

Research on Network Structure Model of Gas Diffusion Electrode*

Qian Wang, Qingyu Li, Lijiang Zhou, Xianzhi Xu[#]

Department of Modern Mechanics, School of Engineering Science, University of Science and Technology of China, Hefei
Email: wqwq90@mail.ustc.edu.cn, [#]xuxz@ustc.edu.cn

Received: Sep. 3rd, 2012; revised: Sep. 19th, 2012; accepted: Sep. 27th, 2012

Abstract: The network topology is adopted in this paper to put forward a kind of simplified model of gas diffusion electrode. Liquid micro distribution map and the relationship between the probability of liquid getting through and hydrophilic property are obtained by numerical modeling calculation. It is revealed that how liquid penetrate medium in the graph. The result shows that the topology of the network model is suitable for describing micro permeation problem.

Keywords: Gas Diffusion Electrode; Capillary Tube; Topology Network; Hydrophilic and Hydrophobic; Permeation Probability

气体扩散电极的拓扑网络模型数值研究*

王 乾, 李清宇, 周李姜, 徐献芝[#]

中国科学技术大学, 工程科学学院近代力学系, 合肥
Email: wqwq90@mail.ustc.edu.cn, [#]xuxz@ustc.edu.cn

收稿日期: 2012年9月3日; 修回日期: 2012年9月19日; 录用日期: 2012年9月27日

摘 要: 本文采用拓扑网络思想, 提出了一种简化的气体扩散电极拓扑网络模型, 并进行数值模拟计算, 得到液体从气体扩散电极一侧渗透到另一侧的液体微观分布图以及液体通过概率与介质亲水性材料比例的关系。结果表明, 拓扑网络模型适合描述更微观的渗透问题。

关键词: 气体扩散电极; 毛细管; 拓扑网络; 亲水性和憎水性; 渗透概率

1. 背景

气体扩散电极, 是一种特制的多孔膜电极。它既有足够的“气孔”, 使反应气体容易传递到电极内, 又有大量覆盖在催化剂表面的薄液层与电极外面的电解质溶液连通, 以利于液相反应物和产物的迁移, 所以获得了广泛的应用, 比如: 氢氧燃料电池的电极或锌空气电池的正极^[5]。因为气体扩散电极是反应气体发生电化学反应的场所, 而只有在气液固三相共存的位置上, 才是实际发生电化学反应的场点, 所以了解

解气液两相在多孔介质内的分布情况非常重要。但是, 用实验观察的方法很难描述多孔介质内复杂的气液分布。

很多学者先后提出很多种描述气体扩散电极的方法^[1-4], 比如用显微 CT、孔隙率、曲折因子或分形方法等来探究气体扩散电极, 都在努力对气体扩散电极的渗透过程做出更好的解释。本文就致力于提出一种简洁有效的模型来模拟和研究气体扩散电极。

多孔介质分为骨架和孔隙。本文将孔隙部分简化为毛细管和节点, 忽略孔隙的具体空间形状, 孔隙部分按一定规律分布于骨架中, 以此构成拓扑网络结构, 其中骨架部分不参与流动, 直接简化为网络以外

*国家自然科学基金, 项目批准号 10872193, 2009.1 至 2011.1。
[#]通讯作者。

的部分。

在同一介质中，毛细管的亲水性可以是不同的：有的毛细管可以直接流通液体，有的可能不是很容易通过液体，有的甚至可能不通。不同介质中亲水性材料的比例不同，液体通过的情况也不同。

本文把毛细管简化为最简单的两种情况：液体可以通过毛细管和液体不能通过。这样整个介质中的毛细管可以看成是一个拓扑网络中的横、竖线，液体在其中寻找能流通至另一边的通道，如图 1。

我们在建立了拓扑网络模型的基础上，提出了若干问题：液体在多孔介质中沿着毛细管渗透时，具体分布形态是怎样的？最后能不能渗透到另一侧？在不同比例亲水性材料的介质中有多大的概率渗透？本文即从这些问题出发对模型进行数值模拟计算。

