

**АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА НА ГРАНИЦЕ
С МЕМБРАНОЙ ВНУТРИ ПОРИСТОГО ЭЛЕКТРОДА
С ПРОТОКОМ РАСТВОРА ВДОЛЬ ТОКОПОДВОДА
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТОКОВЫХ НАГРУЗКАХ:
ЧАСТЬ I – МОДЕЛИРОВАНИЕ**

© 2019 г. А. Ж. Медведев^а, *, А. И. Маслий^а, В. О. Лукьянов^а, **

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии
Сибирского отделения Российской академии наук, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 Россия

*e-mail: Amedvedev@ngs.ru

**e-mail: lukyanov@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 12.02.2019 г.

После доработки 01.04.2019 г.

Принята к публикации 07.06.2019 г.

В рамках упрощенной модели пористого электрода рассчитаны профили потенциалов на границе с ионообменной мембраной и у токоподвода, а также профили тока и концентрации целевого электроактивного компонента вдоль протока раствора в гальваностатическом режиме при различных токовых нагрузках. Из анализа результатов расчетов следует, что профили потенциалов существенно меняются в зависимости от величины тока, наличия или отсутствия побочной реакции. Полученные результаты могут быть использованы для предварительной оценки режима электролиза, обеспечивающего максимальную эффективность работы пористого электрода.

Ключевые слова: двумерный пористый электрод, проток раствора вдоль токоподвода, режим предельного диффузионного тока, оценка, моделирование, распределение потенциала и тока вдоль протока раствора

DOI: 10.1134/S0424857019120119

ВВЕДЕНИЕ

Пористые электроды с протоком раствора вдоль токоподвода (flow-by porous electrode, **ФВРЕ**) перспективны для практического применения при электрохимической переработке разбавленных растворов, а также в энергетике в качестве проточных редокс-батарей для локального аккумулирования энергии [1–3]. При этом наиболее эффективными условиями их работы является так называемый режим предельного тока, когда на всей поверхности пористого электрода устанавливается предельный диффузионный ток целевой электродной реакции, а ток побочной реакции (например, катодного выделения водорода) практически отсутствует [4, 5]. В итоге такой режим электролиза позволяет добиться высокой степени превращения целевого компонента за один проход раствора через ФВРЕ при сохранении практически 100%-ного выхода по току. Поэтому поиск условий достижения этого оптимального режима работы ФВРЕ является актуальной научной и практически важной задачей.

С учетом конкретной геометрии ФВРЕ пространственная локализация и скорость побочной

реакции катодного выделения водорода в нем в общем случае определяется распределением потенциала и концентраций компонентов целевой окислительно-восстановительной реакции, изменяющимися как вдоль протока раствора, так и перпендикулярно к нему. В свою очередь указанные профили зависят от характеристик твердой и жидкой фаз пористого электрода (геометрия ФВРЕ, проводимости обеих фаз, кинетические параметры суммарной электродной реакции), а также от условий электролиза (скорость протока раствора, средняя габаритная плотность тока и др.). Все это существенно усложняет поиск указанного выше оптимального режима работы ФВРЕ.

Поставленная задача заметно упрощается для достаточно распространенного варианта практически эквипотенциального ФВРЕ, когда эффективная проводимость пористой матрицы значительно превышает электропроводность раствора. В этом случае в любом сечении пористого электрода, перпендикулярном направлению протока раствора, распределение потенциала $E(x)$ монотонно, и наиболее поляризованной всегда остается

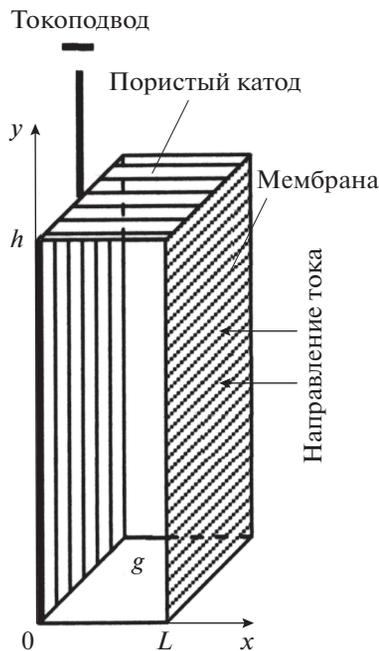


Рис. 1. Схема расположения осей координат и пористого катода с протоком раствора вдоль токоподвода. Геометрические и физико-химические характеристики ФВРЕ, а также условия электролиза приведены в тексте статьи.

