

气体多孔电极反应微观机理及宏观现象的研究

朱梅, 徐献芝, 杨基明

(中国科学技术大学力学和机械工程系, 合肥 230027)

[摘要] 提出多孔电极研究的新思路、新方法, 探索电极反应的微观机理及宏观现象, 试图为制造高效多孔电极提供理论参考。通过锌空气电池实验对比了立式多孔碳电极相对于传统多孔碳电极在放电中的优点。通过实验观察了三相界面的形成形态随时间变化的3个宏观过程, 根据3个宏观过程对应的电化学反应定义了电极反应中所形成的2种有代表性的三相界面。分析了电解液在多孔电极中运动的微观机理并得出理想突变界面是气体电极的最佳工作状态的结论。

[关键词] 多孔电极; 三相界面; 锌空气电池

[中图分类号] TM911.4 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2005)05-0079-04

1 前言

气体多孔电极是燃料电池和“金属/空气”电池的正极, 和负极相比气体电极的性能几乎决定着整个燃料电池和“金属/空气”电池的性能优劣, 是制约这两种电池应用的主要因素。所以, 气体多孔电极的研究对发展燃料电池和“金属/空气”电池具有十分重要的意义。气体多孔电极一般是由高比表面的粉末状活性物质或与具有导电性的惰性团体微粒混合, 经过压制、烧结或化成等方法构成^[1]。常用的电极基底材料是活性炭, 它具有比表面积大并且孔径分布范围广的特点, 因而被普遍用于作为气体电极的基底材料, 它本身是一种催化剂又可用于承载其它高效催化剂。根据渗流力学理论对多孔体的定义, 由活性炭制作的多孔碳板是典型的孔隙-裂缝双重介质。在介质中有无数细小裂缝, 裂缝把多孔介质分成很多小块, 即基质块, 其渗流特征表现为孔隙是流体的主要储存空间, 裂缝是流体的主要流动通道。作者针对多孔碳电极作为多孔体的渗流力学性质及其被用于电化学系统的使

用环境, 研究在电池反应中, 参与反应的气液两相在多孔电极内形成的状态、微观机理以及三相界面的形成形态和变化规律。

2 实验

为了便于研究电极在参与反应中的微观机理与宏观变化, 实验中以锌空气电池为例, 通过改变气体电极在电池反应中采用的部分浸没的传统摆放方式, 将电极的纵向(即沿电极深度方向)距离加大, 使电极纵向高度可以任意调节, 有利于观察三相界面的形成形态^[2]。图1是单片多孔电极在锌空气电池槽中的摆放方式, 图2是多片同种电极在锌空气电池中的应用方式。

在实验中采用的气体多孔电极是通过将100~200目(ϕ 为0.07~0.14 mm)的活性碳3.5 g、石墨1 g与聚四氟乙烯乳液充分混合, 用无水乙醇分散, 调成膏状物, 以碾压^[3]的方式固定在固体骨架上, 烘干后制成, 该电极在制作中不添加任何贵金属催化剂。

在实验中采用等量同种配方制作了2种电极,

[收稿日期] 2004-07-01; 修回日期 2004-08-31

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(10272100)

