

А. А. ВАСИЛЬЕВ, Ю. А. ПОПОВ, Ю. В. АЛЕКСЕЕВ

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРИСТОГО ВОДОРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА  
НА ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ.  
МОДЕЛЬ УЛОЖЕННЫХ СФЕР**

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 8 IX 1970)

Потенциал  $\varphi$  пористого газодиффузионного электрода в модели уложенных сфер определяется следующим уравнением (<sup>1, 2</sup>):

$$\bar{\kappa} \frac{d^2 \varepsilon}{dx^2} = \frac{\nu F^2 n}{2RT} I(\varepsilon), \quad \varphi = \frac{2RT}{F} \varepsilon, \quad 0 \leq x \leq L; \quad (1)$$

$$\varphi(0) = \varphi_a, \quad d\varphi(L)/dx = 0,$$

где  $\bar{\kappa}$ ,  $n$ ,  $I(\varepsilon)$  — соответственно эффективная электропроводность, число зерен в  $\text{см}^3$  и ток на отдельное зерно,  $F$  — константа Фарадея,  $\nu$  — число электронов в каждом акте электрохимической реакции.

Вычисление  $\bar{\kappa}$  и  $I(\varepsilon)$  проведено в (<sup>3</sup>) с учетом зависимости этих величин от радиуса зерна  $R$ , условий равновесия жидкой и газовой фаз, упаковки сфер, толщины пленки  $\Delta$  и сферического пористого слоя  $\Delta_1$  (каждое зерно предполагается частично или полностью пористым). В (<sup>3</sup>) показано, что несмотря на наличие менисков на каждой сфере вся ее поверхность практически равнодоступна в диффузионном отношении. Поэтому с большой точностью можно считать, что  $I(\varepsilon) \simeq \frac{DC_0}{\Delta} \left(1 + \frac{\Delta}{R}\right)$

$[1 - C_\Sigma(\varepsilon)]$ ,  $C_0$  — равновесная концентрация водорода,  $C_\Sigma$  — его концентрация (обезразмеренная по  $C_0$ ) на границе пленки и слоя, найденная в (<sup>3</sup>) как функция параметров  $R$ ,  $\Delta$ ,  $\Delta_1$ , тока обмена  $i_0$  и удельной внутренней поверхности слоя  $S$ .

Плотность тока с видимой поверхности  $I_t$  находится при помощи (1) и имеет вид:

$$I_t = \sqrt{\frac{4RT}{F} \nu C_0 D \frac{\bar{S} \bar{\kappa}}{\Delta} \left(1 + \frac{\Delta}{R}\right) \chi_S}; \quad \chi_S = \sqrt{F(\varepsilon_a) - F(\varepsilon_L)},$$

$$F(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon [1 - C_\Sigma(\varepsilon)] d\varepsilon, \quad (2)$$

где  $\varepsilon_L = \varepsilon(L)$ ,  $\bar{S}_{\text{куб}} = \pi / 2R$ ,  $\bar{S}_{\text{рек}} = \pi / R\sqrt{2}$ . Остаточный потенциал  $\varepsilon_L$ , характеризующий при данном  $L$  глубину проникновения электрохимического процесса, определяется интегральным соотношением:

$$\int_{\varepsilon_L}^\varepsilon \frac{d\varepsilon}{\sqrt{F(\varepsilon) - F(\varepsilon_L)}} = \alpha L \sqrt{2}, \quad \alpha = \sqrt{\frac{\bar{S}}{\bar{\kappa}} \frac{F}{2RT} \frac{\nu F D C_0}{\Delta}}. \quad (3)$$

С помощью (2), (3) можно также установить зависимость  $I_t$  от толщины электрода  $L$  и вычислить глубину проникновения  $L_0$  электрохимического процесса в его объем. Определим для этого  $L_0$  как минимальное значение  $L$ , при котором отношение  $I_t$  к плотности тока насыщения  $I_n =$

Таблица 1

Зависимость оптимальной плотности тока  $J_1$  (мэ/см<sup>2</sup>) и глубины проникновения  $L_0$  (см) от  $R$ ,  $i_0$ ,  $\Delta$ ,  $\Delta_1$  (при  $S = 10^6$  см<sup>-1</sup>,  $\varepsilon_a = 1,6$ )

