

多孔电极极化理论

——气体扩散多孔电极的不平整液膜模型

田昭武 林祖赓 尤金跨

(厦门大学化学系)

摘 要

本文提出气体扩散多孔电极的新模型——不平整液膜模型。由于毛细管作用, 催化剂团粒的粗糙包络面覆盖着电解质溶液薄膜。膜的各部份具有不同厚度。在实用的电流密度范围内, 极化曲线的线性行为以及受气体反应物分压, 催化层厚度和电解液成分的影响, 都与新模型的数值解和解析解所预言的事实定量地符合。

由于气体扩散多孔电极的重要意义, 许多学者曾为这种电极提出了多种物理模型和数学处理^[1-5], 其中有些模型能比较成功地解释电极在低电流密度负荷下的极化行为。然而, 随着技术的发展, 空气(氧)电极的电流密度负荷已提高到每平方厘米数百毫安。在这样的负荷下, 极化曲线出现近似直线段, 且极化性能与许多因素有关, 例如电极电位、反应物浓度、电解质溶液成分、催化层厚度及催化层结构等等。现有的各种电极物理模型尚无法对这样的实际负荷下的氧电极给予满意的解释。显然, 提出新的电极物理模型和数学处理以阐明极化性能与各种因素之间的关系, 在理论上和实用上都很有意义。

文中提出气体扩散多孔电极的一种新物理模型——不平整液膜 (Uneven Liquid Film) 模型是于 1979^[7]提出的。数学处理采用文献 [6] 提出的概念, 获得了以传输过程特征电流为参数的极化曲线, 局部浓度分布及局部电流密度分布的数值解及某些条件下的解析解。用新模型定量地预言的极化曲线与各种因素的关系都与实验结果相符。为简便起见, 电极表观面积取 1 厘米²。

一、不平整液膜模型

1. 催化层的结构与不平整液膜

高效能的气体扩散多孔电极的催化层, 是由许多气体通道与液体通道高度交错穿插而成。催化剂(及其载体)的粒子不规则地聚成多孔且具电子导电性的团粒, 团粒的包络面为粗糙的表面, 具有许多大小不同的凹坑。大部份的团粒被电解质溶液所淹没。但是团粒的粗糙包络面, 并不与气-液交界面相重迭。这是因为气-液交界面的曲率半径取决于界面张力及两相压

本文 1980 年 1 月 18 日收到, 1980 年 11 月 15 日收到修改稿。

本文符号表(除前文^[6]及本文中已有说明外): I_{KLF} 为 KLF 过程联合控制下的 I ; I_T 为 T 过程的特征电流。

力差,该曲率半径一般大于团粒包络面凹坑的曲率半径,因而毛细管作用使深浅不同的凹坑充满了电解质溶液。这种情况可以近似地处理为团粒表面覆盖着厚薄不同的液膜。因为液膜的各部份具有不同厚度,所以称为“不平整液膜”。

2. 电极传输过程的机理

按照上述催化层结构,电极总过程应包含下列八个基本过程:

(1) 气体反应物从催化层接纳气体的外表面进入,沿气体通道向催化层内部扩散(简称 G 过程)。

(2) 在上述扩散途中,气体反应物迅速溶入电解质溶液的薄液膜(简称 S 过程)。此过程阻力很小,基本上保持溶解平衡。

(3) 溶解的反应物从液膜的气-液交界面扩散穿过液膜,到达催化剂团粒的包络面(简称 F 过程)。

(4) 溶解的反应物从催化剂团粒的包络面向团粒内部扩散(简称 L 过程)。

(5) 在上述扩散途中,反应物在催化剂表面进行电化学反应(简称 K 过程)。

(6) 沿着液体通道进行离子导电过程(简称 Q 过程)。

(7) 沿着固体网络进行电子导电过程(简称 E 过程)。

(8) 某些类型的气体扩散多孔电极,在催化层之外还有一层防水层(如多孔聚四氟乙烯),气体反应物还必须首先扩散穿过防水层(简称 T 过程)。

以上八种过程中, S (溶解)和 E (电子导电)两过程阻力可忽略,本文模型考虑的基本过程有 K, L, F, Q, G 及 T 共六种之多。

3. 数学处理中假设

(1) 催化剂团粒内部,催化剂与电解质溶液均匀混合, K 和 L 过程处理为在团粒连续体中进行。

(2) 催化层内部,气体通道与液体通道高度交错, G 和 Q 过程处理为在催化层连续体中进行。

(3) 团粒近似地处理为垂直于催化层外表面的许多薄片,每片厚度相同。

(4) 团粒外表面为不平整液膜所覆盖,膜的厚度(h)的值从零到 h_m (h 的最大值)之间,按如下关系式分布

$$\frac{\text{厚度在 } h \text{ 与 } h+dh \text{ 之间的液膜表面积}}{\text{液膜总表面积}} = \frac{dh}{h_m}$$

