

УДК 519.6, 544

DOI: 10.17223/19988605/46/4

**А.Е. Киреева, К.К. Сабельфельд, Н.В. Мальцева, Е.Н. Грибов****ТРЕХМЕРНАЯ КЛЕТОЧНО-АВТОМАТНАЯ МОДЕЛЬ  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕРОДА  
KETJEN BLACK EC-600JD***Разработка математической модели коррозии углерода выполнена в рамках гранта № 14-11-00083**Российского научного фонда, руководитель гранта К.К. Сабельфельд.**Экспериментальная работа выполнена в рамках государственного задания**Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, проект № АААА-А17-117041710087-3.*

Представлена трехмерная клеточно-автоматная модель электрохимического окисления углерода. Моделируется углеродный носитель Ketjen Black EC-600JD, состоящий из гранул, образованных атомами углерода. Механизм реакции окисления включает в себя несколько стадий, на основе которых разработана клеточно-автоматная модель этого процесса. Проведен сравнительный анализ результатов моделирования с данными натуральных экспериментов.

**Ключевые слова:** клеточный автомат; компьютерное моделирование; электрохимическое окисление; коррозия углерода.

Клеточно-автоматный (КА) подход является эффективным методом моделирования пространственно неоднородных нелинейных физико-химических процессов [1]. Клеточный автомат – это дискретная динамическая система, состоящая из множества клеток, состояния которых изменяются в соответствии с локальными правилами перехода через дискретные промежутки времени [2]. Локальность правил позволяет моделировать нелинейные пространственно-распределенные системы, структура которых меняется с течением времени. Примером такой задачи является деградация углеродного носителя при его электрохимическом окислении в топливных элементах.

В настоящее время топливные элементы находят широкое применение в качестве альтернативных источников энергии, в частности в электродвигателях автомобилей [3]. Наиболее перспективными с точки зрения энергоемкости и экологической безопасности являются низкотемпературные топливные элементы с протон проводящей мембраной, одним из основных компонентов которых является платиновый (Pt) катализатор, нанесенный на углеродный носитель [4]. Срок службы топливного элемента определяется в основном коррозионной стабильностью углеродного носителя, которая зависит от морфологии, объема пор, площади и состава поверхности углеродного материала [5].

В [6–8] электрохимическая стабильность углеродного носителя и нанесенного на него Pt катализатора исследуется экспериментально. В [9–12] коррозия образцов углерода и Pt катализаторов на их основе моделируется с помощью обыкновенных дифференциальных уравнений и уравнений с частными производными для одномерного случая. В основе этих математических моделей лежат многостадийные механизмы, которые сложно верифицировать экспериментально. В [13, 14] предложен механизм коррозии углерода, основанный на предположении, что скорость его окисления определяется количеством ковалентных связей с кислородом. В [6] проанализированы электрохимическая стабильность и емкость углеродного носителя Ketjen Black EC-600JD при его частичном электроокислении, а также измерены удельная поверхность и поверхностный состав образцов углерода. На основе предложенного механизма и текстурных свойств углеродного носителя Ketjen Black в [15] разработана двумерная КА модель электрохимического окисления углерода. В настоящей статье представлена трехмерная версия этой модели и выполнен сравнительный анализ результатов компьютерного моделирования с экспериментальными данными.

## 1. Клеточно-автоматная модель коррозии углерода

Описание натуральных экспериментов по изучению коррозии углеродного носителя в топливных элементах с протон проводящей мембраной, используемых в экспериментах материалов и методов исследования приведено в [6, 16]. Электрохимические измерения проводились в трехэлектродной стеклянной ячейке с жидким электролитом 0,1 М НСlO<sub>4</sub>. В качестве рабочего электрода использовался стеклоуглеродный стержень с нанесенным на его поверхность тонким слоем углеродной сажи Ketjen Black EC-600JD, который погружался в раствор электролита (рис. 1).

Стеклоуглеродный стержень – непористый материал, коррозией которого можно пренебречь. Электроокисление углерода описывается уравнением реакции:

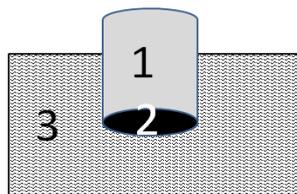
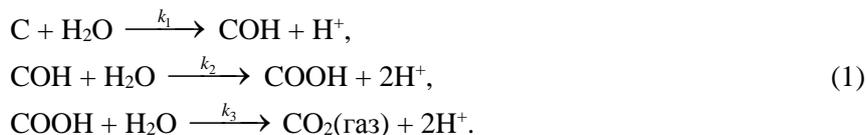


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 – стеклоуглеродный стержень, 2 – тонкий слой углерода Ketjen Black, 3 – электролит  
Fig. 1. Scheme of experiment: 1 – glass-carbon rod, 2 – a thin layer of carbon Ketjen Black, 3 – electrolyte

Детальный механизм коррозии углеродного носителя основан на предположении, что скорость его окисления определяется количеством ковалентных связей с кислородом [13]. Механизм включает в себя следующие стадии окисления углерода:



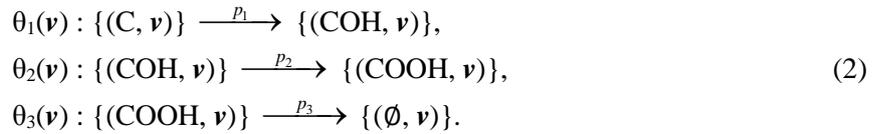
Здесь C – неокисленный поверхностный атом углерода, COH – окисленный поверхностный атом углерода с одной ковалентной связью с кислородом (например, гидроксильные группы, спирты), COOH – окисленный поверхностный атом углерода с двумя или более связями с кислородом (хинон, карбоксильные группы). В результате полного окисления углерода образуется углекислый газ CO<sub>2</sub>. Коэффициенты  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  задают скорости протекания каждой стадии реакции. В реакцию окисления вступают только атомы, находящиеся на поверхности образца, так как эти атомы непосредственно взаимодействуют с электролитом.

