

## К ВОПРОСУ О ПОЛЯРИЗАЦИИ ПОРИСТЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

### 1. О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ТОКА И ПОТЕНЦИАЛА ВНУТРИ ЭЛЕКТРОДА

*В. С. Даниель-Бек*

Настоящая работа посвящена рассмотрению некоторых общих закономерностей, имеющих место при поляризации пористых электродов. Под пористым электродом здесь подразумевается конгломерат твердых частиц вещества, обладающего электронной проводимостью, находящихся между собой в электрическом контакте, причем промежутки между частицами (поры) заполнены электролитом.

Такие электроды играют большую роль в технике химических источников тока. Положительные и отрицательные пластины кислотных и щелочных аккумуляторов и положительные электроды гальванических элементов систем Лекланше, Лаланда, воздушной и воздушно-марганцевой деполяризации — вот примеры подобных электродов.

Электрохимические свойства полупроводников, входящих в состав большинства указанных электродов, еще очень мало изучены. Но, независимо от первичных электродных процессов, имеющих место на границе твердое тело — электролит, процессы поляризации этих электродов имеют некоторые общие характерные черты, зависящие от их пористого строения.

#### 1. Некоторые определения

В настоящей работе пористые электроды рассматриваются, в основном, применительно к их использованию в химических источниках тока.

В соответствии с установившейся терминологией, сумму электропроводных твердых частиц, образующих электрод, независимо от того, являются ли они активным электродным материалом, или электропроводной добавкой (например, графит), будем называть активной массой. Как правило, активная масса находится в электрическом контакте с токоотводом, т. е. каким-либо монолитным проводником, обладающим большей электропроводностью.

В большинстве случаев, электропроводность активной массы значительно больше электропроводности электролита, заполняющего поры.

Однако не исключена возможность и обратного соотношения.

Рассмотрим сначала первый случай. Пусть электрод функционирует в качестве катода. Ток, перешедший из электролита в частицы активной массы, в дальнейшем распространяется только по твердой фазе. Повторный переход тока в электролит и затем опять в твердую фазу возможен лишь при очень большой величине плотности тока и при столь сильной поляризации электрода, которая не имеет места в рассматриваемой нами области.

Поляризация внешних слоев электрода заставляет часть тока, входящего в электрод, распространяться в глубину по порам, заполненным электролитом. Ток, вошедший в поры, по мере продвижения в глубь электрода постепенно ответвляется в стенки пор и переходит в твердую фазу. Это обуславливает определенную поляризацию также и внутренних частей электрода. По мере прохождения вглубь пути тока в электролите удлиняется и ток преодолевает все большее омическое сопротивление.



Совершенно очевидно, что такое проникновение тока вглубь электрода возможно только в связи с неравномерной поляризацией электрода, в силу которой внешние слои поляризованы в большей степени и имеют более низкий электродный потенциал, чем внутренние слои. Имеется количественная связь между разностью электродных потенциалов любых двух точек внутри электрода и омическим падением напряжения между этими точками, на которой мы остановимся ниже.

Если же электропроводность активной массы меньше электропроводности электролита, то, наоборот, наибольшая поляризация имеет место в слоях электрода, непосредственно прилегающих к токоотводу; при внутреннем расположении токоотвода наиболее поляризованными будут внутренние части электрода.

Аналогичные соображения применимы и в том случае, когда электрод является анодом.

Под потенциалом пористого электрода, который обозначим  $E_0$ , обычно подразумевается потенциал токоотвода, измеренный по отношению к слою электролита, непосредственно прилегающему к внешней поверхности пористого электрода. Если речь идет о потенциалах при прохождении тока, то в силу специфических особенностей пористого электрода условия измерения величины  $E_0$  не исключают влияния омического падения напряжения, создаваемого током внутри электрода, и влияния неравномерности его поляризации. Поэтому следует отличать еще потенциал токоотвода, измеренный по отношению к различным точкам электролита, находящимся внутри пористого электрода. Эту величину обозначим  $E$  без индексов в общей форме или с соответствующими индексами в частных случаях, когда рассматриваются определенные точки внутри электрода.

В силу падения напряжения в твердой фазе, величина  $E$  не совпадает с потенциалом самих частиц активной массы, расположенных в данной точке. Поэтому следует еще отличать электродный потенциал частицы активной массы, измеренный по отношению к непосредственно прилегающим к ней точкам электролита, который обозначим  $\phi$ .

Введем далее обозначение  $\sigma_1$  для суммарной площади поперечного сечения всех пор, приходящихся на  $1 \text{ см}^2$  поперечного сечения электрода. Следовательно, величина  $1 - \sigma_1 = \sigma_2$  представляет собой долю поперечного сечения, приходящуюся на твердые частицы. Силу тока, входящего или выходящего через внешнюю поверхность пористого электрода, обозначим  $I$ . Тогда общая плотность тока  $j = \frac{I}{F}$ , где  $F$  — площадь поперечного сечения электрода. Внутри электрода ток разветвляется на две части: одна часть ( $I_1$ ) распространяется по порам, заполненным электролитом, другая — по частицам активной массы ( $I_2$ ). Средняя результирующая плотность тока  $j$  также делится соответственно на две слагающие части:

$$j_1 = \frac{I_1}{F} \text{ и } j_2 = \frac{I_2}{F}.$$

Внутреннюю поверхность пор или, иначе, суммарную поверхность частиц активной массы, заключенных в единице объема, будем называть удельной внутренней поверхностью электрода и обозначим  $S$ . Во всей массе электрода имеет место прохождение тока через упомянутую поверхность раздела твердой и жидкой фаз, т. е. частичное ответвление тока из электролита в активную массу. Силу этого тока, отнесенную к единице внутренней поверхности электрода, назовем объемной плотностью поляризующего тока в электроде и обозначим  $i_s$ .