(5) 逆向电化学反应可略(过电位 $> 3RT/nF$)。

(6) 正向电化学反应对反应物为一级反应。

二、不平整液膜覆盖下的湿团粒极化

如果湿团粒外表面没有液膜覆盖,则只有 K 和 L 两过程。这种 KL 联合控制的过程的极化电流 I_{KL} 已在文献[6](10)式解得。若湿团粒外表面有Cutlip所提出的均匀厚度的平整的液膜覆盖^[5],则为 K, L 和 F 三过程联合控制。Cutlip已经解得极化电流^[5],可用本文符号改写为如下形式

$$I_{KLF} = \left(\frac{1}{I_{KL}} + \frac{1}{I_F^*} \right)^{-1}, \quad (1)$$

式中 F 过程特征电流

$$I_F^* \equiv nFSx_m D_L \sigma C_G^0 / h_m. \quad (2)$$

h_m 为液膜厚度, D_L 为反应物在液膜中的扩散系数.

按本文不平整液膜模型, 实际上存在着从零至 h_m 的各种厚度的液膜. 所以, 必须进行积分以得到不平整液膜模型的湿团粒极化电流:

$$I_{KLF} = \int_0^{h_m} \left(\frac{1}{I_{KL}} + \frac{h}{I_F^* h_m} \right)^{-1} \frac{dh}{h_m} = I_F^* \ln \left(1 + \frac{I_{KL}}{I_F^*} \right). \quad (3a)$$

将文献[6](10)式代入上式

$$I_{KLF} = I_F^* \ln \left\{ 1 + \frac{I_L^*}{I_F^*} \exp \left(\frac{\varphi - \varphi_L}{2b_e} \right) \tanh \left[\exp \left(\frac{\varphi - \varphi_L}{2b_e} \right) \right] \right\}. \quad (3b)$$

I_{KLF} 与 I_{KL} 的比值用 F 过程的利用率因子 U_F 表示如下:

$$U_F \equiv I_{KLF} / I_{KL} = (I_{KLF} / I_F^*) / [\exp(I_{KLF} / I_F^*) - 1]. \quad (4)$$

不平整液膜下局部电流密度 i_h 与局部液膜厚度 h 有关. 由(1)及(3a,b)式可推得 i_h 的分布.

$$\frac{i_h}{i_{h=0}} = \frac{1}{1 + h [\exp(I_{KLF} / I_F^*) - 1] / h_m}. \quad (5)$$

值得指出, F 过程利用率因子 U_F 和 F 过程阻力导致的局部电流分布曲线 (见图 1), 都唯一地取决于极化电流 I_{KLF} 与特征电流 I_F^* 的比值.

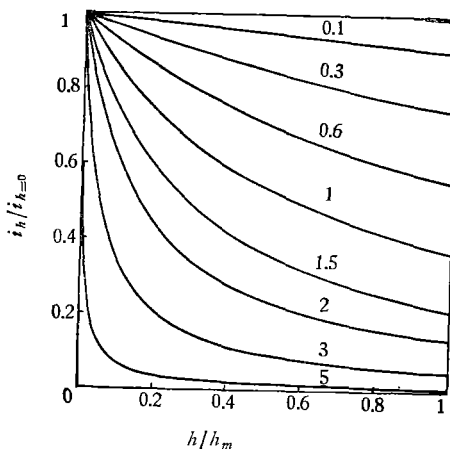


图 1 液膜下局部电流密度分布

图中曲线上数字为 I_{KLF} / I_F^* 值

如果电极很薄, 以致 G , Q 和 T 三种过程的阻力可忽略, 则上面讨论的湿团粒极化也适用于整个电极的极化. 实际电极的催化层内, 不同的相对深度 ξ 处的有效电极电位 φ_ξ 和气体反应物浓度 C_G 都随 ξ 而变. 在催化层内相对深度 ξ 到 $\xi + d\xi$ 区间的薄层中产生的电化学反应电流用 δI_{KLF} 表示.