[作者简介] 朱梅(1977-), 女, 安徽怀远县人, 中国科学技术大学博士研究生

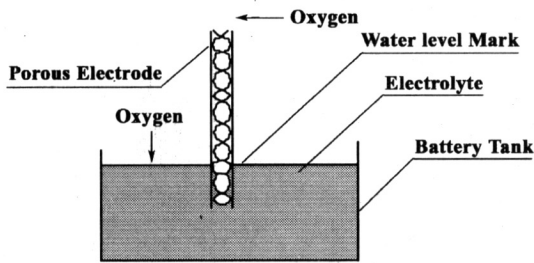


图 1 单片多孔电极摆放方式

Fig.1 laying style of the single porous electrode

一种是将电极配方原料平均分配，通过上述方法制作 26 片单电极，规格为长 50 mm 高 30 mm 厚 0.8 mm，这些电极采用垂直插入的方式固定在一个长 50 mm 宽 50 mm 高 40 mm 大小的电池槽中，电池槽中平铺无汞锌粉，片与片之间间隔 2 mm，构成单电池，如图 2 所示；另一种电极是将配方原料全部用于制作一片电极，该电极采用传统的部分浸没的方式放置在同样大小的电池槽中构成单电池，如图 3 所示。将装有 2 种不同放置方式电极的单电池在同样的反应条件 ($t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) 下进行放电测试，结果如表 1 所示，由此可见立式放置的优越性较为明显。

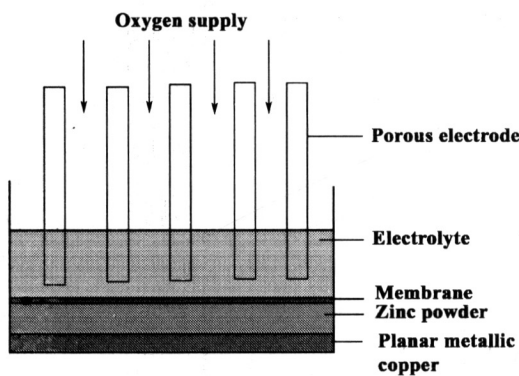


图 2 锌空电池中的多片电极

Fig. 2 Electrode in Zinc-air battery

表 1 相同配方的电极不同摆放方式的放电比较

Table 1 Discharge comparison of different laying style of electrodes with equal ingredient

摆放方式	氧化剂	放电电流 /A	放电电压 /V	电流密度 /mA·cm ⁻²
垂直摆放	氧气	5.0~6.0	1.0	200~240
	空气	1.5~2.5	1.0	60~100
水平摆放	空气	0.75~1.25	1.0	30~50

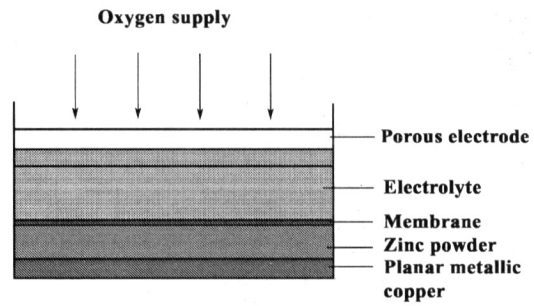


图 3 锌空电池中的传统电极

Fig.3 Traditional electrode in Zinc-air battery

3 结果与分析

3.1 实验结果

在锌/空气电池系统中，对一片长 50 mm 高 30 mm 厚 0.8 mm 的单片碳电极（无贵金属催化剂）立式放置时，其放电特性可以分为非稳态三相界面放电特征和稳态三相界面放电特征来描述。非稳态三相界面形态的形成随时间变化大致分为 3 个过程：**a.** 电极反应初期，电解液与空气极的水位线清晰，空气极片上干燥；**b.** 电极反应中期，电解液与空气极的水位线清晰，空气极片上出现细液珠；**c.** 电极反应后期，电解液与空气极的水位线发生变化，即在液面与空气极的相交处，空气极片上形成拉伸液膜，随着时间的推移，这层液膜将沿电极纵向继续爬升。在液膜的上方是一层粗液珠，在其上方是细液珠；这 3 个过程表现出非稳态三相界面放电特征。电极反应稳态期时对应稳态三相界面放电特征，此时液膜高度不变。

