

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АКТИВНОГО СЛОЯ КАТОДА ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ: УЧЕТ ПРОЦЕССА ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА В ЗЕРНАХ ПОДЛОЖКИ

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 нафием. Моделировалась не только транспортная структура активного слоя, позволяющая доставлять электроны, протоны и молекулы кислорода для совершения электрохимического процесса восстановления кислорода в любом сечении активного слоя, но также моделировалась и структура зерен подложки (агломераты углеродных частиц, на поверхность которых нанесена платина). Рассчитаны поляризационные кривые с учетом омических и диффузионных ограничений (подача протонов и кислорода), которые неизбежно возникают в зернах подложки. Изучено два состояния зерен подложки: их поры полностью свободны от воды, поры полностью затоплены водой. Продемонстрировано, что затопление пор зерен подложки способно привести к резкому снижению величин габаритных токов. Впервые установлено, что по причине омических и диффузионных ограничений, возникающих в зернах подложки, активный слой катода с нафием становится дважды распределенной системой: по толщине активного слоя (вдоль этой координаты изменяется поляризация катода и концентрация кислорода в нем), и по толщине зерен подложки.

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

Топливные элементы с твердым полимерным электролитом (нафием) считаются одним из наиболее обещающих источников экологически чистой и высокоэффективной электроэнергии в XXI веке. В этих электрохимических устройствах наиболее проблемным узлом является катод, где совершается процесс восстановления кислорода в кислой среде:

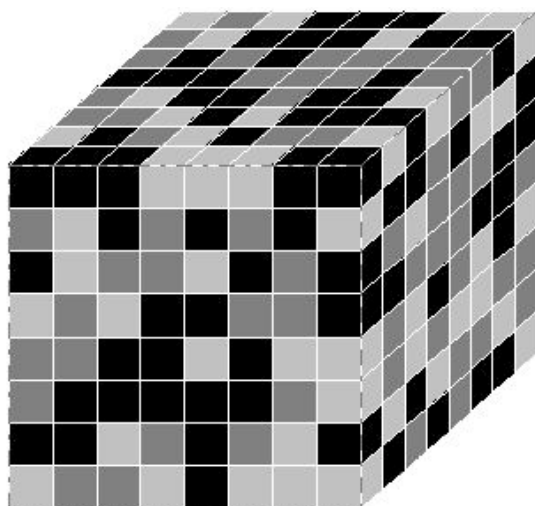


Многие аспекты механизма генерации тока в активных слоях катодов топливных элементов с нафием до сих пор остаются до конца не проясненными. Структура активных слоев катодов с нафием и платиной на углеродных носителях многокомпонентна и крайне сложна (характеризуется 8-10 параметрами). Провести ее компьютерное моделирование удалось лишь после того как был проведен большой комплекс исследований по методикам просвечивающей микроскопии: ТЕМ (transmission electron microscopy) и SEM (scanning electron microscopy) [1–5].

Компьютерная модель структуры активного слоя катода

В активном слое катода с нафием должны быть, прежде всего, созданы каналы для подачи всех участников (равенство (1)) электрохимического процесса – молекул кислорода, протонов и электронов – и отвода продукта реакции, воды. Все это вкуче образует «первичную», транспортную структуру активного слоя. Модельно ее можно представить в виде композиции из зерен подложки (агломераты углеродных частиц, на поверхность которых нанесен катализатор, платина), зерен нафия (агломераты молекул нафия), и зерен-пустот.

Образчик подобной модели активного слоя катода с нафием - «модель равновеликих кубических зерен трех типов» [6] - представлен на рис.1. Выбранный для расчетов модельный куб обязан иметь макроскопические размеры, ибо размеры ребер кубических зерен $L \sim 100 \text{ нм} = 10^{-5} \text{ см}$, а толщина активного слоя $\Delta \sim 10 \text{ мкм} = 10^{-3} \text{ см}$. Поэтому исследуемый модельный куб, имитирующий активный слой катода с нафием, должен быть достаточно велик. При проведении расчетов предполагалось, что объем модельного куба $100 \times 100 \times 100 = 10^6$, складывается из миллиона зерен трех типов.



