

Коротко о прикладной электрохимии

Растворение металлов и коррозия

Электрокатализ

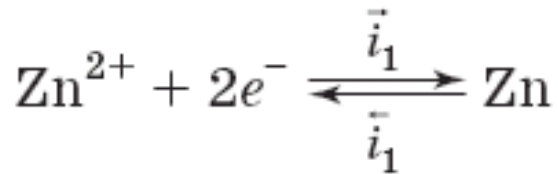
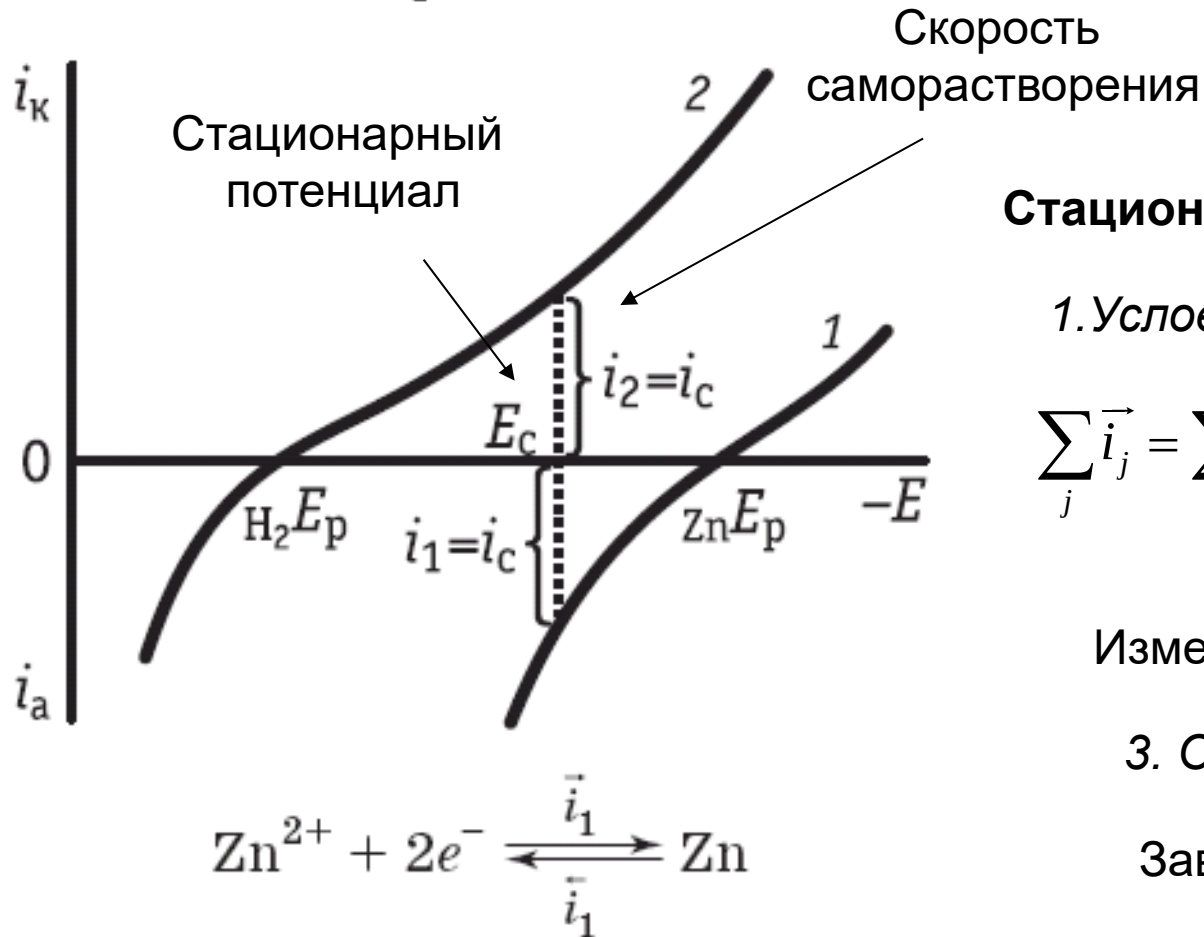
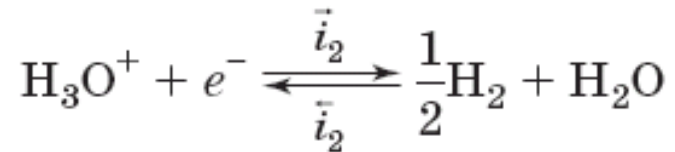
Топливные элементы и другие источники тока

Электролиз

Гальваника

Интеркаляция, аккумуляторы

Стационарный (бестоковый) потенциал металла (open circuit potential, OCP)



