

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АКТИВНОГО СЛОЯ КАТОДА ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ: ПРОБЛЕМА ОТВОДА ВОДЫ

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 (нафионом). Показано, что примерно половину его объема $g = 0.5$ надо отвести под зерна подложки (агломераты углеродных частиц, покрытых платиной, в состав зерен подложки входят также молекулы нафiona и микропустоты). Другая половина объема активного слоя должна способствовать транспорту протонов (доля зерен нафiona g_i) и молекул кислорода (доля зерен–пустот g_{gas}). Расчеты габаритных токов велись для двух вариантов состава активного слоя: №1 - $g = 0.5$, $g_i = 0.0$, $g_{gas} = 0.5$ и №2 - $g = 0.5$, $g_i = 0.25$, $g_{gas} = 0.25$. Показано, что вариант №1 оптимален для процессов влагообмена в активном слое. В этом случае пары воды движущиеся в зернах подложки в медленном кнудсеновском режиме сразу попадают в зерна-пустоты, где действует режим быстрой молекулярной диффузии. Поэтому столь велика в варианте №1 величина эффективного коэффициента диффузии паров воды, составляющая сотые доли $\text{см}^2/\text{с}$. Проводилось компьютерное моделирование и структуры зерен подложки. Варьировался их состав: объемная доля углеродного компонента - g_e , нафiona - g_{ii} и микропустот - g_{gg} . На зерна в активном слое ложится двойная нагрузка. Их оптимальная структура обязана не только обеспечивать в каждом зерне подложки наилучшие условия для протекания электрохимического процесса, но и поддерживать в активном слое процессы транспорта протонов и молекул кислорода. Сравнение процессов генерации тока в вариантах №1 и №2 привело к следующим результатам. Во-первых, была установлена общая тенденция: получение больших значений габаритного тока требует высоких значений параметра g_e (большого расхода платины). А вот для достижения низких расходов платины на единицу электрической мощности необходимо работать с минимально возможными значениями параметра g_e . Во-вторых, в варианте №2 были получены примерно в два раза большие величины габаритных токов, и здесь удалось добиться меньших расходов платины на единицу электрической мощности, нежели это было в варианте №1. Однако в варианте №2 может остро встать проблема отвода возникающей при генерации тока воды. Поэтому необходимо проведение дополнительно крайне сложных расчетов, которые дали бы четкий ответ на то, какие величины габаритных токов в варианте №2 можно реально реализовать.

1. Постановка проблемы

Низкотемпературные топливные элементы с полимерным электролитом (PEMFC) имеют множество достоинств, позволяющих им в будущем стать, возможно, основным автономным источником экологически чистой электроэнергии. Главные трудности тут представляют две главные проблемы: стоимость и срок службы [1]. Проблемы эти взаимосвязанные: так, к примеру, увеличивая стоимость топливного элемента (использование более толстых электролитных мембран или увеличение содержания 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 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 и происходит главное: генерация тока и образования продукта электрохимической реакции - воды.

Активный слой катода, этот ключевой узел МЭБ по своим свойствам радикально отличается от других компонентов PEMFC. Важность оптимизации влагообмена в нем очевидна. Недостаток влаги ухудшает протонную проводимость электролита, ее избыток закрывает поры для подачи кислорода.

Особенности активного слоя катода, которые необходимо учитывать при решении проблемы отвода воды, таковы:

1. В процессе функционирования активного слоя катода огромную роль играет его очень сложная (если использовать слова-образы, то как бы «двухэтажная») структура, чего нет в других узлах МЭБ PEMFC. Она-то и обеспечивает оптимальную степень генерации тока в катоде и обязана также интенсифицировать влагообмен в активном слое катода.

2. Структура активного слоя катода характеризуется большим числом параметров. Их число, как будет дальше показано, 8. В связи с этим необходим строгий учет того, как эти параметры, в частности, влияют на процессы влагообмена в активном слое катода.

3. В активном слое катода топливного элемента с полимерным электролитом явственно проявляют себя два типа диффузии газов – диффузия молекулярная и диффузия кнудсеновская. Это обстоятельство также необходимо учитывать в полной мере.

Структура активного слоя складывается из трех компонентов: из зерен подложки (агломератов углеродных частиц, на поверхность которых нанесен катализатор, платина),

из зерен нафiona (агломераты молекул полимерного электролита) и из зерен-пустот. Зерна подложки обеспечивают в активном слое электронную проводимость, зерна нафiona – протонную проводимость, а зерна-пустоты ответственны за подачу в активный слой газов и отвод паров образующейся воды.

Все вместе это обеспечивает транспорт в активный слой катода всех участников электрохимического процесса– электронов, протонов, молекул кислорода и паров воды. В своей совокупности три перечисленных типа зерен образуют транспортный как бы «верхний этаж» структуры активного слоя. Далее будем характеризовать «верхний этаж» активного слоя катода топливного элемента с полимерным электролитом моделью равновеликих кубических зерен трех типов (зерна подложки, зерна нафiona и зерна-пустоты) . Модель представлена на рис.1.

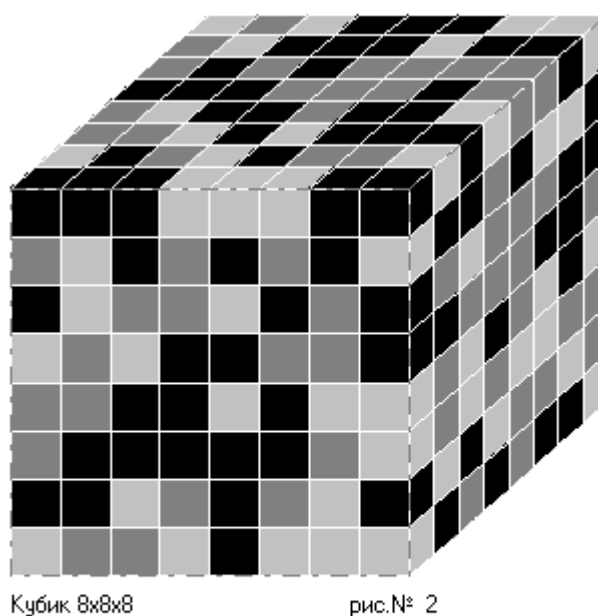


Рис.1. Модель «верхнего этажа» активного слоя катода топливного элемента с полимерным электролитом. Модельный куб (размером 8x8x8) состоит из трех типов равновеликих кубических зерен. Черные микрокубики – зерна подложки (на рис.1 их объем – 40%), темно-серые микрокубики – зерна нафiona (их объем – 30%), светло-серые микрокубики – поры-пустоты (их объем – 30%).

Важное уточнение. Размеры зерен $\sim 100 \text{ нм} = 10^{-5} \text{ см}$, толщина активного слоя $\sim 10 \text{ мкм} = 10^{-3} \text{ см}$. Поэтому исследуемый модельный куб, имитирующий активный слой, должен быть достаточно велик (обязан иметь макроскопические размеры). Будем в

дальнейшем считать, что объем модельного куба $100 \times 100 \times 100 = 10^6$, складывается из миллиона зерен трех типов.

