

УДК 541.136

POROUS ELECTRODES IN ELECTROCHEMICAL TECHNOLOGIES: COMPUTER SIMULATION

Yu. G. Chirkov

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS
31/5 Leninskiy ave., Moscow, 119991, Russia
Tel.: 8 (495) 955-40-31, fax: 8 (495) 952-08-46, e-mail: olga.nedelina@gmail.com

Abstract – the program of computer modeling of porous electrodes (active layers) of one or another type (fuel cell with polymer electrolyte, lithium-ion battery, supercapacitor and so on) was represented. This is a sequence of successive steps: a model of active layer, percolation estimates, calculation of effective coefficients, optimization of main parameters characterizing the active layer, calculations of overall characteristics.

Key words: porous electrode, computer simulation, active layer, fuel cell with polymer electrolyte, lithium-ion battery, supercapacitor, program of computer modeling, calculation of an electrode working parameters, calculations of overall characteristics

ПОРИСТЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЯХ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Ю. Г. Чирков

Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991 Москва, Ленинский пр., д. 31, стр. 5
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119991 Москва, Ленинский пр., д. 31, стр. 5
Тел.: 8 (495) 955-40-31, факс: 8 (495) 952-08-46, e-mail: olga.nedelina@gmail.com

Аннотация – представлена программа компьютерного моделирования пористых электродов (их активных слоев) различных типов (топливных элементов с полимерным электролитом, электродов в литий-ионных аккумуляторах, суперконденсаторов и так далее). Эта программа складывается из цепочки последовательных этапов: формулировка модели активного слоя, проведение перколяционных оценок, определение эффективных коэффициентов, оптимизация главных параметров активного слоя и расчетов его габаритных характеристик.

Ключевые слова: пористый электрод, активный слой, топливный элемент с полимерным электролитом, литий-ионный аккумулятор, суперконденсатор, программа компьютерного моделирования, расчет рабочих параметров пористого электрода

Пористые электроды

Существует большое число электрохимических технологий, в которых решающую роль играет протекание электрохимических процессов [1, 2]. Можно привести пример таких устоявшихся технологий: химические источники тока (первичные элементы, аккумуляторы, топливные элементы), электролизеры хлора и воды, установки электросинтеза. Появились и новейшие технологии: литий-ионные аккумуляторы, суперконденсаторы, топливные элементы и сенсоры с иммобилизованными ферментами, фотоэлектрохимические элементы (их аноды собирают энергию световых потоков).

Все эти электрохимические системы на первый взгляд кажутся очень различными. Однако все их объединяют и общие, «родовые» черты. Дело в том, что на их анодах и катодах, если они представляют собой гладкую поверхность металла-катализатора, в ходе электрохимических превращений могут образоваться лишь малые крохи вещества или тока, что никак не может удовлетворить запросы практики. Поэтому чтобы получить значимые количества вещества или тока, необходимо работать с пористыми анодами и катодами, с электродами, на поверхность которых нанесен так называемый *активный слой*.

Пористый электрод представляет собой металлическую пластину, позволяющую подводить и отводить электроны, в совокупности с нанесенным на поверхность этой пластины активным слоем, который должен обладать *макроскопической толщиной*. Последнее означает, что размер элементов, из которых соткан активный слой много меньше его толщины.

Активный слой призван всемерно интенсифицировать идущий в пористом электроде электрохимический процесс: существенным образом повысить величину генерируемого в пористом электроде тока (пример тому – топливные элементы) или количества производимого вещества (пример – процессы электролиза). Это достигается, если обеспечены два неперемняемых условия:

1. *Удельная поверхность* в тех локусах, назовем их условно *активными зернами* активного слоя, где протекает электрохимический процесс, должна быть сделана по возможности высокой, это означает, что элементы, из которых складывается активное зерно, имеют малые размеры в сравнении с размерами активного зерна;

2. Также необходимо в активном слое создать каналы, позволяющие поставлять к активным зернам всех участников электрохимического процесса, обеспечивать на всю толщину активного слоя *транспорт всего необходимого*, и, прежде всего, электронов и ионов.