ПОТЕНЦИАЛ:

Стационарный

Равновесный

1. Условие на скорости процессов:

$$\sum_j \vec{i}_j = \sum_j \bar{i}_j \quad \vec{i} = \bar{i}$$

2. Состав системы

Изменяется

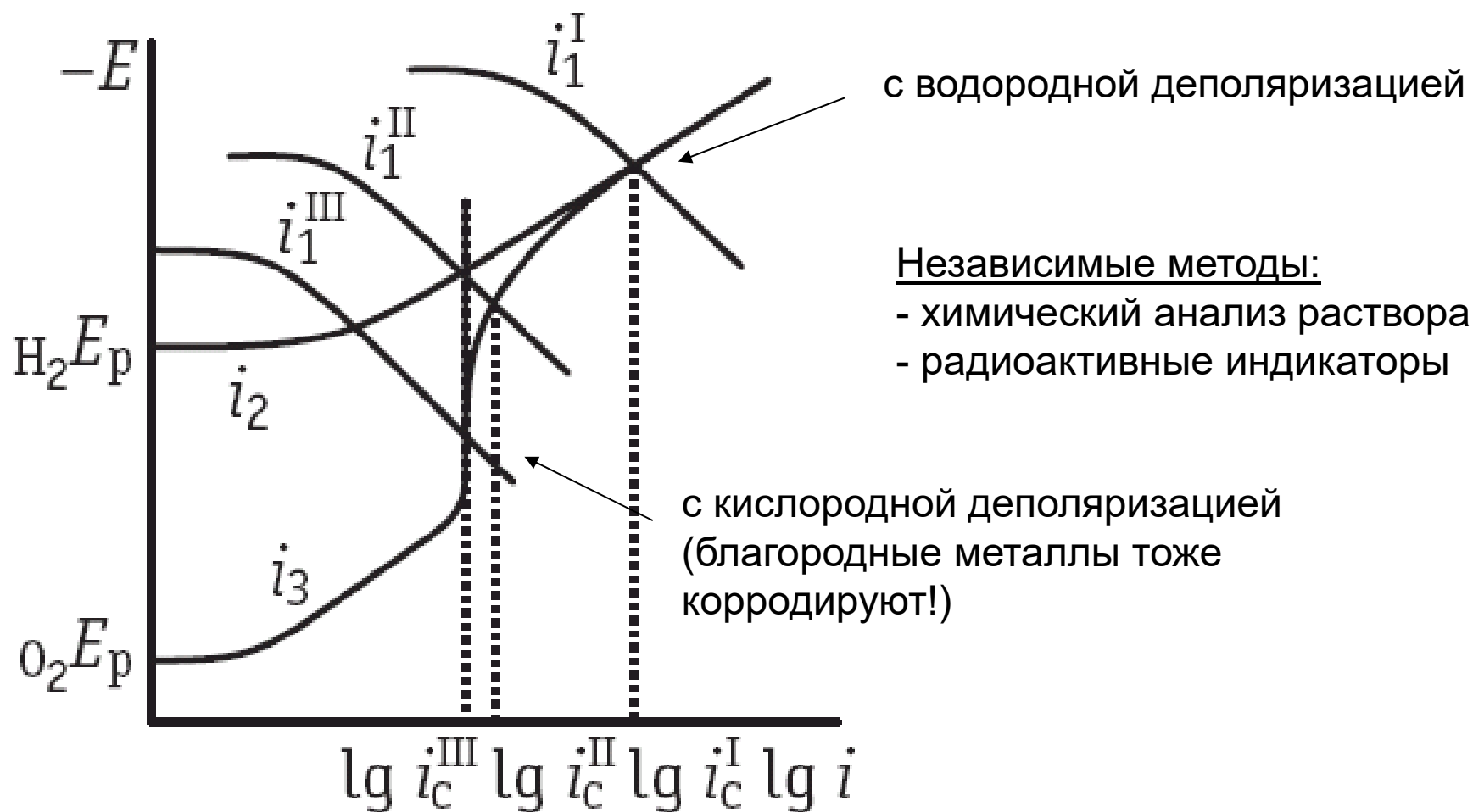
Постоянен

3. От состояния поверхности:

Зависит

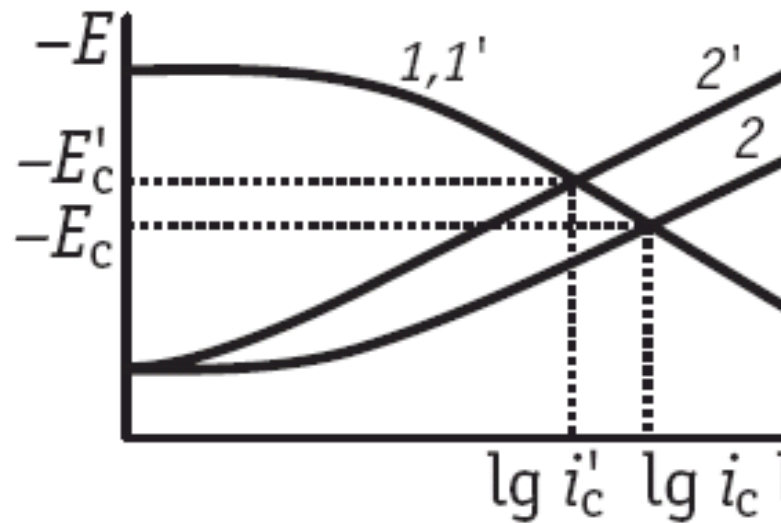
Не зависит

Скорость коррозии = ток саморастворения

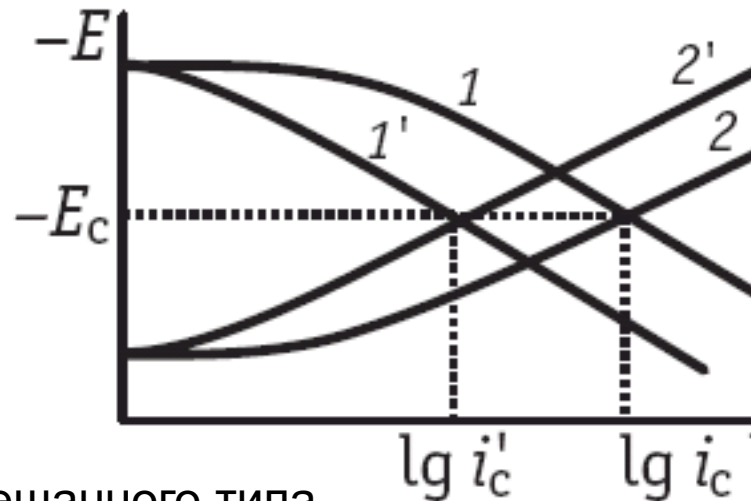
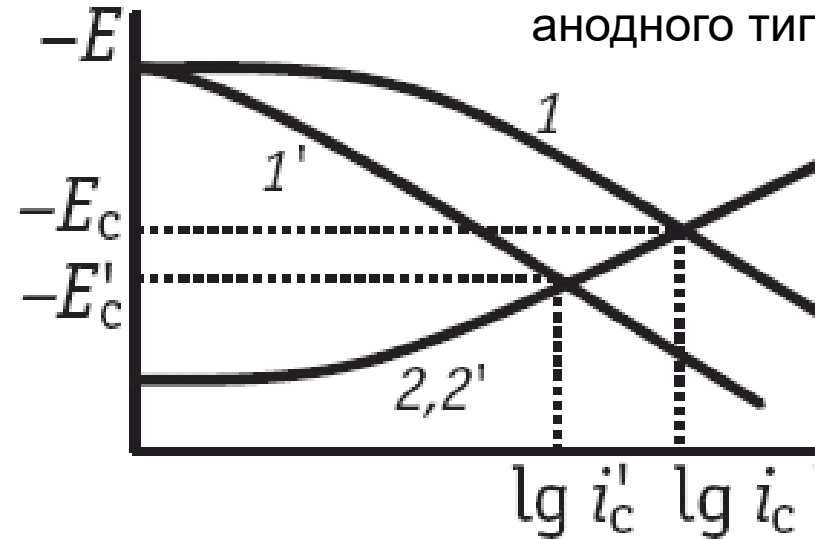


Ингибиторы коррозии (в их присутствии – 1', 2')