Введем обозначения. Пусть g – объемная концентрация (доля) зерен подложки в активном слое катода (в модельном кубе g_i – доля зерен нафтона, g_{gas} – доля объема, приходящаяся на зерна-пустоты. Очевидно, имеет место соотношение

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

В модельном кубе макроскопических размеров спонтанно возникают кластеры (совокупности связанных между собой зерен того или иного типа). Такие кластеры, простирающиеся на всю толщину активного слоя, способны обеспечить условия для полноценного протекания электрохимического процесса в любом сечении активного слоя. Критерии, при которых становится возможным образование таких кластеров, свойства таких кластеров – все это должно обсуждаться в рамках особого раздела математики и теоретической физики: в теории перколяции [5, 6].

Необходимо отметить, что представленный на рис. 1 образчик модели, само существование в активном слое трех типов зерен базируется на данных электронной микроскопии [7-11]. Эти же исследования демонстрируют также, что и зерна подложки на рис. 1, в свою очередь, также обладают собственной сложной внутренней структурой.

Модель такой структуры, предложенная в [12], представлена на рис. 2. В модельном кубе размером $10 \times 10 \times 10$ размещены три кластера: углеродный (серые кубики, проводники электронов), протонный (черные мелкие кубики) и газовый (по порам объема, не заполненного углеродным материалом и нафтоном, идет подача кислорода и отвод образующихся паров воды). Это уже как бы «нижний этаж» его структуры активного слоя катода топливного элемента с полимерным электролитом.

Мелкие частицы нафтона в зерне подложки собраны в протонный кластер. Он имеет контакт в зерне подложки с расположенным в центре углеродным кластером, поверхность которого покрыта платиной. Только в этих локусах встречи двух кластеров (электронного и протонного) может идти электрохимический процесс.

В зерне подложки на поверхности углеродного кластера образуются молекулы воды. Далее мы будем вести расчет габаритных токов активного слоя катода при $t = 80$ °С. Проведенные в [13] эксперименты, использующие нейтронную микроскопию (the neutron radiography), отчетливо показали что при температурах $t = 80$ °С и выше из-за разогрева активного слоя и возросшей температуры катода доминирующую роль во влагообмене играет парообразование. Поэтому мы будем предполагать, что в зернах-пустотах и в газовых порах в зернах подложки доминирует отвод паров воды.

Пары воды движутся по мелким порам с радиусами единицы-десятки нм, то есть они подчиняются законам кнудсеновской диффузии [14]. Однако, выйдя за пределы зерна подложки, и, попав в имеющие размеры в сотню и более нм зерна-пустоты, пары воды уже оказываются в иной обстановке – становятся участниками молекулярной диффузии. Этот важный факт никем не учитывается.

Введем новые обозначения. Пусть g_e - объемная концентрация углеродных микрокубиков в зерне подложки, g_{ii} - объемная концентрация микрокубиков нафiona, входящих в состав протонного 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

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

Таким образом, общее число способных варьироваться параметров структуры активного слоя, оказывается очень большим: равно 8. Это любая произвольно выбранная пара величин, стоящих в соотношении (1) (третью величину определяет равенство (1)), любая произвольная пара величин, стоящих в соотношении (2), тройка характерных размеров компонентов, присутствующих в зерне подложки, – L , d и δ и, наконец, толщина активного слоя Δ . Последняя величина обязана иметь оптимальное значение Δ^* , обеспечивающее максимум генерируемого в активном слое тока I_{\max} .

В работе [14] была доказана принципиальная невозможность иметь в активном слое катода с нафionом 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 нафiona, газовый - только из зерен-пустот.

Проведенные в [14] оценки показали, что необходимую подачу протонов и молекул кислорода можно обеспечить только в том случае, если зерна подложки способны обеспечивать не одну только электронную проводимость. Но что они также могут принимать участие в достаточно эффективном содействии процессам транспорта как протонов, так и молекул кислорода.

При выполнении этого условия транспорт протонов и кислорода в активном слое катода (при наличии полноценного электронного перколяционного кластера) способны обеспечить особые «комбинированные» перколяционные кластеры. Они состоят в своей основе из совокупности зерен подложки (основной компонент) и дополнительно либо из

зерен нафiona (так возникает комбинированный «протонный» кластер), либо из зерен-пустот (так возникает комбинированный «газовый» кластер).

В статье [15] 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 вести расчеты габаритных характеристик активных слоев катода с полимерным электролитом.

Сделаем существенное замечание. Для одновременной реализации на «верхнем этаже» (рис.1) трех равномерно заполняющих весь объем модельного куба перколяционных кластеров необходимо выполнение критерия [16]:

$$g \geq 0.35, g_i \geq 0.35, g_{\text{gas}} \geq 0.35. \quad (3)$$

Но ясно, что условия (3) входят в противоречие с условием (1): сумма долей трех компонентов активного слоя не может быть больше единицы!

Все только что сказанное относится к перколяции на решетках практически бесконечного размера. Иная картина на «нижнем этаже» структуры активного слоя катода. Зерна подложки малы ($L = 100$ нм), структурно их уже нельзя считать макроскопическими. Объем модельного куба для зерна подложки мал - $10 \times 10 \times 10$, еще меньшие объемы внутри зерна подложки приходятся на кластер из частиц нафiona и на газовый кластер. В силу этого законы перколяции тут уже не работают. И можно одновременно создавать три и больше кластеров.

А теперь в заключение сформулируем главную задачу данного исследования. Цель дальнейшего – определить оптимальную структуру и состав активного слоя катода топливного элемента с полимерным электролитом, которые бы обеспечивали наибольшие возможности для отвода возникающей в активном слое катода воды.

2. Выбор оптимальной доли зерен подложки

Начинаем варьировать величины четырех главных параметров - g, g_i, g_e, g_{ii} - структуры активного слоя катода топливного элемента с полимерным электролитом: доли зерен подложки, доли зерен нафiona (рис.1) и двух параметров структуры зерен подложки (рис.2) – объемной концентрации углеродных микрокубиков и объемной концентрации нафiona, входящего в состав протонного кластера.

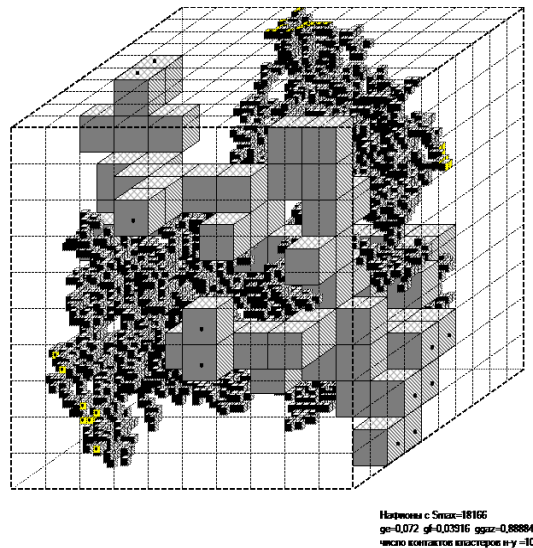


Рис.2. Модель «нижнего этажа» активного слоя катода топливного элемента с полимерным электролитом. Модельное представление зерна подложки. Кластер из крупных серых кубиков в центре зерна подложки – углеродный «скелет» (канал для транспорта электронов). Кластер из мелких кубиков нафiona (помечены черным 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 $10 \times 10 \times 10$.

При этом величины параметров g_{gas} и g_{gg} будут определять соотношения (1) и (2). Неизменными в дальнейших расчетах станут размер зерен L (длина ребра в модельном кубе зерна подложки), длина ребра углеродных кубиков d и длина ребра мелких кубиков нафiona δ . В расчетах предположим, что $L = 100$ нм, $d = 10$ нм и $\delta = 2$ нм. Эти три параметра достигли, видимо, предельно малой величины, и вряд ли их величины стоит варьировать. Варьировать толщину активного слоя катода будем, когда дело дойдет до расчета габаритных характеристик активного слоя катода.

