

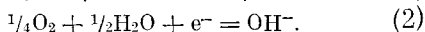
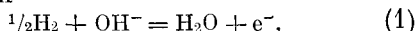
Л. М. ПИСЬМЕН, С. И. КУЧАНОВ

ВЛИЯНИЕ КРУПНОМАСШТАБНЫХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА НА СТАЦИОНАРНЫЕ РЕЖИМЫ ГАЗО-ЖИДКОСТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 24 V 1971)

Одним из важнейших факторов, определяющих характеристики химических источников тока, являются «крупномасштабные» процессы переноса в электроде или элементе в целом. Анализ этих процессов до сих пор не уделялось должного внимания; между тем он является необходимым этапом при переходе от лабораторных исследований кинетики генерации тока к технологическому применению элементов.

Рассмотрим газо-жидкостный элемент, состоящий из двух плоских пористых электродов (водородного и кислородного) и разделяющей их пористой мембраны, заполненной электролитом КОН (см. рис. 1). Генерация тока осуществляется электрохимическими реакциями



Реагенты (водород и кислород) поставляются через внешнюю грань соответствующего электрода; продукт реакции (вода) отводится в виде пара с водородной стороны. Рассматриваемая система обладает следующими характерными чертами: 1) реакции идут с изменением объема, что приводит к возникновению конвективных потоков в жидкой и газовой фазах, причем интенсивность конвекции взаимосвязана со скоростью электрохимической реакции; 2) перенос вещества в электродах осуществляется по двум взаимопроникающим фазам, сильно взаимодействующим между собой; 3) полное количество нелетучей компоненты электролита фиксировано и ограничено.

При анализе крупномасштабных процессов переноса электроды и мембрана рассматриваются в приближении сплошной среды. При этом газо-жидкостному элементу соответствует «составная» среда, в каждой точке которой должны быть определены переменные, характеризующие обе взаимопроникающие фазы. В качестве параметров должны быть заданы эффективные коэффициенты переноса в обеих фазах и эффективная кинетическая функция Q , связывающая скорость электрохимической реакции, отнесенную к единице объема электрода, с локальными значениями потенциала и концентраций реагентов; эта функция должна также содержать зависимость от доли объема пор, занятой электролитом. Эффективная кинетическая функция может быть либо найдена экспериментально (как предел наблюдаемой скорости реакции при стремлении толщины электрода к нулю), либо получена на основе микрокинетических измерений и анализа «мелкомасштабных» процессов переноса у трехфазной границы и в порах микрочастиц катализатора (¹).

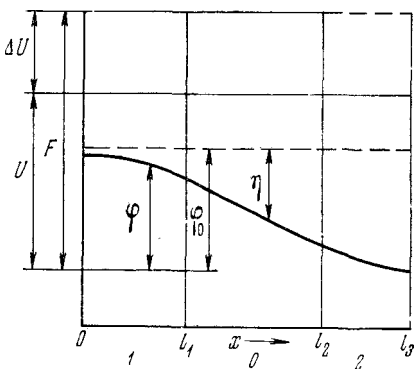


Рис. 1. Схема элемента и распределения потенциала: 1 — водородный электрод, 2 — кислородный электрод, 0 — мембрана

Рассмотрим уравнения, описывающие стационарный режим процесса. Учитывая три механизма переноса ионов K^+ и OH^- — диффузию, конвекцию и миграцию и используя условие электронейтральности, записываем, аналогично ⁽²⁾, уравнения переноса в жидкой фазе:

$$j^+ = -D^+ \frac{dC}{dx} + vC - D^+ C \frac{d\varphi}{dx} = 0, \quad (3)$$

$$\frac{dj^-}{dx} = \frac{d}{dx} \left(-D^- \frac{dc}{dx} + vC + D^- C \frac{d\varphi}{dx} \right) = Q_i, \quad (4)$$

где $D^\pm$ — эффективные коэффициенты диффузии ионов, C — их концентрация, v — фильтрационная скорость потока и φ — безразмерный потенциал (с масштабом kT/e). Уравнения (3), (4) справедливы для всей системы, если под Q_i понимать скорость соответствующей электрохимической реакции; индексы $i = 0, 1, 2$ соответствуют мембране, водородному и кислородному электродам; очевидно, $Q_0 = 0$.

Выбор скорости потока в случае многокомпонентных концентрированных смесей, вообще говоря, неоднозначен и должен быть согласован с определением коэффициентов диффузии. В качестве скорости потока рационально выбрать скорость течения воды, вызванную ее выделением и поглощением в результате электрохимической реакции и процессов испарения — конденсации. Такой выбор оправдан тем, что конвективные эффекты, вызванные переносом гидроксила, учитываются при обычном методе определения эффективных коэффициентов диффузии посредством измерения электропроводности ⁽³⁾. Тогда уравнение для скорости получается из баланса потока воды $j_w = vC_w$:

$$d(vC_w)/dx = v_i^w Q_i - q. \quad (5)$$

Здесь q — скорость испарения воды в единице объема электрода; v_i^w — стехиометрический коэффициент воды ($v_1^w = 1$, $v_2^w = -1/2$); $C_w = (\rho - M_{\text{кон}}C) / M_{\text{H}_2\text{O}}$ — концентрация воды; $M_{\text{кон}}$, $M_{\text{H}_2\text{O}}$ — молекулярные веса и ρ — плотность раствора данной концентрации.

