

УДК 541.136.1

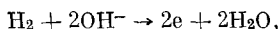
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Н. С. ЛИДОРЕНКО, В. А. ОНИЩУК

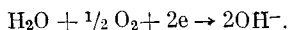
О ВЛИЯНИИ МАССОПЕРЕНОСА ПО ГАЗОВОЙ ФАЗЕ НА РАБОТУ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

Модель электрода. Рассмотрим задачу о работе водородного электрода топливного элемента (рис. 1), одна сторона которого соприкасается с циркулирующим водородом, а другая — с электролитом. Пористое пространство самого электрода, расположенное в пределах $0 \leq x \leq h$, заполнено электролитом с пористостью $g_{\text{ж}}$ и газом с пористостью $g_{\text{г}}$. Предполагается, что в процессе работы электрода перераспределения объемов между жидкостью и газом не происходит. Об электрохимической реакции предположим, что она идет на поверхности газовых пор. Генерация тока в жидкотопливных порах учитывалась, например, в работе (1).

Протекание тока плотности I , а/см², сопровождается электрохимической реакцией



в процессе которой в электролите с единицы видимой поверхности в единицу времени выделяется I/F , мол/см²·сек, воды и поглощается I/F , мол/см²·сек, щелочи. При стационарном режиме работы топливного элемента вода в количестве $I/2F$ должна испаряться в газ и в количестве $I/2F$ отводиться в электролит через границу $x=h$ (рис. 1) для того чтобы прореагировать уже на кислородном электроде по реакции



Вода, образующаяся в процессе реакции, в количестве $I/2F$ отводится через поверхность в циркулирующий газ. Обозначим Q — расход, см³/сек, газа. Предположим, что этот газ приходит в соприкосновение с поверхностью электрода сухим, насыщаясь парами по мере продвижения вдоль поверхности. По выходе из элемента газ насыщен парами воды до концентрации $n^*(C)$, где C — концентрация щелочи. Таким образом, количество уносимой с потоком газа воды равно $Qn^*(C) = \sigma I/2F$, здесь σ — площадь электрода. Это уравнение позволяет определить концентрацию $C|_{x=0}$ как функцию I, Q .

Система уравнений. Выберем начало отсчета потенциала так, чтобы потенциал металла $\varphi_{\text{ме}} = 0$. Полагая, для потенциала электролита $\varphi_{\text{эл}} = \varphi_{\text{эл}}^0 + \varphi$, где $\varphi_{\text{эл}}^0$ — стандартный равновесный потенциал, запишем кинетическое уравнение электрохимической реакции в виде:

$$i(\varphi) = i_0 [(C/C_{\text{ст}}) (P_{\text{H}_2}/P_{\text{ст}})^{1/2} \exp(-F\varphi/2RT)], \quad (1)$$

где i_0 — плотность тока обмена для водородного электрода; C — концентрация электролита; p_{H_2} — давление водорода в газовой фазе; $p^*(C)$ — давление паров воды над электролитом.

Следуя работе (2), мы можем написать систему уравнений миграции концентрированного электролита ($\alpha = 1, 2$, что означает катион и анион

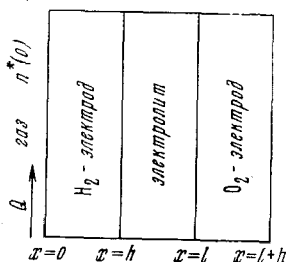


Рис. 1. Схема работы элемента в режиме сушки

соответственно).

$$j_a = -D_a \text{grad } C_a U_a \text{grad } \varphi + C_a v_0 + D_0 \frac{d \ln p^*(C)}{dC} \text{grad } C_a, \quad (2)$$

где C_a — концентрации ионов, C_0 — концентрации растворителя; $p^*(C)$ — давление насыщенных паров растворителя над электролитом; v_0 — скорость течения растворителя. Коэффициенты D_a и U_a являются функциями концентрации и выражаются через эквивалентную электропроводность $\Lambda(C) = \kappa(C) / C$ и $p^*(C)$ по формулам

$$D_a = -\frac{\Lambda(C) RT}{2z_a^2 F^2 \nu} C_0 \frac{d \ln p^*(C)}{dC}; \quad U_a = \frac{\Lambda(C)}{2z_a F}, \quad (3)$$

