

考虑多孔电极内气液分布的数学模型

徐献芝, 朱梅, 杨基明

(中国科学技术大学力学和机械工程系, 合肥 230027)

[摘要] 给出了多孔电极内不同气液分布形状的溶液欧姆定律; 在单孔电极模型基础上定义了电化学反应的有效三相分界线长度概念, 并给出了对应的计算方法; 建立了基于多孔介质气液分布理论的一维电流和过电位数学模型, 用数值迭代方法计算了沿电极面法线方向上的电流和过电位分布, 分析了气体饱和度分布和有效三相分界线长度对它们的影响。

[关键词] 多孔介质; 过电位; 单孔电极模型; 三相界面; 数学模型

[中图分类号] O335; TQ15 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2005)08-0036-05

1 前言

很多学者对气体电极数学模型做了广泛而深入的研究^[1-3], 文献[1]将燃料电池数学模型分为电极、电池、电堆、系统4个层次, 认为电极模型是基础, 它既可以深入探讨电极过程动力学理论, 又可以通过研究微观过程以获得高效电极。基于多孔介质平均方法建立的气体扩散电极模型是现在各类仿真计算的主流, 对这类模型的进一步研究是十分有意义的工作。然而, 多孔电极内部的传质、有效反应区域的确定等问题是非常复杂的。对于SOFC和PEMFC, 由于电解质是固体, 其反应区域即三相界面较好确定, 但对PEMFC, 由于水的生成, 使得传质过程复杂。对MCFC, 在其运行温度下, 电解质是熔融状态, 它在多孔电极内的浸润程度受毛细管力影响。而AFC和PAFC的电解质是液体, 其浸润过程更复杂, 有效反应区域的确定难度更高。作者用多孔电极内气液分布描述三相界面形态, 由此建立含气体的溶液欧姆定律; 将单孔电极过程数学模型进一步展开和深化, 给出有效三相界面计算方法。

2 模型的建立

2.1 多孔介质内电解质溶液中电导和欧姆定律

在外电场作用下, 电解质溶液中的离子定向运动形成电流。其导电能力用电导 G 表示^[4]。电导与溶液的电导率 κ , 溶液的截面积 A 成正比, 与离子迁移距离 d 成反比。在多孔介质内, 首先是固体骨架占据了部分截面积, 假设多孔介质的孔隙度是 ϕ , 按面孔隙度的定义^[5], 多孔电极内溶液的截面积为 ϕA 。对于气体电极, 多孔电极内一般还残留部分气体。这些气体可能是由于界面特性残留在固体骨架上, 也可能是多孔体吸入液体过程中局部形成圈闭的死气区^[5]。假设气体的饱和度是 S_g , 则气体扩散电极内的电导为:

$$G = \kappa \cdot \phi A \cdot (1 - S_g) / d \quad (1)$$

这里, 三相界面形态用气体饱和度描述, 多孔电极的孔隙结构用孔隙度描述。气体饱和度在电极内的分布与多孔电极润湿性和孔隙结构有关并直接影响内电阻。

电极总电阻可用分段积分的方法求出。考虑一个厚 d , 截面积为 A 的多孔电极。假设在一维坐

[收稿日期] 2004-08-10

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(10272100)

[作者简介] 徐献芝(1964-), 男, 安徽合肥市人, 中国科学技术大学副教授, 研究领域: 渗流力学, 燃料电池

标空间内，坐标原点设在电极的中心并靠电解液一侧的电极表面上， z 轴和空气极的法线方向相同并指向空气一侧。多孔电极研究的坐标系见图 1。假设孔隙度均匀分布，气体饱和度的分布见图 2。

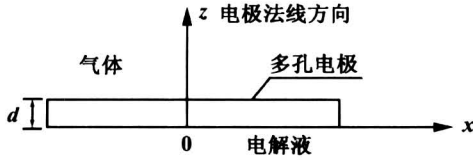


图 1 多孔电极坐标系

Fig.1 The coordinate system of the porous electrode

有关多孔介质内气液过渡带的饱和度分布研究，涉及多孔介质两相流动理论。在石油工程领域，往往采用数值弥散的方法确定两相过渡区的饱和度分布^[5-7]，实际测量多孔介质内饱和度分布也非常困难，核磁共振是较为可行的方法^[8]。作者给出了一个近似的两相过渡区的饱和度分布关系：

$$S_g(z) = 0.5 + 0.5 \sin \left[\pi \left(\frac{z}{d} \right)^p - \frac{\pi}{2} \right] \quad (2)$$