На основе данных, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, сделано предположение, что углеродный носитель Ketjen Black состоит из полых наногранул, образованных атомами углерода [17]. В [16] определены текстурные свойства Ketjen Black: площадь удельной поверхности  $S_{\text{вст}} = 1\,420 \text{ м}^2/\text{г}$ , объем пор  $V_{\text{пор}} = 3 \text{ см}^3/\text{г}$ , средний диаметр гранулы  $d = 30 \text{ нм}$ , процент поверхностных атомов, включая атомы внутри гранул,  $P_{\text{surf}} = 36\%$ , процент пор во всем объеме образца  $P_{\text{por}} = 84\%$ .

На основе механизма (1) разработана КА модель  $M = \langle L, A, R, \mu \rangle$  электрохимического окисления углерода. Моделируемое пространство является дискретным и состоит из множества клеток, образующих трёхмерную решетку  $L = \{v = (x, y, z): x = 0, \dots, L_x, y = 0, \dots, L_y, z = 0, \dots, L_z\}$ . Каждая клетка характеризуется парой  $(a, v)$ , где  $a$  – состояние клетки,  $v = (x, y, z)$  – ее пространственная координата. Состояния клеток определяются элементами моделируемой системы и задаются алфавитом  $A = \{C_0, C, COH, COOH, \emptyset\}$ , где  $C_0$  обозначает атом углерода, находящийся внутри объема образца, C – поверхностный атом углерода, COH и COOH – поверхностные атомы окисленного углерода с одной и двумя ковалентными связями,  $\emptyset$  – свободное место без атомов.

Состояния клеток изменяются согласно правилам перехода  $R(v)$ , являющимся в данной модели последовательной композицией двух операторов:  $R_{\text{oxid}}$  и  $R_{\text{surf}}$ :  $R(v) = R_{\text{surf}}(R_{\text{oxid}}(v))$ . Последовательная

композиция обозначает последовательное применение к клетке операторов  $R_{\text{oxid}}$  и  $R_{\text{surf}}$  [18]. Оператор  $R_{\text{oxid}}$  моделирует стадии механизма электроокисления углерода (1) :



Атомы воды не моделируются, так как в модели предполагается, что их количество не ограничено и они всегда доступны. Применение оператора  $R_{\text{oxid}}$  к клетке  $(a, \mathbf{v})$  состоит в выборе оператора  $\theta_i(\mathbf{v})$ ,  $i = 1, 2, 3$ , левая часть которого совпадает с состоянием клетки  $a$ , и замене этого состояния на состояние правой части оператора  $\theta_i(\mathbf{v})$  с вероятностью  $p_i$ . Например, при применении оператора  $R_{\text{oxid}}$  к клетке с состоянием СОН выберется оператор  $\theta_2$ , и состояние клетки с вероятностью  $p_2$  изменится на СООН. Значения вероятностей  $p_i$  пропорциональны значениям  $k_i$  скоростей протекания стадий реакции (1).

После применения оператора  $R_{\text{oxid}}$  к клетке  $(a, \mathbf{v})$  в случае реализации правила  $\theta_3(\mathbf{v})$  к этой же клетке применяется оператор  $R_{\text{surf}}$ . Этот оператор обнаруживает и помечает новые поверхностные атомы углерода, образовавшиеся в результате деградации атома, находящегося в клетке с координатой  $\mathbf{v}$ . Для этого оператор проверяет, есть ли у клетки  $(a, \mathbf{v})$  соседние клетки с состоянием  $C_0$  (атом внутри образца). Если такие клетки есть, их состояние заменяется на С (поверхностный атом углерода):

$$R_{\text{surf}}(\mathbf{v}) : \{(\emptyset, \mathbf{v}), (C_0, \varphi_i(\mathbf{v}))\} \rightarrow \{(\emptyset, \mathbf{v}), (C, \varphi_i(\mathbf{v}))\}, \text{ где } \varphi_i(\mathbf{v}) \in T(\mathbf{v}), i = |T(\mathbf{v})|, \quad (3)$$

$$T(\mathbf{v}) = T(x, y, z) = \{(x-1, y, z), (x+1, y, z), (x, y-1, z), (x, y+1, z), (x, y, z-1), (x, y, z+1)\}.$$

Функции  $\varphi_i(\mathbf{v})$ ,  $i = 1, \dots, 6$ , в соответствии с шаблоном  $T(\mathbf{v})$  определяют координаты соседних клеток для клетки с координатой  $\mathbf{v}$ . Шаблон  $T(\mathbf{v})$  имеет форму «крест» с центром в точке  $\mathbf{v}$ .

Применение правил перехода  $R(\mathbf{v})$  ко всем клеткам решетки  $L$  называется итерацией. Режим применения  $R(\mathbf{v})$  к клеткам  $L$  является синхронным:  $\mu = \sigma$ . Синхронный режим предполагает, что аргументы функций перехода – это состояния клеток на текущей итерации  $t$ . На каждой итерации с помощью правил перехода вычисляются новые состояния в зависимости от предыдущих. Обновление состояний всех клеток решетки происходит одновременно [1].

