

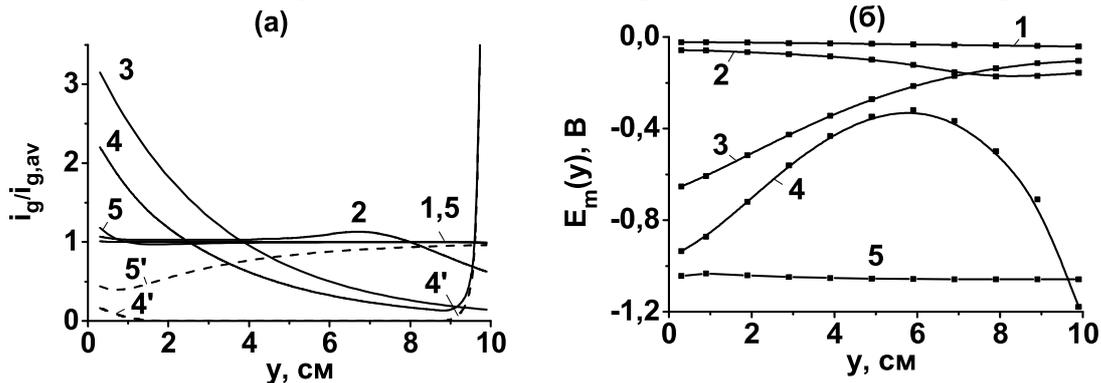
**АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА НА ГРАНИЦЕ  
С МЕМБРАНОЙ ВНУТРИ ПОРИСТОГО ЭЛЕКТРОДА  
С ПРОТОКОМ РАСТВОРА ВДОЛЬ ТОКОПОДВОДА**

При теоретическом анализе двумерного распределения концентрации электроактивного компонента, тока и потенциала внутри проточного пористого электрода с протоком раствора вдоль токоподвода (flow-by porous electrode, FBPE) часто используются два варианта упрощенных граничных условий: равномерное распределение вдоль направления протока раствора габаритной плотности тока  $i_g(y)=\text{const}$  и потенциала на границе пористого электрода с мембраной  $E_m(y)=\text{const}$ . Области применимости первого условия недавно проанализированы в работе [1]. Показано, что это допущение справедливо лишь при определенном условии: малой степени обеднения раствора внутри FBPE – в частности, при низкой средней плотности тока или высокой скорости протока раствора, либо при преобладании побочного катодного процесса выделения водорода. При всех других режимах электролиза габаритная плотность тока не является постоянной и, как правило, уменьшается вдоль протока раствора.

Допущение  $E_m(y)=\text{const}$ , как правило, использовалось при анализе режима диффузионного предельного тока (см., например, работу [2]). Теоретического обоснования этого допущения в работе не приводится. Ссылка на экспериментальные данные также не является убедительной. Во-первых, экспериментальные условия существенно отличаются от упрощенной модели за счет наличия дополнительных факторов, влияющих на распределение потенциала и тока внутри FBPE (омическое сопротивление разделительной мембраны, анолита и анодная поляризация [3]). Во-вторых, примерное постоянство потенциала на границе с мембраной в работе [4] наблюдалось при очень малых степенях извлечения целевого компонента за проход раствора внутри пористого электрода (всего 1-6 %), т.е. в условиях очень далеких от режима предельного тока. С этой точки зрения интересно без использования априорных допущений о распределении габаритной плотности тока проанализировать профили распределения потенциала на границе FBPE с мембраной при различных токовых нагрузках и определить область применимости указанного выше граничного условия. Эта задача и является целью данной работы.

Как и ранее, мы будем рассматривать FBPE в форме параллелепипеда: вектор тока параллелен оси X, а направление протока раство-

ра – вдоль оси Y. Математическая постановка задачи и метод ее численного решения описаны в [1, 5]. На рис. 1а, б приведены расчетные профили распределения вдоль направления протока раствора относительной габаритной плотности тока  $i_g/i_{g,av}$ , а также потенциала  $E_m$  на границе ФВРЕ с мембраной при различных токовых нагрузках. В подписи к рисунку указаны численные значения параметров электрода и суммарной катодной поляризационной кривой (целевая окислительно-восстановительная реакция и побочный процесс выделения водорода).