R, $\mu$	$\Delta = 10^{-5}$ см							$\Delta = 3,3 \cdot 10^{-5}$ см								
	$i_0 = 10^{-4}$ а/см <sup>2</sup>			$i_0 = 10^{-4}$ а/см <sup>2</sup>				$i_0 = 10^{-4}$ а/см <sup>2</sup>			$i_0 = 10^{-4}$ а/см <sup>2</sup>					
	а*	б	в	г	а	б	в	г	а	б	в	г	а	б	в	г
3	8,73	125	—	—	87,5	1140	—	—	18,4	133	—	—	184	1240	—	—
	1,19	038	—	—	0,119	0,063	—	—	2,36	0,40	—	—	0,236	0,06	—	—
	2,50	62,7	190	—	24,9	415	590	—	5,02	67,0	200	—	50,0	465	640	—
40	1,17	0,37	0,26	—	0,117	0,074	0,107	—	2,37	0,49	0,25	—	0,237	0,08	0,11	—
	0,81	22,2	90,0	97,7	8,06	141	259	308	1,59	24,3	93,0	98,8	15,8	154	219	313
	1,15	0,36	0,29	0,56	0,115	0,078	0,135	0,168	2,29	0,36	0,29	0,54	0,23	0,085	0,144	0,175
50	0,48	12,6	60,2	69,5	4,93	78,8	170	219	0,87	15,7	61,6	69,6	8,75	86,0	165	214
	1,14	0,33	0,29	0,63	0,114	0,071	0,152	0,190	2,27	0,35	0,31	0,63	0,23	0,08	0,153	0,197
	0,34	9,10	44,2	56,0	3,38	56,5	123	176	0,63	9,90	45,0	56,2	6,26	62,1	122	177
70	1,14	0,34	0,29	0,71	0,114	0,070	0,150	0,224	2,14	0,35	0,31	0,71	0,21	0,08	0,153	0,224
	4,25	105	326	—	42,5	710	1010	—	7,90	110	328	—	79,0	763	1050	—
	1,52	0,44	0,25	—	0,152	0,092	0,135	—	2,70	0,61	0,26	—	0,27	0,096	0,136	—
30	1,55	43,8	210	215	15,5	275	603	680	3,05	48,3	212	218	30,4	306	610	687
	1,12	0,34	0,29	0,56	0,112	0,072	0,158	0,175	2,13	0,35	0,30	0,56	0,21	0,081	0,162	0,175
	0,79	24,2	107	129	7,86	132	300	407	1,50	23,2	109	131	15,0	139	320	409
50	1,39	0,39	0,35	0,83	0,139	0,085	0,188	0,26	2,53	0,41	0,36	0,83	0,25	0,092	0,195	0,26
	0,60	14,9	70,5	92,8	5,55	93,0	195	295	1,04	20,5	71,0	93,0	10,3	101	197	296
	1,39	0,39	0,33	0,83	0,139	0,083	0,175	0,26	2,46	0,40	0,34	0,83	0,25	0,09	0,18	0,26

## Кубическая упаковка

## Гексагональная упаковка

\* а -  $\Delta_1 = 0$ , б -  $\Delta_1 = 2$ , в -  $\Delta_1 = 10$ , г -  $\Delta_1 = 30\mu$ Примечание. Числа под чертой — значение  $J_1$ , под чертой —  $L_0$ .

$= \lim I_t(L)$  отличается от единицы на малую величину  $\alpha$ , т. е.

$$I_t(L_0) / I_n \geq 1 - \alpha, \quad \alpha \ll 1. \quad (4)$$

Поскольку изменение  $L$  влияет лишь на фактор  $\chi_s$  (см. (2)), то используя (2) нетрудно показать, что (4) выполняется, если

$$F(\varepsilon_{L_0}) / F(\varepsilon_a) \leq 2\alpha \quad (5)$$

(для этого достаточно учесть, что при  $L \sim L_0$  отношение  $F(\varepsilon_{L_0}) / F(\varepsilon_a)$  мало и  $\chi_s$  можно разлагать в ряд). С помощью (5) нетрудно найти  $L_0$  при различных фиксированных  $\alpha$ .