它满足 $z=0$ 处为 $S_g=0$ ， $z=d$ 处 $S_g=1$ 。在区间 $(0, d)$ 之间的 S_g 分布由孔径、毛管力等因素决定，它的分布形状由指数 p 控制，如图 2 所示。

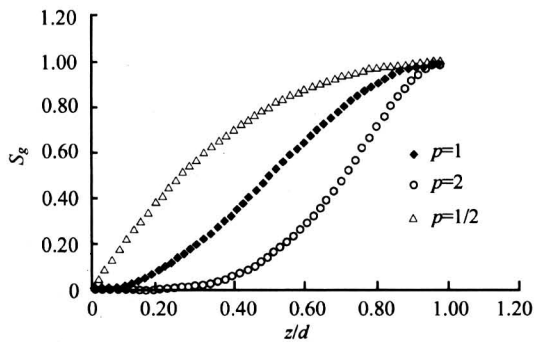


图 2 气体饱和度沿电极厚度的分布

Fig.2 Distribution of the gas saturation along the direction of electrode thickness

过渡区饱和度分布直接影响溶液电导。将区间 0 至 z 分为 m 段，每一段长度为 Δz_i ，则 z 处的溶液电阻等于把每一段电阻串连起来的总电阻，

$$R(z) = \sum_{i=1}^m \frac{\Delta z_i}{\kappa A \phi (1 - S_g(z))} \quad (3)$$

写成积分形式

$$R(z) = \int_0^z \frac{dz}{\kappa A \phi (1 - S_g(z))} \quad (4)$$

上式中参数：温度选 25 ℃，KCl 溶液浓度为 1 mol · L⁻¹， $\kappa = 11.9 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ， $A = 1 \text{ cm}^2$ ， $\phi = 0.4$ ， $d = 1 \text{ mm}$ 计算结果见图 3。

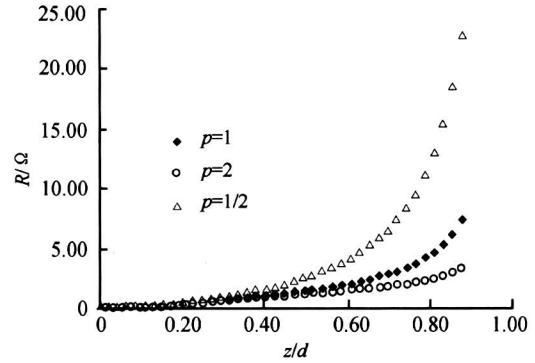


图 3 KCl 溶液电阻沿电极厚度的分布

Fig.3 KCl solution resistance distribution along the direction of electrode thickness

从计算结果可以看到，溶液电阻随无量纲厚度 z/d 增加而增加，它和气体饱和度 S_g 的变化趋势是一致的。气体饱和度越大，溶液导电的截面积就越小，电阻也就随之增加。对于不同的气液分布形态，也满足这种变化规律，用式 (2)，式 (3) 可以详细地进行计算。

多孔介质内含有气体的电解质溶液欧姆定律为

$$d\eta = I_z \frac{dz}{\kappa A \phi (1 - S_g(z))} \quad (5)$$

η 为过电位 (V)； I_z 为电极内 z 处的电流 (A)。

2.2 单元体内电流与过电位关系

引入连续介质理论，假设多孔电极是均质的多孔介质，孔隙度为 ϕ 。采用微元分析法，电极内任意位置的微元体的电流为：

$$dI_z = \Theta dz i_0 \left\{ \exp \left(\frac{\alpha \eta F}{RT} \right) - \exp \left(- \frac{(1 - \alpha) \eta F}{RT} \right) \right\} \quad (6)$$

其中， α 为传递系数或对称系数^[1]， i_0 为交换电流密度， F ， R ， T 分别为法拉第常数，气体普适常数和温度。

在多孔介质微元体内包含了很多复杂的孔道，在这些孔道里，能够形成有效的三相分界线的总长度定义为 Θ/m 。所谓有效的三相分界线就是指能提供气体电极电化学反应的三相界面，它与电极的