ся обращенная к аноду плоскость пористого электрода на границе с разделительной мембраной ($x = L$). Поэтому знание профиля потенциала E_L вдоль направления протока раствора при различных токовых нагрузках позволяет определить наиболее поляризованную точку ФВРЕ и, следовательно, место начальной локализации побочного процесса, а также максимальный ток, обеспечивающий практически 100%-ный выход по току. С учетом этого, основным направлением наших исследований будет теоретический и экспериментальный анализ формы профилей потенциала ФВРЕ на границе с мембраной при различных условиях электролиза, а также его использование для нахождения оптимального режима работы ФВРЕ при гальвано- или потенциостатических условиях. Конкретной целью данного сообщения является моделирование формы профилей $E_L(y)$ при различных токовых нагрузках для упрощенной модели ФВРЕ, учитывающей электрическое поле только внутри пористого электрода.

МЕТОДИКА ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ И ПРИНЯТЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ

Математическая постановка задачи расчета двумерного распределения концентрации, тока и потенциала внутри ФВРЕ прямоугольной формы (рис. 1) при заданном общем токе I_0 и методика

последовательного уточнения профиля распределения габаритного тока i_g вдоль протока раствора подробно описаны в работах [6, 7].

Расчет профилей распределения габаритной плотности тока $i_g(y)$, средней концентрации электроактивного компонента целевого электродного процесса $c_{\text{ок,av}}(y)$, а также потенциалов на границах пористого катода с токоподводом $E_0(y)$ и мембраной $E_L(y)$ при различных токовых нагрузках проводился при фиксированных параметрах пористого катода и протекающих на нем электрохимических реакций. В качестве потенциального материала для пористого катода рассматривался металлизированный синтепон [8, 9], представляющий собой нетканый материал из синтетических волокон, покрытых тонким (30–50 нм) слоем химически осажденного серебра. При среднем диаметре волокон 25 мкм и удельной поверхности $S_v = 30 \text{ см}^{-1}$ объемная пористость материала достигает $\varepsilon = 0.981$, а эффективная электропроводность¹ $\kappa_s = 5 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Геометрические размеры ФВРЕ: толщина вдоль направления прохождения тока $L = 0.5 \text{ см}$, длина вдоль протока раствора $h = 10 \text{ см}$, ширина $g = 1 \text{ см}$. При объемной скорости протока $m_v = 0.5 \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ коэффициент массопереноса разряжающихся ионов к поверхности волокон составляет $k_m = 1.11 \times 10^{-2} \text{ см} \text{ с}^{-1}$.

Суммарный катодный процесс внутри ФВРЕ состоит из целевой окислительно-восстановительной реакции и побочной реакции выделения водорода. Скорость целевой реакции описывается уравнением смешанной кинетики (замедленный перенос заряда и диффузионные ограничения). Исходные концентрации окисленной и восстановленной форм $c_{\text{ок}} = c_{\text{ред}} = c_0 = 10^{-5} \text{ М см}^3$, равновесный потенциал $E_{\text{eq1}} = 0$, ток обмена $i_{01} = 10^{-2} \text{ А см}^{-2}$, заряд $z_1 = 1$, коэффициент переноса $\alpha_1 = 0.5$. За нуль шкалы потенциалов принят равновесный потенциал целевого окислительно-восстановительного процесса $E_{\text{eq1}} = 0$. При описании кинетики побочной реакции учитывался только перенос заряда: равновесный потенциал $E_{\text{eq,H}} = -0.7 \text{ В}$, ток обмена $i_{0,H} = 10^{-4} \text{ А см}^{-2}$, заряд $z_2 = 1$, коэффициент переноса $\alpha_2 = 0.5$. Рассчитанные суммарные поляризационные кривые для разных точек ФВРЕ с различной степенью обеднения раствора по концентрации окислителя ($I -$

¹ Хотя эффективная проводимость металлизированного синтепона может быть увеличена за счет дополнительной химической или электрохимической металлизации, предварительные расчеты показали, что даже при исходных значениях проводимостей фаз (5 и $0.1 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) отличия результатов (суммарный ток, средняя выходная концентрация окислителя, профиль распределения габаритной плотности тока) от практически эквипотенциального ФВРЕ не превышают 1 процента.