$$\delta I_{KLF} = \frac{I_F^* C_G}{C_G^0} \ln \left\{ 1 + \frac{I_L^*}{I_F^*} \exp \left(\frac{\varphi_\xi - \varphi_L}{2b_e} \right) \tanh \left[\exp \left(\frac{\varphi_\xi - \varphi_L}{2b_e} \right) \right] \right\} d\xi. \quad (3c)$$

三、电极极化的微分方程组及解

讨论电极极化时, 必须同时考虑 K , L , F , Q , G 及 T 六种过程. 上节已讨论了 K , L 和 F

三种过程, 本节重点讨论其余三种过程导致的 φ_ξ 和 C_G 随 ξ 而变化. 根据 Fick 第一扩散定律, 欧姆定律以及 (3c) 式, 可建立以特征电流^[6]为参数的无因次变量微分方程组如下:

$$\frac{d\gamma_G}{d\xi} = \frac{I}{I_G^*} (\theta_\xi - 1), \quad (6)$$

$$\frac{d\phi_\xi}{d\xi} = \frac{2I}{I_D^*} \theta_\xi, \quad (7)$$

$$\frac{d\theta_\xi}{d\xi} = \frac{I_F^*}{I} \gamma_G \ln \left\{ 1 + \frac{I_L^*}{I_F^*} \exp \left(\frac{\phi_\xi}{2} \right) \tanh \left[\exp \left(\frac{\phi_\xi}{2} \right) \right] \right\}. \quad (8)$$

边界条件为: 在 $\xi = 0$ 处, $\theta_\xi = 0$, 且 $\gamma_G = 1 - (I/I_T^*)$; 在 $\xi = 1$ 处, $\theta_\xi = 1$.

这里 $I_T^* = nFD_T^*C_G^0/\tau$, D_T^* 为气体反应物在防水层中的有效扩散系数, τ 为防水层厚度. I_T^* 称为 T 过程的特征电流, 反映 T 过程的传输性能, 其物理意义为以多孔防水层为扩散层的气体扩散极限电流.

以上微分方程组的边值问题尚无法求得解析解, 但可用计算机求其数值解. 为了使每一数值解适用于多种实际情况, 采用无因次变量表示数值解的结果. 例如用无因次电极电位 ϕ 和无因次电流 I/I_T^* 的关系, 以表示无因次极化曲线(见图 2). 为此, 须指定电极的一组比值—— $I_L^*:I_F^*:I_D^*:I_T^*:I_G^*$. 这组比值在指定情况下的典型值, 可按各特征电流的定义予以估算. 图 2 的曲线 1 就是按一组典型值算得的数值解. 供对照的曲线 2 至 5 对应于各种简化条件, 即假设某几种传输过程阻力可略, 而指定相应过程的特征电流为无限大而得的解.

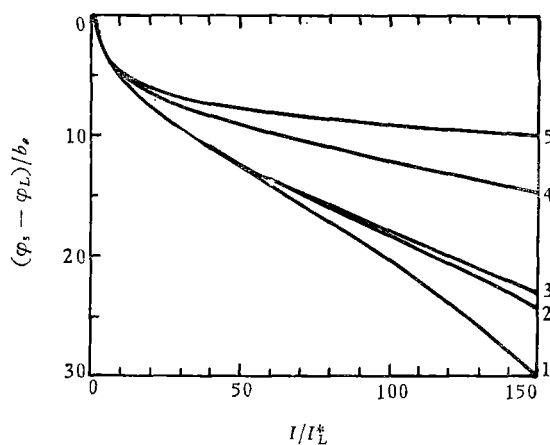


图 2 无因次极化曲线

$$I_L^*:I_F^*:I_D^*:I_T^*:I_G^*$$

- 曲线 1. 1:40:10:1000:200 KLFQTG 联合控制,
 曲线 2. 1:40:10:1000: ∞ KLFQT 联合控制,
 曲线 3. 1:40:10: ∞ : ∞ KLFQ 联合控制,
 曲线 4. 1:40: ∞ : ∞ : ∞ KLF 联合控制,
 曲线 5. 1: ∞ : ∞ : ∞ : ∞ KL 联合控制

由图 2 可以说明下列几点:

1. 在小电流负荷时, F , G , Q 和 T 过程影响很小, 只需考虑 K 和 L 两过程. 这就是前文^[6]中已讨论过的 KL 过程.
2. 电流负荷增大时, 极化曲线出现近似直线段, F 和 Q 过程对此有重要影响, T 和 G 过程.

