

К ТЕОРИИ ЖИДКОСТНЫХ ДИФфуЗИОННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

II. ОБ ЭЛЕКТРОДАХ ВТОРОГО ТИПА

И. А. Зайденман

В предыдущих статьях [1, 2] рассматривались окислительно-восстановительные жидкостные диффузионные электроды, поляризуемые с фронтальной стороны, т. е. со стороны выхода потока электролита. Этот случай представляет интерес, главным образом, при исследовании процессов в химических источниках тока с жидкостными диффузионными электродами. Для непрерывных процессов технического электролиза интересен случай, обратный первому, — электроды с протоком электролита в обратном направлении, или, что то же самое, жидкостные диффузионные электроды, поляризуемые с «тыльной» стороны. Такие электроды дают возможность осуществить непрерывный вывод продуктов реакции из электролитических ячеек непосредственно через стенки электродов. Для краткости, в дальнейшем электроды, поляризуемые с тыльной стороны, будем называть электродами второго типа, а электроды поляризуемые с фронтальной стороны, — электродами первого типа.

В настоящей статье выводится общее уравнение распределения тока для плоских металлических электродов второго типа и на основании его получена формула для начального наклона стационарных поляризационных кривых (вольтамперных характеристик) электродов второго типа.

Для сохранения прежних обозначений [2] при рассмотрении электродов второго типа несколько изменим систему координат, а именно, будем отсчитывать координату x не от тыльной, а от фронтальной поверхности электрода, т. е. в направлении, обратном потоку электролита. Абсолютные значения изменений концентраций реагирующих веществ в точке x электрода второго типа c^x по сравнению с исходными объемными концентрациями c^0 выразятся формулой

$$|\Delta c| = |c^x - c^0| = \frac{3}{Q} p \int_x^L dx = \frac{3}{Q} (I - I_x), \quad (1)$$

откуда концентрации окислителя и восстановителя в точке x

$$c_0^x = c_0^0 \left(1 + \frac{I - I_x}{I_{dk}}\right); \quad c_B^x = c_B^0 \left(1 - \frac{I - I_x}{I_{da}}\right). \quad (2)$$

Подставляя (2) в основное уравнение, связывающее поляризацию φ в точке x с плотностью тока i в этой же точке*:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = pR_0 i = pR_0 j_0 \left(\frac{c_B^x}{c_0^0} e^{\alpha\varphi/\Phi} - \frac{c_0^x}{c_0^0} e^{-(1-\alpha)\varphi/\Phi} \right), \quad (3)$$

* Уравнение (3) сохраняет свой вид, так как расположение оси Ox относительно линий электрического тока сохранено прежним.

получим

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = p R_0 j_0 \left\{ \left(1 - \frac{I - I_x}{I_{da}} \right) e^{\alpha \varphi / \Phi} - \left(1 + \frac{I - I_x}{I_{dk}} \right) e^{-(1-\alpha) \varphi / \Phi} \right\}, \quad (4)$$

где $j_0 = j_0^0 (c_B^0)^{1-\alpha} (c_0^0)^\alpha$; j_0^0 — константа тока обмена для данной электродной реакции, p — периметр пор электрода, R_0 — погонное сопротивление электролита в порах электрода; $\Phi = RT/nF = 25,6/n$ мВ при 25°C ; $I_{da} = c_B^0 Q/\alpha$ и $I_{dk} = c_0^0 Q/\alpha$ — соответственно предельный анодный и катодный токи; Q — объемная скорость потока электролита через электрод; α — электрохимический эквивалент окислителя (для катодного процесса) или восстановителя (для анодного процесса).

Согласно закону Ома

$$I_x = p \int_0^x i dx = \frac{1}{R_0} \frac{d\varphi}{dx}. \quad (5)$$

Подставляя (5) в (4), получим

$$\varphi''_{xx} = p R_0 j_0 \left\{ \left(1 - \frac{I}{I_{da}} + \frac{1}{R_0 I_{da}} \varphi'_x \right) e^{\alpha \varphi / \Phi} - \left(1 + \frac{I}{I_{dk}} - \frac{1}{R_0 I_{dk}} \varphi'_x \right) e^{-(1-\alpha) \varphi / \Phi} \right\} \quad (6)$$

с краевыми условиями, вытекающими из (5):

$$\begin{aligned} \varphi'_x|_{x=0} &= 0; \\ \varphi'_x|_{x=L} &= R_0 I. \end{aligned} \quad (7)$$

Уравнение (6) с краевыми условиями (7) является основным уравнением, описывающим распределение потенциала [и, в силу (3), плотности тока] в электродах второго типа, справедливым на всей поляризационной кривой, от $I = 0$ до предельного тока.

Задачу о вычислении начального наклона поляризационных кривых $(\varphi)_{x=L} = P = f(I)$, т. е. величины $(dP/dI)_{I=0}$, решим методом, аналогичным примененному в [2] к анализу уравнения (1) статьи [2]. А именно, заметив, что при $I \rightarrow 0$ $\varphi \rightarrow 0$ и $|d\varphi/dx| = |R_0 I_x| \leq |R_0 I| \rightarrow 0$, разложим $\exp(\alpha \varphi / \Phi)$ и $\exp[-(1-\alpha) \varphi / \Phi]$ в ряд и, ограничившись членами первой степени относительно φ , отбросим в правой части преобразованного таким образом уравнения (6) члены, содержащие произведения $\varphi \varphi'_x$ и $I \varphi'_x$, как бесконечно малые величины высшего порядка по сравнению с φ и φ'_x [т. е. будем искать решения (6) в малой окрестности $|I| \geq 0$ точки $I = 0$ параметрической прямой I]. После проведения необходимых выкладок, приходим к уравнению

$$\varphi''_{xx} - p j_0 \left(\frac{1}{I_{da}} + \frac{1}{I_{dk}} \right) \varphi'_x - \frac{p R_0 j_0}{\Phi} \varphi = 0, \quad (8)$$

которое отличается от соответствующего уравнения для электродов первого типа только знаком коэффициента при φ'_x .

