

ЗАМЕТКА ПО ТЕОРИИ ПОРИСТЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Дж. Дж. Коулмен

Замечания, изложенные здесь, относятся к статье М. Д. Кочергинского и Н. Д. Луковцева [1] «О поляризации пористого окисно-марганцевого электрода марганцево-цинкового элемента». При обсуждении теории этих электродов вышеуказанные авторы делают заключение, что потенциал частиц MnO_2 в начальной стадии разряда не одинаков во всем объеме электрода. После того как в течение некоторого времени имел место разряд, потенциал частиц может быть несколько различным, но весьма трудно судить о том, насколько это различие может иметь место в начальной стадии разряда. Заключение М. Д. Кочергинского и Н. Д. Луковцева кажется мне парадоксальным.

Обсуждение этого парадокса затрагивает основные положения существующих теорий пористых электродов [2, 3] и представляет поэтому общий интерес.

Мне кажется неестественным полагать, что частицы MnO_2 в катоде могут обладать различными потенциалами до того, как имел место какой-либо разряд. Вероятно, что некоторые частицы были восстановлены, в то время как другие восстановлены не были. Авторы статьи при обсуждении не указывают каких-либо физических процессов, которые смогли бы привести к такому восстановлению.

Напротив, на стр. 666 при обсуждении того, что имеет место после разряда, они говорят: «Так как частицы в агломерате соединены между собой электропроводным скелетом, то между ними возникает ток, направленный от частиц с большим потенциалом к частицам с меньшим потенциалом...». Здесь они, повидимому, имеют в виду процесс, имеющий место после прекращения работы элемента и ведущий к некоторому сокращению разности потенциалов, возникающей в результате разряда или какого-либо другого процесса.

К парадоксальному заключению о том, что разность потенциалов частиц агломерата должна существовать и в начале разряда, авторы приходят, применяя закон Кирхгофа к пористому электроду. Они рассматривают электрод, разделенным на 1, 2..., n слоев, среди которых слой n является внешним, и выводят уравнение

$$(i_1 + i_2 + \dots + i_{n-1}) dr_1 = i_n dr_2, \quad (1)$$

где i_s — поляризующий ток, проходящий в s -ом слое dr_1 — сопротивление, оказываемое электролитом (ионному) току, проходящему через любой слой к соседнему, и dr_2 — аналогичное сопротивление, связанное с проводящим скелетом сажп. Продолжая далее, они говорят (а), что

$$i_1 + i_2 + \dots + i_{n-1} > i_n \quad (2)$$

и что (b) сопротивление электролита dr_1 больше сопротивления проводящего скелета dr_2 . Положение (а), в общем, должно быть справедливым для больших n . Положение (b) будет справедливым или ложным в зависимости от состава электрода; однако здесь мы не нуждаемся в рассмотрении случаев, в которых оно заведомо ошибочно.

Положения (а) и (b) отвергают уравнение (1), которое выше было выведено на основе предположения о постоянстве потенциалов, и это приводит авторов к выводу, что потенциалы частиц агломерата никогда не могут быть одинаковыми.

Разрешение этого парадокса становится очевидным, если мы продолжим анализ, который ведет к вышеприведенному уравнению (1). М. Д. Кочергинский и Н. Д. Луковцев, применяют закон Кирхгофа только к одному разветвлению рабочей сети. Применим его ко всем разветвлениям. При $n = 3$ получим

$$(i_1 + i_2) dr_1 = i_3 dr_2,$$

$$i_1 dr_1 = (i_2 + i_3) dr.$$

Эти уравнения могут быть разрешены, давая при этом

$$i_1/i_3 = dr_2/dr_1, \quad (3)$$

$$i_2 = 0. \quad (4)$$

Аналогичный анализ общего случая дает

$$i_1/i_n = dr_2/dr_1, \quad (5)$$

$$i_2 = i_3 = i_4 = \dots = i_{n-1} = 0. \quad (6)$$

Уравнения (3)–(6) показывают, что поляризационный ток всегда концентрируется в двух внешних слоях, не зависимо от того, что они могут быть как угодно малы. При $n \rightarrow \infty$ плотность поляризующего тока в этих слоях будет бесконечно большой.

Когда анализ такого рода приводит к бесконечно большой плотности тока, становится понятной природа внесенной ошибки. Где-то мы не включили, повидимому, одно сопротивление.

Авторы вслед за Даниель-Беком [3], полагают, что поляризующий ток проходит через математическую «...поверхность раздела твердой и жидкой фаз...». Предполагается, что эта математическая поверхность, имеющая нулевое измерение в направлении движения тока, не оказывает сопротивления поляризующему току.

Деполаризующее действие действительно имеет место в частицах MnO_2 , и поляризующий ток является настоящим током, встречающим настоящее электрическое сопротивление. Частью он состоит из электронов, проходящих через частицу MnO_2 .

Если мы обозначим r сопротивление, которое встречает поляризующий ток в каждом из слоев, то получим вместо написанного выше уравнения (1)

$$(i_1 + i_2 + \dots i_{n-1}) dr_1 + i_{n-1} r = i_n dr_2 + i_n r,$$

и парадокс Кочергинского и Луковцева исчезает.

Более того, дальнейший анализ на основе закона Кирхгофа не показывает, что деполаризующий ток ограничен внешними слоями. Действительно, его распределение зависит от относительных значений r , dr_1 и dr_2 . Мы не находим никакой бесконечно большой плотности тока.

Было бы неудобно выполнять детальный анализ в этой короткой заметке, тем более что полная теория была опубликована несколько лет назад [2]. Более новая теория и старая теория становятся идентичными, если положить в последней, что $r = 0$. Математически его теории является специальным случаем старой теории и не содержит противоречия. Однако при практическом использовании они оказываются неадекватными.

Burgess Battery Company
Freeport, Illinois
USA

Поступила
23. II. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Д. Кочергинский, П. Д. Луковцев, Журн. физ. химии, 28, 661, 1954.
2. J. J. Coleman, Trans. Electrochem. Soc., 90, 557, 1946.
3. В. С. Даниель-Бек, Журн. физ. химии, 22, 697, 1948.