Оптимальные плотности токов  $I_t = I_t(R, \Delta_1)$ , найденные согласно (2) — (5) при  $\alpha = 0,05$ , и соответствующие значения  $L_0$  приведены в табл. 1 ( $DC_0 = 10^{-11}$  мол/см $\cdot$ сек.,  $T = 100^\circ \text{C}$ ,  $\varepsilon_a = 1,6$  т. е.  $\varphi_a = 0,1$  в)).

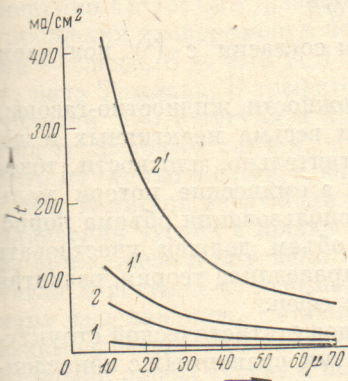


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость оптимальной плотности тока  $I_t$  от  $R$  при различных  $S$ ,  $i_0$  ( $\Delta = 10^{-5}$  см;  $\Delta_1 = 2 \cdot 10^{-5}$  см;  $L = L_0$ ). 1, 1' —  $S = 10^4$  см $^{-1}$ ;  $i_0 = 10^{-6}$ ; 1' —  $i_0 = 10^{-4}$  а/см $^2$ ; 2, 2' —  $S = 10^6$  см $^{-1}$ ;  $i_0 = 10^{-6}$  а/см $^2$ ; 2' —  $i_0 = 10^{-4}$  а/см $^2$

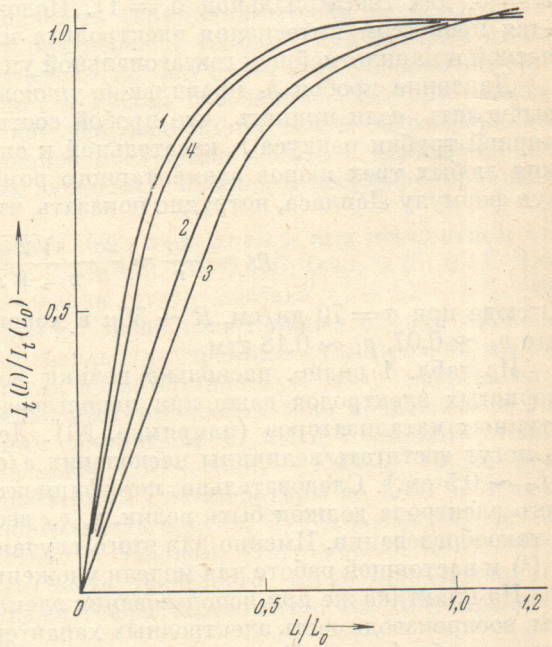


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость безразмерной плотности тока  $I_t(L) / I_t(L_0)$  от безразмерной толщины электрода  $L / L_0$  при различных значениях параметра  $\beta_0 = l_{\text{диф}} / \Delta$ : 1 —  $\beta_0 \leq 0,5$ , 2 —  $\beta_0 = 1$ ; 3 —  $\beta_0 \geq 5$ ; 4 —  $\Delta_1 = 0$

Проанализируем подробнее влияние основных структурных и кинетических факторов на величину тока. Зависимость  $I_t$  от  $R$  при различных толщинах слоя  $\Delta_1$  определяется величиной фактора  $\omega = (\Delta + g\Delta_1) / R$ . Если  $\omega < 0,3$ , то  $I_t \sim 1 / R$ , а для  $\omega < 0,3$   $I_t \sim 1 / \sqrt{R}$ . Легко далее видеть, что при  $R \leq 15 \mu$  наличие слоя увеличивает ток в 15—25 раз. С ростом  $S$ ,  $i_0$  эффект усиливается. В связи с этим возникает вопрос об оптимальной величине  $\Delta_1$ , о целесообразности изготавливать полностью пористые зерна ( $\Delta_1 = R$ ). Чтобы выяснить это, рассмотрим зависимость  $I_t$  от  $\Delta_1$  при различных  $R$ . Она наиболее сильна в интервале значений  $\Delta_1 \leq 10 \mu$ . С возрастанием  $\Delta_1$  эта зависимость ослабевает, ибо пористый слой используется уже не полностью. Объясняется это тем, что  $\Delta_1$  становится больше глубины проникновения газа в слой (3), а омические потери уменьшаются при этом настолько, что дальнейшее увеличение  $\Delta_1$  слабо влияет на их вели-

чину. Поэтому при значениях  $S$ ,  $i_0$  и  $\Delta$ , соответствующих табл. 1, нецелесообразно делать слой толще  $10\mu$  (естественно, если  $R > 10\mu$ ). Кривые рис. 1, характеризующие влияние на величину  $I_t$  удельной поверхности слоя  $S$  и тока обмена  $i_0$ , показывают, что увеличение одного из этих параметров на два порядка приводит к росту  $I_t$  в 3—5 раз.