Очевидно, что потенциал  $\phi$  является функцией величины  $j_s$  в данной точке, причем вид этой функции зависит от рода поляризации.



## 2. Пластина́тый электрод с малым сопротивлением активной массы

Рассмотрим сначала электрод в форме пластины, активная масса которого состоит из достаточно электропроводного материала, так что сопротивлением ее можно пренебречь по сравнению с сопротивлением электролита. Указанные условия можно рассматривать как первое приближение в ряде практических случаев, например положительные и отрицательные пластины кислотных аккумуляторов, отрицательные пластины щелочных аккумуляторов и др.

Поскольку омическим падением напряжения в активной массе можно пренебречь,  $\varphi = E$ . Расположение токоотвода в данном случае безразлично. Пусть электрод является катодом и направление тока, входящего из электролита в электрод, примем за положительное.

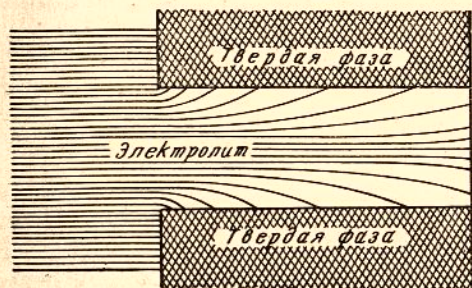


Рис. 1. Схема распределения тока в порах

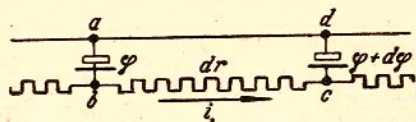
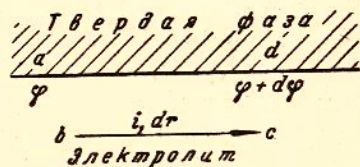


Рис. 2

Так как в данном случае эквипотенциальные поверхности внутри электрода представляют собой плоскости, параллельные его внешней поверхности, мы можем рассматривать только часть электрода, имеющую внешнюю поверхность и поперечное сечение  $1 \text{ см}^2$ , а полученные выводы распространить на весь электрод в целом.

Общая сила тока, проходящего через рассматриваемую часть электрода,  $j$ ; та часть его, которая проходит по электролиту, заполняющему поры, равна  $j_1$ . С удалением от внешней поверхности электрода вглубь величина  $j_1$  убывает, так как все большая часть тока переходит из электролита в активную массу (рис. 1). По мере продвижения вглубь электрода, поляризация уменьшается и потенциал возрастает. Мы можем утверждать, что разность потенциалов между двумя параллельными слоями электрода количественно равна омическому падению напряжения, создаваемому током  $j_1$  между этими двумя слоями.

Поскольку величина  $j_1$  сама является переменной и уменьшается по мере продвижения вглубь электрода, указанное рассуждение применимо для расчетов только в дифференциальной форме. Возьмем две бесконечно близкие эквипотенциальные поверхности с расстоянием  $dx$  между ними. Пусть сопротивление электролита в порах между ними  $dr$ . Для пояснения на рис. 2 в верхней части схематически изображен участок пути тока в порах, а в нижней части — эквивалентная электрическая схема. Применяя закон Кирхгофа к контуру  $abcd$  в верхней части рисунка, или к эквивалентной схеме, и учитывая, что в данном случае сопротивление твердой фазы (на участке  $ad$ ) считаем равным нулю, получаем

$$d\varphi = j_1 dr.$$

Так как мы выбрали часть электрода с поперечным сечением, равным единице, то



$$dr = \frac{dx}{\kappa_1 \sigma_1},$$

где  $\kappa_1$  — удельная электропроводность электролита. Так как, далее, в нашем случае  $\varphi = E$ , из написанных выше равенств получаем

$$\frac{dE}{dx} = \frac{1}{\kappa_1 \sigma_1} j_1. \quad (1)$$

Пусть, далее, при перемещении на  $dx$  величина тока  $j_1$  уменьшается на  $dj_1$ . Это уменьшение происходит потому, что часть тока на участке  $dx$  ответвляется в стенки пор и переходит в твердую фазу. Сила тока, ответвившегося таким образом, равна объемной плотности тока в данной точке ( $j_s$ ), помноженной на удельную внутреннюю поверхность  $S$  и на объем ( $d\nu$ ). Так как поперечное сечение равно единице, то  $d\nu = dx$ . Следовательно,

$$-dj_1 = j_s S dx; \quad \frac{dj_1}{dx} = -S j_s. \quad (2)$$

Из (1) и (2) находим:

$$j_s = -\frac{\kappa_1 \sigma_1}{S} \frac{d^2 E}{dx^2}. \quad (3)$$

Это дифференциальное уравнение устанавливает связь между распределением объемной плотности тока и потенциала по толще пластинчатого пористого электрода. К совершенно такому же результату мы приходим и в том случае, когда электрод является анодом. Заметим, что это уравнение имеет общий характер и не зависит от рода поляризации.