Начальное состояние решетки  $L$  имитирует неокисленный образец Ketjen Black. В КА модели коррозии углерода наногранулы Ketjen Black моделируются сферами, состоящими из клеток с состояниями, соответствующими атомам углерода:  $A^? = \{C_0, C, \text{COH}, \text{COOH}\}$ . В начальный момент времени сферы состоят только из клеток с состояниями  $C_0$  и С (неокисленные атомы углерода). Каждая гранула формируется клетками, принадлежащими области между двумя вложенными сферами с радиусами  $R_{\text{out}}$  и  $R_{\text{in}}$ . В соответствии с диаметром наногранулы Ketjen Black  $d = 30$  нм радиус внешней сферы  $R_{\text{out}}$  выбран равным 15 клеткам. Радиус внутренней сферы ( $R_{\text{in}} = 11,3$  клетки) подобран таким образом, чтобы отношение количества клеток с состоянием С к количеству клеток с состоянием  $C_0$  было равным  $P_{\text{surf}} = 36\%$ . Сферы с выбранными радиусами случайно и равномерно распределяются в решетке  $L$  так, чтобы они пересекались не более чем на 5%. Доля клеток с состояниями  $C_0$  и С, формирующими образец Ketjen Black, составляет  $1 - P_{\text{por}} = 16\%$  от общего количества клеток в решетке.

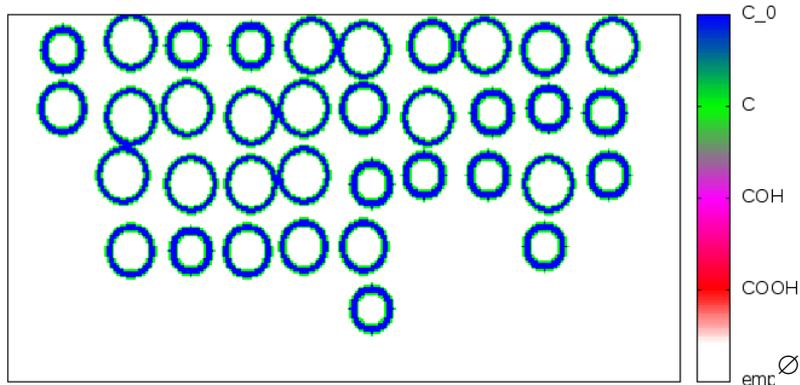


Рис.2. Начальные состояния клеток решетки вдоль среза по оси Z для образца Ketjen Black, состоящего из  $10 \times 10 \times 5$  гранул  
Fig. 2. The initial state of the cells of the lattice along the slice Z axis for sample Ketjen Black, consisting of  $10 \times 10 \times 5$  granules

На рис. 2 представлено начальное состояние решетки  $L$  вдоль среза по оси  $Z$ . Данное начальное состояние сгенерировано для количества гранул  $G_x = 10$  вдоль оси  $X$ ,  $G_y = 10$  вдоль оси  $Y$  и  $G_z = 5$  вдоль оси  $Z$ .

Как показано на рис. 1, углеродный носитель нанесен на стеклоуглеродный стержень, т.е. гранулы Ketjen Black прикреплены сверху к стержню. Таким образом, в КА модели коррозии углерода атомы считаются принадлежащими образцу, только если они соединены, непосредственно или через другие атомы, с атомами, расположенными в клетках верхнего ряда решетки. Следовательно, при начальном распределении сфер в решетке, а также на каждой итерации после применения правил перехода  $R(v)$  необходимо выполнять поиск атомов, не связанных с атомами верхнего ряда, и удалять их. Клетки, содержащие связанные с верхним рядом атомы, помечаются с помощью алгоритма поиска компонент связности «one scan connected component labeling technique» [19]. Состояния непомеченных клеток изменяются на  $\emptyset$ .

## 2. Результаты КА моделирования коррозии углерода

В качестве характеристик КА модели коррозии углерода выбраны концентрации окисленных  $N_{\text{COH}}(t)$ ,  $N_{\text{COOH}}(t)$  и неокисленных  $N_{\text{C}_0}(t)$ ,  $N_{\text{C}}(t)$  атомов углерода, доля поверхностных атомов  $N_s(t)$  и емкость электрода  $Q(t)$ .

Концентрация  $N_{atom}(t)$  атомов вида  $atom \in A' = \{C_0, C, \text{COH}, \text{COOH}\}$  вычисляется как отношение количества клеток с состоянием  $a = atom$  в решетке  $L$  на итерации  $t$  к общему количеству клеток в решетке:

$$N_{atom}(t) = \left( \sum_{a=atom} (a, v) \right) / |L|, \quad atom \in \{C_0, C, \text{COH}, \text{COOH}\}, \quad v \in L.$$

Доля поверхностных атомов – это отношение количества клеток с состояниями  $C$ ,  $\text{COH}$  и  $\text{COOH}$  в решетке  $L$  на итерации  $t$  к общему количеству клеток в решетке:

$$N_s(t) = \left( \sum_{a=C} (a, v) + \sum_{a=\text{COH}} (a, v) + \sum_{a=\text{COOH}} (a, v) \right) / |L| = N_C(t) + N_{\text{COH}}(t) + N_{\text{COOH}}(t).$$

При анализе электрохимической стабильности углеродного носителя Ketjen Black в натуральных экспериментах [6] удельная емкость образца вычислялась по формуле

$$Q = P_O \cdot Q_O + P_C \cdot Q_C, \quad (3)$$

где  $P_O$  и  $P_C$  – доля атомов кислорода и углерода на поверхности образца,  $Q_O$  и  $Q_C$  – емкости единичных поверхностных атомов кислорода и углерода. Значения  $Q_O = 0,799 \text{ Ф/м}^2$  и  $Q_C = 0,012 \text{ Ф/м}^2$  определены также в [6].