исходный раствор, 2 – степень обеднения 0.5; 3 – степень обеднения 0.25) показаны на рис. 2.

Отметим важные для последующего обсуждения особенности этих кривых:

а) Из-за высокого значения тока обмена целевой реакции выход на предельный диффузионный ток этой реакции достигается уже при катодной поляризации около 100 мВ даже для исходного раствора. С учетом принятой разности равновесных потенциалов целевой и побочной катодных реакций (–0.7 В) диапазон потенциалов области предельного тока до начала выделения водорода составляет около 0.6 В.

б) При фиксированной плотности тока уменьшение концентрации окислителя всегда приводит к росту катодной поляризации (особенно при приближении к зоне предельного тока).

в) При любой концентрации окислителя уменьшение плотности тока ведет к снижению катодной поляризации (особенно в зоне предельного тока).

Для предварительной оценки величины тока, при котором возможно начало протекания побочного процесса выделения водорода, полезно использовать значение предельного тока целевой окислительно-восстановительной реакции I_{lim} , при котором обеспечивается полное восстановление окислителя за проход внутри ФВРЕ. При заданных выше значениях концентрации c_{ox} и объемной скорости протока раствора m_v величина предельного тока I_{lim} составит:

$$I_{lim} = nFc_0m_v = 0.4825 \text{ А.}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчитанные формы профилей распределения вдоль протока раствора габаритной плотности тока i_g и средней концентрации окислителя $c_{ox,av}$ в относительных единицах, а также потенциалов на границе с токоподводом E_0 и мембраной E_L для широкого диапазона токов (от 0.2 до 2 А) приведены на рис. 3.

Как видно из рис. 3а, при малой величине суммарного тока $I_0 = 0.2 \text{ А}$ ($0.41 I_{lim}$) и небольшом линейном изменении концентрации окислителя за проход раствора (1.7 раза) распределение габаритной плотности тока $i_g(y)$ практически равномерно и соответствует среднему значению. Зона пористого электрода вблизи токоподвода остается практически неполяризованной (значения E_0 близки к нулю), а величины потенциалов на границе с мембраной $E_L(y)$ при этом также невелики по абсолютной величине и слабо возрастают от точки ввода раствора в ПЭ к его выходу от –22 до –42 мВ. Отметим, что такое поведение E_L вполне

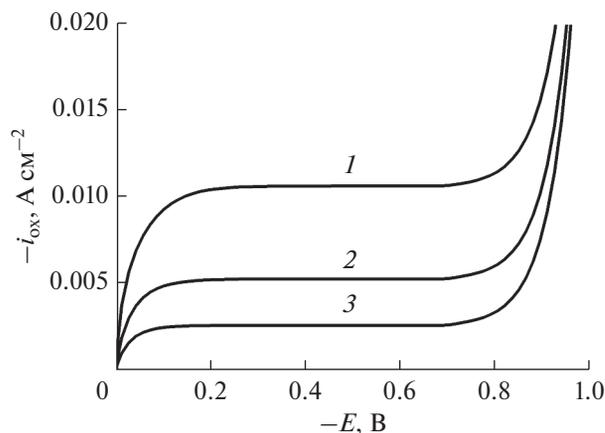


Рис. 2. Суммарные катодные поляризационные кривые целевой окислительно-восстановительной реакции и побочной реакции выделения водорода для разных степеней обеднения раствора по окислителю: 1 – $c_{ox} = c_{red} = 10^{-5} \text{ М см}^{-3}$; 2 – $c_{ox} = 0.5 \times 10^{-5} \text{ М см}^{-3}$; 3 – $c_{ox} = 0.25 \times 10^{-5} \text{ М см}^{-3}$. Значения остальных кинетических параметров указаны в тексте статьи.