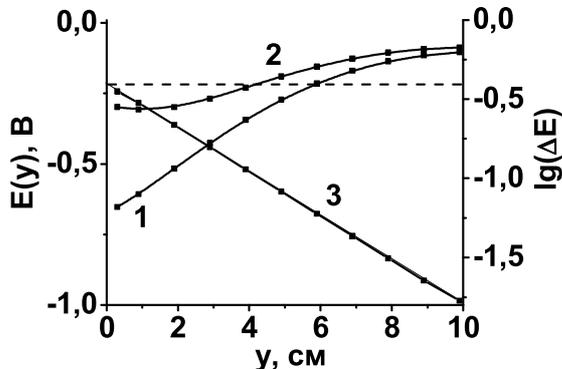
**Рисунок 1 - Профили распределения вдоль направления протока раствора относительной габаритной плотности тока (а) и потенциала ФВРЕ на границе с мембраной (б) для различных токовых нагрузок  $i_{g,av}$  (мА см<sup>-2</sup>): 1–20; 2–40; 3–48; 4,4'–76,8; 5,5' –200. Пунктирными линиями 4' и 5' показано распределение тока побочной реакции выделения водорода**

Численные значения параметров расчета: толщина электрода (вдоль оси X) – 0,5 см, длина (вдоль оси Y) – 10 см, глубина – 1 см, удельная поверхность – 30 см<sup>-1</sup>, эффективная проводимость пористого материала – 250 Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>, раствора – 0,1 Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>. Скорость протока раствора  $m_v = 0,5$  см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup>; исходные концентрации окисленной и восстановленной форм – 10<sup>-5</sup> М см<sup>-3</sup>. коэффициент массопереноса 1,11·10<sup>-2</sup> см с<sup>-1</sup>. Кинетические параметры целевой и побочной реакций:  $E_{eq1}=0$ ,  $i_{01}=10^{-2}$  А см<sup>-2</sup>,  $z_1=1$ ,  $\alpha_1=0,5$ ,  $E_{eq,H} = -0,7$  В,  $i_{0,H}=10^{-4}$  А см<sup>-2</sup>  $z_2=1$ ,  $\alpha_2=0,5$ .

Как уже отмечалось ранее в [1], при малой габаритной плотности тока (кривые 1 рис. 1) и небольшом снижении концентрации окислителя (около 1,7 раза) распределение  $i_g(y)$  практически идеально равномерно. Значения  $E_m(y)$  в этом случае также практически постоянны, слабо увеличиваясь от -22 мВ до -42 мВ в направлении протока раствора. При увеличении  $i_{g,av}$  до 40 мА см<sup>-2</sup> (кривые 2 рис. 1) наблюдается немонотонный профиль катодной поляризации на границе с мембраной: вначале (на участке примерно равномерного распределения  $i_g$ ) абсолютная величина катодной поляризации растет от -58 мВ до -170 мВ, а затем (на участке спада  $i_g(y)$ ) постепенно снижается до -158 мВ. Пористый электрод в этом случае оказывается наименее поляризованным в зоне подачи раствора.

При дальнейшем росте  $i_{g,av}$  описанная тенденция изменения профилей  $i_g(y)$  и  $E_m(y)$  заметно усиливается: участок постоянства  $i_g(y)$  и, соответственно, рост  $E_m(y)$  резко сокращается, а область монотонного снижения  $i_g$  вдоль протока раствора (и, соответственно, снижения катодной поляризации  $E_m$ ) расширяется.