В соответствии с [6] в КА модели коррозии углерода удельная емкость моделируемого образца вычисляется по формуле (3), где в качестве значений  $P_O$  и  $P_C$  используются значения концентраций окисленных  $P_O = N_{\text{COH}}(t) + N_{\text{COOH}}(t)$  и неокисленных  $P_C = N_C(t)$  поверхностных атомов углерода, полученных в результате компьютерного моделирования.

Вычислительные эксперименты выполнялись с помощью параллельной версии программы, реализующей КА модель электрохимического окисления углерода, на кластере НКС-1П Центра коллективного пользования «Сибирский суперкомпьютерный центр СО РАН» (ЦКП ССКЦ СО РАН) [20]. Для распараллеливания КА модели коррозии углерода используется метод декомпозиции моделируемой области и распределения вычислений между MPI процессами [15].

Параметрами КА модели коррозии углерода являются количество гранул, формирующих образец Ketjen Black, и значения вероятностей  $p_i$ , имитирующих скорости реакций стадий окисления углерода (1). Для моделирования выбран образец размером  $G_x = 10$ ,  $G_y = 10$ ,  $G_z = 5$  гранул вдоль осей  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  и значения вероятностей  $p_1 = 0,1$ ,  $p_2 = 0,01$ ,  $p_3 = 0,005$ . Исследуемый процесс коррозии углеродного носителя является случайным, так как в начальный момент времени гранулы распределяются случайным образом, и в КА модели применяются вероятностные правила переходов. Следовательно, значения характеристик  $N_{\text{COH}}(t)$ ,  $N_{\text{COOH}}(t)$ ,  $N_{\text{C}_0}(t)$ ,  $N_C(t)$ ,  $N_s(t)$  и  $Q(t)$  являются случайными величинами и

вычисляются путем осреднения результатов нескольких вычислительных экспериментов, в которых используются различные последовательности случайных чисел.

На рис. 3 представлены значения характеристик КА модели электрохимического окисления углерода, рассчитанные с помощью компьютерного моделирования.

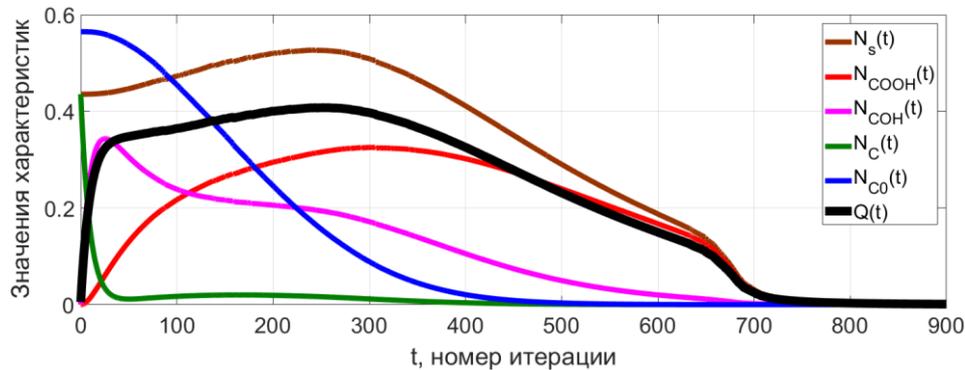


Рис. 3. Значения характеристик КА модели коррозии углерода, вычисленные с помощью компьютерного моделирования для  $G_x = 10$ ,  $G_y = 10$ ,  $G_z = 5$  гранул и значений  $p_1 = 0,1$ ,  $p_2 = 0,01$ ,  $p_3 = 0,005$

Fig. 3. Values of characteristics of SC of carbon corrosion model calculated by computer simulation for  $G_x = 10$ ,  $G_y = 10$ ,  $G_z = 5$  granules and values  $p_1 = 0,1$ ,  $p_2 = 0,01$ ,  $p_3 = 0,005$

Соответствующие графику на рис. 3 двумерные срезы вдоль оси  $Z$  образца углерода, полученного на различных итерациях, показаны на рис. 4. «Чистые» атомы углерода  $C$  на поверхности образца практически сразу преобразуются в окисленные атомы  $COH$ , которые затем окисляются до  $COOH$  (см. рис. 4,  $t = 50$ ). Концентрация  $N_s(t)$  поверхностных атомов образца определяется в основном концентрацией окисленных атомов  $COH$  и  $COOH$ . В результате коррозии и исчезновения поверхностных атомов становятся доступны для реакции внутренние атомы образца. Гранулы Ketjen Black постепенно разрушаются, но форма образца сохраняется практически неизменной до 300 итерации (см. рис. 4,  $t = 300$ ). Когда доля внутренних атомов  $N_{C0}(t)$  становится меньше 1% (см. рис. 3,  $t > 440$  итераций), коррозия приводит к быстрой деградации углеродного носителя (см. рис. 4,  $t = 600$ ,  $t = 700$ ).