согласуется с уравнением Батлера–Фольмера при фиксированной плотности тока и снижении концентрации окислителя.

С ростом токовой нагрузки до $I_0 = 0.4 \text{ А}$ ($0.83 I_{lim}$) концентрация окислителя на выходе из ПЭ снижается в 5.9 раза и изменяется форма профиля $i_g(y)$: на начальном этапе локальный габаритный ток примерно постоянен и немного превышает среднее значение, проходит через пологий максимум при $y = 6.5 \text{ см}$ и затем монотонно снижается к точке выхода раствора из ПЭ примерно на 35–40% (рис. 3б, кривые 1, 2). Распределение потенциала перпендикулярно потоку раствора по-прежнему остается очень неравномерным и в ближней к точке ввода раствора половине ФВРЕ поляризация на границе с токоподводом близка к нулю (рис. 3б, кривая 4). Только при $y > 6 \text{ см}$ E_0 начинает заметно расти (до –78 мВ), отражая постепенное улучшение равномерности распределения потенциала внутри ФВРЕ. Одновременно существенно меняется и форма профиля поляризации на границе с мембраной (рис. 3б, кривая 3). На начальном участке примерно равномерного распределения $i_g(y)$ потенциал у мембраны заметно растет вдоль протока раствора (от –58 до –173 мВ). Наоборот, в зоне спада $i_g(y)$ ($y \geq 7 \text{ см}$) рост E_L замедляется и сменяется небольшим уменьшением (до $\approx -160 \text{ мВ}$). Отметим, что уменьшение поляризации E_L в зоне снижения локальной габаритной плотности тока также хорошо согласуется с уравнением Батлера–Фольмера.

Вблизи предельного тока целевой реакции ($I_0 = 0.47 \text{ А}$, т.е. $0.99 I_{lim}$) профили средней кон-