Нетрудно найти оптимальную величину для содержания в активном слое зерен подложки g . Этот вопрос частично обсуждался в [12], поэтому будем предельно кратки. Рассмотрим данные табл.1. Варьируем величину g . При этом растет и доля зерен, входящих в электронный перколяционный кластер g^* .

Величину $g = 0.5$ следует признать оптимальной для рассматриваемой нами модели трех типов кубических зерен (рис.1). При $g < 0.5$ многие из зерен подложки не входят в

электронный кластер, лишены подпитки электронами, процесс генерации тока в них не идет, содержащаяся в них дорогостоящая платина пропадает. И лишь при $g = 0.5$ потери платины становятся уже допустимыми. К тому же и внешняя удельная поверхность электронного кластера, через которую в зерна подложки поступают протоны и кислород, достигает максимума как раз при $g = 0.5$ (5-й столбец табл.1).

Если теперь рассмотреть область $g > 0.5$, то в ней с ростом g начинает быстро увеличиваться доля зерен подложки со всех своих 6-ти граней изолированных от протонов и кислорода соседними зернами подложки (6-й столбец табл.1). Вновь имеет место фактическая потеря платины, уменьшается и генерируемый габаритный ток.

Таблица 1. Зависимость основных параметров электронного перколяционного кластера от концентрации (доли) зерен подложки (модельный куб размером 100x100x100).

g	g^*	$g - g^*$	$(g - g^*)/g, \%$	$S^* = S L$	g_0
0.35	0.2514	0.0986	28.2	0.895	0.0007
0.40	0.3567	0.0433	10.8	1.199	0.002
0.45	0.4278	0.0222	4.9	1.329	0.0048
0.50	0.4882	0.0118	2.4	1.370	0.0111
0.55	0.5439	0.0061	1.1	1.332	0.0258
0.60	0.5969	0.0031	0.5	1.205	0.0627
0.65	0.6486	0.0014	0.2	0.908	0.1753

Таким образом, оптимальных габаритных характеристик активного слоя катода с полимерным электролитом следует ожидать лишь при $g = 0.5$ или при значениях, близких к этой величине.

3. Варьирование долей зерен нафиона и зерен-пустот

Итак, выбираем $g = 0.5$ (оптимум) и дальше ищем оптимальные для процесса отвода воды значения пары величин g_i и g_{gas} , при понятном условии, что

$$g_i + g_{gas} = 0.5 \quad (4)$$

Для проведения процесса отвода воды важно установить степень контакта зерен подложки с зернами-пустотами (при этом граница соприкосновения электронного и газового перколяционных кластеров должна быть большой). Потенциально образующиеся пары воды могут отводиться из активного слоя катода и по цепочкам из зерен подложки, ибо они обладают собственной газовой пористостью. Но в зернах подложки диффузия паров воды осуществляется в медленном кнудсеновском режиме. Такой канал отвода воды гораздо слабее, чем отвод паров воды по зернам-пустотам, где имеет место режим молекулярной диффузии.

Будем варьировать долю зерен-пустот от максимально возможного значения $g_{\text{gas}} = 0.5$ до минимально возможного значения $g_{\text{gas}} = 0.35$ (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.

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

g	g_{gas}	g_i	$g_{n=0}$	$g_{n=1}$	$g_{n=2}$	$g_{n=3}$	$g_{n=4}$	$g_{n=5}$	S_0	S	S/S_0
0.50	0.50	0.00	0.0111	0.0566	0.1262	0.1528	0.1050	0.0365	1.370/L	1.370/L	1.0
	0.45	0.05	0.0235	0.0869	0.1466	0.1381	0.0784	0.0191		1.187/L	0.867
	0.40	0.10	0.0511	0.1238	0.1520	0.1085	0.0442	0.0086		0.973/L	0.710
	0.35	0.15	0.1309	0.1505	0.1208	0.0631	0.0198	0.0030		0.676/L	0.493

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. Расчеты велись для имитирующего активный слой модельного куба $100 \times 100 \times 100$ зерен.

В первой строке табл.2 нет зерен наффона, условия для отвода паров воды должны быть оптимальными, ибо этот процесс в основном идет по механизму молекулярной диффузии, 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 протонов. Протоны могут поступать лишь по зернам подложки, они обладают собственной протонной проводимостью (рис.2).

Во второй и следующих строках табл.2 количество зерен наффона растет, количество зерен-пустот, окружающих зерна подложки, падает. Поэтому канал отвода паров воды из зерен подложки по зернам-пустотам (молекулярная диффузия) слабеет.

О том, как постепенно с увеличением доли зерен наффона в активном слое растет число зерен подложки, не принимающих непосредственного участия в отводе воды через входящие в газовый перколяционный кластер зерна-пустоты, показывает рис.3 (он

построен по данным табл.2). На нем по оси абсцисс представлены числа n от 0 до 5, по оси ординат - данные, взятые из табл.2 для четырех значений g_i от 0.00 до 0.15.

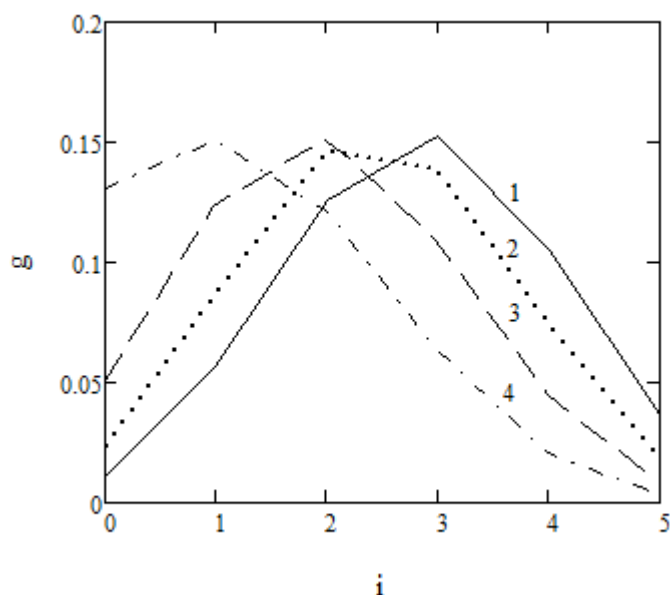


Рис.3. Зависимость долей зерен подложки электронного перколяционного кластера g_n , имеющих n граней, открытых для подачи в зерна подложки протонов и молекул газа. Доля зерен подложки в активном слое $g = 0.5$. Доли зерен-пустот g_{gas} и зерен нафиона g_i : 1 – 0.5 и 0.0, 2 – 0.45 и 0.05, 3 – 0.4 и 0.1, 4 – 0.35 и 0.15 (модельный куб размером 100x100x100).

Рис.3, в частности, показывает как растет зависимость доли зерен подложки полностью изолированных $g_{n=0}$ (величина $g_{n=0}$ представлена в 4-м столбце табл.2). Такие зерна подложки обречены получать кислород и отводить пары воды вначале по слабому механизму кнудсеновской диффузии.

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 100x100x100).

g	g_{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

Данные табл.2 и рис.3 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 пара возможностями собственной диффузии в зернах подложки. Как будет видно дальше, такое допущение в известной мере оправдано: диффузия в зернах подложки много слабее диффузии в зернах-пустотах. Поэтому-то и можно считать, что диффузия может совершаться в основном по зернам-пустотам, входящим в газовый перколяционный кластер, состоящий только из зерен-пустот.