2. 气体扩散电极简化模型

我们将气体扩散电极简化成一个拓扑网络，如图 1 所示。在实际情况中，毛细管之间不仅会有横竖方向的连接，也会有斜向的连接；由于制作的缺陷，有时介质中会有一些裂缝。现在我们将这些都简化，只考虑上图的情形，即只存在横竖网络。根据介质中亲水材料比例，毛细管有亲水部分，有憎水部分。比如：在 20% 亲水、80% 憎水组成的介质中，20% 的毛细管可以流通液体，80% 的毛细管液体不能通过。

3. 数值模拟计算的方法

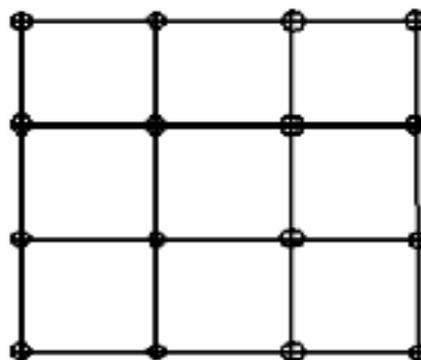
根据模型的结构特点，我们建立一个 X-Y 直角坐标系，这样就可以在坐标系上建立一个 100×100 的网格，如图 2 假定网格的下方是液体，上方是气体，液体从网格的最下面向上渗透，最终整个网格中形成一定的气 - 液分布。

建立一个 100×100 的矩阵，其中矩阵元素代表网格中的横竖管。亲水为 1，憎水为 0，按照一定的比例对矩阵元素进行随机赋值，得到的矩阵就代表了一定亲水性比例的多孔介质。亲水管道能通过液体，憎水管道不能通过液体，按照这个原则我们就能从网格底部向上一层层判断液体的渗透路径。