单片碳电极处于非稳态三相界面放电期时，1 V 放电电流为 150~250 mA。电极和电解液的截面积是 0.4 cm²，其法线方向，即沿电极深度方向，和电解液中离子传输方向一致，其电流密度高达 375~625 mA/cm²，远大于不添加贵金属催化剂的其它碳/空气电极。此时在孔隙毛细管力，裂缝毛细管力和重力作用下，电解液爬升，不断形成新的三相界面，空气中的氧既在孔隙内的三相界面参与反应，也在裂缝中的三相界面参与反应。实验观察表明，这种情况下放电电流密度高。同样的立式单片电极，在稳态三相界面放电期时，孔隙内已充满液体，它只是离子传输通道，空气中的氧只能通过裂缝的三相界面参与反应，其反应区域已大大减少，1 V 放电电流为 100~120 mA，电流密度也相

应降低。

3.2 理想突变界面和2种真实流体界面

电极反应时,通过对多孔体内渗流性质的分析,可以了解气液在多孔电极内形成的状态及微观机理。在毛细管力作用下,电解液沿电极的爬升过程中形成了2种有代表性的三相界面,即理想突变界面和2种真实流体界面,分别对应非稳态三相界面和稳态三相界面。设多孔电极厚度为 L ,截面积为 A ,在 $x=0$ 处有供液边界,在 $x=L$ 处是供气边界,两处的压力相同,只考虑毛细管力作用下可能形成的界面形态。图3是电极反应的界面形态示意图。

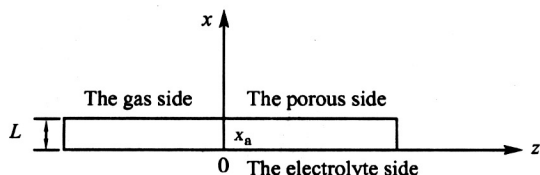


图4 电极反应中的界面形态示意图

Fig.4 Schematic figure of the interface shape in the electrode reaction

3.2.1 理想突变界面

在毛管力作用下, $x = x_a$ 处有 $0 < x_a < L$, 在 $x < x_a$ 处的孔隙完全被液体占据, $x > x_a$ 处的孔隙完全被气体占据, $x = x_a$ 处的每个孔隙都有一个明显的界面将两种流体分开, 因而形成明显的气、液、固三相界面, 这种形态称作理想突变界面。非稳态三相界面初期可以近似认为是理想突变界面, 随着电解液的进一步爬升, 逐渐形成了气液过渡带, 最后形成稳定状态, 有明显气液过渡带的称两种真实流体界面。电解液爬升过程中形成的几种界面特征很容易观察, 从对应的放电电流值可以比较出非稳态三相界面反应期的放电电流值明显高于稳态期的放电电流值。一般情况下, 理想突变界面是很少见的, 只有在气液运动过程中, 或液体粘度很高的情况下存在。如熔融碳酸盐燃料电池的电解质是熔融态, 它的反应界面可以看作是理想突变界面。另外, 高温氧化物燃料电池的电解质是固态, 其反应界面也可认为是理想突变界面。

3.2.2 两种真实流体界面

在毛管力作用下, 在 $x = x_a$ 附近会形成气液过渡带, 过渡带的尺寸大小受孔隙结构形状, 表面润湿性, 表面粗糙度等因素的影响, 在此引入饱和

度的概念。显然, $x=0$ 处 $S_g=0$ (S_g 为气体饱和度), $x=L$ 处, $S_g=1$, 气液过渡带实际上就是 S_g 从 0 变化到 1 的区域, 或者说 S_g 沿 x 的分布。

在靠近 $x=L$ 的一边, 液体饱和度非常低, 液体只在颗粒接触点周围形成环状, 即液环, 因而不能形成连续的液相, 液环呈分隔状态, 只在固体颗粒表面有一层大约只有分子尺度的极薄的液膜。随着气相饱和度 S_g 的减小, 液环不断扩大, 直至形成连续的润湿相; S_g 继续减小, 气体会被液相截断成一个个孤立的气泡, 而不再是连续相(在电极反应中, 这部分气体既不能作为反应物与外界连接, 又减小电解液的电导)。由以上分析可知, 在毛细管力作用下, 气液两种流体建立了各自曲折而又稳定的通道, 以气体为例, 随着 S_g 逐渐减小, 气体的通道逐渐遭到破坏, 最终只有一些孤立的区域中保留着气体的残余饱和度。