Для более полного понимания причин, по которым происходит уменьшение величин S (табл.2) и D^* (табл.3) полезно рассмотреть детали рис.4. Было проведено сечение модельного куба (размером 40x40x40) активного слоя катода плоскостью, параллельной его фронтальной и тыльной поверхностям (на равном от этих плоскостей расстоянии). И была зафиксирована возникающая тут картина. На рис.4а в активном слое катода нет зерен нафтона, а содержание зерен-пустот максимально ($g = 0.5, g_{\text{gas}} = 0.5$), на рис.4б. зерна нафтона максимально присутствуют ($g = 0.5, g_{\text{gas}} = 0.35, g_i = 0.15$).

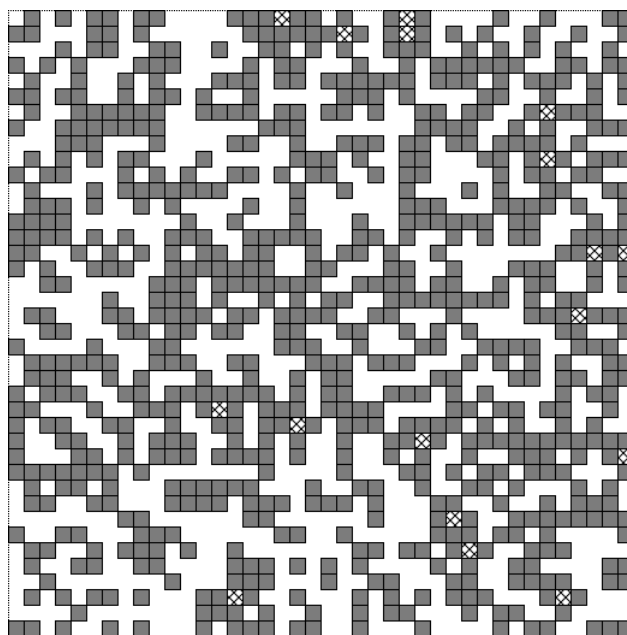


Рис.4а. Произвольное сечение модельного куба активного слоя катода топливного элемента с полимерным электролитом (размером 40x40x40) плоскостью, параллельной фронтальной и тыльной поверхностям активного слоя. $g = 0.5, g_i = 0.0, g_{\text{gas}} = 0.5$. Зерна подложки помечены серым цветом, зерна-пустоты, входящие в газовый перколяционный кластер, помечены белым цветом. На рис.4а крестиками помечены зерна-пустоты, которые не входят в состав газового перколяционного кластера.

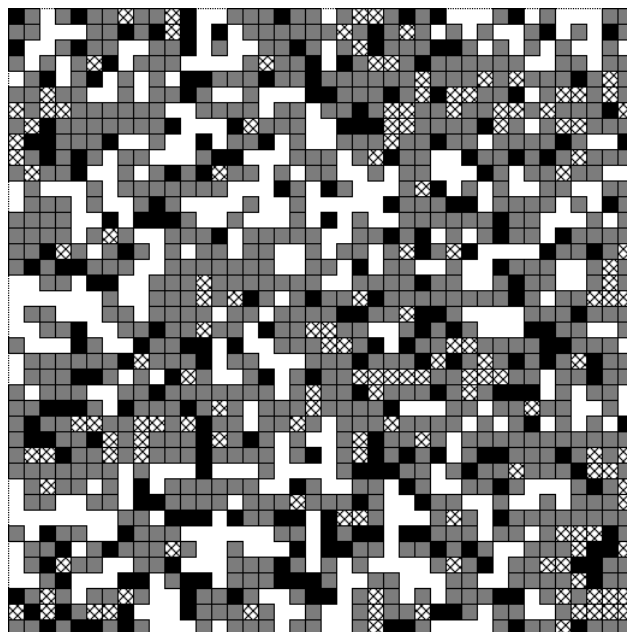


Рис.4б. Произвольное сечение модельного куба активного слоя катода топливного элемента с полимерным электролитом (размером 40х40х40) плоскостью, параллельной фронтальной и тыльной поверхностям активного слоя. $g = 0.5$, $g_i = 0.15$, $g_{gas} = 0.35$. Зерна подложки помечены серым цветом, зерна нафiona помечены черным цветом, зерна-пустоты, входящие в газовый перколяционный кластер, помечены белым цветом. На рис. 4б крестиками помечены зерна-пустоты, которые не входят в состав газового перколяционного кластера.

Зерна подложки на рис.4а и рис.4б помечены серым цветом, зерна-пустоты – белым цветом, зерна нафiona – черным цветом. Еще необходимо отметить, что на рис.4а и рис.4б 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 и несколько облегчают этот процесс.

Рис.4а показывает, что практически все (с точностью до 2,4%) 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 (табл.2) и эффективный коэффициент диффузии D^* (табл.3) тут максимально велики – в активном слое катода созданы оптимальные условия для влагообмена.

Рассмотрим теперь рис.4б. Теперь далеко не все зерна подложки имеют возможность соприкоснуться 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.4а. Многие зерна-пустоты (они помечены крестиками) практически оказываются потерянными для отвода молекул пара.

Таким образом, рис.4а и рис.4б 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.

Для ответа покажем, как можно вести расчет габаритных характеристик катода. И тут уже не обойтись без знания величин основных характеристик зерен подложки (рис.2), в качестве таковых выберем объемную долю углерода с катализатором g_e и объемную долю нафиона, образующего протонный кластер в зерне подложки g_{ii} .

4. Характеристики зерен подложки

Процесс моделирования зерен подложки подробно описан в [12]. Воспользуемся полученными там данными. Они собраны в таблицах 4-8. Рассматривался модельный куб $10 \times 10 \times 10$, основные параметры таблиц 4-8 - g_e и поверхность углеродного кластера в зерне подложки S_0 (рис.2).

Содержание нафиона g_{ii} в зернах при фиксированном g_e подложки варьировалось. Оно выбиралось достаточно произвольно. Тут можно говорить о малом, среднем и большом содержании. Во 2-м столбце табл. 4-8 стоит доля объема зерна подложки, свободная от углеродного материала и частиц нафиона g_{gg} (эту величину легко оценить с помощью соотношения (2)).

В столбцах 3-5 табл. 4-8 заключена информация об особенностях структуры поверхности углеродного кластера в зерне подложки. Полная поверхность углеродного кластера - S_0 , однако в электрохимическом процессе участвует лишь ее часть S_{in} .

Будем считать, что полностью задействованы в процессе и те грани кубических зерен углерода, которые непосредственно выходят на поверхность модельного куба зерна подложки, они обозначены как S_{out} . В 4-х столбцах находится активная поверхность углеродного кластера внутри зерна подложки S_{in} . Это та часть, внутренней поверхности углеродного кластера, которая находится в контакте с протонным кластером.

Соответственно, полная активная поверхность углеродного кластера

$$S_f = S_{out} + S_{in}. \quad (5)$$

Значения величин S_f содержатся в 5-х столбцах табл.4-8.

В [12] для данных табл.4-8 были рассчитаны эффективные кнудсеновские коэффициенты диффузии газа в зерне подложки D_{kn} и приведенная удельная проводимость протонного кластера в зерне подложки k^{***} .