В принципе возможно для некоторых частных случаев проинтегрировать уравнение (3) и теоретически вычислить распределение плотности тока, причем степень надежности этого вычисления будет зависеть от того, насколько достоверно известен закон поляризации, т. е. функция

$$E = \varphi = f(j_s).$$

Практическое значение формулы (3) состоит в том, что она позволяет экспериментально определять характер распределения объемной плотности тока и, следовательно, работу электрода в глубину. В дальнейшем мы подробнее остановимся на методике таких определений.

При двухсторонней работе электрода все вышеизложенное применимо по отношению к каждой из его половин.

### 3. Пластинчатый электрод со значительным сопротивлением активной массы

Рассмотрим сначала случай, когда электрод состоит из активной массы, спрессованной в виде брикета и окруженной перфорированной металлической оболочкой, служащей токоотводом. К этому виду пористых электродов относятся ламели положительных и отрицательных пластин юнгнеровских щелочных аккумуляторов, ламели отрицательных пластин эдисоновских аккумуляторов и ячейки коробчатых отрицательных пластин свинцовых аккумуляторов стационарного типа.

Для характеристики реального пластинчатого электрода, работающего с обеих сторон, достаточно рассматривать только одну из половин его, получаемую сечением плоскостью, параллельной боковым поверхностям.



В отличие от предыдущей главы здесь мы не будем пренебрегать сопротивлением активной массы.

Пусть электрод является катодом. Выделим поперечному сечению электрода с величиной поверхности, равной единице. На расстояниях  $x$  и  $x+dx$  от внешней поверхности проведем два сечения плоскостями, параллельными поверхности. Через каждое из этих сечений протекают два суммарных тока, перпендикулярных сечению: 1) ток в порах, заполненных электролитом, направленный от внешней поверхности внутрь электрода,  $j_1$  и 2) ток в активной массе обратного направления (т. е. к электропроводной оболочке — токоотводу) —  $j_2$ . На участке  $dx$  они создадут противоположно направленные падения напряжения:

$$j_1 dr_1 = \frac{j_1}{\kappa_1 \sigma_1} dx,$$

$$-j_2 dr_2 = -\frac{j_2}{\kappa_2 \sigma_2} dx,$$

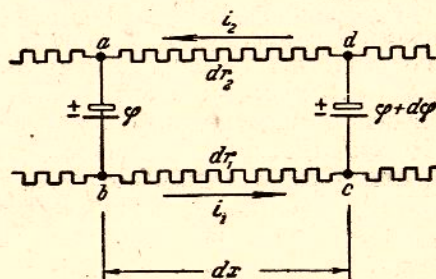


Рис. 3

где  $\kappa_2$  — удельная электропроводность активной массы (с учетом контактных сопротивлений между частицами). Сумма этих двух падений напряжения должна равняться разности электродных потенциалов активной массы на расстояниях  $x$  и  $(x+dx)$  от поверхности электрода, т. е. величине  $d\phi$  (см. схему на рис. 3):

$$\left( \frac{1}{\kappa_1 \sigma_1} j_1 - \frac{1}{\kappa_2 \sigma_2} j_2 \right) dx = d\phi$$

и

$$\frac{d\phi}{dx} = \frac{1}{\kappa_1 \sigma_1} j_1 - \frac{1}{\kappa_2 \sigma_2} j_2. \quad (4)$$

В рассматриваемом случае для каждого поперечного сечения электрода имеет место равенство:  $j_2 = -j_1$ . Следовательно,

$$\frac{d\phi}{dx} = \frac{\kappa_1 \sigma_1 + \kappa_2 \sigma_2}{\kappa_1 \kappa_2 \sigma_1 \sigma_2} j_1. \quad (5)$$

Далее, идя таким же путем, как выше, находим:

$$\frac{dj_1}{dx} = -S j_S; \quad j_S = -\frac{1}{S} \frac{\kappa_1 \kappa_2 \sigma_1 \sigma_2}{\kappa_1 \sigma_1 \kappa_2 \sigma_2} \frac{d^2 \phi}{dx^2}. \quad (6)$$

В таком виде это уравнение удобно для интегрирования, что и может быть выполнено в некоторых частных случаях с указанными ниже оговорками.

Однако более общий интерес оно представляет в дифференциальной форме, так как в такой форме оно является достоверным независимо от рода поляризации и может служить средством экспериментального изучения распределения плотности тока. Для экспериментальных целей удобнее заменить  $\phi$  величиной  $E$ , так как последнюю можно непосредственно измерять. Первый из названных потенциалов больше второго на величину омического падения напряжения, создаваемого током —  $j_2$  на пути от данной точки до токоотвода, т. е. в данном случае до поверхности электрода:



$$\varphi = E + \frac{1}{\kappa_2 \sigma_2} \int_0^x (-j_2) dx.$$

После дифференцирования по  $x$  и подстановки в (4) находим:

$$j_s = - \frac{\kappa_1 \sigma_1}{S} \frac{d^2 E}{dx^2}. \quad (7)$$

Такой же результат получается и в случае электрода, работающего анодом. Уравнение (7) полностью совпадает с тем, которое было получено выше для электрода с ничтожно малым сопротивлением твердой фазы (3). Легко проверить правильность этого уравнения и для пластинчатых электродов с центральным расположением токоотвода, к которым относятся, например, положительные электроды сухих батарей галетного типа. Таким образом, уравнение (7) является универсальным для всех пористых электродов пластинчатой формы, независимо от величины электропроводности твердой фазы и от расположения токоотвода.

#### 4. Цилиндрический электрод с внутренним цилиндрическим токоотводом

Пористые электроды рассматриваемой здесь формы применяются в гальванических элементах.