Кубик 8x8x8

рис. № 2

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

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

$$g + g_i + g_{gas} = 1. \quad (2)$$

В модельном кубе (рис.1) спонтанно возникают кластеры (совокупности связанных между собой зерен того или иного типа). Такие перколяционные кластеры, простирающиеся на всю толщину активного слоя, обеспечивают полноценное протекание электрохимического процесса (равенство (1)) в любом сечении активного слоя. Условия, при которых становится возможным образование таких кластеров, являющихся каналами для подачи в активный слой электронов, протонов и молекул кислорода, свойства таких кластеров – все это должно обсуждаться в рамках особого раздела математики и теоретической физики – в теории перколяции [7].

«Вторичная» структура активного слоя катода, где собственно и совершается процесс восстановления кислорода, содержится в зернах подложки. Модель структуры зерен подложки (предполагается, что все такие зерна однотипны), предложенная в [8], представлена на рис.2.

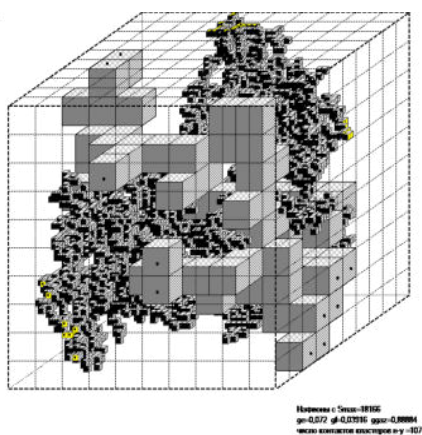


Рис.2. Модель «вторичной» структуры активного слоя катода топливного элемента с полимерным электролитом. Модельное представление зерна подложки. Углеродный кластер из крупных серых кубиков в центре зерна подложки – канал для транспорта электронов. Кластер из мелких кубиков нафiona (помечены черным цветом) позволяет

осуществлять транспорт протонов от границ зерна подложки к поверхности углеродного кластера, где находится катализатор – платина. Остальное пространство модельного куба - поры-пустоты - канал для подачи молекул кислорода и отвода 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 зерна подложки размером $10 \times 10 \times 10$.

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

$$g_e + g_{ii} + g_{gg} = 1. \quad (3)$$

Таким образом, общее число способных варьироваться параметров, характеризующих в целом структуру активного слоя, равно 8. Перечислим их. Это любая пара величин, стоящих в соотношении (2) (третью величину определяет равенство (2)), любая пара величин, стоящих в соотношении (3), и тройка размеров для компонент, входящих в состав структуры зерна подложки: размер ребер кубических зерен подложки L , размер кубиков углерода d и кубиков нафiona δ и, наконец, толщина активного слоя Δ (ее оптимальное значение должно быть рассчитано). Сюда, впрочем, можно было бы еще добавить способ нахождения, параметры и количество кристалликов платины на углеродных частицах.

Количество углеродного материала в зерне подложки g_e может варьироваться в достаточно широких пределах: от минимально возможного до предельно допустимых значений. Углеродные кластеры в зернах обязаны соединять между собой все три пары противоположных граней зерен подложки, что и обеспечивает возникновение в активном слое (рис.1) полноценного электронного кластера – это обстоятельство и минимизирует величину параметра g_e . При возрастании же g_e выше, примерно, значения $g_e = 0.5$ поверхность углеродного кластера начинает сокращаться, поэтому возможности для проведения электрохимического процесса в зерне подложки падают.

В [8] был проведен расчет основных параметров зерен подложки для ряда величин g_e . К примеру, для $g_e = 0.279$ эти параметры собраны в табл.1.

В табл.1 S_0 - полная поверхность углеродного кластера в зерне подложки, S_{in} – активная (для электрохимического процесса) поверхность углеродного кластера внутри зерна подложки, D_{kn} , $\text{см}^2/\text{с}$ - эффективный коэффициент кнудсеновской диффузии газа в порах зерна подложки (при условии, что все поры свободны от влаги), k^{***} -

эффективная приведенная проводимость протонного кластера в зернах подложки. Если теперь для зерна подложки с $g_e = 0.279$ начать достаточно произвольно варьировать концентрацию нафина g_{ii} (данные первого столбца), то для только что перечисленных величин и получим (один из результатов расчетов, проведенных в [8]) значения, представленные в табл.1.