При температуре 80 °С (при этой температуре дальше будут проводиться расчеты габаритных характеристик активного слоя катода) и нормальном давлении в камере для подачи газового реагента $p^* = 101$ кПа коэффициент молекулярной диффузии D^{**} составляет десятые доли $см^2/с$. Эта величина на порядки превышает значения, которые стоят в 6-х столбцах табл.4-8. Так что высказанное в предыдущем разделе статьи предположение о том, что кнудсеновская диффузия пренебрежимо меньше диффузии молекулярной, подтверждается.

Сделаем важное замечание. В первом разделе статьи отмечалось, что наиболее значимы для функционирования активного слоя 4 его параметра. В объеме активного слоя это доли зерен подложки g и зерен нафтона g_i , в объеме зерен подложки это доля углеродной (с платиной) массы g_e и доля нафтона g_{ii} . О том, как следует распорядиться первыми двумя параметрами, разговор был выше. Сейчас сосредоточимся на двух последних параметрах.

В табл.4-8 при фиксированном значении g_e при увеличении g_{ii} (от малых до средних и больших величин) возрастают поверхность, на которой идет электрохимический процесс (4-е столбцы) и протонная проводимость (7-е столбцы). Но диффузия газа и, соответственно, диффузия паров воды быстро падают (6-е столбцы). Поэтому для величины g_{ii} необходимо искать оптимальное значение. Этой сложной проблемой мы не занимались.

Таблица 4. Характеристики зерна подложки, $g_e = 0.072$, $S_0 = 2.66 \times 10^{-10} \text{ см}^2$.

g_{ii}	g_{gg}	$S_{out}, \text{ см}^2$	$S_{in}, \text{ см}^2$	$S_f, \text{ см}^2$	$D_{kn}, \text{ см}^2/с$	k^{***}
0.038	0.890	1.2×10^{-11}	7.68×10^{-12}	1.97×10^{-11}	2.09×10^{-3}	3.25×10^{-4}
0.383	0.545	1.2×10^{-11}	1.05×10^{-10}	1.17×10^{-10}	3.00×10^{-4}	0.045
0.535	0.393	1.2×10^{-11}	1.50×10^{-10}	1.62×10^{-10}	3.69×10^{-5}	0.205

Таблица 5. Характеристики зерна подложки, $g_e = 0.179$, $S_0 = 6.47 \times 10^{-10} \text{ см}^2$.

g_{ii}	g_{gg}	$S_{out}, \text{ см}^2$	$S_{in}, \text{ см}^2$	$S_f, \text{ см}^2$	$D_{kn}, \text{ см}^2/с$	k^{***}
0.043	0.778	3.5×10^{-11}	2.78×10^{-11}	6.28×10^{-11}	1.63×10^{-3}	2.93×10^{-4}
0.347	0.474	3.5×10^{-11}	2.53×10^{-10}	2.88×10^{-10}	1.87×10^{-4}	0.036
0.480	0.342	3.5×10^{-11}	3.63×10^{-10}	3.98×10^{-10}	2.10×10^{-5}	0.171

Таблица 6. Характеристики зерна подложки, $g_e = 0.279$): $S_0 = 9.72 \times 10^{-10} \text{ см}^2$.

g_{ii}	g_{gg}	$S_{out}, \text{ см}^2$	$S_{in}, \text{ см}^2$	$S_f, \text{ см}^2$	$D_{kn}, \text{ см}^2/\text{с}$	k^{***}
0.038	0.683	8.4×10^{-11}	2.55×10^{-11}	1.10×10^{-10}	8.61×10^{-4}	2.46×10^{-4}
0.301	0.420	8.4×10^{-11}	3.57×10^{-10}	4.41×10^{-10}	1.06×10^{-4}	0.032
0.420	0.301	8.4×10^{-11}	5.20×10^{-10}	6.04×10^{-10}	1.50×10^{-5}	0.103

Таблица 7. Характеристики зерна подложки, $g_e = 0.376$, $S_0 = 1.312 \times 10^{-9} \text{ см}^2$.

g_{ii}	g_{gg}	$S_{out}, \text{ см}^2$	$S_{in}, \text{ см}^2$	$S_f, \text{ см}^2$	$D_{kn}, \text{ см}^2/\text{с}$	k^{***}
0.049	0.576	1.63×10^{-10}	6.16×10^{-11}	2.25×10^{-10}	4.02×10^{-4}	3.06×10^{-4}
0.269	0.355	1.63×10^{-10}	4.68×10^{-10}	6.31×10^{-10}	4.81×10^{-5}	0.019
0.403	0.221	1.63×10^{-10}	7.38×10^{-10}	9.01×10^{-10}	1.19×10^{-7}	0.180

Таблица 8. Характеристики зерна подложки, $g_e = 0.494$): $S_0 = 1.622 \times 10^{-9} \text{ см}^2$.

g_{ii}	g_{gg}	$S_{out}, \text{ см}^2$	$S_{in}, \text{ см}^2$	$S_f, \text{ см}^2$	$D_{kn}, \text{ см}^2/\text{с}$	k^{***}
0.068	0.438	2.57×10^{-10}	1.49×10^{-10}	4.06×10^{-10}	1.04×10^{-4}	5.26×10^{-4}
0.223	0.283	2.57×10^{-10}	5.70×10^{-10}	8.27×10^{-10}	1.44×10^{-5}	0.015
0.292	0.214	2.57×10^{-10}	7.70×10^{-10}	1.03×10^{-9}	1.86×10^{-7}	0.036

Имея данные о величинах эффективных коэффициентов для зерен подложки (табл.4-8), можно приступить к оценке величин эффективных коэффициентов уже не для отдельных зерен, а для активного слоя катода в целом.

5. Эффективные коэффициенты для активных слоев

Будем дальше полагать, что состав активного слоя катода таков: $g = 0.5$, $g_{gas} = 0.5$ – половину объема активного слоя занимают зерна подложки, другую половину – зерна-пустоты, нафион в активном слое присутствует только в зернах подложки (табл.4-8).

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

В газовом канале (рис.4а) имеет место молекулярная диффузия. 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 газа равен $0.2 \text{ см}^2/\text{с}$. Тогда

эффективный коэффициент диффузии активного слоя рассчитывается по формуле $D^{**} = 0.2xD^*$, $\text{см}^2/\text{с}$. И согласно данным табл.3 при $g_{\text{gas}} = 0.5$

$$D^{**} = 0.2 \times 0.109 = 2.18 \times 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}. \quad (6)$$

Такой коэффициент диффузии, очевидно, должен быть одинаков для всех активных слоев независимо от характера и состава их зерен подложки (данные табл.4-8).

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

Не так обстоит дело с оценкой эффективной протонной проводимости активных слоев. Вначале с учетом данных в табл.4-8 значений концентраций нафiona в зернах подложки g_{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

$$k^* = 0.1 \times k^{***} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}. \quad (7)$$

Мы полагаем, что нафion обладает оптимальной протонной проводимостью $0.1 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ (первый множитель в правой части формулы (7)).

Эффективная протонная проводимость электронного перколяционного кластера в активном слое, каждое зерно подложки которого обладает протонной проводимостью k^{***} , должна быть рассчитана по окончательной формуле

$$k^{**} = 0.109 \times 0.1 \times k^{***}, \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}. \quad (8)$$

Первый множитель в правой части формулы (8) соответствует структуре электронного перколяционного кластера при $g = 0.5$.

Итоги всех этих только что указанных расчетов сведены в табл.9.