Пусть электрод служит катодом. Предполагается, что он окружен коаксиальным анодом, так что силовые линии везде перпендикулярны поверхности электрода. Обозначим  $R$  — радиус рассматриваемого цилиндрического электрода,  $H$  — его высоту,  $\rho$  — радиус внутреннего стержня — токоотвода. Эквипотенциальные поверхности внутри электрода являются коаксиальными цилиндрическими поверхностями. Возьмем две эквипотенциальные поверхности на расстояниях  $x$  и  $x + dx$  от внешней поверхности электрода. Площадь каждой из них равна  $2\pi(R - x)H$ . Через эти поверхности протекают два суммарных тока:

- 1)  $I_1$  — ток в порах, заполненных электролитом, и
- 2)  $I_2$  — ток в активной массе.

Сумма их постоянна:  $I_1 + I_2 = I$ . Токи  $I_1$  и  $I_2$  имеют одинаковое направление — от поверхности электрода к центру. На участке  $dx$  они создают падения напряжения, равные

$$I_1 \frac{1}{\kappa_1 \sigma_1 2\pi(R - x)H} dx \quad \text{и} \quad I_2 \frac{1}{\kappa_2 \sigma_2 2\pi(R - x)H} dx.$$

Изменение электродного потенциала активной массы на промежутке  $dx$  равно разности этих падений напряжения:

$$d\varphi = \frac{\frac{1}{\kappa_1 \sigma_1} I_1 - \frac{1}{\kappa_2 \sigma_2} I_2}{2\pi(R - x)H}$$

и

$$\frac{1}{\kappa_1 \sigma_1} I_1 - \frac{1}{\kappa_2 \sigma_2} I_2 = 2\pi(R - x)H \frac{d\varphi}{dx}. \quad (8)$$

Дифференцируя по  $x$  и учитывая, что  $I_2 = I - I_1$ , находим:

$$\frac{\kappa_1 \sigma_1 + \kappa_2 \sigma_2}{\kappa_1 \kappa_2 \sigma_1 \sigma_2} \frac{dI_1}{dx} = 2\pi(R - x)H \frac{d^2 \varphi}{dx^2} - 2\pi H \frac{d\varphi}{dx}. \quad (9)$$



На участке  $dx$  ток  $I_1$  уменьшается на величину  $dI_1$  в силу того, что часть тока ответвляется в активную массу. Количество тока, перешедшее в активную массу, равно объемной плотности тока в данной зоне  $j_s$ , помноженной на удельную внутреннюю поверхность  $S$  и на объем  $dV$ , причем последний равен:  $dV = 2\pi(R-x)Hdx$ . Следовательно,

$$-dI_1 = j_s S 2\pi(R-x)Hdx; \quad \frac{dI_1}{dx} = -2\pi(R-x)HSj_s.$$

Подставив в (8), находим:

$$j_s = \frac{x_1 x_2 \sigma_1 \sigma_2}{S(x_1 \sigma_1 + x_2 \sigma_2)} \left( \frac{1}{R-x} \frac{d\varphi}{dx} - \frac{d^2\varphi}{dx^2} \right). \quad (10)$$

Для экспериментальных целей удобнее в уравнении (10) вместо  $\varphi$  ввести величину  $E$  — потенциал токоотвода по отношению к различным точкам электролита внутри электрода (расположенным на расстоянии  $x$  от поверхности). Связь между этими величинами в данном случае устанавливается следующим соотношением:

$$\varphi = E + \int_x^{R-\rho} \frac{I_2}{x_2 \sigma_2 2\pi(R-x)H} dx.$$

Это дает возможность выразить производную  $\frac{d\varphi}{dx}$  через  $\frac{dE}{dx}$  и получить следующее преобразованное уравнение:

$$j_s = \frac{x_1 \sigma_1}{S} \left( \frac{1}{R-x} \frac{dE}{dx} - \frac{d^2E}{dx^2} \right). \quad (11)$$

Отличие от аналогичного уравнения для пластинчатых электродов (3,7) заключается в добавочном слагаемом  $\frac{x_1 \sigma_1}{S(R-x)} \frac{dE}{dx}$ , отражающем специфическое влияние цилиндрической формы, в силу которой силовые линии концентрируются по мере продвижения к оси электрода.

## 5. Влияние диффузионного потенциала

Если при прохождении тока происходят значительные изменения концентрации электролита внутри электрода, то устанавливающийся градиент концентрации обуславливает наличие диффузионного потенциала, который добавляется к омическому падению напряжения или вычитается из него, смотря по направлению. В этом случае, в уравнениях [(4), (5), (6), (8), (9), (10)] вместо членов  $\frac{d\varphi}{dx}$  и  $\frac{d^2\varphi}{dx^2}$  должны быть подставлены, соответственно, величины  $\frac{d\varphi}{dx} \pm \frac{d\pi}{dx}$  и  $\frac{d^2\varphi}{dx^2} \pm \frac{d^2\pi}{dx^2}$ , где  $\pi$  — диффузионный потенциал.

## 6. Метод экспериментального изучения распределения потенциалов и токов внутри пористых электродов

Принцип метода заключается в измерении потенциала поляризуемого электрода по отношению к стандартному полужэлементу, капилляр которого располагается в различных точках внутри электрода. Таким путем находится зависимость  $E=f(x)$ , на основании которой можно вычислить величины  $\frac{dE}{dx}$  и  $\frac{d^2E}{dx^2}$ .