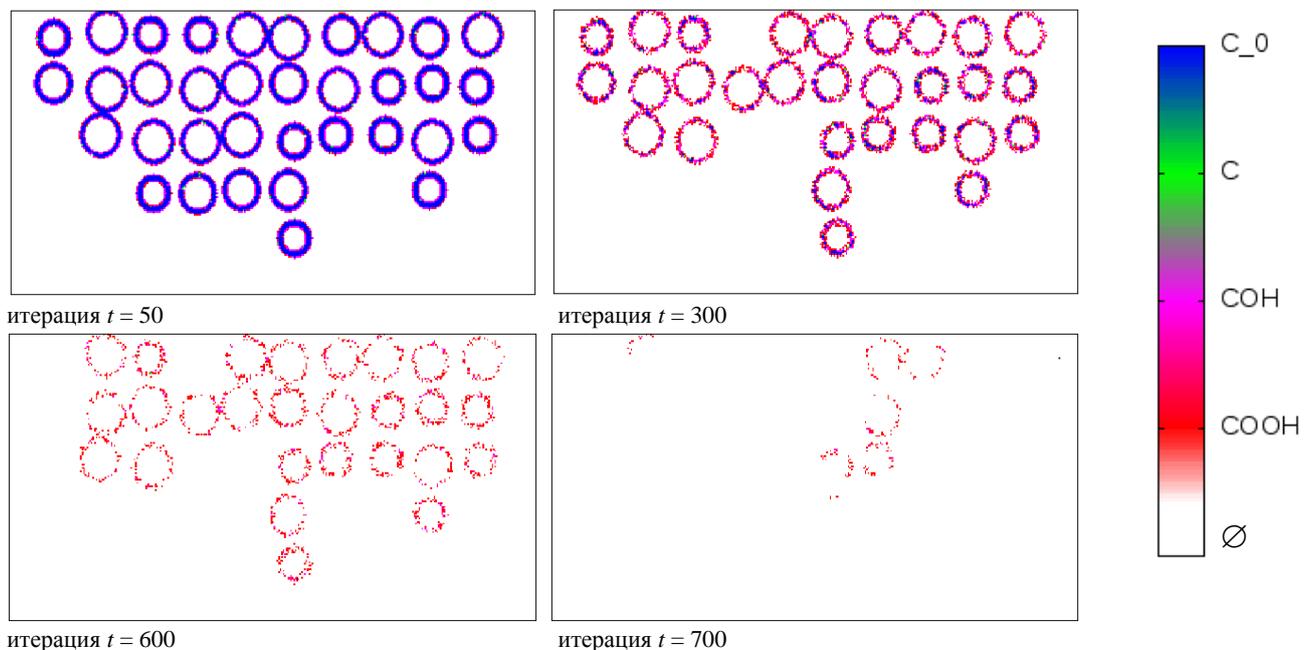


Рис. 4. Состояния клеток решетки  $L$  вдоль среза по оси  $Z$  для образца Ketjen Black, полученного с помощью КА моделирования коррозии углерода на различных итерациях

Fig. 4. State of cells of a lattice  $L$ , along the slice  $Z$  axis for sample Ketjen Black obtained using the KA modeling of corrosion of carbon at different iterations

Для проверки корректности построенной КА модели коррозии углерода выполнено сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными. В качестве критерия сравнения выбраны значения электрохимической емкости  $Q(t)$ . В [6] экспериментально измерена электрохимическая емкость образцов Ketjen Black для различной начальной степени окисления углеродного носителя: для неокисленного образца (КВ), для образцов, активированных кислородом воздуха при температуре 600°C в течение 10 мин (КВ-10), 20 мин (КВ-20) и 30 мин (КВ-30) (рис. 5).

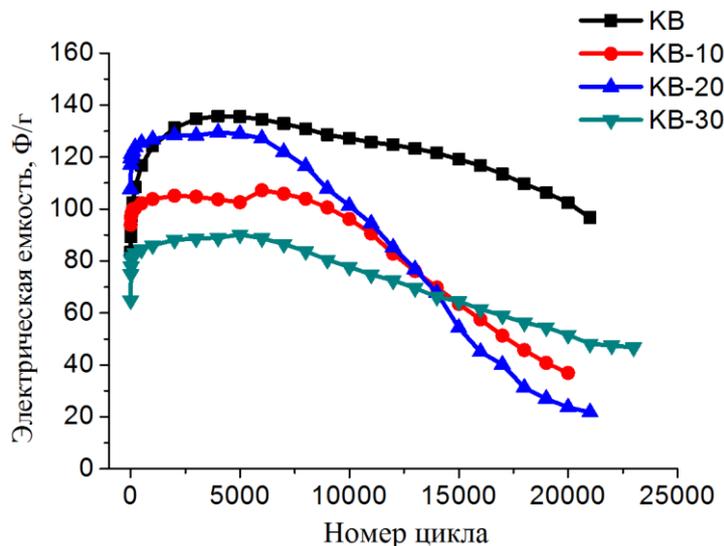


Рис. 5. График зависимости электрохимической емкости образцов Ketjen Black с различной начальной степенью окисления от номера цикла [6]: КВ – неокисленный образец, КВ- $n$  – образец, активированный воздухом в течение  $n$  мин,  $n = 10, 20, 30$

Fig. 5. The graph of dependence of the electrochemical capacity of Ketjen Black samples with different initial oxidation state on the cycle number [6]: KB – non-oxidized sample, KV – n-sample activated by air for  $n$  minutes,  $n = 10, 20, 30$

Электрохимическая емкость  $Q(t)$ , полученная с помощью КА моделирования коррозии углерода (см. рис. 3), качественно похожа на кривую емкости неокисленного образца Ketjen Black, измеренную экспериментально (рис. 5), что свидетельствует о корректности разработанной КА модели электрохимического окисления углерода.