6. Габаритные характеристики активного слоя катода

Проведенные в предыдущем разделе оценки дают наконец возможность приступить к расчету габаритных характеристик активного слоя катода.

При восстановлении кислорода на платине в кислых средах наблюдаются два наклона поляризационной кривой – 60 мВ (область высоких потенциалов) и 120 мВ (область малых потенциалов). То, как следует проводить расчет габаритных токов катодов для случаев, когда поляризационная кривая имеет два участка с различными наклонами, было продемонстрировано в [17].

Расчет габаритных характеристик катодов будем вести в предположении, что потенциал катода $E_0 = 0.6$ В, температура топливного элемента $t = 80^{\circ}\text{C}$, давление в газовой камере $p^* = 101$ кПа, растворимость кислорода в нафине при $p^* = 101$ кПа $c_0 = 5 \times 10^{-6}$ г-моль/см³, а толщина активного слоя Δ будет варьироваться в поисках оптимальной толщины Δ^* .

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

$$L_{\text{ohm}} = [b_1 k^{**} L^3 / g S i_0]^{1/2}, \quad (9)$$

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

А характерная диффузионная длина L_d и характерный диффузионный ток I_d в области высоких потенциалов имеют вид:

$$L_d = [n F c_0 D^{**} L^3 / g S i_0]^{1/2}, \quad (11)$$

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

Здесь $b_1 = 2.6 \times 10^{-2}$ В и $b_2 = 5.2 \times 10^{-2}$ В – два наклона поляризационной кривой процесса восстановления кислорода на платине (соответственно в области высоких и малых потенциалов), $L = 100$ нм – размер ребер зерен в активном слое. S – активная поверхность граней углеродного кластера в зернах подложки, $i_0 = 1.01 \times 10^{-7}$ А/см² – ток обмена в области высоких потенциалов при $t = 80^{\circ}\text{C}$, $n = 4$ – число участвующих в электрохимическом процессе электронов, F - число Фарадея, $g = 0.5$ - доля зерен подложки в активном слое и, наконец, k^{**} - удельная протонная проводимость и D^{**} - эффективный коэффициент диффузии газов в активном слое.

Отметим, что используемый нами способ расчета габаритных характеристик активного слоя катода носит приближенный характер. Дело в том, что концентрация протонов у поверхности углеродного кластера в зерне подложки, строго говоря, отличается от концентрации протонов у внешней поверхности зерна подложки. То же замечание можно сделать и про концентрацию кислорода у поверхности углеродного кластера, там, где и происходит электрохимический процесс.

Учет этих обстоятельств потребовал бы больших расчетных усилий. Пришлось бы вести оценку протонных и газовых потоков в каждом зерне и сопрягать эти потоки с макропотоками протонов и газа во всем активном слое катода. Но вряд ли пока стоит этим заниматься, ибо расстояния, отделяющие поверхность углеродного кластера от внешней поверхности модельного куба зерна подложки, крайне малы – десятки нм. Это значит, что в зерне подложки характерные диффузионный (по газу) и омический (по протонам) токи должны быть велики (они обратно пропорциональны расстоянию). Поэтому отличие условий у поверхности углеродного кластера и на внешней поверхности зерна подложки скорее всего не должно быть значительным.

Результат расчетов максимальных габаритных токов катодов I_{\max} , А/см², которые могут быть достигнуты при оптимальной толщине Δ^* , для набора значений главных параметров зерен подложки - g_e , g_{ii} и g_{gg} – и для состава компонентов активного слоя, максимально благоприятствующих влагообмену в нем ($g = 0.5$, $g_i = 0.0$, $g_{\text{gas}} = 0.5$) представлен в табл.10.

Как и следовало ожидать, с ростом концентрации нафина в зерне подложки g_{ii} при фиксированной величине параметра g_e габаритные токи I_{\max} возрастают, а оптимальные толщины Δ^* убывают. Ибо при этом растет доля активной поверхности углеродного кластера $S = S_f$ и величина эффективной удельной протонной проводимости электронного перколяционного кластера в активном слое k^{**} , как об этом свидетельствуют данные табл.9.

Таблица 10. Зависимость максимальных габаритных токов I_{\max} и соответствующих им толщин активного слоя Δ^* от состава компонентов в зернах подложки, $g = 0.5$, $g_i = 0.0$, $g_{\text{gas}} = 0.5$, $E_0 = 0.6$ В, $t = 80^{\circ}\text{C}$, $p^* = 101$ кПа (модельный куб 100x100x100).

g_e	g_{ii}	g_{gg}	I_{\max} , А/см ²	Δ^* ,МКМ
0.072	0.038	0.890	0.136	88
	0.383	0.545	1.047	59
	0.535	0.393	1.455	55

0.179	0.043	0.778	0.258	52
	0.347	0.474	1.564	41
	0.480	0.342	2.161	33
0.279	0.038	0.683	0.319	37
	0.301	0.420	1.803	31
	0.420	0.301	2.491	27
0.376	0.049	0.576	0.521	27
	0.269	0.355	2.039	23
	0.403	0.221	2.980	22
0.494	0.068	0.438	0.824	21.1
	0.223	0.283	2.126	20.2
	0.292	0.214	2.714	20.0

Теперь посмотрим, как сказывается на значениях габаритных токов величина параметра g_e . Видно, что с ростом g_e токи I_{max} существенно возрастают. Причина этого понятна. В табл. 9 при увеличении g_e растет и общая поверхность углеродного кластера S_0 , на которой совершается электрохимический процесс генерации тока.

Полезно сопоставить данные табл.10, полученные для состава компонентов в активном слое катода - $g = 0.5$, $g_i = 0.0$, $g_{gas} = 0.5$ – с тем что в аналогичных условиях имеет место в активных слоях катода с составом компонентов - $g = 0.5$, $g_i = 0.25$, $g_{gas} = 0.25$. Расчет характеристик таких активных слоев проводился в [12]. Результаты расчета представлены в табл.11.

При концентрациях $g = 0.5$, $g_i = 0.25$, $g_{gas} = 0.25$ отвод воды в активном слое катода значительно затруднен. Однако расчетные величины габаритных токов в этом случае гораздо выше. Рассмотрим рис.5. На нем по данным табл.10 и 11 построены зависимости максимальных габаритных токов I_{max} от содержания углеродной компоненты (и количества платины) в зернах подложки g_e (кривые 1-3 соответствуют данным табл.11, кривые 1'-3' - данным табл.10). Кривые 1-1' соответствуют большим концентрациям нафтона в зернах подложки g_{ii} , кривые 2-2' - средним, кривые 3-3' - малым.