Если диффузионные потенциалы малы, так что ими можно пренебречь, то определение указанных выше производных при различных значениях  $x$  позволяет судить о распределении объемной плотности поляризующего тока  $j_s$ , которая пропорциональна величине  $\frac{d^2E}{dx^2}$  в плоских электродах, или величине  $\frac{1}{R-x} \frac{dE}{dx} - \frac{d^2E}{dx^2}$  — в цилиндрических электродах.

Так как нас интересует не величина  $E$ , как таковая, а лишь ее изменения при изменениях  $x$ , то вместо измерения потенциала электрода по отношению к стандартному полужа элементу удобнее измерять разность потенциалов двух одинаковых стандартных полужа элементов, капилляр одного из которых расположен неподвижно у внешней поверхности электрода, а второго может помещаться внутри электрода на различных расстояниях от его поверхности. Как легко видеть, измеряемая таким образом величина равна

$$\Delta E = E_x - E_0 = E_x + \text{const}$$

и производные ее по  $x$  равны производным величины  $E$ .

В качестве примера приводим результаты исследования положительной пластины щелочного аккумулятора системы Юнгнера. Схема применявшейся аппаратуры приведена на рис. 4.

Изучаемая пластина располагалась в электролите вертикально между двумя противоположными электродами в виде никелированных железных сеток. Ток от внешнего источника мог пропускаться в направлении заряда или разряда пластины (анодная или катодная поляризация), причем электрическая схема обеспечивала равенство плотности тока на одной и на другой стороне пластины. Электролитом служил раствор КОН плотностью 1,20.

Измерялась разность потенциалов между двумя насыщенными каломельными электродами, соединенными с исследуемой ячейкой с помощью электролитических ключей, заполненных таким же щелочным электролитом (КОН уд. в. 1,20). Кончик одного из них примыкал неподвижно к поверхности пластины, а тонкий капилляр второго с помощью микрометрического винта вдвигался в узкое отверстие (около 0,3 мм), просверленное в пластине.

Измерение потенциалов производилось компенсационным аппаратом Гартманн и Браун по схеме Фейснера с зеркальным гальванометром чувствительностью  $10^{-9}$  амп в качестве нуля-инструмента. Точность измерений составляла 0,05 мв.

Так как измеряемые величины обнаруживают некоторую изменчивость за время опыта, весь цикл измерений  $\Delta E$  при различных  $x$  повторялся два или три раза, и по полученным результатам строились кривые изменения  $\Delta E$  с течением времени для каждого значения  $x$ .

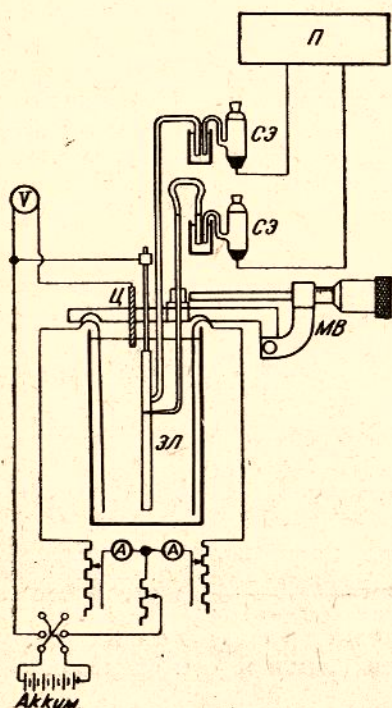


Рис. 4. Схема измерительной установки; ЭЛ — изучаемый электрод; СЭ — стандартный полужа элемент; Ц — цинковый электрод; МВ — микрометрический винт; П — потенциометр



По этим кривым определялась зависимость  $\Delta E$  от  $x$  для одного какого-нибудь момента времени. Для дальнейшего удобнее вместо величины  $x$  ввести величину  $Z = d - x$ , где  $d$  — половина толщины пластины. Таким образом,  $Z$  представляет собой расстояние от середины пластин до рассматриваемой точки.

На рис. 5 приведена экспериментальная кривая  $\Delta E = f(Z)$ , полученная при разряде пластины током  $5 \cdot 10^{-3}$  А на  $1 \text{ см}^2$ . Данные относятся к моменту времени, при котором общий потенциал пластины, измеренный по отношению к цинковому электроду (обычно применяемому в аккумуляторной технике), был равен 1,66 в и пластина была разряжена приблизительно на 40%. Точки перегиба у концов кривой

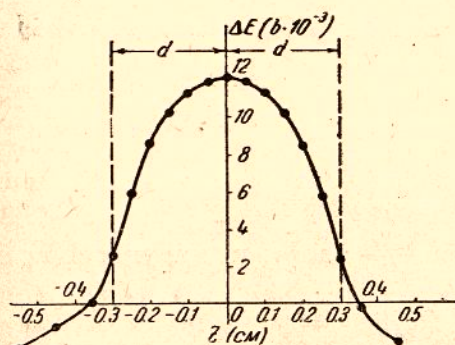


Рис. 5

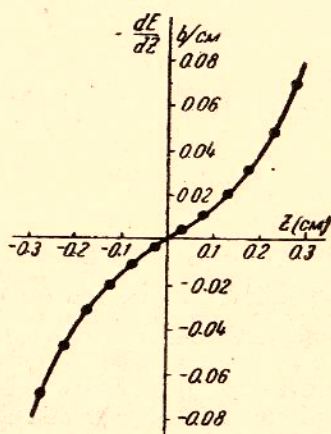


Рис. 6

соответствуют переходу от криволинейного закона распределения потенциала внутри пластин к прямолинейному падению напряжения во внешнем электролите. В этих граничных участках кривая имеет искаженную форму и эти переходные участки не могут, конечно, соответствовать закономерностям, описываемым выведенными выше уравнениями. Указанное искажение имеет место в устьях отверстия и при достаточно малом диаметре отверстия оно лишь незначительно простирается внутрь пластины. Закономерная кривая на всем протяжении внутрь пластин имеет выпуклую форму,  $\frac{d^2 E}{dZ^2} < 0$ .