由于气液过渡带气体的存在, 距 $x=0$ 较远的反应区域, 离子迁移距离增加, 加大了这些反应区域的极化; 同时, 距 $x=0$ 较近的反应区域, 极化虽小, 到达这里的反应气体却要经过曲折的路径, 可能还会被极化较大的反应区消耗一部分氧气, 其综合的电流电压输出小于理想突变界面的电极。

3.3 三相界面的形成及其形态

采用电极立式摆放的方式不仅可以从宏观上观察到三相界面的形成形态和变化过程, 还可以从微观角度分析电极在反应时的界面形成情况。相对于许多关于三相界面的报导, 避开了仅仅阐述其形成机理而无法观察到的局限性^[4-12]。电极开始反应时, 在毛细管力的作用下, 电解液将沿空气极的微孔向上爬升, 重力约束其爬升的速度。经过观察, 三相界面的形态随时间变化大致分为初期、中期、后期3个过程, 即非稳态三相界面放电特征对应的3个电极反应变化过程。当液膜高度不变时, 认为电极反应进入了稳态期。电极反应的非稳态和稳态期除了可以从放电电流的变化直观判断外, 通过对电极表面在反应中的宏观现象同样可以直接观察到。对三相界面变化的直接观察有利于从宏观上控制电化学反应向满足实际需要的方向发展。

针对不同的电极配方, 其三相界面的形态变化的具体时间不同, 但电极反应初期、中期、后期的三相界面形态大致相同。

3.4 三相界面形态和电极过程

在电池反应过程中, 空气参加反应的传输路径

有2条,一是在水位线上直接参与反应;二是通过微孔进入多孔电极内部进行反应。

电极反应初期,在第一条反应途径上,三相界面形成在水位线位置,内部微孔在毛细管力的作用下也形成了稳定的气、液、固三相界面。在电极反应中期,空气参加反应的传输路径中的一条,即通过微孔渗透进入多孔电极内部进行反应的途径,发生了变化,内部微孔中电解液爬升高度高于表面的水位线位置。空气中的氧在多孔电极的微孔内被还原后,形成的离子在电场作用下向锌极移动。这种离子的迁移是通过多孔介质内的电解液,且迁移的距离比电极反应初期增加。在电极反应后期,空气参加反应的2条传输路径对应的离子迁移距离都有增加,表现为空气极片上的拉伸液膜与水位线重合,也即在水位线位置发生将水位线拉升到与内部液体爬升高度相同的位置。因此,三相界面的形态会随着反应时间的变化而变化,并且直接导致放电电流的变化。

4 结论

针对碳电极这一典型的多孔体的渗流力学性质分析了在电极反应中与实际测试结果相对应的电极内部气、液2种流体在多孔电极内形成的状态及微观机理,并且改变传统的实验方法后使对三相界面的形成形态及其变化规律的观察成为可能。作者充分地分析2种真实流体界面的界面特性,有助于探索碳电极三相界面形成的微观机理。试验结果表明,理想突变界面是气体电极的最佳工作状态,此时电极的放电特性明显,放电电流高。该结论的得出有利于在电极研究中控制电极处于最佳工作状态,以保证提高电极效率,而且从对三相界面的分析中也可以了解电极处于最佳工作状态时的宏观现象。

作者提出的电极立式的摆放方式,不仅具有可以直接观察三相界面的形态变化的优越性,而且该种方式的本身也可以提高电极效率,主要表现在增大了电极反应中的对流扩散空间,氧气传输效率提高,可以缩短气体在多孔介质中的传输时间,三相