Таблица 1. Характеристики структуры и величины характерных параметров в зернах подложки (модельный куб $10 \times 10 \times 10$), $g_e = 0.279$, $S_0 = 9.72 \times 10^{-10} \text{ см}^2$.

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

Отметим еще, что в зернах подложки генерация тока возможна лишь в тех локусах поверхности углеродного кластера, которые находятся в контакте с протонным кластером (рис.2). То есть, реально электрокатализ идет не на всей поверхности углеродного кластера $S_0 = 9.72 \times 10^{-10} \text{ см}^2$, а лишь на ее части S_{in} .

Учет диффузионных ограничений в зернах подложки

Данные табл.1 (предпоследние столбцы) показывают, что $D_{kn}, \text{ см}^2/\text{с}$ эффективные коэффициенты кнудсеновской диффузии газа в порах зерна подложки $D_{kn}, \text{ см}^2/\text{с}$ малы при условии, что эти поры свободны от влаги. А если поры заполнены водой, то коэффициенты диффузии кислорода в них становятся еще меньше. Таким образом, учитывать диффузионные ограничения в зернах подложки в общем случае необходимо. Займемся этим.

Чтобы излишне не усложнять диффузионные расчеты, будем полагать, что параметры активного слоя катода с нафином (рис.1) выбраны так: пусть $g = 0.5$, $g_i = 0$ и $g_{gas} = 0.5$. Половина объема активного слоя занята зернами подложки, другая половина – зернами-пустотами. Зерна нафина ($g_i = 0$) в активном слое отсутствуют, однако, как это следует из данных табл.1, некоторое количество нафина g_{ii} в зернах подложки есть. «Первичная» структура с параметрами $g = 0.5$, $g_i = 0$ и $g_{gas} = 0.5$ имеет то достоинство, что в ней (это можно показать строго) практически в каждом зерне подложки имеет место

диффузия молекул кислорода вглубь зерна подложки лишь с одной из 6-ти его граней, поэтому диффузионная задача становится одномерной и легко решаемой.

Диффундирующий в зерно подложки кислород при удалении от фронтальной грани зерна в ходе электрохимического процесса постепенно поглощается на доступных кислороду участках поверхности углеродного кластера. Структура углеродного кластера в зернах подложки сложна, ее точное описание затруднено, поэтому будем полагать, что доступная для электрокатализа поверхность углеродного кластера «размазана» равномерно по объему зерна подложки с плотностью S_{in}/L^3 .

Второе допущение – для простоты расчетов будем пренебрегать переносом кислорода по частицам нафиона, входящим в зерна подложки в протонный кластер. Будем полагать, что кислород может продвигаться в зерне подложки только по пространству, свободному от углеродного материала и нафиона, по порам, суммарный объем которых равен g_{gg} (данные табл.1).

При наличии этих допущений диффузионный процесс с поглощением кислорода описывает уравнение, которое в безразмерных координатах имеет такой вид:

$$dc^{**2}/dy^{*2} = \alpha c^{**}, \quad (4)$$

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

$$\alpha = i_0 e^\eta S_{in}/nFDc_0L, \quad (5)$$

в нем i_0 - ток обмена, η - приведенная поляризация в том сечении активного слоя, где находится данное зерно подложки, $n = 4$ – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе восстановления кислорода, F – число Фарадея, D – коэффициент диффузии кислорода в зерне подложки.

Граничные условия для уравнения (4):

$$y = 0 \quad c^{**} = c \quad (6)$$

$$y^* = 1 \quad d(c^{**})/dy^* = 0, \quad (7)$$

где c в граничном условии (6) – концентрация кислорода на входе в зерно подложки (при $y = 0$) в том сечении активного слоя, где находится данное зерно подложки.