4. 气体扩散电极网络模型计算

将 100×100 矩阵转化成多孔介质网络图。取毛细管的间隔为 10 微米，不同材料混合比下的网络结

构图如图 2~4。



图中节点之间的连线代表毛细管，空白区域为骨架

Figure 1. Gas diffusion electrode topological network model diagram

图 1. 气体扩散电极拓扑网络模型示意图

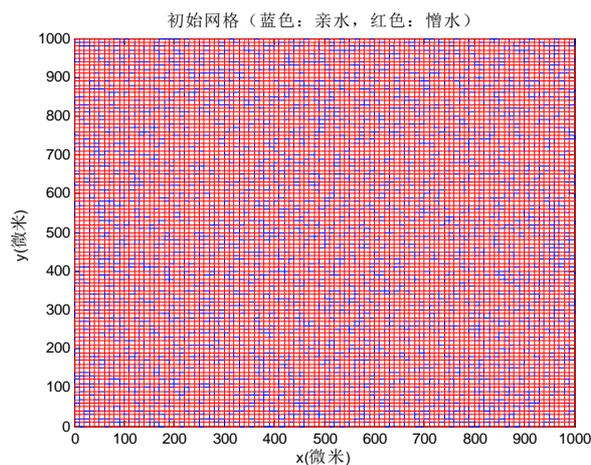


Figure 2. Structure diagram of 20% hydrophilic and 80% hydrophobic medium

图 2. 20%亲水，80%憎水质体的结构图

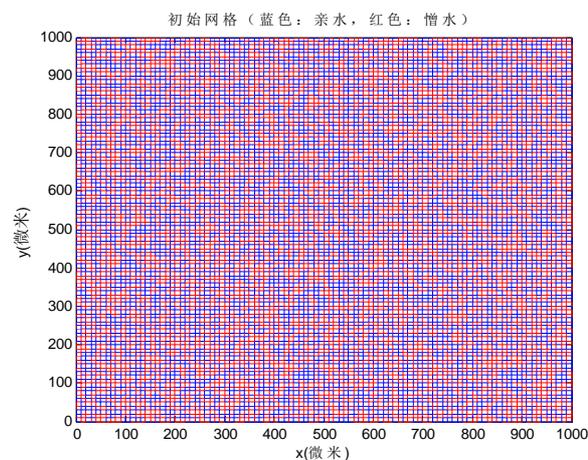


Figure 3. Structure diagram of 50% hydrophilic and 50% hydrophobic medium

图 3. 50%亲水，50%憎水质体的结构图

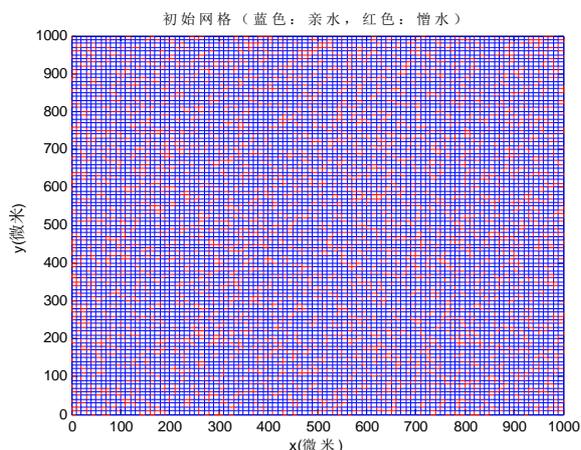


Figure 4. Structure diagram of 80% hydrophilic and 20% hydrophobic medium
图 4. 80%亲水, 20%憎水介质的结构图

从 20% 亲水, 80% 憎水情况可以看出此时基本不可能有液体能通过。同样的, 80% 亲水, 20% 憎水时, 基本上从一侧的每一处都能找到一条通道到达另一侧。在 20% 亲水到 80% 亲水的范围内, 我们发现都是有可能找到连通两侧的通道的。而且随着亲水性的提高, 液体能通过多孔介质的概率明显升高。

5. 液体通过概率计算

液体是从底部一侧, 一层一层的向另一侧渗透, 所以每个节点是否有液体通过与它周围的点都有关系。这样, 我们就可以通过编程一层一层的判断液体的流动, 看最终是否能渗透到另一侧。而且, 我们把

程序重复运行一定次数, 就能判断液体通过介质的概率。图 5~8 为各个比例下的渗透图。

我们发现在 40% 亲水, 60% 憎水情况下, 液体每次都不能通过介质; 在 50% 亲水, 50% 憎水情况下, 液体有一定几率通过介质。通过多次计算发现, 气液界面的分布图案式样也最为丰富; 在 60% 亲水, 40% 憎水情况下, 液体每次都能通过介质。

为了得到具体的概率分布图, 我们在亲水性 40%~60% 之间每 1% 将程序运行 1000 次, 统计渗透的次数, 得到渗透的概率, 如图 9。

从图可以看出: 当亲水性小于 47%, 液体完全不能渗透到另一侧; 当亲水性在 47%~56% 时, 渗透概率呈类似 $y = \arctan x$ 曲线增加; 当亲水性大于 56% 时, 液体必然能渗透到另一侧。

6. 值模拟结果与实际物理过程对比

试验中, 电极工作时会有“出汗”现象, 即电解液会在电极表面渗出液珠, 如图 10 电极先是在几点处有液珠渗出, 然后渗透点越来越多, 最后液珠连在一起形成一层水膜。而且, 多孔电极材料比例不同渗透情况不同: 憎水材料添加比例较高时, 液珠较少或没有; 憎水材料添加比例较少时, 液珠较多甚至形成水膜。可以看到, 数值模拟结果与实际符合较好。图 6 和图 7 描述了憎水材料比例较高时, 液体在个别点渗出的情形; 图 8 描述了憎水材料比例较小时, 液珠较多的情形。图 9 的趋势也很好的符合了实验。