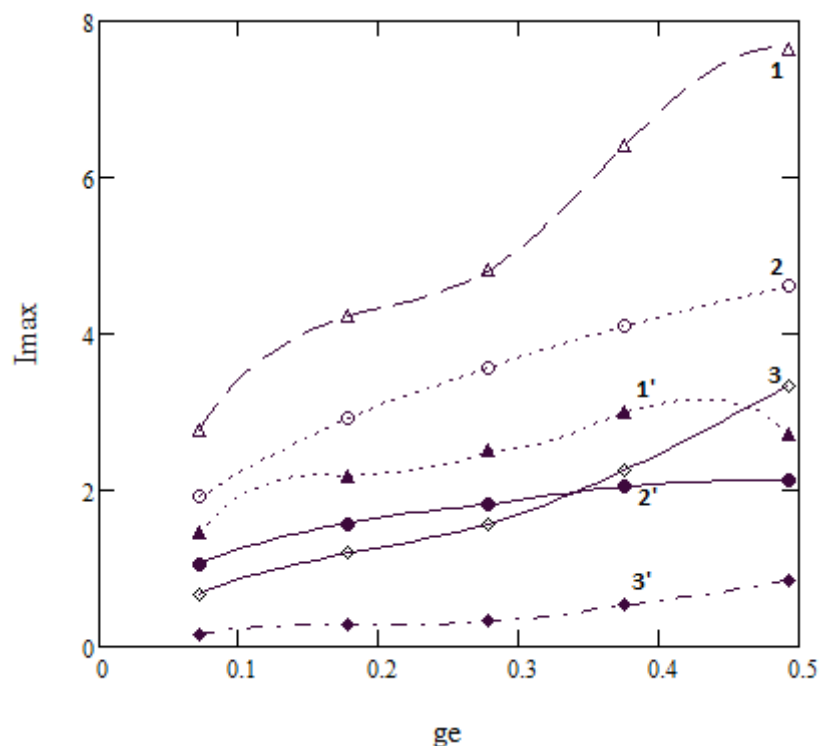


Рис.5. Зависимость максимальных габаритных токов, генерируемых в активном слое катода топливного элемента с полимерным электролитом I_{\max} (кривые 1-3 построены по данным табл.11, кривые 1'-3' построены по данным табл.10) от состава компонентов в зернах подложки (дополнительные пояснения можно найти в тексте данной статьи). Давление в камере для подачи газового реагента $p^* = 101$ кПа, потенциал катода $E_0 = 0.6$ В, температура $t = 80$ °С.

Таблица 11. Зависимость максимальных габаритных токов I_{\max} и соответствующих им оптимальных толщин активного слоя Δ^* от состава компонентов зерен подложки, $g = 0.5$, $g_i = 0.25$, $g_{\text{gas}} = 0.25$, $E_0 = 0.6$ В, $t = 80$ °С, $p^* = 101$ кПа (модельный куб $100 \times 100 \times 100$).

g_e	g_{ii}	g_{gg}	I_{\max} , А/см ²	Δ^* , мкм
0.072	0.038	0.890	0.66	89.9
	0.383	0.545	1.90	37.8
	0.535	0.393	2.76	34.1
0.179	0.043	0.778	1.18	50.1
	0.347	0.474	2.91	23.8
	0.480	0.342	4.21	21.6
0.279	0.038	0.683	1.56	37.4
	0.301	0.420	3.56	19.1
	0.420	0.301	4.80	17.1
0.376	0.049	0.576	2.24	25.7
	0.269	0.355	4.08	15.7
	0.403	0.221	6.39	14.3

0.494	0.068	0.438	3.32	17.3
	0.223	0.283	4.59	13.7
	0.292	0.214	7.64	13.7

Малые, средние и большие концентрации нафтона в зернах подложки выбирались достаточно произвольно, поэтому кривые на рис.5 не растут монотонно. Однако несомненно видна тенденция: с увеличением содержания платины в зернах подложки (увеличение параметра g_e) токи I_{\max} растут. При этом видно, что габаритные токи в табл.11 (активный слой катода с составом $g = 0.5$, $g_i = 0.25$, $g_{\text{gas}} = 0.25$) значительно превышают аналогичные величины токов в табл.10 (активный слой катода с составом $g = 0.5$, $g_i = 0.0$, $g_{\text{gas}} = 0.5$).

Таким образом, улучшение условий для отвода образующейся в активном слое воды влечет за собой снижение получаемых при этом максимальных габаритных токов. А вот значения величин для больших токов (в последней строке $I_{\max} = 7.64 \text{ A/cm}^2$!), представленных в табл.11 уже, видимо, требуются проведение более детальных и гораздо более сложных расчетов не по упрощенным формулам (10)-(13), а по формулам, в которые будут входить кроме тока обмена еще ряд параметров зерен подложки, входящих в табл.4-8 - эффективный коэффициент кнудсеновской диффузии D_{kn} , cm^2/c , эффективная проводимость протонного перколяционного кластера в зернах подложки k^{**} и другие параметры структуры зерна подложки.

Такие расчеты вкупе с учетом условий влагообмена в активном слое катода должны были бы дать окончательный ответ на вопрос, какие из токов (данные 4-го столбца табл.11) реально осуществимы, а какие нет.

Проведем еще одно сопоставление данных табл.10 и 11. На рис.6 представлена составленная по данным табл.10 и 11 зависимость от концентрации углеродной массы в зернах подложки g_e величин условного расхода катализатора (платины), приходящегося на ватт генерируемой в катоде топливного элемента с полимерным электролитом электроэнергии. А если точнее, то величины отношения g_e/W_{\max} , где $W_{\max} = 0.6 \times I_{\max}$.
Общий вывод: расход платины минимален при малых загрузках зерен подложки углеродным материалом, с его ростом величина g_e/W_{\max} начинает расти.

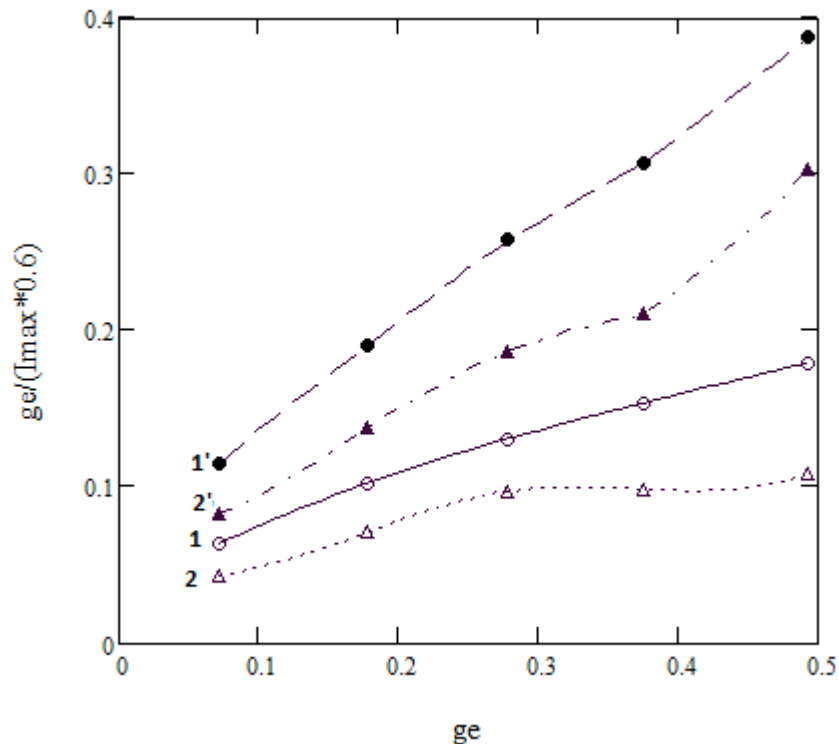


Рис.6. Зависимость величин условного расхода катализатора (платины) на ватт генерируемой в катоде топливного элемента с полимерным электролитом электроэнергии g_e / W от состава компонентов (углеродного материала, нафiona и пор-пустот) в зернах подложки (дополнительные пояснения можно найти в тексте данной статьи, кривые 1-2 построены по данным табл.11, кривые 1'-2' построены по данным табл.10). Давление в камере для подачи газового реагента $p^* = 101$ кПа, потенциал катода $E_0 = 0.6$ В, температура $t = 80$ °С.