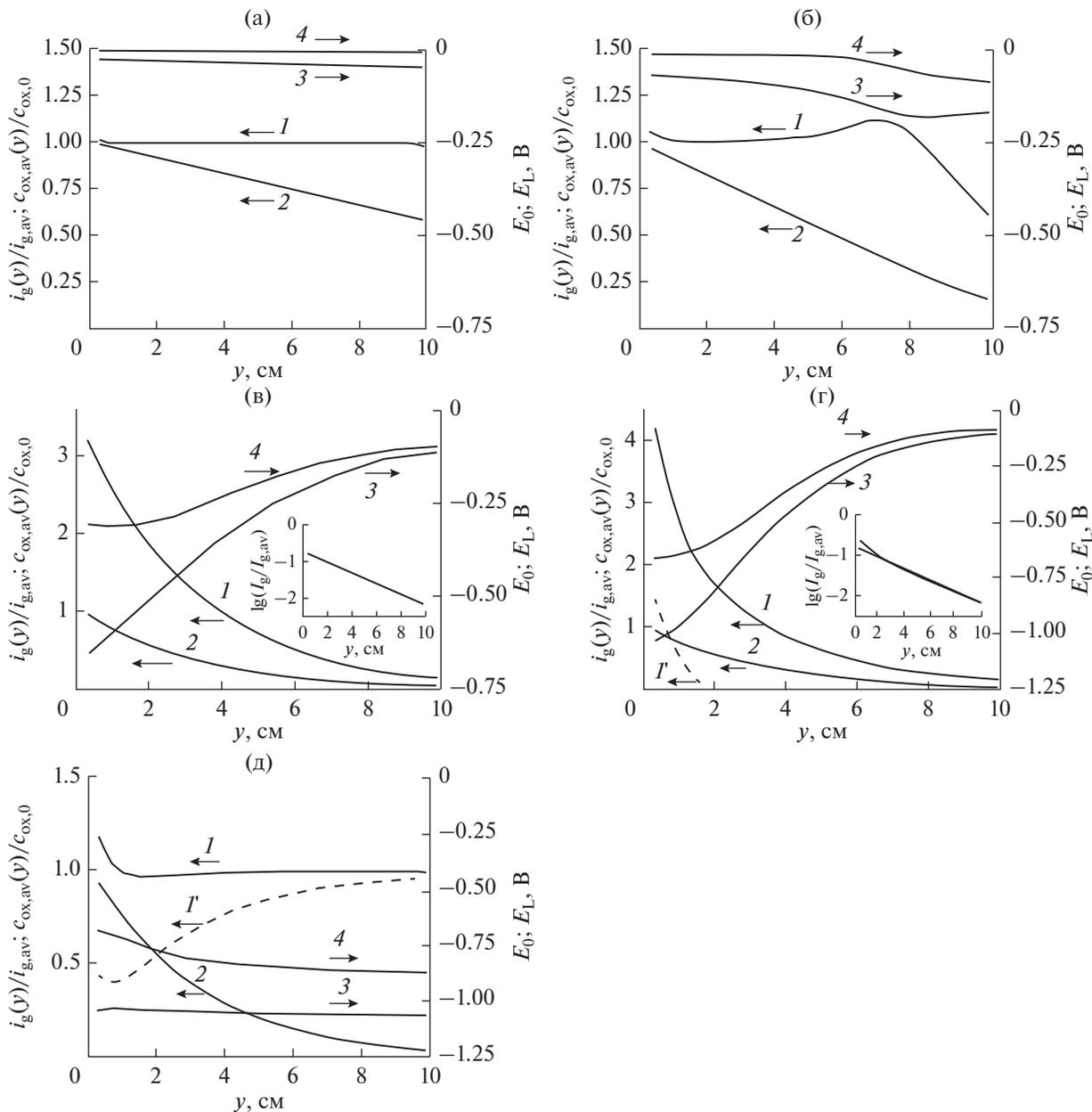


Рис. 3. Профили распределения вдоль направления потока раствора относительной габаритной плотности тока (I), тока побочной реакции (I'), средней концентрации окислителя (2) и значений потенциала на границе ПЭ с мембранной (3) и токоподводом (4) для следующих значений тока, А: а – $I_0 = 0.2$, б – $I_0 = 0.4$, в – $I_0 = 0.47$, г – $I_0 = 0.54$, д – $I_0 = 2$.

центрации окислителя и габаритной плотности тока (кривые 1 и 2, рис. 3в) приобретают форму монотонного спада вдоль потока раствора. Снижение концентрации окислителя за проход через пористый электрод составляет 22.9 раза. При этом, как это видно из дополнительной вставки на рис. 3в, габаритный ток экспоненциально уменьшается вдоль потока раствора, и его перепад полностью совпадает с уменьшением концентрации $c_{ox,av}$, что является характерным признаком режима предельного тока ФВРЕ [10]. Профили потенциала на границе с токоподводом

$E_0(y)$ и с мембраной $E_L(y)$ (кривые 3 и 4, рис. 3в) в этом случае также становятся монотонно убывающими. При этом значения $E_0(y)$ снижаются от -298 до -90 мВ. Видно, что даже минимальное значение поляризации уже близко к области потенциалов предельного тока поляризационной кривой (см. рис. 2) и подтверждает близость к режиму предельного тока на всей поверхности ФВРЕ. Максимальное значение поляризации на границе с мембраной E_L (около -0.65 В) наблюдается у входа раствора в пористый электрод и плавно снижается к зоне выхода раствора из пористо-

го электрода (до ≈ -105 мВ). Несмотря на это существенное снижение, все значения $E_L(y)$ находятся в области потенциалов предельного тока по окислителю суммарной катодной поляризационной кривой. Видно также, что даже в наиболее нагруженной точке равновесный потенциал побочной реакции не достигается, т.е. сохраняется режим 100%-ного выхода по току.