### Заключение

В статье представлена трехмерная КА модель коррозии углеродного носителя Ketjen Black EC-600JD, разработанная на основе механизма электрохимического окисления углерода [13] и текстурных характеристик Ketjen Black [16]. Параллельная версия программы, реализующей КА модель коррозии углерода, позволяет изучать деградацию образцов Ketjen Black различного размера и при различных скоростях реакций стадий окисления. С помощью компьютерного моделирования мы можем изучать пространственное распределение окисленных и неокисленных атомов углерода с течением времени, наблюдать за изменением формы углеродного носителя.

Путем КА моделирования коррозии углерода вычислена временная зависимость значений концентраций окисленных и неокисленных атомов углерода и электрохимической ёмкости образца Ketjen Black размером  $G_x = 10$ ,  $G_y = 10$ ,  $G_z = 5$  гранул. Электрохимическая емкость, полученная с помощью компьютерного моделирования, качественно похожа на кривую электрохимической емкости, измеренную экспериментально для неокисленного образца Ketjen Black. Качественное совпадение результатов численных расчетов с экспериментальными данными свидетельствует о корректности разработанной КА модели электрохимического окисления углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bandman O.L. Mapping physical phenomena onto CA-models // AUTOMATA-2008 // Theory and Applications of Cellular Automata / A. Adamatzky, R. AlonsoSanz, A. Lawniczak, G.J. Martinez, K. Morita, T. Worsch (eds.). Luniver Press, 2008. P. 381–397.
2. Toffoli T., Margolus N. Cellular Automata Machines: a New Environment for Modeling, MIT Press, 1987. P. 259.
3. Yoshida T., Kojima K. Toyota MIRAI fuel cell vehicle and progress toward a future hydrogen society // Electrochem. Soc. Interface. 2015. V. 24. P. 45.
4. U.S. DRIVE Fuel Cell Tech Team: the Fuel Cells section of the FCTO Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan. URL: [https://www.energy.gov/sites/prod/files/2016/06/f32/fcto\\_myrrdd\\_fuel\\_cells\\_0.pdf](https://www.energy.gov/sites/prod/files/2016/06/f32/fcto_myrrdd_fuel_cells_0.pdf) (accessed: 22.05.2018).
5. Li L., Hu L., Li J., Wei Z. Enhanced stability of Pt nanoparticle electrocatalysts for fuel cells // Nano Res. 2015. V. 8, is. 2. P. 418–440.
6. Maltseva N.V., Golovin V.A., Chikunova Yu.O., Gribov E.N. Influence of the number of surface oxygen on the electrochemical capacity and stability of high surface Ketjen Black ES 600 DJ // Russ. J. Electrochem. 2018. V. 54, No. 5. P. 489–496. DOI: 10.7868/S0424857018050031.
7. Gribov E.N., Kuznetsov A.N., Voropaev I.N., Golovin V.A., Simonov P.A., Romanenko A.V. et al. Analysis of the corrosion kinetic of Pt/C catalysts prepared on different carbon supports under the “Start-Stop” cycling // Electrocatalysis. 2016. V. 7. P. 159–173.
8. Shrestha S., Liu Y., Mustain W.E. Electrocatalytic Activity and Stability of Pt clusters on State-of-the-Art Supports: a Review // Catal. Rev. Sci. Eng. 2011. V. 53. P. 256–336.
9. Pandey A., Yang Z., Gummalla M., Atrazhev V.V., Kuzminykh N.Yu., Vadim I.S., Burlatsky S.F. A Carbon Corrosion Model to Evaluate the Effect of Steady State and Transient Operation of a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell // Journal of The Electrochemical Society. 2013. V. 160 (9). P. F972–F979. arXiv:1401.4285 [physics.chem-ph]. DOI: 10.1149/2.036309jes.
10. Chen J., Siegel J.B., Matsuura T., Stefanopoulou A.G. Carbon Corrosion in PEM Fuel Cell Dead-Ended Anode Operations // Journal of The Electrochemical Society. 2011. V. 158 (9). P. B1164–B1174.
11. Gallagher K.G., Fuller T.F. Kinetic model of the electrochemical oxidation of graphitic carbon in acidic environments // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. P. 11557–11567.
12. Meyers J.P., Darling R.M. Model of Carbon Corrosion in PEM Fuel Cells // Journal of The Electrochemical Society. 2006. V. 153, is. 8. P. A1432–A1442.
13. Gribov E.N., Maltseva N.V., Golovin V.A., Okunev A.G. A simple method for estimating the electrochemical stability of the carbon materials // International Journal of Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 18207–18213.
14. Golovin V.A., Maltseva N.V., Gribov E.N., Okunev A.G. New nitrogen-containing carbon supports with improved corrosion resistance for proton exchange membrane fuel cells // International Journal of Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 11159–11165. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.117.
15. Kireeva A.E., Sabelfeld K.K., Maltseva N.V., Gribov E.N. Parallel Implementation of Cellular Automaton Model of the Carbon Corrosion Under the Influence of the Electrochemical Oxidation // V. Malyshekin (ed.): ПАСТ 2017, LNCS. 2017. V. 10421. P. 205–214. DOI: 10.1007/978-3-319-62932-2\_19.
16. Грибов Е.Н., Кузнецов А.Н., Головин В.А., Воропаев И.Н., Романенко А.В., Окунев А.Г. Деградация катализаторов Pt/C в условиях старт стоп циклирования // Электрохимия. 2014. Т. 50, № 7. С. 780–792.
17. Meier J.C., Katsounaros I., Galeano C., Bongard H.J., Topalov A.A., Kostka A. et al. Stability investigations of electrocatalysts on the nanoscale // Energy Environ Sci. 2012. V. 5. P. 9319–9330.
18. Bandman O.L. Cellular Automata Composition Techniques for Spatial Dynamics Simulation // Simulating Complex Systems by Cellular Automata. Under-standing complex Systems / A.G. Hoekstra et al. (eds). Berlin, 2010. P. 81–115.
19. Abubaker A., Qahwaji R., Ipson S., Saleh M. One Scan Connected Component Labeling Technique // Signal Processing and Communications, ICSPC 2007. IEEE International Conference. 2007. P. 1283–1286.
20. Сибирский суперкомпьютерный центр СО РАН : центр коллективного пользования. URL: <http://www.sccc.icmmg.nsc.ru/> (дата обращения: 22.05.2018).