则有轻度影响。

四、极化曲线的直线段

极化曲线的直线段有重要意义。从实用方面,大部份情况下,电极实际工作在这个范围内;直线段的斜率对于较重负荷的电极性能有决定性影响。从理论方面,直线段的斜率与电极的许多参数有关,因而在鉴别电极物理模型的真实时很有价值;而且直线段斜率的实验重现性较好,有利于实验验证。

1. 极化曲线直线段的解析解

图 2 的曲线 1 只能由数值解获得,但靠近它的曲线 2 和 3 的近似直线段部份,可以得到解析解如下。

曲线 2 是由 $KLFQT$ 五种过程联合控制的电极的无因次极化曲线。因为 G 过程阻力被忽略,所以 r_G 与 ξ 无关,且恒等于 $1 - I/I_T^*$ 。考虑在近似直线段的极化电流已超过 I_F^* 的 2.5 倍(8)式可简化为:

$$\frac{d\theta_\xi}{d\xi} = \frac{I_F^*}{I} \left(1 - \frac{I}{I_T^*}\right) \left(\frac{\phi_\xi}{2} + \ln \frac{I_L^*}{I_F^*}\right). \quad (9a)$$

(7), (9a) 两式为联立微分方程组,可解得无因次的有效电极电位为:

$$\phi_\xi = 2 \ln \frac{I_F^*}{I_L^*} + \frac{2I \cosh(\xi q_{FQT})}{I_D^* q_{FQT} \sinh q_{FQT}}, \quad (10a)$$

$$\phi_s = (\phi_\xi)_{\xi=1} = 2 \ln \frac{I_F^*}{I_L^*} + \frac{2I}{I_D^*} \times \frac{\coth q_{FQT}}{q_{FQT}}, \quad (11a)$$

式中

$$q_{FQT} = \left[\frac{I_F^*}{I_D^*} \left(1 - \frac{I}{I_T^*}\right) \right]^{1/2}. \quad (12a)$$

一般 I 比 I_T^* 小一个数量级,所以 I 对 q_{FQT} 只有轻度影响。若进一步忽略 T 过程的阻力,即指定 I_T^* 为无限大,则得到由 $KLFQ$ 四种过程联合控制的情况[见曲线(3)]。这时(9a)——(11a)式都得到相应简化

$$\frac{d\theta_\xi}{d\xi} = \frac{I_F^*}{I} \left(\frac{\phi_\xi}{2} + \ln \frac{I_L^*}{I_F^*}\right), \quad (9b)$$

$$\phi_\xi = 2 \ln \frac{I_F^*}{I_L^*} + \frac{2I \cosh(\xi q_{FQ})}{I_D^* q_{FQ} \sinh q_{FQ}}, \quad (10b)$$

$$\phi_s = (\phi_\xi)_{\xi=1} = 2 \ln \frac{I_F^*}{I_L^*} + \frac{2I}{I_D^*} \times \frac{\coth q_{FQ}}{q_{FQ}}, \quad (11b)$$

式中

$$q_{FQ} = (I_F^*/I_D^*)^{1/2}. \quad (12b)$$

q_{FQ} 与 I 无关。由(11b), (12b) 两式及 $\phi_s = (\phi_s - \phi_L)/b_e$ 的关系式可得:

$$I = \frac{\sqrt{I_F^* I_D^*}}{2b_e} \tanh \sqrt{\frac{I_F^*}{I_D^*}} \left[\phi_s - \phi_L - 2b_e \ln \left(\frac{I_F^*}{I_L^*} \right) \right]. \quad (13)$$

斜率为:

$$\frac{\Delta\varphi_s}{\Delta I} = \frac{2b_e}{\sqrt{I_F^* I_D^*}} \coth \sqrt{\frac{I_F^*}{I_D^*}} \quad (14)$$

因为在极化曲线近似直线段范围内 G 和 T 过程只有轻度影响,所以下面就以(13),(14)两式为基础,并适当考虑 G 和 T 过程,来讨论各种因素的影响.

2. 电极催化层厚度对性能影响及最佳厚度 x_g

将 I_F^* 和 I_D^* 的定义代入(15)式,可得

$$\frac{\Delta\varphi_s}{\Delta I} = \rho^* x_g \coth \left(\frac{x_m}{x_g} \right). \quad (15)$$

式中

$$x_g = (2b_e h_m / n F S D_L \sigma C_G^0 \rho^*)^{1/2}. \quad (16)$$

x_g 与 x_m 无关. 由(15)式可知,当 $x_m < 0.5x_g$ 时斜率基本上正比于 x_m^{-1} ;而当 $x_m > 1.5x_g$ 时,斜率趋于下限 $\rho^* x_g$,而基本上与 x_m 无关.