где z_a — заряды ионов в единицах заряда протона, $\nu = |z_1| + |z_2|$. Последний член в уравнении (2) происходит от учета влияния диффузии растворителя на перенос ионов, можно показать (используя тождество Гиббса — Дюгема), что им можно пренебречь вплоть до высоких концентраций.

В нашем случае $C_1 = C_2 = C$; $z_1 = -z_2 = 1$, $\nu = 2$. Система уравнений миграции имеет вид:

$$j_{\text{OH}^-} = -D \frac{dC}{dx} + UC \frac{d\varphi}{dx} + C v_0, \quad (4)$$

$$0 = -D \frac{dC}{dx} - UC \frac{d\varphi}{dx} + C v_0, \quad (5)$$

$$dj_{\text{OH}^-} / dx = -i(\varphi) S_0 / F, \quad (6)$$

$$dC_0 v_0 / dx + dJ_{\text{H}_2\text{O}} / dx = (i(\varphi) S_0) / F, \quad (7)$$

где

$$D = (-\Lambda(C) RT / 4F) C_0 (d \ln p^*(C) / dC); \quad U = \Lambda(C) / 2F, \quad (8)$$

j_{OH^-} — поток ионов OH^- ; S_0 — удельная поверхность реакции; $J_{\text{H}_2\text{O}}$ — поток паров воды по газовой фазе. Уравнение переноса по газовой фазе имеет вид:

$$J_{\text{H}_2} = -\frac{D}{RT} \frac{dp_{\text{H}_2}}{dx} \left(\frac{J_{\text{H}_2} + J_{\text{H}_2\text{O}}}{p^0} \right) p_{\text{H}_2}, \quad (9)$$

$$dJ_{\text{H}_2} / dx = -i(\varphi) S_0 / 2F, \quad (10)$$

где p_{H_2} — давление водорода; n_{H_2} — его концентрация; p^0 — давление в газовой камере. Так как стефановская диффузия оставляет постоянным суммарное давление в газе, то p_{H_2} и $p^*(C)$ — давление паров над электролитом концентрации C связаны соотношением:

$$p_{\text{H}_2} + p^*(C) = p^0. \quad (11)$$

Зависимость $p^*(C)$ аппроксимируем линейной:

$$p^*(C) = p^*(0) (1 - \gamma C). \quad (12)$$

Граничные условия к системе (1) — (10) имеют вид

$$j_{\text{OH}^-}(0) = 0; \quad j_{\text{OH}^-}(h) = -I / F; \quad J_{\text{H}_2}(0) = I / 2F, \quad (13)$$

$$C_0 v_0(0) = J_{\text{H}_2\text{O}}(0) = -I / 2F. \quad (14)$$

Условие (14) означает, что электрод работает в стационарном режиме отвода воды.

Наконец, из уравнения сушки $Qn^*(C) = I / 2F$ мы знаем зависимость $C(0)$ от Q , I . Используя линейную зависимость (12) от (10) получаем:

$$\gamma C(0) = 1 - I / I_*(Q), \quad (15)$$

где $I_*(Q) = 2n^*(0) Q \sigma F$.

Приближение постоянных концентраций. Уравнение (9) можно написать в виде

$$D \frac{dn_{\text{H}_2}}{dx} = J_{\text{H}_2\text{O}} \frac{n_{\text{H}_2}}{n_0} - J_{\text{H}_2} \left(1 - \frac{n_{\text{H}_2}}{n_0} \right). \quad (9')$$

Как видно из граничных условий, порядок правой части (9') есть I / F . Порядок же левой $-Dn_0 / h$. Полагая $D = 0,5 \text{ см}^2/\text{сек}$, $n_0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ мол}/\text{см}^3$,

$h = 10^{-2}$ см, $I = 1$ а/см² (что соответствует реалистическому случаю), мы получаем: $hI / FDn_0 \approx 4 \cdot 10^{-3}$. Таким образом, в задаче присутствует малый параметр $(hI / FDn_0) \ll 1$. В нулевом приближении по этому параметру концентрация n_{H_2} постоянна. Но тогда постоянна и концентрация C (в силу связи (11)).