При  $i_{g,av}=48 \text{ mA cm}^{-2}$  внутри пористого катода достигается режим предельного тока. Он характеризуется экспоненциальным уменьшением концентрации окислителя и габаритной плотности тока вдоль протока раствора (кривая 3 рис. 1а). При этом катодная поляризация на границе с мембраной (кривая 3 рис. 1б) вовсе не является постоянной, а монотонно уменьшается вдоль протока раствора от -630 мВ до -215 мВ (потенциал выделения водорода не достигается). Одновременно в том же направлении уменьшается и катодная поляризация на границе с токоподводом (кривая 2 рис. 2). Тем не менее, наиболее поляризованной зоной ПЭ является точка ввода раствора, и локальная разность поляризаций  $\Delta E$  является экспоненциальной функцией  $Y$  (прямая 3 рис. 2), что полностью совпадает с аналитическими решениями для режима предельного тока [2]. Из рис. 2 также видно, что экстраполированная к  $y=0$  разность поляризаций составляет 0,398 В, что также совпадает с величиной, рассчитанной по формуле для предельной толщины электрода в режиме предельного тока [2].



**Рисунок 2 - Профили распределения скачков потенциала на границах с мембраной (1) и токоподводом (2), а также логарифма разности этих величин (3) для ФВРЕ в режиме предельного тока ( $i_{g,av}=48 \text{ mA cm}^{-2}$ ).**

При последующем увеличении  $i_g$  максимальное значение катодной поляризации превышает потенциал начала побочной реакции выделения водорода. Вначале ток выделения водорода локализуется в зоне ввода раствора. При этом профили  $i_g(y)$  и  $E_m(y)$  остаются монотонно убывающими, как и при режиме предельного тока. Но в дальнейшем (например, при  $i_{g,av}=76,8 \text{ mA cm}^{-2}$ ) водород начинает выделяться одновременно у входа и выхода раствора, причем зона вывода раствора из ФВРЕ быстро становится преобладающей. Как видно из кривых 4 рис. 1, этому режиму соответствует U-образный профиль  $i_g(y)$  и куполообразный профиль  $E_m(y)$  с высокой катодной поляриза-

цией краев ПЭ и существенно меньшей поляризацией его средней части.

Наконец, при еще более высоких значениях  $i_{g,av}$  (кривые 5 рис. 1) побочный процесс выделения водорода распространяется на всю длину ФВРЕ и становится преобладающим по сравнению с током целевой реакции. Поэтому, несмотря на монотонное уменьшение тока целевой реакции вдоль протока раствора, габаритная плотность суммарного тока при этом остается практически постоянной и совпадает с горизонтальной прямой 1 для очень малых значений  $i_{g,av}$ . Благодаря достижению потенциалов выделения водорода во всех нагруженных точках ФВРЕ вдоль протока раствора и слабой зависимости поляризации от изменения плотности тока в этой зоне суммарной поляризационной кривой поляризация на границе с мембраной  $E_m(y)$  также оказывается практически постоянной.

Таким образом, из сравнительного анализа профилей  $i_g(y)$  и  $E_m(y)$  следует, что между ними существует четкая корреляция и условия справедливости допущений  $E_m(y)=const$  и  $i_g(y)=const$  совпадают. В отсутствие побочной реакции выделения водорода такое распределение наблюдается при малом изменении концентрации окислителя внутри пористого электрода (низкая плотность тока или высокая скорость протока раствора). Другой вариант соблюдения этих условий – очень высокие плотности тока и преобладание процесса выделения водорода. Во всех остальных ситуациях (в т.ч. при режиме предельного тока) допущение  $E_m(y)=const$  не соблюдается.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Masliy A.I., Poddubny N.P., Medvedev A.Zh and Lukyanov V.O. /J. Electroanal. Chem. 2015. V.757. P.128.
- 2 Tentorio A., Casolo-Ginelli U. / J. Appl. Electrochem. 1978. V.8. N3. P.195-205.
- 3 Langlois S., Coeuret F. / J. Appl. Electrochem. 1990. V.20. P.740-746.
- 4 Leroux F., Coeuret F. / Electrochim. Acta. 1985. V.30. N2. P.167-172.
- 5 Маслий А.И., Поддубный Н.П., Медведев А.Ж. / Электрохимия. 2016. Т.52. №6. С.643-650.