По табличным данным произведено приближенное определение  $\frac{dE}{dZ}$  и  $\frac{d^2 E}{dZ^2}$ . Зависимость этих величин от  $Z$  приведена на рис. 6 и 7. Так как концентрационные изменения в данном случае незначительны и диффузионным потенциалом можно пренебречь, кривая на рис. 6 показывает в то же время характер изменения силы тока в электролите в порах электрода, а по кривой на рис. 7 можно судить об интересующем нас распределении объемной плотности поляризующего тока.

На рис. 8 приведены результаты повторного испытания той же пластины при 25%-ной степени разряженности, а на рис. 9 — кривая распределения потенциалов при заряде пластины с такой же плотностью тока. (Кривая дана для половины пластины.)

Аналогичный метод был применен и для изучения распределения потенциала внутри цилиндрического электрода элемента системы Лекланше с жидким электролитом (20%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) с коаксиально расположенным цилиндрическим анодом. Внешний диаметр электрода  $2R = 5,6$  см,



диаметр внутреннего стержня-токоотвода  $2\rho = 1,8$  см, плотность разрядного тока  $7 \cdot 10^{-4}$  А на  $1 \text{ см}^2$  внешней поверхности, степень разряженности — 0,026 А-час на  $1 \text{ см}^3$  деполяризатора. На рис. 10 приведена начальная часть кривой  $\Delta E(x)$ .

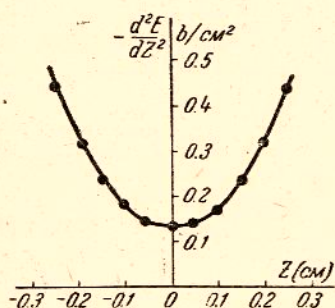


Рис. 7

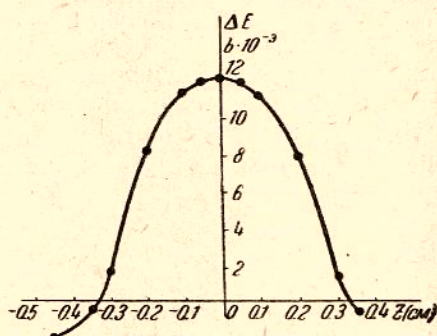


Рис. 8

Здесь также наблюдается переходной участок от вогнутой кривой падения напряжения во внешнем электролите между цилиндрическими электродами, описываемой формулой  $\frac{I}{\pi H \kappa_1} \ln \frac{Z}{R}$ , к выпуклой кривой внутри электрода. На рис. 11 приведена кривая на большем протяжении внутри электрода, полученная при другом измерении. Аналогично тому, как в пластинчатых электродах, величина  $\frac{dE}{dx}$  стремится к нулю в центре электрода.

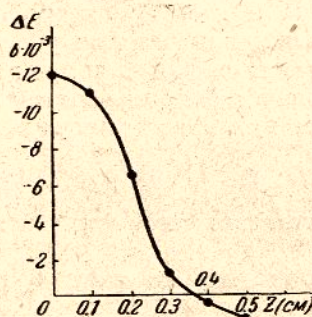


Рис. 9

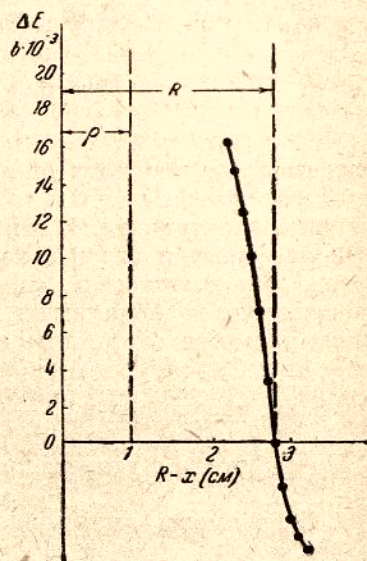


Рис. 10

Это находится в полном соответствии с теорией, так как из уравнения (7) нетрудно найти следующее соотношение:  $\frac{1}{\kappa_1 \sigma_1} I_1 = 2\pi (R-x) H \frac{dE}{dx}$ , а сила тока в электролите (в порах) по мере углубления должна уменьшаться и в середине электрода (при  $x=R-\rho$ ) доходить до нуля. Однако в данном случае окончательные выводы о распределении токов трудно сделать ввиду того, что диффузионные потенциалы здесь могут играть существенную роль.



## 7. Обсуждение результатов

Предложенный метод изучения распределения токов внутри пористых электродов не может быть проверен непосредственно, так как отсутствует какой-либо другой метод. Однако косвенной проверкой может служить соответствие выведенных дифференциальных уравнений (полученных в основу метода) с экспериментальными данными. Произведем такую проверку для случая щелочного аккумулятора, так как в данном случае при условии принятия некоторых вероятных допущений уравнение может быть проинтегрировано.

