эдиториал УРСС, 2001, 144 с.
24. Чирков Ю.Г. // Электрохимия. 1999. Т. 35. С. 1449. [Chirkov Yu.G. // Russ. J. Electrochem. 1999. V. 35. P. 1281.]
25. 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.]
26. 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.]
27. Malek K., Coppens M. O. // Journal of Chemical Physics B. 2003. Т. 119. С. 2801.
28. Damjanovic A., Genshaw M.A., Bockris J.O. 'M. // J. Phys. Chem. 1966. V. 45. P. 4057.
29. Appleby A.J. // J. Electrochem. Soc. 1970. V.117. P. 328.
30. Sepa D.B., Vojnovic V., Damjanovic A. // Electrochim. Acta. 1981. V. 26. P. 781.
31. Parthasarathy A., Martin C.R., Srinivasan S. // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138. P. 916.
32. 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.]
33. Parthasarathy A., Srinivasan S., Appleby A.J., Martin C.R. // J. Electrochem. Soc. 1992. V. 139. P. 2530.
34. Mitsushima S., Araki N., Kamiya N., Ota K. // J. Electrochem. Soc. 2002. V. 149. P. A1371.