Компьютерное моделирование

Хорошим дополняющим прямым экспериментам и теоретическим расчетам инструментом для исследования процессов, идущих в активном слое пористого электрода той или иной выбранной электрохимической технологии, является *компьютерное моделирование* [3, 4]. Оно обладает рядом несомненных достоинств, перечислим их:

1. Дает возможность вести исследование того, что фактически (возможно, лишь пока) недоступно для эксперимента. Пример: в активных слоях катодов топливного

элемента с полимерным электролитом (нафионом) затруднительно изучение процессов в имеющих сложную структуру и состав компонентов *зернах подложки* (в агломератах углеродных частиц с нанесенной на их поверхность платиной), размеры которых достигают всего десятки нм (моделированию и расчету характеристик зерен подложки с помощью компьютерного моделирования, к примеру, посвящены работы [5-7]). Попутно удалось определить и оптимальную объемную концентрацию зерен подложки в активном слое (50%);

2. Активные слои характеризуются обычно большим числом характеризующих их параметров. Одновременный учет их влияния на функционирование активного слоя становится затруднительным ввиду необходимости проведения большого объема экспериментальных работ. Поэтому проще вести исследования с помощью компьютерных экспериментов. Примером можем тут, скажем, служить активный слой катода топливного элемента с полимерным электролитом, число параметров в нем доходит до 10.

3. Присущий компьютерному моделированию целостный взгляд на изучаемые компьютерные модели позволяет четко формулировать центральные проблемы, присущие тому или иному конкретному типу активного слоя и делать их затем объектом тщательного исследования.

4. Более того, в ходе компьютерных исследований подчас возникают неожиданные предложения по модификации структуры и состава компонентов как активного слоя в целом, так и активных зерен.

5. Еще очень удобно получать ответы на различные вопросы, связанные с функционированием активного слоя, с помощью не требующих обычно большого времени компьютерных экспериментов.

В подтверждение только что сказанному имеет смысл привести ряд примеров тех значимых результатов, которые были получены с помощью компьютерного моделирования активных слоев топливных элементов с полимерным электролитом, анодов литий-ионных аккумуляторов и двойнослойных конденсаторов (суперконденсаторов).

В [8] было продемонстрировано, что в активном слое катода с полимерным электролитом (нафионом) принципиально невозможно одновременно создать три полноценных *перколяционных кластера* – электронный, протонный и газовый. Поэтому возникают немалые трудности с подачей к активным зернам протонов и кислорода, ибо они движутся по «*комбинированным кластерам*», обладающим в своем составе и звеньями с малыми значениями коэффициента диффузии или протонной проводимости.

В [9] была предложена для катодов с нафионом концепция «*комбинированных зерен*», имеющих в своем составе лишь частицы углеродной подложки с платиной и молекулы нафиона, но лишенных газовых пор. В этом случае можно ограничиться уже не тремя (электронный, протонный и газовый), а двумя полноценными перколяционными кластерами – электронно-протонным (такой кластер состоит целиком из комбинированных зерен) и газовым (кластер из зерен-пустот).

В серии (шести) статей (журнал «Электрохимия» 2011 год) компьютерному моделированию были подвергнуты и активные слои анодов и катодов литий-ионного аккумулятора. В [10] было показано, какое большое значение имеет величина коэффициента *диффузии атомов лития* D в *зернах интеркалятора* для характера

функционирования электродов. Были выделены две области значений коэффициента диффузии - *высоких и низких*. Показаны плюсы и минусы функционирования анода в областях высоких и низких значений коэффициента диффузии атомов лития в зернах интеркалятора.

В области высоких значений D величина удельных емкостей анода C не может превышать пары десятков Кл/см², но плотности тока разряда оказываются значительными, ~ единиц мА/см². При этом толщины активных слоев составляют десятки мкм, а время полного разряда от часов до суток. В области низких значений D величину удельных емкостей анода C можно сделать очень большой (до сотен Кл/см²). К сожалению, при этом величины плотности тока разряда становятся крайне малыми, до $\sim 10^{-6}$ мА/см² (при $C \sim 100$ Кл/см²). При этом толщины активных слоев анода могут достигать мм и даже см, а время полного разряда колебаться от часов (при $C \sim 1$ Кл/см²) до 10^3 лет (при $C \sim 100$ Кл/см²).