Уравнения переноса в газовой фазе имеют вид

$$\frac{d}{dx} \left(u a_i - D_i \frac{da_i}{dx} \right) = v_i Q_i, \quad (6)$$

$$\frac{d}{dx} \left(u p - D_i \frac{dp}{dx} \right) = q, \quad (7)$$

где a_1 , a_2 и p — концентрации водорода, кислорода и пара, D_i — эффективный коэффициент взаимной диффузии пара и газа и v_i — стехиометрический коэффициент газа в реакциях (1), (2), т. е. $v_1 = -1/2$, $v_2 = -1/4$. Эти уравнения должны быть дополнены соотношениями, выражающими постоянство суммарной концентрации пара и газа (определяемой полным давлением) и равновесную связь между концентрацией пара и концентрацией щелочи в растворе:

$$a_i + p = \kappa_i, \quad p = f(C). \quad (8)$$

Первое из этих соотношений позволяет получить из (6), (7) уравнение для фильтрационной скорости потока в газовой фазе u .

Мы получили, таким образом, замкнутую систему уравнений относительно семи неизвестных величин C , φ , v , u , a_i , q , p . Другие величины, влияющие на процесс, — температура и доля объема электрода, занятая электролитом, — являются параметрами данной системы, поскольку они считаются не зависящими от координаты x . Постоянство объема жидкости по всей толщине каждого из электродов, использованное при выводе уравнения (5), обеспечивается достаточно высокой проницаемостью пористого материала: скорости, которые могут возникнуть, согласно закону Дарси ⁽⁴⁾ под действием градиента капиллярного давления, намного превосходят скорости, достаточные для отвода воды при обычных плотностях тока.

Для решения системы уравнений (3) — (8) необходимо задать граничные условия для потоков гидроксила, воды и газа на внешних гранях электродов и границах электродов с мембраной:

$$j^- = 0 \quad (x = 0, l_3), \quad j^- = -I/F \quad (x = l_1, l_2); \quad (9)$$

$$j_w \equiv up - D_i dp/dx + vC_w = -(1 + \alpha)I/2F \quad (x = 0), \quad (10)$$

$$j_w = (1 - \alpha)I/2F \quad (x = l_1, l_2), \quad j_w = -\alpha I/2F \quad (x = l_3);$$

$$j_i \equiv ua_i - D_i da_i/dx = \mp v_i I/F \quad (x = 0, l_3), \quad j_i = 0 \quad (x = l_1, l_2), \quad (11)$$

а также условия непрерывности концентрации щелочи и потенциала на границах электродов с мембраной. Здесь I — полный ток на единицу поперечного сечения электродов и F — число Фарадея. Еще одно условие определяется постоянством полного количества щелочи:

$$\frac{1}{l_3} \int_0^{l_3} \varepsilon(x) C(x) dx = \bar{C}, \quad (12)$$

где ε — доля объема пор, заполненная жидкостью ($\varepsilon = 1$ в мембране и $\varepsilon < 1$ в электродах). В граничных условиях (10) учитывается возможность подачи паров воды со стороны кислородного электрода со скоростью $\alpha I/2F$. Конвекция в мембране, усиливающаяся с ростом тока, «вымывает» щелочь из водородного электрода. В связи с этим возникает жесткое ограничение предельного тока, который может генерироваться элементом. Существенно повысить этот предел можно лишь подавив конвекцию путем подачи водяного пара со стороны кислородного электрода.

Аналитическое решение задачи (3) — (12) недостижимо даже при простейшем виде кинетических функций. При не слишком сильных токах расчетные уравнения можно, однако, значительно упростить. Заметим с этой целью, что физическая картина электродного процесса определяется соотношением между характерными временами реакции, конвекции и диффузии t_r, t_c, t_d в обеих фазах:

$$t_r^{(l)} = \bar{C}Fl/I; \quad t_c^{(l)} = FlC_w/I; \quad t_d^{(l)} = l^2/D_i; \quad (13)$$

$$t_r^{(g)} = \kappa_i l/I \cong t_c^{(g)}; \quad t_d^{(g)} = l^2/D_i.$$

Здесь l — толщина электрода. Электрохимическая реакция и связанные с ней конвективные потоки создают градиенты концентраций, которые выравниваются за счет диффузии в обеих фазах. Так как составы обеих фаз связаны равновесным соотношением (8), для выравнивания концентраций достаточно, чтобы хотя бы в одной из фаз выполнялись неравенства $\psi = t_d/t_r \ll 1, Pe = t_d/t_c \ll 1$.

