

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

**ТОК НА ЗЕРНО В МОДЕЛИ ПОРИСТОГО ВОДОРОДНОГО
ЭЛЕКТРОДА ИЗ УЛОЖЕННЫХ СФЕР**

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 6 VII 1969)

Модель уложенных сфер, по-видимому, наиболее соответствует структуре пористого электрода, спрессованного из скругленных зерен. С помощью такой модели становится возможным достаточно строго исследовать влияние ряда факторов на токообразование в электроде и, в частности, уточнить формулу тока на зерно, необходимую для вычисления вольт-амперной характеристики.

При давлении, достаточном для вытеснения электролита из пространства между шарами, каждый из них остается покрытым тонкой жидкой пленкой толщиной Δ и менисками, возникающими в местах контакта шаров. Поэтому генерируемый ток определяется не только каталитическими свойствами зерен (¹), но и условиями равновесия жидкой и газовой фаз, от которого, в частности, зависит степень равнодоступности сферической поверхности (а следовательно, и величина эффективной поверхности реакции, ток на зерно).

Равновесие газа и жидкости влияет также на эффективную электропроводность системы. Не затрагивая в настоящей работе этот вопрос, мы исследуем процесс генерации тока отдельным сферическим зерном водородного электрода. Зерно радиусом R предполагается частично или полностью пористым. Пористый слой (рис. 1) является внешней частью зерна, характеризуется толщиной Δ_1 , пористостью g и удельной внутренней поверхностью S . Число менисков на сфере зависит от упаковки шаров. Их размер ρ (R, Δ, ρ) определяется уравнением (см. рис. 1)

$$\rho^3 + \frac{3}{2}R\gamma\rho^2 - \rho[R^2\gamma + R\Delta(2 + \gamma) + \Delta^2] - \gamma[R^2\Delta + R\Delta^2/2] = 0, \quad (1)$$

$$\gamma = 2\sigma / R\rho,$$

вытекающим из условий капиллярного равновесия (p — перепад давления. При $R \geq 10 \mu$ принято $p = 0,5$ атм.)

Величина тока лимитируется диффузией газа в жидкой фазе, ионной проводимостью и скоростью электрохимической реакции, зависящей от безразмерной концентрации водорода C (в единицах равновесной концентрации C_0) и безразмерного потенциала $\epsilon = e\phi / 2kT$ по закону

$$i = i_0(\gamma\bar{C} e^\epsilon - e^{-\epsilon}), \quad i_0 — \text{ток обмена.} \quad (2)$$

В соответствии с этим в гомогенном приближении (²⁻³) токообразование в слое определяется уравнениями

$$\nu FDg\Delta C = Si(C, \epsilon),$$

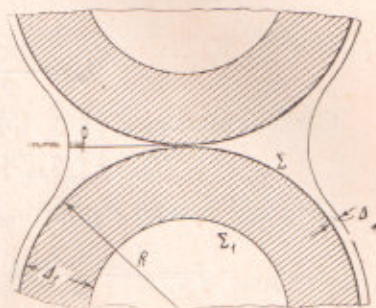


Рис. 1. Пленка и мениски на шаре. Заштрихованная область между сферами Σ, Σ_1 — пористый слой

$$\begin{aligned} \nu F j(\Sigma) &= -\nu F(1-\xi) Dg \frac{\partial C(\Sigma)}{\partial n} + \xi i(C(\Sigma), \epsilon), \\ \nu F Dg \frac{\partial C(\Sigma_1)}{\partial n} &= -i(C(\Sigma_1), \epsilon), \end{aligned} \quad (3)$$

где ξ — непроницаемая для газа доля внешней поверхности слоя; ν — число электронов в каждом акте реакции; F — константа Фарадея; n — нормаль к граничной поверхности Σ , Σ_1 , а $j(\Sigma)$ — плотность потока водорода через пленку (рис. 1).