При небольшом превышении током предельного значения I_{lim} ($I_0 = 0.54$ А, т.е. $1.1 I_{lim}$) внутри пористого электрода наряду с целевой окислительно-восстановительной реакцией возникает зона побочного процесса катодного выделения водорода (около 10% суммарного тока). Как видно из кривых 3 и 4, рис. 3г, профили изменения минимального и максимального значений потенциалов ФВРЕ вдоль протока раствора остаются монотонно ниспадающими. Как и ранее, наиболее поляризованной зоной ФВРЕ оказывается точка ввода раствора в пористый электрод. Величины потенциалов $E_L(y)$ в этой зоне заметно превышают равновесный потенциал выделения водорода (-0.7 В), и поэтому ток выделения водорода локализуется именно в зоне подачи раствора (кривая 1', рис. 3г). Такая локализация побочного процесса приводит к существенному росту габаритной плотности тока в этой зоне (кривая 1, рис. 3г). В полулогарифмических координатах (см. дополнительную вставку на рис. 3г) это проявляется в отклонении габаритных токов в зоне подачи раствора вверх от экстраполированной прямой, отвечающей режиму предельного тока (вставка на рис. 3в). Поскольку в используемой математической модели учитывается влияние побочной реакции только на снижение выхода по току, профиль изменения концентрации окислителя (кривая 2, рис. 3г) не зависит от тока по водороду и остается таким же, как и в режиме предельного тока (см. рис. 3в).

Наконец, в предельном случае очень больших токов ($I_0 = 2$ А, т.е. $4.15 I_{lim}$) побочный процесс выделения водорода становится преобладающим (76.6% общего тока). В этом случае, как это видно из данных рис. 3д, профиль распределения концентрации окислителя (кривая 2, рис. 3д) внутри пористого электрода не меняется и соответствует режиму предельного тока. Снижение концентрации окислителя за проход через пористый электрод составляет 23 раза. Наоборот, распределение суммарной габаритной плотности тока (кривая 1, рис. 3д) становится практически равномерным и состоит из двух переменных компонент: уменьшающегося вдоль протока тока целевой реакции и увеличивающегося в том же направлении тока побочной реакции (кривая 1', рис. 3д). Из кривой 3, рис. 3д также следует, что этому предельному случаю соответствует и практически постоянное

значение потенциала на границе с мембраной $E_L(y)$ (≈ -1050 мВ).

Таким образом, из анализа представленных результатов расчетов следует, что для анализируемой в данной работе упрощенной модели ФВРЕ, учитывающей электрическое поле только внутри пористого электрода, форма профиля потенциала на границе с мембраной $E_L(y)$ меняется в зависимости от величины токовой нагрузки. Эти изменения в свою очередь связаны со степенью обеднения раствора за проход внутри ФВРЕ и профилем изменения габаритной плотности тока. Так, равномерному распределению $i_g(y)$ отвечают и практически постоянные значения $E_L(y)$ (рис. 3а и 3д). В отсутствие выделения водорода такое распределение наблюдается в условиях незначительного изменения концентрации окислителя за проход раствора (низкие плотности тока). Аналогичная картина наблюдается и в случае очень высоких плотностей тока, когда ток в основном определяется побочным процессом выделения водорода.

В достаточно широкой промежуточной области средних плотностей тока (рис. 3б) наблюдаются профили $E_L(y)$ немонотонной формы с максимумом в точке, отвечающей началу снижения габаритной плотности тока, причем по мере роста средней плотности тока наблюдается закономерное смещение максимума профиля $E_L(y)$ к зоне подачи раствора в пористый электрод.

Наконец, в режиме предельного тока (рис. 3в) профиль $E_L(y)$ становится монотонно уменьшающимся, а наиболее поляризованной зоной оказывается место подачи раствора. Отметим, что такое расположение точки с максимальной катодной поляризацией является идеальным для достижения режима предельного тока в этой зоне, так как из-за повышенной концентрации окислителя и, соответственно, более высокого предельного тока здесь требуется и наибольшее падение потенциала по толщине ФВРЕ, т.е. максимум $E_L(y)$. С учетом этого факта, а также логики выбора режима электролиза, изложенной во введении, для обеспечения оптимальных условий электролиза (близость к режиму предельного тока и отсутствие побочного процесса) для данного типа ФВРЕ необходимо в потенциостатическом режиме задавать максимальный перед началом побочного процесса потенциал на границе с разделительной мембраной в точке подачи раствора в пористый электрод.