На рис. 2 приведены зависимости плотности тока от безразмерной толщины электрода. Зависимость  $I_t$  от условия равновесия жидкости и газа для электрода из сферических зерен <sup>(4)</sup> характеризуется наличием интервала значений перепада давлений  $(p_0, p_1)$ , на котором ток интенсивно возрастает. Это связано с тем, что структуре реального электрода соответствует набор различных упорядоченных упаковок шаров. Каждая из них определяется параметрами  $\delta_1, \delta_2, \delta_3$ , равными по величине сдвигу центров шаров в координатных плоскостях (для кубической упаковки  $\delta_i = 0$ , для гексагональной  $\delta_i = 1$ ). Положение точек  $p_0$  и  $p_1$  определяется процессом вытеснения электролита из пор, соответствующих кубической и наплотнейшей гексагональной упаковке.

Давление пробоя  $p_0$  правильной упаковки (для которой  $\delta_i = \delta$ ) легко вычислить, если принять, что пробой соответствует освобождению капиллярной трубки радиуса  $r$ , касательной к окружностям центрального сечения любых трех шаров элементарного ромбоэдра этой упаковки. Используя формулу Лапласа, нетрудно показать, что

$$p_0 = \frac{2\sigma}{r} = \frac{2\sigma}{R} \frac{\sqrt{2 + \delta/R}}{2 - \sqrt{2 + \delta/R}}.$$

Отсюда при  $\sigma = 70$  дн/см,  $R \sim 50\mu$  в хорошем согласии с <sup>(4)</sup> получаем, что  $p_0 \sim 0,07$ ,  $p_1 \sim 0,18$  атм.

Из табл. 1 видно, насколько велики возможности жидкостно-газовых пористых электродов даже при использовании весьма неактивных и доступных катализаторов (например, Ni). Действительно, плотности токов  $I_t$  могут достигать величины нескольких а/см<sup>2</sup>, а омические потери малы ( $L_0 \sim 0,5$  см.). Следовательно, коэффициент использования объема пористого электрода должен быть велик, т. е. весь объем должен участвовать в токообразовании. Именно для этого случая справедлива теория, развитая в <sup>(3)</sup> и настоящей работе для модели уложенных сфер.

На практике же при использовании электродов статистической структуры, воспроизводимости электродных характеристик, сравнимых с приведенными в табл. 1, мала. Как правило, статистические структуры при значениях  $S$  и  $i_0$ , соответствующих 1, генерируют несравненно меньшие плотности токов. Следовательно, коэффициент использования объема  $V$  в случае статистических структур не может быть большим, т. е. основная его доля, по-видимому, выключается из процесса токообразования, является дефектной. Причиной этого может служить нарушение непрерывности процессов переноса в объеме  $V$ , вызванное наличием дефектов в хаотической структуре пористого пространства.

Не затрагивая в настоящей работе этот сложный вопрос, отметим в заключение, что бездефектность в указанном выше смысле может быть достигнута регуляризацией, упорядочением (хотя бы частичным) структуры электрода. Это подтверждают экспериментальные данные <sup>(4)</sup>, полученные на пористом электроде из зерен сферической формы.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова  
Москва

Поступило  
22 VII 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Ю. А. Чизмаджев, Ю. Г. Чирков, В. П. Белокопытов, *Электрохимия*, 2, 373 (1966). <sup>2</sup> Ю. А. Чизмаджев, *Электрохимия*, 2, 3 (1966). <sup>3</sup> Ю. А. Попов, А. А. Васильев, Ю. В. Алексеев, *ДАН*, 194, № 4 (1970); 197, № 6 (1971). <sup>4</sup> Ю. И. Головкин, Н. П. Василистов и др., *Электрохимия*, 5, 166 (1969).