界面区域被增大,进而提高了电流密度。

对多孔电极的研究中改变了传统的电极放置方式,进而发现了与电极参与反应时新的放置方式相对应的电极微观反应机理和宏观现象,这些结论的得出有利于制造高效多孔电极,并拓展了对多孔电极的研究领域。

参考文献

- [1] 吕鸣祥. 化学电源[M], 天津: 天津大学出版社, 1992. 40
- [2] 徐献芝, 梁振辉, 赵福海. ZL 02293063. 9 [P]. 2004
- [3] 朱松然, 蓄电池手册[M]. 天津: 天津大学出版社, 2000. 31~33
- [4] Choi J H, Jang J H, Oh S M. Microstructure and cathodic performance of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{yttria-stabilized zirconia}$ composite electrodes [J], *Electrochimica Acta*, 2001, 46(6): 867~874
- [5] Kalhammer F R. Polymer electrolytes and the electric vehicle[J], *Solid State Ionics*, 2000, 135(1-4): 315~323
- [6] Staiti P, Aricò A S, Antonucci V, et al. Morphological variation of platinum catalysts in phosphotungstic acid fuel cell[J], *Journal of Power Sources*, 1998, 70(1): 91~101
- [7] Lee Hong-ki. Electrochemical characteristics of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for solid oxide fuel cell [J] *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 77(3): 639~646
- [8] 夏正才, 唐超群. $\text{CH}_4 - \text{O}_2$ 固体氧化物燃料电池化学反应研究[J], *电源技术*, 1999, 23(6): 307~309
- [9] 夏正才, 唐超群. 两种不同阳极材料 SOFC 的性能及阳极反应机制[J], *电源技术*, 1999, 23(3): 167~170
- [10] 黄辉, 张文魁, 赵峰鸣, 等. 空气电极在氧还原反应中的电催化性能[J], *应用化学*, 2002, 19(8): 759~763
- [11] 李国欣. 新型化学电源导论[M], 上海: 复旦大学出版社, 1992. 527
- [12] 夏正才, 唐超群, 李衷贻, 等. ZrO_2 基固体氧化物燃料电池中电荷输运研究[J], *电源技术*, 2000, 24(1): 39~41

Research on the Microscopic Mechanism and Microscopic Phenomena of the Gas Porous Electrode Reaction

Zhu Mei, Xu Xianzhi, Yang Jiming

(*Department of Mechanics and Mechanical Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China*)

[**Abstract**] In order to get the theoretical reference for making high efficiency porous electrode, microscopic mechanism and macroscopic phenomena of the porous electrode reaction were explored by new ideas and new methods. The superiority of the vertical porous gas electrode to the traditional electrode was proved by the zinc-air battery discharge experiment. By the experiment, three macroscopic time-varied courses of the three-phase interface's shape variation were observed. According to electrochemical processes corresponding to the three macroscopic courses, two kinds of typical three-phase interface formed in the electrode reaction were defined. The microscopic mechanism of the electrolyte movement in the porous electrode was analyzed. It was concluded that the ideal discontinuity interface is the optimal active state of the gas porous electrode.

[**Key words**] porous electrode; three-phase interface; zinc-air battery

(cont. from p.62)

Integrated Decision Model of Supply Chain Based on MTO Manufacturing Strategy

Liang Liang¹, Wang Zhiqiang¹, Wang Guohua¹, Tian Junfeng², Tang Weijun¹

(1. *Business School of University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*;

2. *Dept. of Computer Science of University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China*)

[**Abstract**] This paper presents four criteria to evaluate the efficiency and effectiveness of supply chain. It proposes an integrated decision model under MTO manufacturing strategy for multi-chain assignment problem. Study shows that under the specific operation environment the core decision makers of supply chain can apply the integrated decision model dynamically, so as to maximize the whole efficiency and effectiveness of the alliance and maintain its stability.

[**Key words**] MTO; supply chain; efficiency and effectiveness; integrated decision; coalition game