

## 研究简报

## 纯炭空气电极的极化机理及数值计算

杨汉西 查全性 陆君涛

(武汉大学化学系)

经验表明,适当选择活性炭材料配方及电极加工工艺,可以得到较好输出性能的纯炭材料空气电极。因此,仔细探讨纯炭材料空气电极的极化机理是很有必要的。本工作根据〔1〕文中介绍的气体扩散电极极化理论,采用〔2〕、〔3〕中的数值方法,对纯炭材料空气电极的极化机理进行讨论。

**1. 实验方法** 试验电极的结构如〔1〕中图10。催化层配方为90%活性炭(吉林通化产,经球磨)、5%乙炔黑外加20%聚四氟乙烯。单层厚度0.016cm。电解质为7N KOH溶液。测量极化曲线采用稳态方法,参比电极为同溶液中HgO参比电极。测量温度为 $35 \pm 1^\circ\text{C}$ 。电极面积 $6\text{cm}^2$ 。

**2. 实验结果与分析** 涂有不同层数催化层的电极在空气和氧气中测得的半对数极化曲线见图1。图中电流密度 $< 20\text{mA}/\text{cm}^2$ 的部分呈良好线性,其斜率 $b$ 约 $35\text{mV}$ 。在相同极化电位下,电极的输出电流与催化层厚度成正比。催化层厚度相同时,在氧气中的输入电流正好是空气中的五倍。据此可以认为,此时整个催化层都已均匀利用,欧姆极化可忽略,且未出现氧的浓度极化。电极的反应速度主要由电化学反应步骤控制。

在电流密度为 $10-100\text{mA}/\text{cm}^2$ 范围,图中曲线出现转折,转折区的斜率近为 $2b$ 。转折点在纵坐标上的位置与氧气浓度基本无关,催化层愈厚则愈早出现转折。在转折后的曲线顺序发生“翻转”,即随着催化层厚度增加极化值反而增大。这些现象表明转折的出现不是气相浓度极化所引起,而是电极厚度方向上的欧姆降所致,且固相电阻的影响不可忽略。因此可以初步认为,此时的电极极化主要来自电化学反应和固、液相欧姆降的联合作用。

在电流密度 $> 100\text{mA}/\text{cm}^2$ 后,极化过电位随极化电流急剧增加,已不能用电化学极化和欧姆极化的联合作用来解释。如扣除固相电阻的影响后以 $\varphi \sim I$ 作图,则 $\varphi \sim I$ 呈线性关系。催化层厚度及氧气浓度对 $\Delta I/\Delta\varphi$ 的影响不甚显著。且计算表明,纯炭电极液膜中的传质特征电流较大。因此,在此范围内尚未出现明显的液膜效应。考虑到实验采用的炭粉亲水性很好,粉末较细,在较大电流密度时可能首先出现的是湿层中溶解气

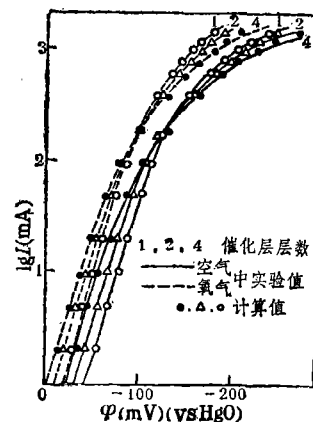


图1 炭电极实验曲线与计算值  
电极面积为 $6\text{cm}^2$

体的浓度极化。

表1 氧气中实测值与计算值比较

层厚	I(mA)														
		1	2	5	10	20	50	100	200	400	600	800	1000	1200	1500
1	实验	20	29	42	52	65	75	88	102	121	132	145	155	166	182
	KΩ	20	30	43	54	64	78	92	106	124	135	145	152	159	168
	KΩL	20	30	43	54	64	78	92	107	124	137	144	156	169	182
	KΩLG	20	30	43	54	64	78	92	107	124	137	144	156	169	182
2	实验	10	20	34	44	55	72	87	102	125	138	151	164	176	195
	KΩ	10	20	34	44	55	72	87	104	125	138	150	157	165	175
	KΩL	10	20	34	44	55	72	87	104	125	138	153	164	176	191
	KΩLG	10	20	34	44	55	72	87	104	125	138	153	164	176	191
4	实验	1	10	23	33	48	63	81	100	127	148	167	185	202	225
	KΩ	3	10	24	36	48	67	84	105	128	146	158	168	180	191
	KΩL	3	10	24	36	48	67	84	105	129	147	163	178	189	207
	KΩLG	3	10	24	36	48	67	84	105	129	147	163	179	193	212

根据以上分析,我们采用〔2〕、〔3〕中的方法计算了实验电极的极化曲线。表1给出了氧中实验值与考虑不同极化因素时的计算值比较。整个实验曲线与考虑四种极化因素时的计算值对比见图1。计算时电极参数除少数可直接测量外,其余根据以上分析按〔4〕中介绍的方法从实验曲线上间接求得。

**3. 结论** 从表1中可以看到,仅考虑电化学极化和欧姆极化时的计算值(KΩ栏)在中、小电流范围与实验值相吻合。而再考虑了湿层中扩散过程后的计算值(KΩL栏)除了催化层较厚的情况外,与实验值均能大致吻合。若进一步考虑电化学极化、欧姆极化、湿层中扩散过程及气相浓度极化这四种因素共同作用时的计算值(KΩLG栏)与整个实验结果均能较好吻合。

可以初步肯定,纯炭材料空气电极在小电流密度下的极化主要受电化学步骤控制;在中等电流密度放电时的极化行为主要是电化学极化和固、液相欧姆极化的联合作用所决定;电流密度较大时,由于湿层中传质困难引起溶解气体浓度极化。若电流密度继续增大,或电极催化层较厚时,气相浓度极化也是一个不可忽视的极化因素。

纯炭材料空气电极极化曲线的一个显著特征是,在小电流密度区极化较大,而在大电流密度区电极极化率( $\Delta\eta/\Delta I$ )较小。因而这种电极有利于用作以大电流密度放电的工业氧电极。然而,纯炭材料对氧还原反应中间产物 $H_2O_2$ 的分解速度不够快,容易造成 $H_2O_2$ 的高浓度积累,并导致电极催化剂和结构材料的氧化和降解,因而需要与适当的 $H_2O_2$ 分解催化剂联用才能达到较长的工作寿命。纯炭电极极化曲线的斜率较小与氧化还原反应机理是否有关,有待于进一步研究。

### 参 考 文 献

- 〔1〕 化学系电化学研究室,武汉大学学报(自然科学版), 3, 83 (1975).
- 〔2〕 杨汉西、陆君涛、查全性,武汉大学学报(自然科学版), 1, 57 (1981).
- 〔3〕 杨汉西、查全性,武汉大学学报(自然科学版), 2, 101 (1982).
- 〔4〕 田昭武,中国科学, 4, 442 (1981); 5, 581 (1981).

## POLARIZATION MECHANISM OF CARBON ELECTRODES AND ITS NUMERICAL SOLUTIONS

Yang Hanxi, Cha Quanxing and Lu Juntao

(*Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan*)

### ABSTRACT

Based on theory described in an earlier paper (1), numerical methods for calculating the polarization of hydrophobic gas-diffusion electrodes were derived. The effects of electrochemical reactions, liquid and solid phase resistances, concentration change of dissolved reactant and their combined actions could be treated by these methods. Calculated polarization values were found to be in good accordance with measured polarizations of carbon air (oxygen) electrodes.