面积、比表面成正比,同时与孔隙度、气体饱和度和润湿形态、表面粗糙度等因素有关。如果微元体是单孔非润湿模型^[3], Θ 就等于单孔的周长;如果微元体被液体完全浸润,即气体饱和度为零($S_g=0$),若不考虑溶解在液体里的气体参与反应,则有 $\Theta=0$;如果微元体完全被气体占据($S_g=0$),也有 $\Theta=0$ 。

3 Θ 在电极截面上的性质分析

3.1 Θ 在电极截面上的理论计算

假设多孔电极由 N 种大小不同的球形颗粒组成,其中半径为 r_i 的圆球个数为 N_i ,引入调和平均半径的概念,得到

$$\bar{r} = \frac{\sum r_i^3 N_i}{\sum r_i^2 N_i} \quad (7)$$

则比表面为 $\sum = \frac{3(1-\phi)}{\bar{r}}$, ϕ 为孔隙度,用某种物料制成电极后,颗粒平均半径 \bar{r} 可由其比表面 \sum 和孔隙度 ϕ 确定。

考虑截面积为 A ,厚度为 d 的多孔电极,建立一维数学模型。沿厚度 d 方向的某微元长为 dz ,首先考虑在 dz 内的某一截面上形成三相界面的形态,图4是该截面上的某一单元。

图4(a)中,气相包含了若干个(设为 M 个)颗粒,其有效三相界面的长度计算如下,该气相占面积为 $S = \frac{M\pi\bar{r}^2}{1-\phi}$,将其所占面积近似为圆,其特征半径为 \bar{r} ,则 $\pi\bar{r}^2 = \frac{M\pi\bar{r}^2}{1-\phi}$ 即

$$\bar{r} = \sqrt{\frac{M}{1-\phi}} \bar{r} \quad (8)$$

图4(b)中,是理想的三相界面,其总长度计算如下。截面 A 上的颗粒数 $N = \frac{A(1-\phi)}{\pi\bar{r}^2}$,总周长

$$2\pi\bar{r} \frac{A(1-\phi)}{\pi\bar{r}^2} = \frac{2A(1-\phi)}{\bar{r}}, \text{ 因此,在理想状态下}$$

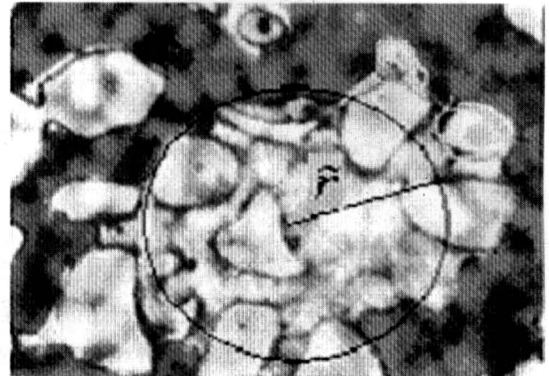
$$\Theta = \frac{2A(1-\phi)}{\bar{r}} \quad (9)$$

如果不均匀(或不理想的三相界面)如图4(a)所示,其特征长度为,则

$$\Theta = \frac{2A(1-\phi)}{\bar{r}} \quad (10)$$

进一步分析气液分布对 Θ 的影响:沿电极厚度方向, z 在 0 和 d 之间是通常所说的三相界面。从 $z=0$ 开始,气体饱和度 S_g 随着 z 的增加而增

加,当增加到 $S_g = S_{ga}$ 时,气相由孤立的形态开始变为连续相,与外界气体相通,此时形成的三相界面是有效的三相界面。在电极内某处 $z=b$, $S_g = S_{gb}$,三相分界线的总长度 Θ 达到最大值, $\Theta = \Theta_b$ 。随着气体饱和度 S_g 的增加,参见图4(a),特征半径为增加, Θ 越来越小,在 $z=d$ 处, $\Theta=0$ 。



a



b

图4 多孔电极内部三相界面形态

Fig.4 The three-phase boundary shape in the porous electrode

由以上分析,可以近似地给出 Θ 沿电极厚度方向上的分布,见图5。这里假设了 $b = d/2$, Θ 用理想三相界面公式(9)计算,假设制作电极材料平均颗粒半径为 $1 \mu\text{m}$,则 $\Theta_b = 120 \text{ m}$ 。其它位置的 Θ 满足

$$\Theta = \Theta_b \left[\sin\left(\frac{z}{d}\pi\right) \right]^n \quad (11)$$

式(11)中 n 决定了 Θ 沿 z 分布的形态。由以上讨论有关 Θ 的性质可知, Θ 在饱和度 S_g 近似等于 0 或 1 的时候,应该也近似等于 0。因此, $n=2$ 或大于 2 的假设比较合理。