Если толщина пленки Δ постоянна, то

$$j(\Sigma) = j_{\Delta} = \frac{DC_0}{\Delta} (1 - C_{\Delta}(\Sigma)) \left(1 + \frac{\Delta}{R}\right), \quad (4)$$

а ток на зерно I равен $4\pi R^2 j_{\Delta}$ (очевидно, что в силу (3) $C(\Sigma)$ параметрически зависит от Δ). Однако наличие менисков нарушает радиальное течение диффузии и, вообще говоря, равнодоступность поверхности зерна. В этом случае

$$I = S_{\text{пл}} j_{\text{пл}} + \int_{S_{\text{мен}}} j_{\text{мен}} dS, \quad (5)$$

где $j_{\text{пл}} = j_{\Delta}$ (если $\Delta \ll R$); $S_{\text{пл}}$ и $S_{\text{мен}}$ — соответственно площади пленки и менисков на поверхности шара, а $j_{\text{мен}}$ — плотность тока диффузии в мениске. Очевидно, что

$$\begin{aligned} j_{\Delta} &\geq j_{\text{мен}} \geq j_{\rho}, \\ j_{\rho} &= \frac{DC_0}{\rho} (1 - C_{\rho}(\Sigma)) \left(1 + \frac{\rho}{R}\right). \end{aligned} \quad (6)$$

Следовательно, в силу (5) и (6)

$$I_{\text{мин}} = j_{\Delta} S_{\text{пл}} + j_{\rho} S_{\text{мен}} \leq I \leq j_{\Delta} \cdot 4\pi R^2 = I_{\text{макс}}. \quad (6')$$

Поэтому можно принять I равным среднему значению:

$$\begin{aligned} I &= \frac{I_{\text{мин}} + I_{\text{макс}}}{2} = j_{\Delta} S_{\text{пл}} (1 + \sigma) \left[1 + \frac{j_{\rho}}{j_{\Delta}} \frac{\sigma}{1 + \sigma}\right], \\ \sigma &= S_{\text{мен}} / 2S_{\text{пл}}, \end{aligned} \quad (7)$$

если только достаточно мала относительная погрешность η :

$$\eta = \frac{I_{\text{макс}} - I_{\text{мин}}}{2I} = \sigma \left(1 - \frac{j_{\rho}}{j_{\Delta}}\right) \left[1 + \sigma \left(1 + \frac{j_{\rho}}{j_{\Delta}}\right)\right]^{-1}, \quad (8)$$

зависящая, как и I , от параметров S , i_0 , Δ , R , Δ_1 , ρ и т. д.

Итак, определение тока на зерно I требует, согласно (4), (6), (7), знания величин $C_{\Delta}(\Sigma)$, j_{Δ} и $C_{\rho}(\Sigma)$, j_{ρ} , которые вычислены* в результате решения краевой задачи (3), (4) и, соответственно, (3), (6), методом Галеркина (4). Это позволило затем с помощью (7) найти фактор $\omega = I(\Delta_1, R) / I(0, R)$, равный отношению токов на зерно с пористым слоем толщиной Δ_1 и на такое же зерно, но без пористого слоя. Величина $\omega = \omega(\Delta_1)$, характеризующая роль пористости, тем больше, чем меньше i_0 и чем больше S . Наиболее интенсивное изменение ω происходит в интервале значений $\Delta_1 \leq 10 \mu$, что характеризует предельную глубину проникновения газа в слой (рис. 2). Об этом же свидетельствуют кривые рис. 3, отражающие зависимость плотности тока $j = I / 4\pi R^2$ от Δ_1 .

Решение краевой задачи (3), (4), (6) позволило не только найти I , но и оценить погрешность η , т. е. установить область применимости формулы (7). Величина η , согласно (8), зависит от факторов $1 - j_{\rho} / j_{\Delta}$ и σ .

* Конечные формулы ввиду громоздкости не приводятся.

При достаточно больших R доля сферической поверхности, покрытая менисками, а следовательно, и величина σ , малы. Поэтому уже при $R \geq 80 \mu$ для любой упаковки шаров оказывается $\eta \leq 3 \cdot 10^{-2}$. С уменьшением R величина σ возрастает. Однако вместе с тем уменьшается размер менисков ρ , определяемый уравнением (1), отношение j_p / j_Δ возрастает и начинается влияние первого фактора $(1 - j_p / j_\Delta)$.