Перепишем уравнение (6) в форме:

$$j_s = \frac{1}{S} \frac{\kappa_1 \kappa_2 \sigma_1 \sigma_2}{\kappa_1 \sigma_1 + \kappa_2 \sigma_2} \frac{d^2 \varphi}{dZ^2}. \quad (12)$$

Для решения уравнения нужно задаться видом функции  $j_s(\varphi)$ . Концентрационные изменения в данном случае несущественны, и мы будем считать, что концентрационной поляризацией можно пренебречь.

Как известно, для металлических электродов и для газовых электродов (в том числе и для кислородного электрода) искомая функция имеет экспоненциальный характер как при катодной, так и при анодной поляризации. Металлооксидный электрод, применяемый в положительных аккумуляторных пластинах, имеет много общих черт с кислородным электродом, для которого доказана применимость теории замедленного разряда ионов [1,2].

Это дает нам основание выразить функцию  $j_s(\varphi)$  в следующей форме:

$$j_s = K \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha_1 (\varphi_p - \varphi)}{RT} nF \right] - \exp \left[ -\frac{\alpha_2 (\varphi_p - \varphi)}{RT} nF \right] \right\}, \quad (13)$$

где  $\varphi_p$  — равновесный потенциал (катодное направление тока принято за положительное).

При значительной катодной поляризации вторым экспоненциальным членом можно пренебречь и тогда получаем:

$$j_s = K \exp \left[ \frac{\alpha_1 (\varphi_p - \varphi)}{RT} nF \right] = K \exp \left[ \frac{1}{b} (\varphi_p - \varphi) \right]; \quad \varphi = \varphi_p - b \ln \frac{j_s}{K}. \quad (14)$$

Ввиду малой изученности рассматриваемой области трудно сделать какие-либо утверждения о численной величине предлогарифмического коэффициента  $b$ . Мы ограничимся только весьма вероятным предположением, что искомая зависимость  $j_s$  от  $\varphi$  выражается функцией экспоненциального вида, не решая пока вопроса о численной величине констант.

Подставив экспоненциальную функцию в уравнение (12), получаем:

$$\frac{d^2 \varphi}{dZ^2} = KS \frac{\kappa_1 \sigma_1 + \kappa_2 \sigma_2}{\kappa_1 \kappa_2 \sigma_1 \sigma_2} e^{\frac{1}{b} (\varphi_p - \varphi)} = KS A e^{\frac{1}{b} (\varphi_p - \varphi)}, \quad (15)$$

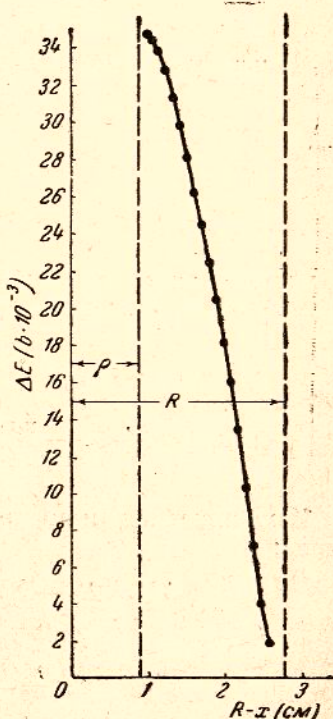


Рис. 11



где

$$A = \frac{x_1 \sigma_1 + x_2 \sigma_2}{x_1 x_2 \sigma_1 \sigma_2}.$$

Пограничные условия определяем на основании уравнения (5), исходя из того, что  $j_1 = 0$  при  $Z = 0$  и  $j_1 = j$  при  $Z = d$ . \* Следовательно —

$$\left(\frac{d\varphi}{dZ}\right)_{Z=0} = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{d\varphi}{dZ}\right)_{Z=d} = -Aj.$$

Решая уравнение (15), находим:

$$\varphi = a + 2b \ln \cos \omega Z, \quad (16)$$

где

$$a = \varphi_p + b \ln K \frac{A \cdot S}{\omega^2},$$

а постоянная  $\omega$  определяется равенством  $2b\omega \operatorname{tg} \omega d = Aj$ .

Переходя к величине  $E$ , находим:

$$E = a_1 + \beta \ln \cos \omega Z, \quad (17)$$

где

$$a_1 = a + 2 \frac{x_1 \sigma_1}{x_1 \sigma_1 + x_2 \sigma_2} b \ln \cos \omega d; \quad \beta = 2 \frac{x_2 \sigma_2}{x_1 \sigma_1 + x_2 \sigma_2} b.$$

Измерявшаяся нами экспериментально величина  $\Delta E$  должна быть равна:

$$\Delta E = E_x - E_0 = \beta' \lg \frac{\cos \omega Z}{\cos \omega d} = a_2 + \beta' \lg \cos \omega Z, \quad (18)$$

где

$$a_2 = -\beta' \lg \cos \omega d; \quad \beta' = 2,303 \beta.$$

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 5, хорошо удовлетворяют уравнению (18), если принять  $\omega = 3,76 \text{ см}^{-1}$ ,  $\beta' = 0,026 \text{ в}$  и учесть, что величина  $d$  в этом опыте равнялась  $0,3 \text{ см}$ . При этом  $a_2 = 0,012 \text{ в}$ .

На рис. 12 построен график функции

$$\Delta E = 0,012 + 0,026 \lg \cos (3,76Z),$$

причем на нем же нанесены экспериментальные точки.