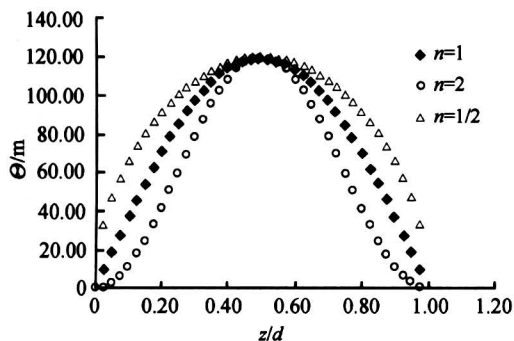


图 5 Θ 沿 z 方向的几种对称分布
Fig.5 Some symmetric distribution of Θ towards z direction

3.2 Θ 沿 z 方向的性质

进一步提出关于 Θ 的假设：沿 z 方向，只要是三相界面，就可以进行电化学反应，则确定 $\Theta = \Theta(z)$ 后，例如式 (11)，按照式 (6) 就可以计算电流分布。

4 迭代法求解和输出参数的确定

方程 (6) 的边界条件是

$$I_z = 0, z = d \quad (12)$$

给定初值 η ，计算出电流分布后，代入方程 (5)，求出过电位 $\eta = \eta(z)$ ，然后再代回 (6)，如此反复迭代，直至电流和过电位分布不再变化，收敛到稳定值为止。此时

$$\begin{aligned} I_z &= I_t, z = 0 \\ \eta_z &= \eta_0 \end{aligned} \quad (13)$$

其中， I_t 是电解液离子的总电流； η_0 是气体电极过电位的测量值。

图 6 至图 8 是一个算例，参数选取：初值 $\eta = 0.4 \text{ V}$ ；氧气还原反应交换电流密度 $i_0 = 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ ； $\alpha = 0.5$ ；饱和度 S_g 按照式 (2) 中 p 取 2 计算； Θ 按照式 (11) 中 n 分别取 2, 3, 4 计算。从式 (11) 可知， n 越大， Θ 的分布形态越陡峭。那么，按照前面的假设，只要是三相界面就可以进行化学反应， n 越大，电极内提供的三相界面越少，最后总电流越小。从图 6 中可以看到计算结果与以上分析完全一致。

从图 6 中可以看出电流分布规律：在 $z = d$ 处电流为 0，根据 Θ 分布电流贡献在 $z = 0.5d$ 处最大，电流增加最快；在 $z = 0$ 处没有电流贡献，电流不再增加。

从图 7 中看出过电位分布规律，在 $z = 0.5d$ 和 d 之间，由于电流小，溶液电阻大，过电位几乎不变。随着 z 的减少，电流增加，根据溶液欧姆定律，过电位增加，在 $z = 0$ 处达到最大。

S_g 的变化对过电位影响较大，从图 8 中看出，式 (2) 中 p 分别取 1, 2 时，过电位分布差别很大。

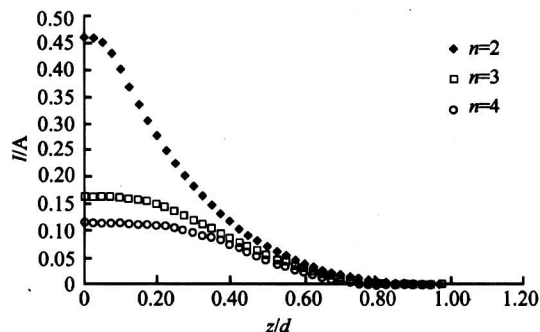


图 6 Θ 分布对电流分布的影响
Fig.6 Influence of Θ distribution to the distribution of current