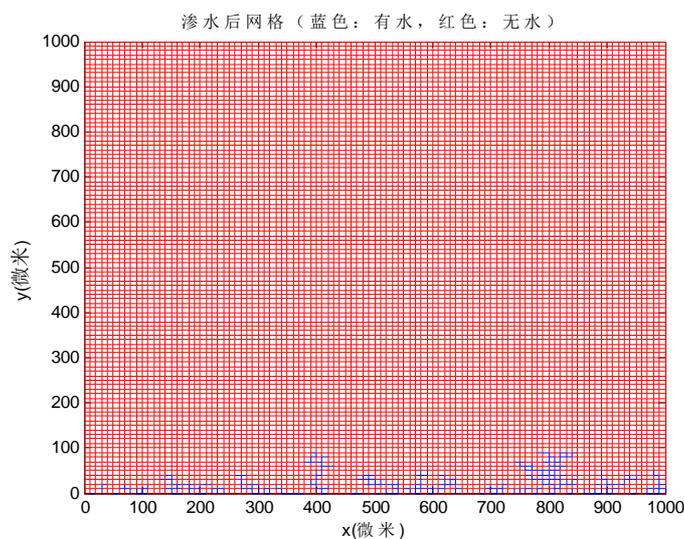


Figure 5. Osmotic diagram of 40% hydrophilic and 60% hydrophobic medium
图 5. 40%亲水, 60%憎水介质的渗透图

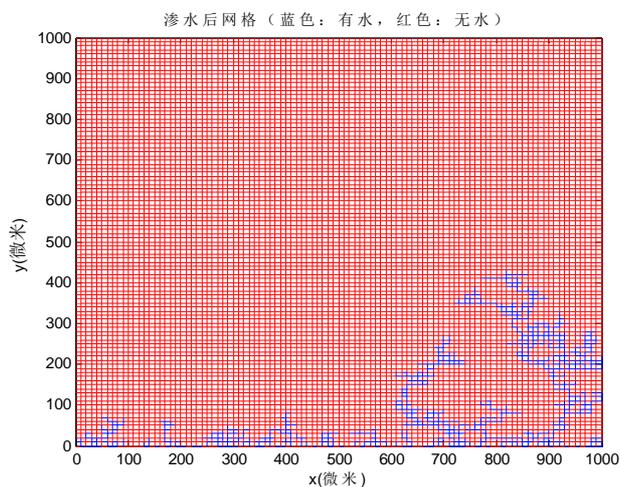


Figure 6. Osmotic diagram of 50% hydrophilic and 50% hydrophobic medium
图 6. 50%亲水, 50%憎水(没通过)介质的渗透图

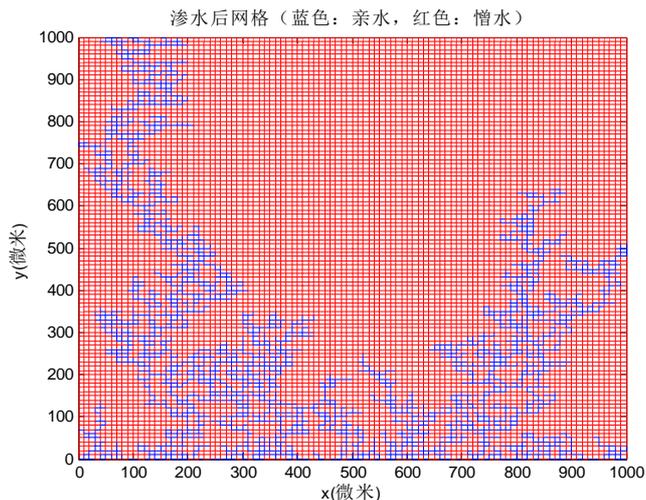


Figure 7. Osmotic diagram of 50% hydrophilic and 50% hydrophobic medium
图 7. 50%亲水, 50%憎水(通过)介质的渗透图