Оценки показывают, что при токах до 100 ма/см² $\psi^{(g)} \sim Pe^{(g)} \ll 1$; таким образом, в этих условиях интенсивный перенос воды по газовой фазе обеспечивает малость перепадов концентраций по толщине электродов. Полагая концентрации в электродах постоянными, сводим расчетные уравнения и граничные условия (при $\alpha = 0$) к форме

$$C(D^+ + D^-)d^2\varphi/dx^2 = Q_i; \quad v = D^+d\varphi/dx;$$

$$C_w dv/dx = v_i^w Q_i - q; \quad \kappa_i du/dx = q + v_i Q_i; \quad (14)$$

$$vC + D^-C d\varphi/dx = \begin{cases} 0 & (x = 0, l_3), \\ -I/F & (x = l_1, l_2); \end{cases} \quad \kappa_i u + C_w v = \begin{cases} 0 & (x = 0), \\ C_w I/2F & (x = l_1, l_2), \\ -I/4F & (x = l_3); \end{cases} \quad (15)$$

$$\frac{1}{l_3} \int_0^{l_3} \varepsilon(x) C(x) dx = \bar{C}.$$

Так как концентрации всех реагентов постоянны, для решения задачи (14), (15) существенна только зависимость кинетических функций от потенциала. Простое аналитическое решение может быть найдено, если принять Q_i пропорциональными соответствующим величинам перенапряжения η_i ($Q_i = k_i \eta_i$, где константы k_i могут произвольным образом зависеть от концентраций реагентов). Очевидно,

$$\eta_1 = \varphi_0 - \varphi; \quad \eta_2 = E - U - \varphi_0 + \varphi, \quad (16)$$

где φ_0 — потенциал раствора в разомкнутом элементе, E — э.д.с. элемента и U — снимаемое напряжение. Вводя величину $\eta = \varphi - \varphi_0$, имеем:

$$Q_1 = -k_1 \eta, \quad Q_2 = k_2 (\Delta U + \eta), \quad (17)$$

где $\Delta U = E - U$ — полная поляризация элемента. Легко видеть, что выписанные уравнения и граничные условия остаются неизменными при замене φ на η .

Характерная особенность решения задачи (14), (15) та, что скорость жидкой фазы в обоих электродах оказывается направленной в сторону, противоположную скорости потока в мембране. При этом по мере движения от края каждого электрода к мембране абсолютная величина этой скорости увеличивается от нуля до величины, которая может значительно превышать $I/2FC_w$. В водородном электроде скорость газового потока направлена в сторону, противоположную потоку электролита, и также возрастает по мере приближения к мембране. В кислородном электроде скорость газового потока может менять знак, монотонно увеличиваясь по направлению к мембране. Такое распределение скоростей определяется интенсивной циркуляцией воды внутри электродов. Суммарная поляризация элемента складывается из трех членов, соответствующих падению потенциала на обоих электродах и мембране:

$$\Delta U = (I/k_1 F) \lambda_1 \operatorname{cth} \lambda_1 l_1 + (I/k_2 F) \lambda_2 \operatorname{cth} \lambda_2 (l_3 - l_2) + \Delta \varphi_m, \quad (18)$$

где $\lambda_i^2 = k_i / C_i (D^+ + D^-)$.

При увеличении активности катализатора (увеличение k_i и λ_i) соответствующий данному электроду поляризационный член уменьшается сначала пропорционально k_i^{-1} (при $\lambda_i \ll 1$), а затем (при $\lambda_i \gg 1$) — пропорционально $k_i^{-1/2}$, т. е. более медленно. Падение потенциала на мембране $\Delta \varphi_m$, естественно, не зависит от свойств катализатора, при этом величина $\Delta \varphi_m$ быстро возрастает при приближении тока к предельному значению, не зависящему от кинетики электродных процессов. Таким образом, улучшение свойств катализатора выше определенного предела не приводит к существенному улучшению характеристик элемента. Это подчеркивает важную роль крупномасштабных процессов переноса, действие которых может свести на нет все преимущества, достигнутые путем разработки активных катализаторов.

Авторы благодарны В. Г. Левичу, В. С. Богацкому, В. А. Онищуку и И. Б. Рубашову за обсуждение данной работы, а также Р. Х. Бурштейн и А. Г. Пшеничникову, указавшим метод подачи воды с кислородного электрода.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
13 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. А. Чизмаджев, Электрохимия, 2, 3 (1966). ² В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, 1959. ³ О. С. Ксенжек, Е. А. Калиновский, Е. А. Баскин, ЖПХ, 37, 1045 (1964). ⁴ А. Э. Шейдеггер, Физика течения жидкостей через пористые среды, 1960.