В приближении постоянных концентраций все потоки выражаются через потенциал Φ :

$$j_{OH^-} = \frac{\kappa(C)}{F} \frac{d\Phi}{dx}; \quad (16)$$

$$C(0)v_0 = \frac{\kappa(C)}{2F} \frac{d\Phi}{dx}; \quad (17)$$

$$J_{H_2O} = -\frac{I}{2F} - \frac{\kappa(C)}{F} \left(1 + \frac{C_0}{2C(0)}\right) \frac{d\Phi}{dx}, \quad (18)$$

$$J_{H_2} = \frac{1}{2F} I + \frac{1}{2F} \kappa(C) \frac{d\Phi}{dx}, \quad (19)$$

а сам потенциал находится из решения краевой задачи:

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} = -\frac{i_0 S_0}{\kappa(C)} \left[\frac{C(0)}{C_{st}} \left(\frac{p_{H_2}(0)}{p_{st}} \right)^{1/2} e^{-F\Phi/2RT} \right], \quad (20)$$

$$d\Phi/dx|_{x=0} = 0; \quad \kappa d\Phi/dx|_{x=h} = -I. \quad (21)$$

Решение задачи имеет вид:

$$\Phi(x) = \frac{2RT}{F} \ln \frac{\alpha}{4Z^2(1)} - \frac{2RT}{F} \ln \left[1 + \operatorname{tg}^2 \left(\frac{Z(1)x}{h} \right) \right], \quad (22)$$

где

$$\alpha = \frac{F}{RI} \frac{h^2 i_0 S_0}{\kappa(C)} \left(\frac{C(0)}{C_{st}} \right) \left(\frac{p_{H_2}(0)}{p_{st}} \right)^{1/2}; \quad \beta = \frac{FIh}{\kappa RT} \quad (23)$$

и $Z(1)$ — решение трансцендентного уравнения

$$Z(1) = 1/4 \beta \operatorname{ctg} Z(1). \quad (24)$$

Для потоков получаем:

$$J_{H_2O} = -\frac{I}{2F} + \frac{I}{F} \left(1 + \frac{C_0}{2C(0)} \right) \frac{\operatorname{tg}(Z(1)x/h)}{\operatorname{tg} Z(1)}, \quad (25)$$

$$J_{H_2} = \frac{I}{2F} \left(1 - \frac{\operatorname{tg}(Z(1)x/h)}{\operatorname{tg} Z(1)} \right). \quad (26)$$

Трансцендентное уравнение (24) может быть решено при малых β . Его решение $Z(1) \simeq \beta^{1/2} / 2$. Подставляя это значение $Z(1)$ в (22), получим:

$$\begin{aligned} \Phi(x) = & \frac{2RT}{F} \ln(1 - I/I_*(Q)) + \frac{RT}{F} \ln \left(1 - \frac{n^*(0)}{n_0} I/I_*(Q) \right) - \\ & - \frac{2RT}{F} \ln(I/i_0 S_0 h) - \frac{Ih}{2\kappa(C)} (x/h)^2. \end{aligned} \quad (27)$$

Совершенно аналогично можно рассмотреть работу кислородного электрода. Вольт-амперная характеристика элемента в режиме сушки имеет вид:

$$\begin{aligned} \Phi^* = & -\frac{RT}{F} \ln(I/i'_0 S'_0 h') - \frac{2RT}{F} \ln(I/i_0 S_0 h) + \frac{I}{\kappa} \left(l + \frac{h}{2} \right), \\ & - \frac{2RT}{F} \ln(1 - I/I_*(Q)) + \frac{RT}{F} \ln \left(1 - \frac{n^*(0)}{n_0} \frac{I}{I_*(0)} \right), \end{aligned} \quad (28)$$