Вводя обозначения:

$$-\frac{1}{2} p j_0 \left(\frac{1}{I_{da}} + \frac{1}{I_{dk}} \right) = A; \quad A^2 + \frac{p R_0 j_0}{\Phi} = B; \quad (9)$$

мы можем, в силу совпадения краевых условий соответствующих уравнений для электродов первого и второго типа, использовать результаты

[2] и записать решение уравнения (8) в виде:

$$\varphi = I \frac{A \operatorname{sh}(x \sqrt{B}) + \sqrt{B} \operatorname{ch}(x \sqrt{B})}{(p j_0 / \Phi) \operatorname{sh}(L \sqrt{B})}. \quad (10)$$

Отсюда

$$P = (\varphi)_{x=L} = I \frac{A \operatorname{sh}(L \sqrt{B}) + \sqrt{B} \operatorname{ch}(L \sqrt{B})}{(p j_0 / \Phi) \operatorname{sh}(L \sqrt{B})}; \quad (11)$$

и искомый наклон

$$\left(\frac{dP}{dI} \right)_{I=0} = \frac{P}{I} = \frac{\Phi}{p j_0} [A + \sqrt{B} \operatorname{cth}(L \sqrt{B})]. \quad (12)$$

Подставляя значения A и B , получаем окончательную общую формулу для начального наклона поляризационной кривой жидкостного диффузионного электрода второго типа:

$$\left(\frac{dP}{dI} \right)_{I=0} = -\frac{\Phi}{2} \left(\frac{1}{I_{da}} + \frac{1}{I_{dk}} \right) + \sqrt{\frac{\Phi^2}{4} \left(\frac{1}{I_{da}} + \frac{1}{I_{dk}} \right)^2 + \frac{R_0 \Phi}{p j_0} \operatorname{cth} \left(L \sqrt{\frac{p^2 j_0^2}{4} \left(\frac{1}{I_{da}} + \frac{1}{I_{dk}} \right)^2 + \frac{p R_0 j_0}{\Phi}} \right)}. \quad (13)$$

Эта формула отличается от формулы для начального наклона поляризационной кривой электрода первого типа знаком перед первым членом. Знак минуса в формуле (13) означает, что на тыльной (поляризуемой) стороне отсутствует концентрационная поляризация и при $j_0 \rightarrow \infty$ общая поляризация стремится к нулю.

Заметим, что для $x = 0$ из (10) следует

$$(\varphi)_{x=0} = \varphi_0 = I \sqrt{B} / (p j_0 / \Phi) \operatorname{sh}(L \sqrt{B}); \quad (14)$$

откуда для наклона кривой поляризации фронтальной поверхности электрода второго типа получаем формулу:

$$\left(\frac{d\varphi_0}{dI} \right)_{I=0} = \sqrt{\frac{\Phi^2}{4} \left(\frac{1}{I_{da}} + \frac{1}{I_{dk}} \right)^2 + \frac{R_0 \Phi}{p j_0} \operatorname{cosech}(L \sqrt{B})}. \quad (15)$$



Легко видеть, что эта же формула описывает начальный наклон кривой поляризации тыльной поверхности электрода первого типа. Нетрудно также видеть, что при $Q \rightarrow \infty$, когда $I_{da} \rightarrow \infty$, и $I_{dk} \rightarrow \infty$, все формулы для электродов обоих типов совпадают, т. е. электроды обоих типов имеют одну и ту же предельную поляризационную кривую. Следовательно, полученные ранее [2] выводы, касающиеся связи структуры электрода с наклоном предельных кривых, справедливы для электродов обоих типов.

Схема взаимного расположения поляризационных кривых электродов первого и второго типов приведена на рисунке.

Выводы

1. Получено общее уравнение распределения потенциала и плотности тока в жидкостных диффузионных электродах, поляризуемых с тыльной стороны — электродах второго типа.
2. Получена формула начального наклона поляризационных кривых электродов второго типа.
3. Показано, что электроды обоих типов имеют общую предельную поляризационную кривую.

Поступила
22.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Перская, И. А. Зайденман, Докл. АН СССР, 115, 548, 1957.
2. И. А. Зайденман, Р. М. Перская, Ж. физ. химии, 33, 50, 1959.

CONTRIBUTION TO THE THEORY OF LIQUID DIFFUSION ELECTRODES

II. ON ELECTRODES OF THE SECOND TYPE

I. A. Zaidenman (Moscow)

Summary

A generalized equation has been obtained for the distribution of potential and current density in liquid diffusion electrodes polarized on the reverse side — electrodes of the second type.

A formula for the initial slope of the polarization curves for such electrodes has been derived.

It has been shown that electrodes of both types have a common limiting polarization curve.