Тогда решение уравнения (4) имеет вид:

$$c^{**} = (c/c_0) [\cosh[\alpha^{1/2}(1 - y^*)]/\cosh(\alpha^{1/2})]. \quad (8)$$

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

$$i = - i^* dc^{**}/dy^* \quad (9)$$

где $i^* = nFDc_0L$, A – характерный ток. С учетом решения (8) и формулы (9) имеем окончательно:

$$i = [nFDc_0Li_0S_{in}]^{1/2} x(c/c_0) x e^{\eta/2} x \tanh[(i_0 S_{in}/nFDc_0L)^{1/2} e^{\eta/2}]. \quad (10)$$

Получен важнейший результат. Выясняется, что если диффузионные ограничения по подаче кислорода в зерна подложки необходимо учитывать, то активный слой катода с нафионом становится дважды распределенной системой: по координате x , по толщине активного слоя (вдоль этой координаты изменяется поляризация η и концентрация кислорода c), и по координате y , по толщине зерна подложки. Поэтому габаритный ток I теперь уже в общем случае пропорционален не $e^{\eta_0/2}$ (предельный режим, когда диффузионные ограничения по подаче кислорода в зерна подложки можно считать пренебрежимо малыми, η_0 – поляризация активного слоя катода), а $e^{\eta_0/4}$. Что не может не привести к заметному уменьшению величин габаритных токов, генерируемых в катодах с нафионом.

Расчет габаритных характеристик активного слоя катода

Переходим к заключительной части статьи, к расчету габаритных характеристик катодов с нафионом. Необходимо проанализировать, как наличие в зернах подложки (рис.2) омических (подача протонов к покрытой катализатором поверхности углеродного кластера) и диффузионных (подача молекул кислорода) ограничений меняет величину габаритных токов в катоде.

Вначале отметим, что при восстановлении кислорода на платине в кислых средах наблюдаются два наклона поляризационной кривой – 60 мВ (область высоких потенциалов) и 120 мВ (область малых потенциалов) [9-12]. То, как следует проводить расчет габаритных токов катодов для случаев, когда поляризационная кривая имеет два участка с различными наклонами, было продемонстрировано в [13].

Расчет поляризационных кривых катодов с кислородом будем вести в предположении, что температура топливного элемента $t = 80^\circ\text{C}$, давление в газовой камере $p^* = 101$ кПа, растворимость кислорода в нафине $c_0 = 5 \times 10^{-6}$ г-моль/см³, а значение толщины активного слоя Δ (в поисках оптимума Δ^*) будет позднее варьироваться.

Еще важное для дальнейшего замечание общего характера. Проводя расчет габаритных токов, следует договориться о том, какие характеристики зерен подложки в активном слое выбираются (вновь подчеркнем, что все зерна подложки в активном слое идентичны). Из табл.1 для структуры зерен подложки возьмем данные, содержащиеся в последней строчке. Ибо, как свидетельствуют эксперименты, наблюдается явная

тенденция частиц нафiona скапливаться вокруг частиц углерода, входящих в зерне подложки в углеродный кластер. Ввиду этого из трех возможностей в табл.1 для значений объемных концентраций нафiona g_{ii} мы выбрали наибольшее значение. Таким образом, набор параметров для зерна подложки имеет вид: $g_e = 0.279$, $g_{ii} = 0.420$, $g_{gg} = 0.301$, доступная для электрокатализа поверхность углеродного кластера - $S_{in} = 5.20 \times 10^{-10} \text{ см}^2$, полная поверхность углеродного кластера – $S_0 = 9.72 \times 10^{-10} \text{ см}^2$.

Расчеты габаритных характеристик катодов с нафионом естественно начать с идеального предельного случая. Будем полагать, что, как это обычно и делается до сих пор, ограничений в зернах подложки для генерации тока можно не учитывать. Обычно неявно предполагается, что ввиду малости размеров зерен подложки можно в них пренебречь всеми ограничениями: полагать, что вся поверхность углеродного кластера S_0 в зерне доступна для электрохимического процесса. Тогда в области высоких потенциалов характерная омическая длина L_{ohm} и характерный омический ток I_{ohm} , характерная диффузионная длина L_d и характерный диффузионный ток I_d имеют следующий вид:

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

$$I_{ohm} = [b_1 k^{**} g S_0 i_0 / L^3]^{1/2}. \quad (12)$$

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

$$I_d = [n F c_0 D^{**} g S_0 i_0 / L^3]^{1/2}. \quad (14)$$

При расчетах предполагается, что $E_{st} = 1.05 \text{ В}$ – стационарный потенциал катода, $E^* = 0.825 \text{ В}$ – потенциал точки излома на поляризационной кривой, $E_0 = 0.6 \text{ В}$ - потенциал катода, $b_1 = 2.6 \times 10^{-2} \text{ В}$ и $b_2 = 5.2 \times 10^{-2} \text{ В}$ – два наклона поляризационной кривой процесса восстановления кислорода на платине (соответственно в области высоких и малых потенциалов), $L = 10^{-5} \text{ см}$ – размер ребер зерен в активном слое, $i_0 = 1.01 \times 10^{-7} \text{ А/см}^2$ – ток обмена в области высоких потенциалов, $n = 4$ – число участвующих в электрохимическом процессе электронов, $F = 9.65 \times 10^4 \text{ Кл/моль}$ – число Фарадея, $g = 0.5$ - доля зерен подложки в активном слое и, наконец, k^{**} - эффективная удельная протонная проводимость и D^{**} - эффективный коэффициент диффузии газов в активном слое.

Для проведения расчета по формулам (11)-(14) теперь необходимо определить величины k^{**} и D^{**} . Можно показать, что в выбранной нами для расчетов структуре активного слоя с параметрами $g = 0.5$, $g_i = 0$ и $g_{gas} = 0.5$ коэффициент диффузии D^{**} (в порах-пустотах реализуется процесс молекулярной диффузии) достигает максимально возможной величины: $D^{**} = 0.2 \text{ см}^2/\text{с} \times 0.109 = 2.18 \times 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$. А с учетом значения $k^{***} = 0.103$ в последней строке табл.1 и того факта, что при оптимальном увлажнении удельная проводимость нафiona $k_0 = 0.1 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, получим, что $k^{**} = 0.1 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1} \times 0.103 \times 0.109 =$

$1.12 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Отметим, что в соответствии расчетами, проведенными в [14], множители 0.109 в выражениях для k^{**} и D^{**} возникли, потому что и зерна-пустоты, и зерна подложки входят в состав соответствующих перколяционных кластеров с одной и той же концентрацией $g = g_{\text{gas}} = 0.5$.

Очевидно, что формулы (11)-(14) являются предельным случаем более общих выражений, которые возникнут, если учесть конечно же имеющиеся в реальности омические и диффузионные ограничения в зернах подложки, о чем уже говорилось выше. Эти общие формулы имеют следующий вид:

$$L_{\text{ohm}} = [b_1 k^{**} L^3 / g (n F D c_0 L i_0 S_{in})^{1/2}]^{1/2}, \quad (15)$$

$$I_{\text{ohm}} = [b_1 k^{**} g (n F D c_0 L i_0 S_{in})^{1/2} / L^3]^{1/2}. \quad (16)$$

$$L_d = [n F c_0 D^{**} L^3 / g (n F D c_0 L i_0 S_{in})^{1/2}]^{1/2}, \quad (17)$$

$$I_d = [n F c_0 D^{**} g (n F D c_0 L i_0 S_{in})^{1/2} / L^3]^{1/2}. \quad (18)$$

Формулы (15)-(18) имеют общий характер: они описывают как случаи наличия, так и случаи отсутствия омических и диффузионных ограничений в зернах подложки. А именно имеют место два предельных режима генерации тока:

Внутридиффузионный режим реализуется, если стоящий в формуле (10) под гиперболическим тангенсом аргумент

$$(i_0 S_{in} / n F D c_0 L)^{1/2} e^{\eta/2} \geq 1.0, \text{ тогда } i = (n F D c_0 L i_0 S_{in})^{1/2} x (c/c_0) x e^{\eta/2}. \quad (19)$$

В этом случае при расчете габаритных токов следует пользоваться формулами (15)-(18).

Кинетический режим реализуется, если

$$(i_0 S_{in} / n F D c_0 L)^{1/2} e^{\eta/2} \leq 0.1, \text{ тогда } i = i_0 S_{in} x (c/c_0) x e^{\eta}. \quad (20)$$

Теперь при расчете габаритных токов следует уже пользоваться формулами (11)-(14).