Поступила в редакцию 10 июня 2018 г.

Kireeva A.E., Sabelfeld K.K., Maltseva N.V., Gribov E.N. (2019) THREE-LAYER CELLULAR AUTOMATA MODEL OF THE ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF CARBON KETJEN BLACK EC-600JD. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Upravlenie vychislitel'naya tekhnika i informatika* [Tomsk State University Journal of Control and Computer Science]. 46. pp. 31–39

DOI: 10.17223/19988605/46/4

In this paper, we consider the problem of constructing the cellular automaton model of the electrochemical oxidation of carbon. The carbon supported platinum catalyst is usually used for anode and cathode in the proton exchange membrane fuel cells which are now widely studied as alternative clean power sources with high energy efficiency. One of the main problems in the fuel cells commercialization is the low corrosion stability of carbon support which leads to detachment of large pieces of the support materials on which Pt is loaded.

The mechanism of carbon corrosion, describing gradual carbon surface degradation through successive electrooxidation stages, was suggested by E.N. Gribov research group. Based on this mechanism, we construct the three-dimensional cellular automaton model of electrochemical oxidation of the carbon. According to the cellular automata approach, a space is represented as a three-dimensional Cartesian lattice  $L = \{v = (x,y,z): x = 0, \dots, L_x, y = 0, \dots, L_y, z = 0, \dots, L_z\}$  consisting of cells. Each cell has a coordinate  $v \in L$  and a state  $a \in A$ . The admissible in the model states are  $A = \{C_0, C, COH, COOH, \emptyset\}$ , where  $C_0$  denotes a carbon atom inside the sample volume,  $C$  is a surface carbon atom,  $COH$  and  $COOH$  are surface carbon atoms with different oxidation degree, symbol  $\emptyset$  corresponds to a place without any atom. The states of cells are changed according to the transition rules which are defined by the mechanism of carbon corrosion. In this model the transition rule is a sequential composition of two operators  $P_{oxid}$  and  $P_{surf}$ . The operator  $P_{oxid}$  simulates the oxidation stages:

$$\begin{aligned}\theta_1(v) : \{(C, v)\} &\xrightarrow{p_1} \{(COH, v)\}, \\ \theta_2(v) : \{(COH, v)\} &\xrightarrow{p_2} \{(COOH, v)\}, \\ \theta_3(v) : \{(COOH, v)\} &\xrightarrow{p_3} \{(\emptyset, v)\}.\end{aligned}$$

The operator  $P_{surf}$  finds new surface carbon atoms, i.e. the inner carbon atoms  $C_0$  that after application of  $P_{oxid}$  have become the outer atoms  $C$ .

Conductive carbon black "Ketjenblack" is currently widely used as a support for platinum catalyst in the proton exchange membrane fuel cells. So, this material is chosen for investigation in the current paper. The "Ketjenblack" consists of hollow nanospheres-granules of carbon atoms. The average diameter of carbon grains is  $\sim 30$  nm. In the cellular automaton model, the granules are represented by spheres consisting of cells with states  $C_0$  and  $C$ . Each granule is formed by cells lying between two nested spheres with radii  $R_{out} = 15$  cells and  $R_{in} = 11.3$  cells. The radii are selected based on the characteristics of the "Ketjenblack".

In the chemical experiments, the carbon sample is deposited on polished glass carbon rod and immersed in the electrolyte. So, in the cellular automaton model the carbon sample is supposed to be fixed from above. The carbon pieces unconnected with the upper atoms are considered as detached and disappear. To find the detached carbon atoms, all cells containing the atoms connected with upper atoms are marked by the "one scan connected component labeling technique". The atoms not marked as connected are removed, i.e., states of these cells are replaced by  $\emptyset$ .

During the simulation the following characteristics are calculated: the number of pure carbon atoms, the number of oxidized carbon atoms, the total number of surface atoms and the electrochemical capacity of the carbon sample. The results of computer simulation are compared with the experimental data. The shape of the electrochemical capacity curve obtained using the cellular automaton model is qualitatively similar to that experimentally measured. This result confirms the correctness of the cellular automaton model of carbon electrochemical oxidation.

Keywords: cellular automaton; computer simulation; electrochemical oxidation; carbon corrosion.

*KIREEVA Anastasiya Eugenevna* (Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Institute of Computational Mathematics and Mathematical Geophysics SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation).  
E-mail: kireeva@ssd.sccc.ru

*SABELFELD Karl Karlovich* (Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Institute of Computational Mathematics and Mathematical Geophysics SB RAS, Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russian Federation).  
E-mail: karl@osmf.sccc.ru

*MALTSEVA Natalia Viktorovna* (Post-graduate student, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation).  
E-mail: maltseva.n.v@catalysis.ru

*GRIBOV Eugenii Nikolaevich* (Candidate of Chemical Sciences, Senior researcher, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russian Federation).  
E-mail: gribov@catalysis.ru