В заключение работы обратим внимание читателей на следующее обстоятельство. Полученный нами вывод о локализации наиболее поляризованной зоны ФВРЕ в точке подачи раствора в пористый электрод не является общим и жестко связан с использованной при анализе упрощенной моделью ФВРЕ и характерными именно для

нее специфическими профилями $E_L(y)$. В любом реальном варианте ФВРЕ будут действовать дополнительные факторы: падение потенциала в разделительной мембране, слое анолита и на границе с анодом, и, как показано в работе [11], учет этих факторов изменяет распределение потенциала и габаритной плотности тока в пористом электроде. А поскольку подобные изменения существенно влияют на форму профилей $E_L(y)$, следует ожидать, что форма этих профилей и положение наиболее поляризованной точки в реальном ФВРЕ могут существенно отличаться от результатов для упрощенной модели. С этой точки зрения, актуальным направлением исследования реальных путей оптимизации условий работы пористых электродов является дальнейший (теоретический или экспериментальный) анализ профилей $E_L(y)$ для более реальных моделей ФВРЕ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (проект 0301-2016-0019).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Olvera, O.G. and Lapidus, G.T., Theoretical analysis of a flow-by electrochemical reactor with porous cathode for the simultaneous removal of different metal ions, *J. Chem. React. Eng.*, 2010, vol. 8, p. A114.
- Sun, J.P., Xu, W.L., and Scott, K., An efficient method for solving the model equations of two dimensional packed bed electrodes, *J. Appl. Electrochem.*, 1995, vol. 25, no. 8, p. 755.
- Ravikumar, M.K., Suman, R., Nandini, J., Satish, P., and Ashok, S., The renaissance in redox flow batteries, *J. Solid State Electrochem.*, 2017, vol. 21, p. 2467.
- Tentorio, A. and Casolo-Gineli, U., Characterisation of reticulate, three-dimensional electrodes, *J. Appl. Electrochem.*, 1978, vol. 8, no. 3, p. 195.
- Kreysa, G., Kinetic behaviour of packed and fluidised bed electrodes, *Electrochim. Acta*, 1978, vol. 23, no. 12, p. 1351.
- Masliy, A.I., Poddubny, N.P., Medvedev, A.Zh., and Lukyanov, V.O., Analysis of the distribution of geometrical current density along the direction of solution flow inside flow-by porous electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 2015, vol. 757, p. 128.
- Маслий, А.И., Поддубный, Н.П., Медведев, А.Ж. Распределение габаритной плотности тока внутри пористого электрода с протоком раствора вдоль токоподвода. Влияние параметров электрода и электрохимических реакций. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. № 6. С. 643. [Masliy, A.I., Poddubnyi, N.P. and Medvedev, A.Zh., Distribution of Geometrical Current Density inside a Flow-by Porous Electrode: Effect of Electrode Parameters and Electrochemical Reactions, *Russian J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, no. 6, p. 576.]
- Вайс, А.А., Бек, Р.Ю., Маслий, А.И., Белобаба, А.Г., Королюк, А.В., Захарова, Н.М. Объемно-пористый электродный материал и проточный электрод на его основе, Пат. 2178017. 2002 (Россия). [Vais, A.A., Beck, R.Yu, Masliy, A.I., Korol'yuk, A.V., and Zakharova, N.M., Bulk-porous electrode material and flow-through electrode based on it, Pat.2178017. 2002 (Russia)].
- Aleksandrova, T.P., Vais, A.A., Masliy, A.I., Burmistrov, V.A., Gusev, A.A., and Bagavieva, S.K., Synthetic Fibers with Silver-containing Coatings and their Antimicrobial Properties, *Mater. and Manufactur. Proc.*, 2015, vol. 30, iss. 6, p. 798.
- Маслий, А.И., Поддубный, Н.П., Медведев, А.Ж. Проверка применимости условий достижения режима предельного тока для пористых электродов с протоком раствора вдоль токоподвода. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. № 1. С. 122. [Masliy, A.I., Poddubnyi, N.P. and Medvedev, A.Zh., Checking of Applicability of Conditions for Reaching the Limiting-Current Mode to Flow-by Porous Electrodes, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 1, p. 110.]
- Langlois, S. and Coeuret, F., Flow-through and flow-by porous electrodes of nickel foam. Part III: theoretical electrode potential distribution in the flow-by configuration, *J. Appl. Electrochem.*, 1990, vol. 20, p. 740.