Итак, все готово для расчетов габаритных токов, приступим к ним. Вначале предположим, что мы ничего не знаем о возможности наличия в зернах подложки каких-либо ограничений. Будем полагать, что вся поверхность зерен подложки $S_0 = 9.72 \times 10^{-10} \text{ см}^2$ участвует в электрохимическом процессе. Тогда надо пользоваться формулами (11)-(14). В этом случае поляризационная кривая имеет вид кривой 1 на рис.3. Как показывают данные табл.2, габаритные токи I способны достигать очень больших значений, потому что в этом случае $I \sim e^{\eta_0/2}$, где η_0 – поляризация катода.

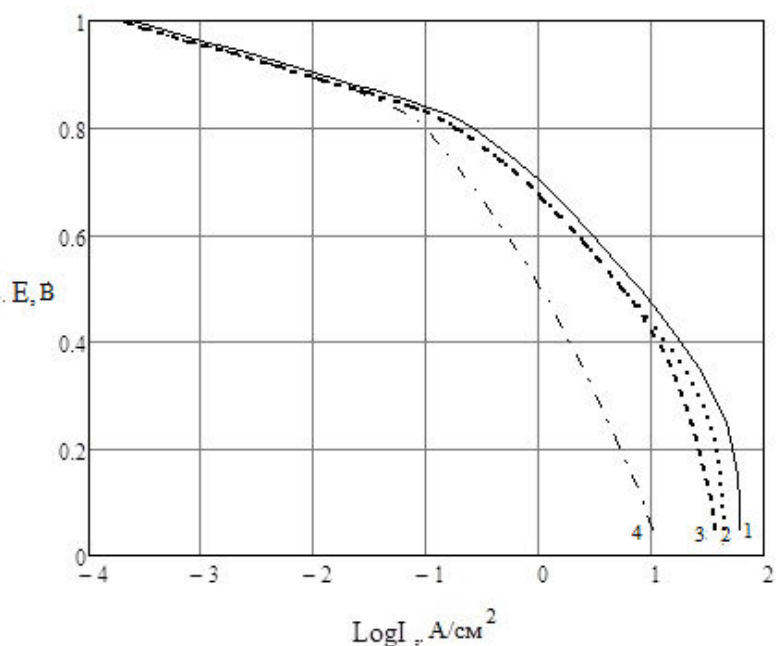


Рис.3. Зависимость габаритных токов топливного элемента с нафионом I от потенциала катода E_0 . 1 – отсутствие каких-либо ограничений при генерации тока в зернах подложки, 2 – учет в зернах подложки влияния омических ограничений при отсутствии диффузионных ограничений, 3 – учет всех ограничений по подаче протонов и кислорода, поры зерен подложки свободны от воды (кнудсеновская диффузия), 4 – учет всех ограничений по подаче протонов и кислорода, поры зерен подложки заполнены водой.

Таблица 2. Зависимость габаритного тока катода с нафионом и платиной I от потенциала E_0 (полный неучет роли зерен подложки в процессах генерации тока, параметры кривой 1 на рис.3)

$E_0, \text{В}$	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
$I, \text{А/см}^2$	2.40×10^{-4}	1.12×10^{-2}	0.26	1.02	3.01	7.82	18.45	36.60	53.46	60.00

Таблица 3. Зависимость габаритного тока катода с нафионом и платиной I от потенциала E_0 (в зернах подложки нет ограничений по диффузии кислорода, есть ограничения по подаче протонов, параметры кривой 2 на рис.3)

$E_0, \text{В}$	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
$I, \text{А/см}^2$	1.76×10^{-4}	8.22×10^{-3}	0.19	0.75	2.20	5.72	13.49	26.77	39.11	43.90

Таблица 4. Зависимость габаритного тока катода с нафионом и платиной I от потенциала E_0 (в зернах подложки есть ограничения по подаче протонов, вода в порах полностью отсутствует, параметры кривой 3 на рис.3)

$E_0, \text{В}$	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
$I, \text{А/см}^2$	1.8×10^{-4}	8.2×10^{-3}	0.19	0.75	2.19	5.50	11.47	18.92	26.90	34.38

Таблица 5. Зависимость габаритного тока катода с нафионом и платиной I от потенциала E_0 (в зернах подложки есть ограничения по подаче протонов, все поры заполнены водой, параметры кривой 4 на рис.3)