## REFERENCES

1. Bandman, O.L. (2008) Mapping physical phenomena onto CA-models AUTOMATA-2008. In: Adamatzky, A., Alonso Sanz R., Lawniczak, A., Martinez, G.J., Morita, K. & Worsch, T. (eds.) *Theory and Applications of Cellular Automata*. Luniver Press. pp. 381–397.
2. Toffoli, T. & Margolus, N. (1987) *Cellular Automata Machines: A New Environment for Modeling*. USA: MIT Press.
3. Yoshida, T. & Kojima, K (2015) Toyota MIRAI fuel cell vehicle and progress toward a future hydrogen society. *Electrochemical Society Interface*. 24. pp. 45.
4. USA. (n.d.) *U.S. DRIVE Fuel Cell Tech Team: the Fuel Cells section of the FCTO Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan*. [Online] Available from: [https://www.energy.gov/sites/prod/files/2016/06/f32/fcto\\_myrd\\_fuel\\_cells\\_0.pdf](https://www.energy.gov/sites/prod/files/2016/06/f32/fcto_myrd_fuel_cells_0.pdf). (Accessed: 22nd May 2018).
5. Li, L., Hu, L., Li, J. & Wei, Z. (2015) Enhanced stability of Pt nanoparticle electrocatalysts for fuel cells. *Nano Research*. 8(2). pp. 418–440.

6. Maltseva, N.V., Golovin, V.A., Chikunova, Yu.O. & Gribov, E.N. (2018) Influence of the number of surface oxygen on the electrochemical capacity and stability of high surface Ketjen Black ES 600 DJ. *Russian Journal of Electrochemistry*. 54(5). pp. 489–496. DOI: 10.7868/S0424857018050031
7. Gribov, E.N., Kuznetsov, A.N., Voropaev, I.N., Golovin, V.A., Simonov, P.A., Romanenko, A.V., et al. (2016) Analysis of the corrosion kinetic of Pt/C catalysts prepared on different carbon supports under the “Start-Stop” cycling. *Electrocatalysis*. 7. pp. 159–173.
8. Shrestha, S., Liu, Y. & Mustain, W.E. (2011) Electrocatalytic Activity and Stability of Pt clusters on State-of-the-Art Supports: A Review. *Catalyst Review. Science and Engineering*. 53. pp. 256–336.
9. Pandey, A., Yang, Z., Gummalla, M., Atrazhev, V.V., Kuzminykh, N.Yu., Vadim, I.S. & Burlatsky, S.F. (2013) A Carbon Corrosion Model to Evaluate the Effect of Steady State and Transient Operation of a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. *Journal of The Electrochemical Society*. 160(9). pp. F972–F979. arXiv:1401.4285 [physics.chem-ph]. DOI 10.1149/2.036309jes
10. Chen, J., Siegel, J.B., Matsuura, T. & Stefanopoulou, A.G. (2011) Carbon Corrosion in PEM Fuel Cell Dead-Ended Anode Operations. *Journal of The Electrochemical Society*. 158(9). pp. B1164–B1174.
11. Gallagher, K.G. & Fuller, T.F. (2009) Kinetic model of the electrochemical oxidation of graphitic carbon in acidic environments. *Phys. Chem. Chem. Phys*. 11. pp. 11557–11567.
12. Meyers, J.P. & Darling, R.M. (2006) Model of Carbon Corrosion in PEM Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*. 153(8). pp. A1432–A1442.
13. Gribov, E.N., Maltseva, N.V., Golovin, V.A. & Okunev, A.G. (2016) A simple method for estimating the electrochemical stability of the carbon materials. *International Journal of Hydrogen Energy*. 41. pp. 18207–18213.
14. Golovin, V.A., Maltseva, N.V., Gribov, E.N. & Okunev, A.G. (2017) New nitrogen-containing carbon supports with improved corrosion resistance for proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. 42, pp. 11159–11165. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.117
15. Kireeva, A.E., Sabelfeld, K.K., Maltseva, N.V. & Gribov, E.N. (2017) Parallel Implementation of Cellular Automaton Model of the Carbon Corrosion Under the Influence of the Electrochemical Oxidation. In: Malyshev, V. (ed.). *PaCT 2017. LNCS*. 10421. pp. 205–214. DOI: 10.1007/978-3-319-62932-2\_19
16. Gribov, E.N., Kuznetsov, A.N., Golovin, V.A., Voropaev, I.N., Romanenko, A.V. & Okunev, A.G. (2014) Degradation of Pt/C Catalysts in Start-Stop Cycling Tests. *Russian Journal of Electrochemistry*. 50(7). pp. 780–792. (In Russian). DOI: 10.1134/S1023193514070052
17. Meier, J.C., Katsounaros, I., Galeano, C., Bongard, H.J., Topalov, A.A., Kostka, A., et al. (2012) Stability investigations of electrocatalysts on the nanoscale. *Energy and Environmental Science*. 5. pp. 9319–9330. DOI: 10.1039/C2EE22550F
18. Bandman, O.L. (2010) Cellular Automata Composition Techniques for Spatial Dynamics Simulation. In: Hoekstra, A.G. et al. (eds) *Simulating Complex Systems by Cellular Automata*. Berlin: Springer. pp. 81–115.
19. Abubaker, A., Qahwaji, R., Ipson, S. & Saleh, M. (2007) One Scan Connected Component Labeling Technique, Signal Processing and Communications, ICSPC 2007. *IEEE International Conference*. pp. 1283–1286. DOI: 10.1109/ICSPC.2007.4728561
20. Siberian Branch of Russian Academy of Sciences. (n.d.) *The Siberian Supercomputer Center of the Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (SSCC SB RAS)*. [Online] Available from: <http://www.sccc.icmmg.nsc.ru/>. (Accessed: 22nd May 2018).