Показательны также и работы по компьютерному моделированию структуры и способов функционирования бипористых активных слоев (активированный углерод) *двойнослойных конденсаторов (ДСК)* [11]. Сформулирована центральная проблема расчета активных слоев ДСК с реальной, не монопористой структурой. При гальваностатическом режиме заряжения ДСК в первую очередь поляризуются широкие поры. При этом достигается предельно допустимый потенциал, процесс заряжения приходится останавливать и переходить к потенциостатическому заряжению. В результате, большое число микропор может остаться неполяризованными. Поэтому возникает насущная необходимость вести теоретические поиски средств, позволяющих проводить полноценный процесс адсорбции ионов в микропорах и получать высокие значения удельной емкости ДСК.

В [12] предложена программа расчетов, предполагающая взаимное согласование и оптимизацию семи параметров, характеризующих активный слой ДСК, и условий проведения процессов заряжения. Расчеты показали, что если поляризовать гальваностатически в бипористом активном слое ДСК с водным электролитом широкие поры до предельного потенциала, а после потенциостатически поляризовать мелкие поры, то всего за тысячные доли секунды можно получить высокие значения емкости ($C = 246$ Ф/г) и энергии ($W = 107$ кДж/кг).

Программа исследований

Перечисленные в самом начале этого обзора электрохимические технологии очень различны, но их единая, так сказать, электрохимическая основа сказывается еще и в том, что проводить компьютерное моделирование надо по сути по одной и той же схеме.

Программа компьютерного моделирования активного слоя того или иного типа электрохимических технологий складывается из цепочки последовательных этапов:

1) *Создание компьютерной модели структуры активного слоя в целом*, что дает начало к пониманию структуры и свойств транспортных каналов (подача к активным зернам электронов, ионов и молекул газа, если речь идет о низкотемпературных топливных элементах);

2) *Исследование перколяционных свойств такой компьютерной модели.* Дело в том, что кроме активных зерен, они обладают электронной проводимостью, в активном слое есть еще и зерна, обладающие способностью быть проводниками ионов. Могут существовать также и зерна-пустоты, по которым в пористых электродах топливных элементов или, скажем, в пористых электродах электролизеров воды могут перемещаться молекулы газа. Так вот зерна разных типов стихийно объединяются в соответствующие типы кластеров – они-то и являются каналами подачи к активным зернам всего необходимого, а для исследования их перколяционных свойств необходимо привлекать теорию перколяции [13];

3) *Определение величины эффективных коэффициентов активного слоя.* Они входят в состав уравнений, описывающих процессы в активном слое (проводимость ионов, диффузия молекул газа). Вышеупомянутые типы перколяционных кластеров имеют сложный вид, их компоненты случайным образом ветвятся и пересекаются друг с другом. Поэтому расчет величины эффективных коэффициентов становится самостоятельной задачей [14];

4) *Создание компьютерной модели структуры активного зерна.* В активных зернах обычно содержится катализатор, способствующий эффективному проведению электрохимического процесса. Имеются здесь еще и кластеры частиц подложки (обычно это углеродный материал), играющие роль подложки для катализатора и обеспечивающие электронную проводимость активного слоя;

5) *Оценка величин параметров активного зерна и расчет его характеристик.* В состав активного зерна кроме подложки и катализатора могут входить и другие компоненты (например, полимерный электролит, микропустоты). Образуются соответствующие микрокластеры, обеспечивающие подвод к катализатору электронов, ионов и, возможно, молекул газа. Расчет характеристик таких кластеров может представлять немалые трудности. Непросто также организовать их в согласованный ансамбль.

6) *Расчет основных габаритных характеристик, характеризующих активный слой.* Всю предыдущую работу (выполнение пунктов 1-5) венчает расчет системы уравнений, описывающей функционирование активного слоя в целом. Тут идет оценка габаритных характеристик: величин токов, отнесенных к единице поверхности активного слоя, или удельных количеств наработанного вещества (допустим получение водорода и кислорода при электролизе воды);

7) *Оптимизации функционирования исследуемого активного слоя.* Обычно работа активного слоя характеризуется достаточно большим числом параметров структуры и содержания компонент. Величина габаритных характеристик активного слоя определяется тем, насколько удачно подобраны эти параметры. Поэтому оптимизация параметров представляет собой особую и непростую задачу. Выбранный ансамбль параметров определен также целями, которые ставит перед собой исследователь, стремящийся удовлетворить те или иные запросы практики (скажем, желание в топливном элементе иметь большие габаритные токи, необходимость экономии дорогостоящего катализатора, платины и т.д.).