$E_0, \text{В}$	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
$I, \text{А/см}^2$	1.8×10^{-4}	7.78×10^{-3}	0.097	0.24	0.52	1.04	1.90	3.25	5.32	8.43

Однако из-за реального наличия омических и диффузионных ограничений в зернах подложки расчет поляризационных кривых конечно же следует вести по общим формулам (15)-(18). Вначале положим, что диффузионные ограничений по подаче кислорода отсутствуют, есть лишь омические ограничения. Но тогда, очевидно, что в формулах (11)-(14) следует заменить поверхность $S_0 = 9.72 \times 10^{-10} \text{ см}^2$ на поверхность контакта углеродного и протонного кластеров в зернах подложки, на $S_{in} = 5.20 \times 10^{-10} \text{ см}^2$. Этому случаю на рис.3 соответствует кривая 2 (данные табл.3).

Включим теперь кроме омических еще и диффузионные ограничения. Вначале предположим, что все поры зерна подложки свободны от воды. Тогда подача кислорода идет по механизму кнудсеновской диффузии, с эффективным коэффициентом диффузии $D = D_{kn} = 1.50 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ (эта величина взята из табл.1). Этому случаю соответствует поляризационная кривая 3 на рис.3 (величины токов указаны в табл.4). Кривые 2 и 3 на рис.3 практически совпадают в области потенциалов $E_0 \geq 0.5 \text{ В}$, расхождение между ними становится заметным только в области потенциалов $E_0 < 0.5 \text{ В}$.

А теперь наглядно продемонстрируем, как на характер поляризационных кривых влияет частичное или же в пределе полное затопление пор зерен подложки водой. Коэффициент диффузии кислорода в воде ничтожен: $D = 6.25 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. К тому же с учетом малости доли объема, приходящегося на заполненные водой поры ($g_{gg} = 0.301$, данные табл.1), и необходимости учета извилистости и пересекаемости жидких пор [14] (множитель 0.026) окончательно получим для эффективного коэффициента диффузии кислорода значение $D = 6.25 \times 10^{-7} \times 0.301 \times 0.026 = 4.89 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$.

Уменьшение примерно на три порядка величины D в формулах (15)-(18) резко снижает при потенциалах $E_0 < 0.8$ В величины габаритных токов (кривая 4 на рис.3, данные табл.5). Ибо теперь габаритные токи подчиняются не закономерности $I \sim e^{\eta_0/2}$, где η_0 – поляризация катода, а закону $I \sim e^{\eta_0/4}$. Достижение той или иной величины габаритного тока требует значительного уменьшения потенциала – на сотни милливольт.

В заключение оценим величину оптимальных толщин активного слоя Δ^* . Выберем для потенциала катода значение $E_0 = 0.6$ В. Можно показать, что этому потенциалу соответствует значение поляризации $\eta_0 = 12.98$, поэтому $e^{\eta_0} = 4.33 \times 10^5$, $e^{\eta_0/2} = 6.58 \times 10^2$. Таким образом, оценки показывают, что в формуле (10) для зерен подложки, все поры которых заполнены водой, $(i_0 S_{in}/nFDc_0L)^{1/2} e^{\eta_0/2} = 15.5$. А это означает, что имеет место внутридиффузионный режим.

Зависимость габаритных токов катода с нафием от толщины при $E_0 = 0.6$ В представлено на рис.4 кривой 2. С размазанным максимумом для максимума тока $I \sim 0.77$ А/см² при толщинах примерно 30 мкм. Спад кривой на правой ветви малозаметен, потому что при выбранном составе активного слоя катода ($g = 0.5$, $g_i = 0$ и $g_{gas} = 0.5$) внешнедиффузионные ограничения оказываются ничтожными.