Для силы тока в порах на основании уравнения (5) находим следующее выражение:

$$j_1 = -x_1 \sigma_1 \frac{dE}{dZ}.$$

Подставив сюда  $E$  из уравнения (17), получаем:

$$j_1 = x_1 \sigma_1 \beta \omega \operatorname{tg} \omega Z = 2 \frac{b}{A} \omega \operatorname{tg} \omega Z. \quad (19)$$

\* Второе пограничное условие исходит из предположения, что силовые линии не замыкаются на внешней металлической оболочке пластины, а проходят сквозь перфорацию в поры активной массы. Это должно быть приблизительно верным при стационарном состоянии, за исключением процесса заряда аккумулятора, при котором разряд ионов и газовыделение имеют место и на внешней оболочке пластин.



Для величины плотности поляризующего тока на основании уравнения (7) получаем следующее выражение:

$$j_s = \frac{\alpha_1 \sigma_1}{S} \beta \omega^2 \frac{1}{\cos^2 \omega Z} = 2b \frac{\omega^2}{AS} \frac{1}{\cos^2 \omega Z}. \quad (20)$$

На рис. 13 приведены графики функций

$$-\frac{dE}{dZ} = \beta \omega \operatorname{tg} \omega Z \quad \text{и} \quad -\frac{d^2E}{dZ^2} = \frac{\beta \omega^2}{\cos^2 \omega Z}$$

при

$$\beta = \frac{\beta'}{2,303} = 0,011 \text{ в} \quad \text{и} \quad \omega = 3,76 \text{ см}^{-1}.$$

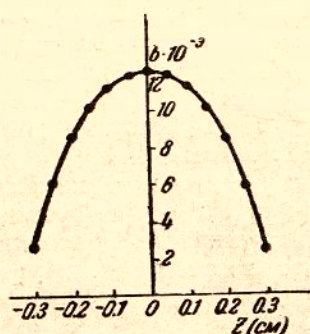


Рис. 12. График функций  $\Delta E = 0,012 + 0,026 \lg \cos(3,76Z)$   
● — экспериментальные точки

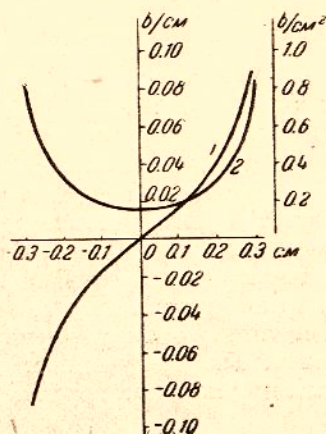


Рис. 13. График функций  $\beta \omega \operatorname{tg} \omega Z$  (1) и  $\beta \frac{\omega^2}{\cos^2 \omega Z}$  (2) при  $\beta = \frac{\beta'}{2,303} = 0,011 \text{ в}$  и  $\omega = 3,76 \text{ см}^{-1}$

Так как экспериментальная кривая (рис. 5) при соответствующем выборе коэффициентов удовлетворяет уравнению (18), то естественно, что и найденные из этого уравнения тангенсоидальная зависимость для  $j_1$  и формула (20) для  $j_s$  также хорошо выражают характер изменения этих величин, выявленный на основании опытных данных (рис. 6 и 7).

В случае очень малой поляризации использование логарифмической зависимости (14) должно становиться неточным. В этих условиях уравнение (13) дает приближенную линейную зависимость потенциала от плотности тока, которую, полагая  $\alpha_1 = \alpha_2 = \frac{1}{2}$ , можно выразить следующим образом:

$$j_s = K \frac{\varphi_p - \varphi}{RT} nF = K_1 (\varphi_p - \varphi).$$

Основное дифференциальное уравнение приобретает следующий вид:

$$\frac{d^2 \varphi}{dZ^2} = K_1 AS (\varphi_p - \varphi). \quad (21)$$



Решение этого уравнения при прежних пограничных условиях приводит к следующему результату:

$$\varphi = \varphi_0 - \mu \operatorname{ch} mZ, \quad (22)$$

где

$$\mu = \frac{A}{m \operatorname{sh} md} j; \quad m^2 = K_1 AS.$$

Так как при  $Z=d$   $\varphi = \varphi_0 = E_0$ , из уравнения (22) следует линейная зависимость общего потенциала электрода от внешней плотности тока  $j$ . Этим указываются границы его применимости: очевидно, оно может быть применимо только для таких электродов и в таких пределах плотности тока, когда поляризационную характеристику всего электрода в целом можно считать прямолинейной.

### Выводы

1. Рассмотрено влияние омического падения напряжения внутри пористых электродов на неравномерность их поляризации. Выведены дифференциальные уравнения, устанавливающие связь между распределением потенциала и распределением плотности тока внутри пористых электродов плоской и цилиндрической формы.

2. Показана возможность использования этих уравнений для экспериментального изучения распределения плотности тока в некоторых пористых электродах, применяемых в химических источниках тока.

3. Измерено распределение потенциалов по толще положительной пластины щелочного аккумулятора при катодной поляризации и показано соответствие полученных данных с теоретическим уравнением, выведенным для плоских пористых электродов.

Ленинградское отделение  
Центрального научно-исследовательского  
института связи  
Ленинград

Поступила  
4. VIII. 1947

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Ройтер и Р. Б. Ямпольская, Журн. физ. хим. **9**, 763, 1937.
2. О. К. Давтян, Проблема непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую, изд. Академии Наук СССР, Москва, 1947.