Рис.6 также вновь демонстрируют предпочтительность состава активного слоя катода $g = 0.5, g_i = 0.25, g_{gas} = 0.25$ перед составом $g = 0.5, g_i = 0.0, g_{gas} = 0.5$, который обеспечивает наилучшие условия для влагообмена в активном слое катода. Но здесь опять же следует отметить, что данные табл.11 должны быть верифицированы на возможность реальных условий отвода воды из активного слоя катода с составом $g = 0.5, g_i = 0.25, g_{gas} = 0.25$.

7. Заключение

Одно из принципиальных отличий активного слоя катода от других узлов, входящих в состав МЭБ в топливном элементе с полимерным электролитом, заключается в том, что активный слой имеет крайне сложную структуру, которую в целом характеризуют 8 параметров.

Однако наиболее значимыми для активного слоя являются пять параметров, назовем их. Прежде всего, это доля объема активного слоя, приходящаяся на зерна подложки, обозначим ее как g . Зерна подложки представляют собой агломераты углеродных частиц, покрытых платиной, в состав зерен подложки входят также молекулы нафтона и микропустоты. В статье показано, что в целях экономии катализатора (платины) и для получения больших габаритных токов необходимо, чтобы $g = 0.5$ или было близко к этому значению.

Второй важный параметр структуры активного слоя – доля зерен полимерного электролита (агломераты молекул нафтона) g_i , которые должны обеспечивать в активном слое транспорт протонов. В статье анализируется модель равновеликих кубических зерен трех типов, поэтому величину доли зерен-пустот g_{gas} , по которым в активный слой поступают молекулы кислорода определяет очевидное соотношение: $g + g_i + g_{gas} = 1$.

Третий и четвертый параметры структуры активного слоя – это g_e и g_{ii} : доля объема углеродной компоненты в зернах подложки и доля объема нафтона в них. К поверхности углеродного кластера в зерне подложки, на которой высажена платина и где происходит электрохимический процесс требуется подавать не только протоны (по кластеру из частиц нафтона), но и кислород по газовым порам. Величину их объемной доли g_{gg} определяет также очевидное соотношение $g_e + g_{ii} + g_{gg} = 1$.

Наконец, последний важный пятый параметр – это оптимальная толщина активного слоя Δ^* . При ее достижении габаритный ток в активном слое катода достигает максимально возможного значения I_{max} .

Оптимальная величина для доли зерен подложки определена, $g = 0.5$. Но доли зерен нафтона g_i и зерен-пустот g_{gas} остаются неопределенными. При этом их сумма фиксирована: $g_i + g_{gas} = 0.5$. Если мы хотим организовать максимально успешный отвод из активного слоя продукта электрохимического процесса восстановления кислорода – воды, то, как показано в данной статье, состав активного слоя должен быть таким: $g = 0.5$, $g_i = 0.0$, $g_{gas} = 0.5$. Назовем этот вариант структуры активного слоя – вариант №1.

В этом случае покидающие зерна подложки пары воды (в этих зернах действует медленный кнудсеновский режим диффузии) сразу же оказываются в зернах-пустотах, образующих газовый перколяционный кластер. В нем осуществляется уже быстрая молекулярная диффузия, что очень облегчает влагообмен в активном слое.

А что будет, если выбрать вариант структуры активного слоя, например, таким - вариант №2: $g = 0.5$, $g_i = 0.25$, $g_{gas} = 0.25$? Ясно, что трудности с отводом воды возрастут, что отчетливо было продемонстрировано в статье. А как будет с величинами

генерируемых в варианте №2 габаритных токов? Ответ на этот вопрос был также дан в статье. Кроме того, было произведено, сравнение габаритных характеристик активных слоев катодов для вариантов активных слоев №1 и №2.

Чтобы это сделать проводилось компьютерное моделирование и структуры зерен подложки. И варьировался состав их структуры: изменялись объемная доля углеродного компонента - g_e , нафiona - g_{ii} и микропустот - g_{gg} .

Необходимо отметить, что зерна подложки играют важнейшую роль в функционировании активного слоя, на них ложится двойная нагрузка. Их оптимальная структура обязана не только обеспечивать в каждом зерне подложки наилучшие условия для протекания электрохимического процесса, но и поддерживать процессы транспорта в активном слое протонов и молекул кислорода.

Сравнение процессов генерации тока в вариантах №1 и №2 привело к следующим общим результатам. Была установлена общая тенденция. Выяснилось, что получение больших значений габаритного тока требует высоких значений параметра g_e (большого расхода платины). А вот для достижения низких расходов платины на единицу электрической мощности необходимо уже работать с минимально возможными значениями параметра g_e (с минимальными расходами платины).

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

Параметры активного слоя катода с полимерным электролитом:

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

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

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

Δ – толщина активного слоя, она будет варьироваться

Δ^* - оптимальная толщина активного слоя

$k = 0.1$ Ом⁻¹см⁻¹ - удельная оптимальная протонная проводимость нафioна

$D = 0.2$ см²/с - коэффициент молекулярной диффузии кислорода в зернах-пустотах в активном слое при $t = 80^{\circ}\text{C}$ и давлении в камере для подачи газового реагента $p^* = 101$ кПа

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

I , А/см² – габаритный ток активного слоя катода

I_{\max} , А/см² – максимальный габаритный ток активного слоя катода, достигаемый при оптимальной толщине активного слоя катода Δ^*

W – удельная мощность

g - доля зерен подложки в активном слое

g_i – доля зерен нафiona в активном слое

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

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

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

Электрохимические параметры:

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

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

$E_0 = 0.6$ В - потенциал катода

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

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

$n = 4$ – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе восстановления кислорода

$i_0 = 1.01 \times 10^{-7}$ А/см² – ток обмена в области высоких потенциалов при $t = 80^\circ\text{C}$

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

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_{out} – поверхность граней углеродного кластера, выходящих на поверхность модельного куба зерна подложки

S_0 - полная поверхность углеродного кластера в зерне подложки

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

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

$S_f = S_{\text{out}} + S_{\text{in}}$ – полная активная поверхность углеродного кластера в зерне подложки

D_{kn} , см²/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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borup R., Meyers J., Pivovarov 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. Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. М.: Эдиториал УРСС, 2001, 144 с.
6. Чирков Ю.Г. // *Электрохимия*. 1999. Т. 35. С. 1449. [*Chirkov Yu.G. // Russ. J. Electrochem.* 1999. V. 35. P. 1281]
7. Xie J., Wood I. D.L., Wayne D.M., Zawodzinski T.A., Atanassov P., Borup R.L. // *J. Electrochem. Soc.* 2005. V. 152. P. A104.
8. Mukherjee P. P., Wang C. Y. // *J. Electrochem. Soc.* 2006. V. 153. P. A840.
9. Rong F., Huang C., Liu Z.-S., Song D., Wang Q. // *J. Power Sources*. 2008. V.175. P. 699.
10. Rong F., Huang C., Liu Z.-S., Song D., Wang Q. // *J. Power Sources*. 2008. V.175. P. 712.
11. PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications. Ed. Zhang J. 2008. Springer-Verlag London Limited. 1137p.
12. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Катод топливного элемента с твердым полимерным электролитом: конструирование оптимальной структуры активного слоя» // *Электрохимия*, статья принята к печати.
13. Weber A.Z., Hickner M.A. // *Electrochimica Acta*. 2008. V. 53. P. 7668.
14. 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]
15. 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]
16. 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]

17 . 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.]