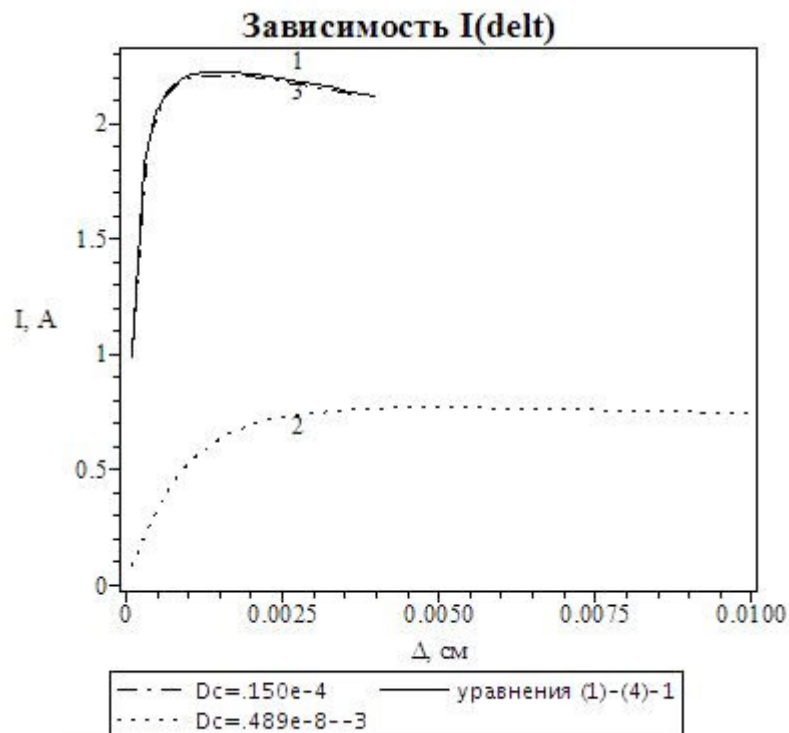


Рис.1 Зависимость тока от толщины

Рис.4. Зависимость габаритного тока топливного элемента с нафием I от толщины активного слоя Δ : 1 – отсутствие диффузионных ограничений по подаче кислорода в зерна

подложки, 2 – учет всех ограничений при полном затоплении пор зерен подложки водой, 3 – учет протонных и диффузионных ограничений в случае, если поры зерен подложки полностью свободны от воды.

Теперь освободим все поры зерен подложки от влаги: пусть $D = D_{\text{kn}} = 1.50 \times 10^{-5}$ см²/с. Этому случаю соответствует кривая 3 на рис.4. Оптимальная толщина активного слоя уменьшается до значения $\Delta^* \sim 10$ мкм. А то что теперь фактически реализуется кинетический режим говорит практическое совпадение на рис.4 кривых 1 и 3. Расчет кривой 1 (кинетический режим) велся по формулам (11)-(14).

Заключение

Учет особенностей структуры зерен подложки и механизма протекания в них процессов генерации тока (ограничения по подаче к катализатору протонов и молекул кислорода) совершенно необходимы для правильного и полного представления о том, как устроен и действует активный слой катода топливного элемента с нафиемом. При этом крайне важным оказывается факт наличия или же отсутствия воды в порах зерен подложки. Затопление пор способно, как это было показано в данной статье, привести к резкому снижению величин габаритных токов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications / Ed. Zhang J. Springer Verlag London Limited, 2008. 1137 p.
2. 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.
3. Mukherjee P.P., Wang C.Y. // J. Electrochem. Soc. 2006. V. 153. P. A840.
4. Rong F., Huang C., Liu Z.OS., Song D., Wang Q. // J. Power Sources. 2008. V. 175. P. 699.
5. Rong F., Huang C., Liu Z.OS., Song D., Wang Q. // J. Power Sources. 2008. V. 175. P. 712.
6. 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].
7. Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. М.: Эдиториал УРСС, 2001, 144 с.
8. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Катод топливного элемента с твердым полимерным электролитом: конструирование оптимальной структуры активного слоя» // Электрохимия, статья принята к печати.

9. Damjanovic A., Genshaw M.A., Bockris J.O.'M. // J. Phys. Chem. 1966. V. 45. P. 4057.
10. Sepa D.B., Vojnovic V., Damjanovic A. // Electrochim. Acta. 1981. V. 26. P. 781.
11. Parthasarathy A., Srinivasan S., Appleby J. // Electrochem. Soc. 1992. V. 139. P. 2530.
12. Antoine O., Bultel Y., Durand R. // J. Electroanal. Chem. 2001. V. 499. P. 85.
13. 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]
14. 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]