Таким образом, итога все вышесказанное, отметим, что установление механизма функционирования активных слоев пористых электродов, оптимизация их работы

требуют особых теоретических и экспериментальных (эксперименты могут вестись и на компьютерных моделях) подходов. Их свод, представления, приемы можно назвать в целом *теорией пористых электродов*, особым направлением исследований, которое начало формироваться во второй половине XX века. Особо важными для становления новой дисциплины оказались попытки создания высокоэффективных и сравнительно дешевых низкотемпературных водородно-кислородных (воздушных) топливных элементов [15].

Литература

1. Коровин Н.В., Скундин А.М. Химические источники тока. Изд-во МЭИ, 2003. 740 с.
2. Скундин А.М., Воронков Г.Я. Химические источники тока: 210 лет: развитие основных идей и закономерностей создания и работы химических источников тока как преобразование химической энергии в электрическую. М.: Поколение, 2010. 349 с.
3. Д. Хеерман. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. М.: Наука, 1990. 176 с.
4. Х. Гулд, Я. Тобочник. Компьютерное моделирование в физике (в 2-х частях). М.: Мир, 1990.
5. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Компьютерное моделирование активного слоя катода топливного элемента с полимерным электролитом: формирование полноценных зерен углеродной подложки, расчет габаритных характеристик» // Альтернативная энергетика и экология. 2012, №2, С.132-145.
6. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Компьютерное моделирование активного слоя катода топливного элемента с полимерным электролитом: учет процесса диффузии кислорода в зернах подложки» // Альтернативная энергетика и экология. 2014, №6, С.8-15.
7. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Катод топливного элемента с твердым полимерным электролитом: конструирование оптимальной структуры активного слоя» // Электрохимия, 2014. V.50. №9.
8. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Активный слой катода топливного элемента с полимерным электролитом: природа каналов подачи протонов и кислорода» // Электрохимия. 2012. Т.48 (11). С.1192-1204. [Chirkov Yu.G., Rostokin V.I. // Russ. J. Electrochem. 2012. V. 48. P. 1086-1096]
9. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Компьютерное моделирование активного слоя катода топливного элемента с полимерным электролитом: полноценные комбинированные зерна углеродной подложки, расчет габаритных характеристик» // Электрохимия. 2013. Т.49 (5). С.480-494. [Chirkov Yu.G., Rostokin V.I. // Russ. J. Electrochem. 2013. V. 49. P.428-440]
10. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Скундин А.М. «Литий-ионный аккумулятор, гальваностатический режим разряда: расчет рабочих параметров анода с высокими и низкими значениями коэффициента диффузии атомов лития» // Альтернативная энергетика и экология. 2012, №9, С.142-151.
11. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Компьютерное моделирование активных слоев двойнослойного суперконденсатора: гальваностатика, определение структурных параметров, расчет габаритных характеристик» // Электрохимия. 2014. Т.50 (1). С.16-31. [Chirkov Yu.G., Rostokin V.I. // Russ. J. Electrochem. 2014. V. 50. P.13-26]

12. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Компьютерное моделирование активных слоев двойнослойного бипористого суперконденсатора: оптимизация режимов разряда и параметров структуры активного слоя, расчет габаритных характеристик» // Электрохимия. 2014. Т.50(3). С.235-250. [*Chirkov Yu.G., Rostokin V.I. // Russ. J. Electrochem.* 2014. V. 50. P.208-222]
13. Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. М.: Эдиториал УРСС, 2001. 144 с.
14. Снарский А.А., Безсуднов И.В., Севрюков В.А. Процессы переноса в макроскопически неупорядоченных средах: от теории среднего поля до перколяции. М.: URSS, 2007. 299 с.
15. Чизмаджев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич М.Р., Чирков Ю.Г. Макрокинетика процессов в пористых средах (Топливные элементы). М.: Наука, 1971. 363 с.