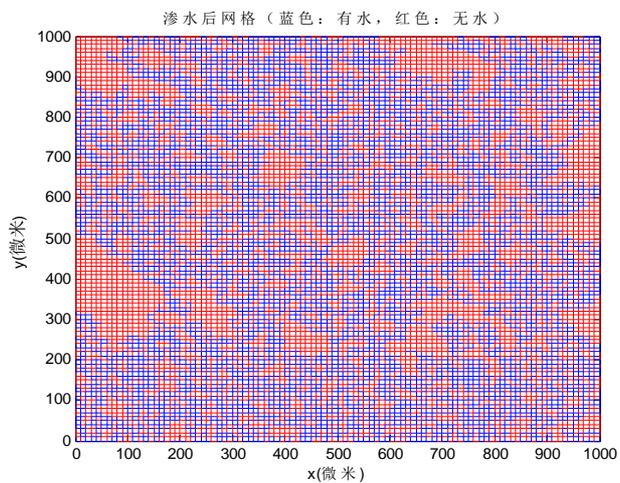


Figure 8. Osmotic diagram of 60% hydrophilic and 40% hydrophobic medium
图 8. 60%亲水, 40%憎水介质的渗透图

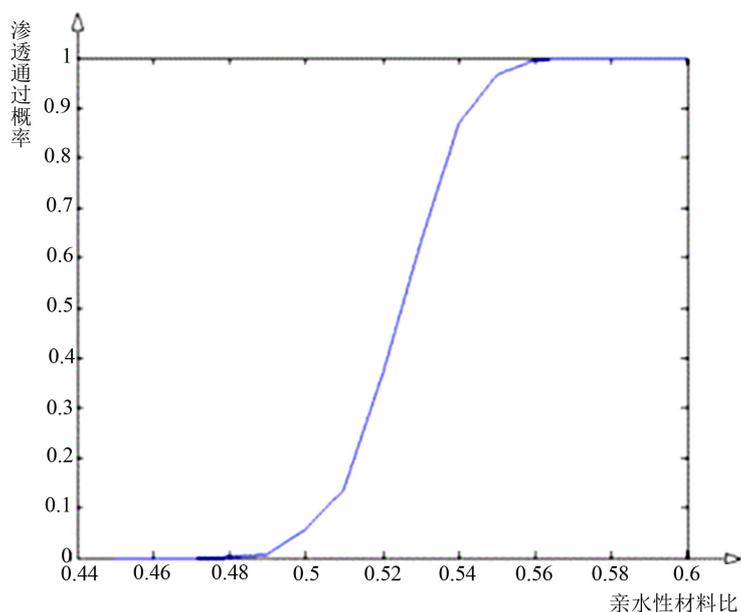


Figure 9. Distribution map of the probability of permeating through
图 9. 渗透通过概率分布图



Figure 10. Electrode penetration graph in experiment
图 10. 实验电极渗透图

7. 结论

本文对气体扩散电极进行简化，得到了拓扑网络模型。对此模型进行数值模拟计算，得到了液体从气体扩散电极一侧渗透到另一侧的液体微观分布图以及液体通过概率与介质亲水性材料比例的关系。通过对以上图形分析，我们认为该拓扑网络模型可以较好的描述液体在多孔介质中的微观渗透过程。

参考文献 (References)

- [1] 陈书荣, 王达健, 张雄飞, 马文会, 谢刚. 多孔介质孔隙结构的网络模型应用[J]. 计算机与应用化学, 2011, 18(6): 1-4.
- [2] 辛峰, 王富民, 李绍芬. 曲折因子与多孔介质微观结构的定性关系[J]. 化工学报, 2000, 51(4): 1-4.
- [3] J. O'M. Bockris, S. Srinivasan. Fuel cell: Their electrochemistry. New York: McGraw-Hill Book Company, 1969: 230-253.
- [4] 高慧梅, 姜汉桥, 陈民峰. 多孔介质孔隙网络模型的应用现状[J]. 大庆石油地质与开发, 2007, 26(2): 1-6.
- [5] 徐献芝, 朱梅, 李芬, 宋辉. 利用小孔扩散规律研究气体扩散电极结构[J]. 电池工业, 2008, 13(1): 1-3.