催化层厚度 x_m 在 x_g 附近最为适宜,所以称 x_g 为最佳厚度. 若增加 x_m 超过 x_g ,将使催化剂成本增大,而对改善斜率收效不大. 若 x_m 超过 $2x_g$,则可因导致 G 过程的阻力增大,而使斜率反而上升. 我们进行了 x_m 对 30% KOH 空气电极极化曲线斜率影响的实验¹⁾,得到符合(15)式的双曲余切的函数关系,由此得到 x_g 约为 0.1 毫米. 最佳斜率可低至 0.1 伏/安.

3. 气体反应物浓度 C_G^0 的影响

由(15)式可知,斜率反比于 C_G^0 (对薄催化层 $x_m < 0.5x_g$ 而言)或反比于 $(C_G^0)^{1/2}$ (对厚催化层 $x_m > 1.5x_g$ 而言),也在我们实验¹⁾中得到证实.

4. 温度和电解质溶液成分的影响

温度和电解质溶液成分都影响 D_L , ρ 和 σ 三个参数. 当 $x_m > 1.5x_g$ 时, $\Delta\varphi_s/\Delta I \propto (D_L \sigma / \rho)^{-1/2}$. 我们的实验¹⁾和 Lindholm 的实验^[8]都证实了上述关系.

5. 电极催化层结构的影响

控制电极制备工艺以改变催化层结构,可影响 S , h_m 和催化层液体通道的迷宫系数(Labyrinth factor),后者影响 ρ^* 值. 提高 S 值或降低 h_m 和迷宫系数都可降低斜率 $\Delta\varphi_s/\Delta I$.

6. 催化剂活性的影响

按(15),(16)两式,如催化剂活性改变时不影响其他因素(如 n , b_e , S , h_m 等)则也不影响斜率 $\Delta\varphi_s/\Delta I$,但催化活性提高可使过电位下降.

五、结 论

1. 气体扩散多孔电极催化层内的催化剂团粒被电解质溶液的液膜所覆盖. 液膜的各部份具有不同厚度,称为“不平整液膜”.

2. 为了研究较高电流密度的电极行为,全面考虑了 K , L , F , Q , T , G 六种过程联合控制的电极,按不平整液膜模型建立微分方程组,获得了数值解及若干实用条件下的解析解.

3. 在我们最为关心的实用电流密度(50—500 毫安/厘米²)下,电极主要受 K , L , F , Q 四过程联合控制. 数学处理结果预示的极化曲线直线段的规律性,包括电极电位,气体分压,催

1) 林祖庚、田昭武等,厦门大学科学论文,未发表.

化层厚度, 电解质溶液成分等因素的影响, 都与实验结果符合。并从数学处理得到局部电流密度的分布。

4. 利用极化曲线的实验结果, 可通过曲线拟合法计算特征电流 I_L^* , I_F^* 及 I_D^* 以及催化层最佳厚度 x_g 。

参 考 文 献

- [1] Bockris, J. O'M., Srinivasan, S., *Fuel Cells: Their Electrochemistry*, McGraw-Hill, New York, 1969, Chap. 5.
- [2] Austin, L. G., *Handbook of Fuel Cell Technology* (ed. Berger, C.), Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1969, 157—211.
- [3] Srinivasan, S., Hurwitz, H. D., Bockris, J. O'M., *J. Chem. Phys.*, **46**(1967), 3108.
Srinivasan, S., Hurwitz, H. D., *Electrochim. Acta*, **12**(1967), 495.
Bockris, J. O'M., Cahan, B. D., *J. Chem. Phys.*, **50**(1969), 1307.
- [4] Giner, J., Hunter, C., *J. Electrochem. Soc.*, **116**(1969), 1124, 1692.
- [5] Cutlip, M. B., *Electrochim. Acta*, **20**(1975), 767.
Vogel, W. M., Klinedinst, K. A., *ibid.*, **22**(1977), 1385.
- [6] 田昭武, 中国科学 **1981**, 4:442.
- [7] Tien, C. W. (田昭武), Lin T. K., (林祖赓), Yu, J. K. (尤金跨), *Extended Abstract, Electrochem. Soc. 156th Meeting, Los Angeles*, 1979, Abstract No. 88.
- [8] Lindholm, I., Jonsson, I., *J. Electrochem. Soc.*, **116**(1969), 1150.