где i'_0 , S'_0 , h' — величины, относящиеся к кислородному электроду; l — длина зазора между электродами (рис. 1). Поведение поляризации элемента как функции тока при нескольких значениях Q показано на рис. 2. Поведение потоков J_{H_2O} и $C_0 v_0$ показано на рис. 3. Зная выражения для токов J_{H_2O} и J_{H_2} , можно найти поправку первого приближения к концентрациям. Оценки показывают, что

$$\Delta n / n(0) \simeq (1 - I/I_*(Q))^{-1} Ih / Dn^0 F.$$

Обсуждение результатов

В основе приближения постоянных концентраций лежит наличие в задаче малого параметра lh / Dn_0F , который можно понимать, как отношение тока I к предельному диффузионному току в газовой фазе FDn_0 / h . Если бы жидкая фаза отсутствовала, то малость этого отношения гарантировала бы нам малость градиента концентрации в газе, т. е. справедливость приближения постоянной концентрации. В присутствии электрохимической реакции ситуация существенно изменяется. Постоянство концентрации водорода в газе через связь (11) с необходимостью приводит к постоянству концентрации электролита. Но в таком случае в уравнении миграции катионов (3) отсутствует диффузионный член, компенсирующий

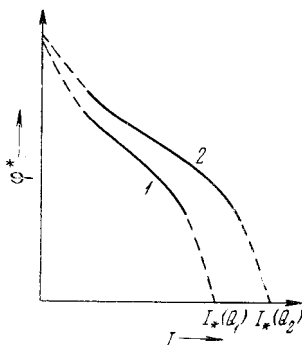


Рис. 2

Рис. 2. Качественный ход вольт-амперной характеристики элемента. Кривые отвечают двум различным расходам Q_1 (1) и Q_2 (2) ($Q_1 < Q_2$)

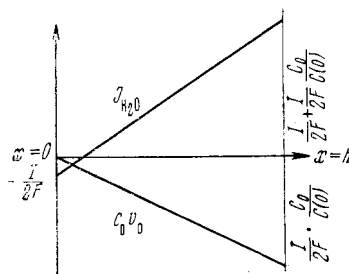


Рис. 3

Рис. 3. Ход потоков воды по газовой и жидкой фазам

щей миграцию. Следовательно, миграция катионов компенсируется за счет конвекции:

$$C(0)v_0 = \kappa(C) d\varphi / dx \simeq I.$$

Таким образом, конвективная скорость растворителя в приближении постоянных концентраций определяется из требования компенсации миграционной составляющей катионов — это ключевой факт к пониманию приближения. Заметим, что $UC(0)d\varphi / dx \sim I$, поэтому при конечном токе I и очень малых концентрациях $C(0)$ скорость v_0 становится очень велика, а с ней велик и поток растворителя $C_0 v_0 \sim \frac{C_0}{C(0)} \frac{I}{F}$. Поскольку на обоих концах электрода поток растворителя порядка I/F (в силу граничных условий), то этот большой (по сравнению с I/F) поток растворителя по жидкой фазе, изображенный на рис. 3 текущим справа налево, компенсируется потоком паров растворителя по газовой фазе $J_{H_2O} \sim \frac{C_0}{C(0)} \frac{I}{F}$, текущим слева направо почти во всей толще электрода. Рост потока J_{H_2O} происходит из-за непрерывного испарения растворителя из жидкой фазы. На границе $x = h$ пар конденсируется.

Авторы благодарят Г. Ф. Мучника, И. Б. Рубашова, В. М. Власова, Ю. А. Чизмадзе, В. Г. Левича, Л. М. Письмена и С. И. Кучанова за обсуждение результатов работы.

Поступило
31 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. В. Вдовиченко, Электрохимия, (в печати). ² K. Micka, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 72, № 1, 60 (1968). ³ Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, «Наука», 1968.