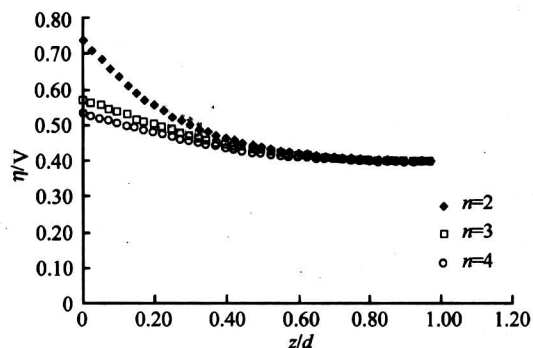


图 7 Θ 分布对过电位分布的影响
Fig.7 Influence of Θ distribution to over-potential distribution

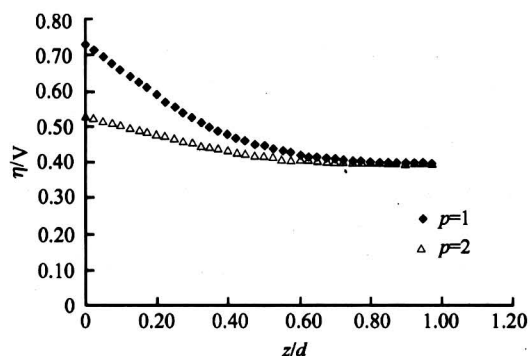


图 8 S_g 对过电位分布的影响
Fig.8 Influence of S_g to over-potential distribution

5 结果与讨论

1) 给出了多孔电极内一维气体饱和度分布并由此计算电极内不同位置的溶液电阻, 给出了多孔气体电极内溶液欧姆定律。计算结果表明, 气体饱和度分布对电极内过电位分布影响较大。

2) 定义了有效三相分界线长度 Θ , 初步假设所有的三相界面都可以进行电化学反应。在单孔电极过程的数学模型基础上建立了基于多孔介质理论的一维电流分布数学模型, 用数值迭代法计算了 Θ 分布对电流分布的影响。用多孔气体电极内溶液欧姆定律计算了过电位分布。

对 Θ 的进一步讨论可以将渗流力学理论用于电化学领域, 因此可以进一步明了三相界面形态、形成机理、有效电极反应区域的形成等问题。

参考文献

- [1] Shen Cheng, Cao Guangyi, Zhu Xinjian. Modeling and control of molten carbonate fuel cell (MCFC) system [J]. Control and Instruments in Chemical Industry, 2001, 28 (6): 10~16
- [2] Xu Xianzhi, Tanimoto K, Kimihiko S. Analysis of transient voltage response on a $4 \times 4 \text{ cm}^2$ MCFC by current interrupt method [J]. J Electrochem Soc, 2002, 149 (8): A1025~A1029
- [3] Xu Hongfeng, Han Ming, Yi Baolian. Cathode mathematical model of proton exchange membrane fuel cell [J]. Chinese Journal of Power Sources, 1999, 23 (6): 312~315
- [4] Li Di. Principle of Electrochemisity [M]. Beijing: Bei Hang University Press, 1999. 10
- [5] Kong Xiangyan. High Porous Flow Mechanics [M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 1999. 19~21, 325
- [6] Bockris J O' M, Srinivasan S. Fuel Cells: Their Electrochemistry[M], McGraw -Hill Book Company, 1969. 232~235
- [7] Cui Chuazhi, Luan Zhian. The study of diffusion phenomenon in solvent displacement [J]. Journal of Hydrodynamics (A), 1997, 12(1): 72~79
- [8] Cao Xulong, Li Yubing, Sun Huanquan, et al. determination of fluid saturation in polymer flooding by volume-CT method[J]. Acta Petrolei Sinica, 2003, 24 (2): 65~68

Mathematical Model of Gas and Liquid Distribution in the Porous Electrode

Xu Xianzhi, Zhu Mei, Yang Jiming

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

[Abstract] The Ohm's Law in solution considering the gas and liquid distribution in porous electrodes is given. Based on the mathematical model of the single pore electrode, the effective three-phase boundary length of the electrochemical reaction is defined and calculated. One-dimensional current and overpotential mathematical model of the porous electrode process is also established by the gas and liquid distribution theory of the porous medium. Current and overpotential distributions along normal direction of the electrode are given by numerical iteration method. Influence of the gas saturation and effective three-phase boundary length to the current and overpotential distributions are discussed.

[Key words] porous medium; overpotential; single pore electrode model; three-phase boundary; mathematic model