При этом становится существенным значение параметра Si_0 . Если $Si_0 \leq 5 \text{ а/см}^2$ ($S \leq 10^{-6} \text{ см}^{-1}$, $DC_0 \sim 5 \cdot 10^{-11} \text{ мол/см} \cdot \text{сек}$, $T \sim 100^\circ$, $\varphi \sim 100 \text{ мв}$), то $j_p \approx j_\Delta$ и $\eta \leq 10^{-2}$ (режим токообразования кинетический). С ростом Si_0 фактор $(1 - j_p / j_\Delta)$ возрастает, однако вплоть до зна-

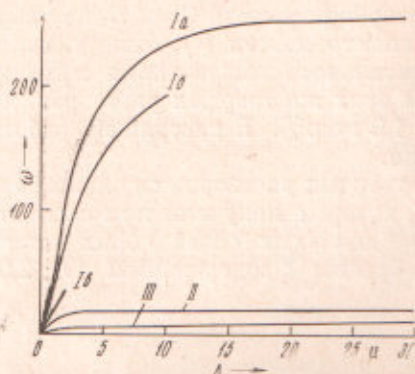


Рис. 2. Функции $\omega = \omega(\Delta t)$. $I - S = 10^6 \text{ см}^{-1}$, $i_0 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ а/см}^2$; $a - R = 30 \mu$, $b - 10 \mu$, $c - 3 \mu$. $II - S = 10^6 \text{ см}^{-1}$, $i_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ а/см}^2$, $R = 50 \mu$. $III - S = 10^4 \text{ см}^{-1}$, $i_0 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ а/см}^2$, $R = 50 \mu$

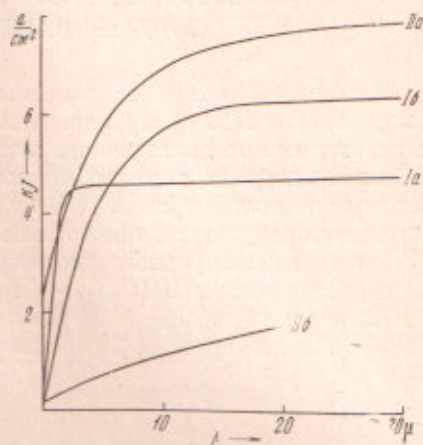


Рис. 3. Функция $j = j(\Delta t)$ при $R = 50 \mu$, $I - S = 10^6 \text{ см}^{-1}$; $a - i_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ а/см}^2$, $k = 10^2$; $b - i_0 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ а/см}^2$, $k = 10^2$. $II - S = 10^4 \text{ см}^{-1}$; $a - i_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ а/см}^2$, $k = 10^2$; $b - i_0 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ а/см}^2$, $k = 10^4$

чений $S \leq 10^6 \text{ см}^{-1}$, $i_0 \leq 5 \cdot 10^{-4} \text{ а/см}^2$ величина η остается меньше 0,1 (режим диффузионно-кинетический).

Таким образом, в указанной области значений Si_0 , несмотря на наличие толстых менисков, покрывающих значительную часть поверхности зерна, она остается практически равнодоступной в диффузионном отношении, и ток на зерно определяется величиной j_Δ . Из этого следует, что в достаточно широком диапазоне значений S и i_0 при подсчете эффективной удельной поверхности электрода необходимо учитывать полную поверхность каждого зерна. Вместе с тем найденное выше выражение (7), определяющее уравнение (*) для гомогенного потенциала ϵ , оказывается достаточно точным.

В заключение авторы благодарят Ю. А. Чизмадзе за полезное обсуждение работы.

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

Поступило
8 VII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Roberts, C. Satterfield, Ind. Chem. Fund., 288 (1965). ² Я. Б. Зельдович, ЖФХ, 163 (1939). ³ Ю. А. Чизмадзе, Ю. Г. Чирков, В. П. Белоконьков, Электрохимия, 2, 373 (1966). ⁴ С. Г. Михлин, Вариационные методы в математической физике, М., 1957.