катодного типа

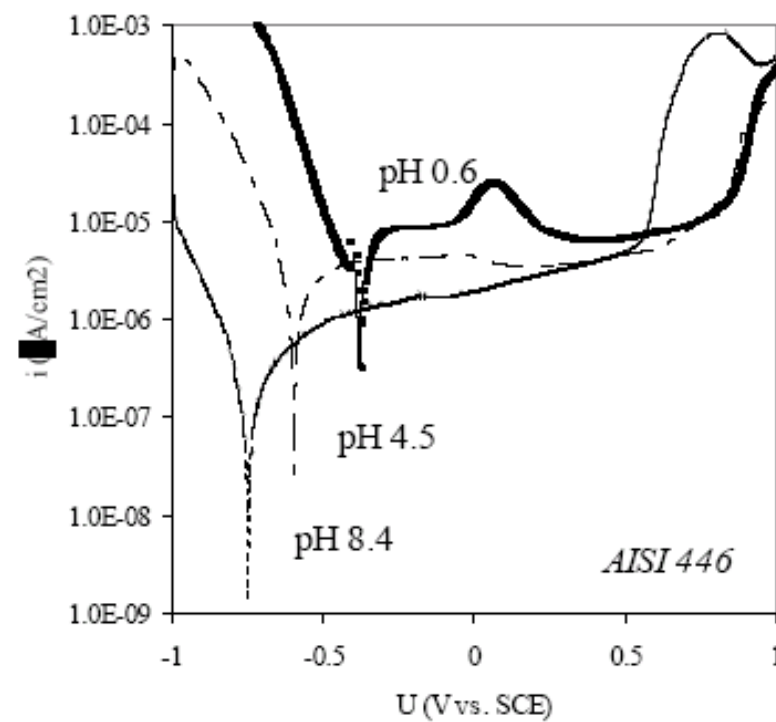
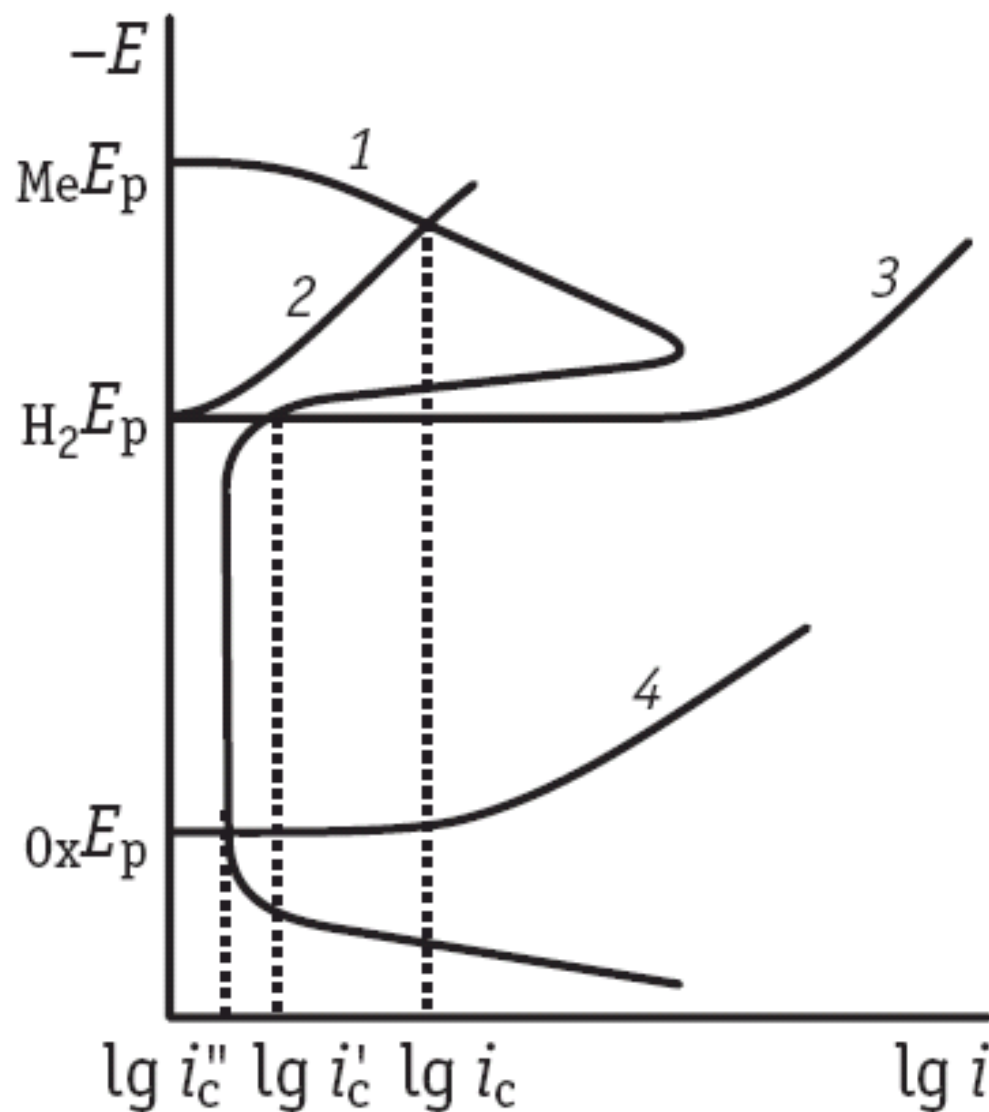


анодного типа



смешанного типа

Пассивация металла → анодная защита



Электрополировка (селективное растворение выступов)

Альтернатива – анодирование с последующим удалением оксида

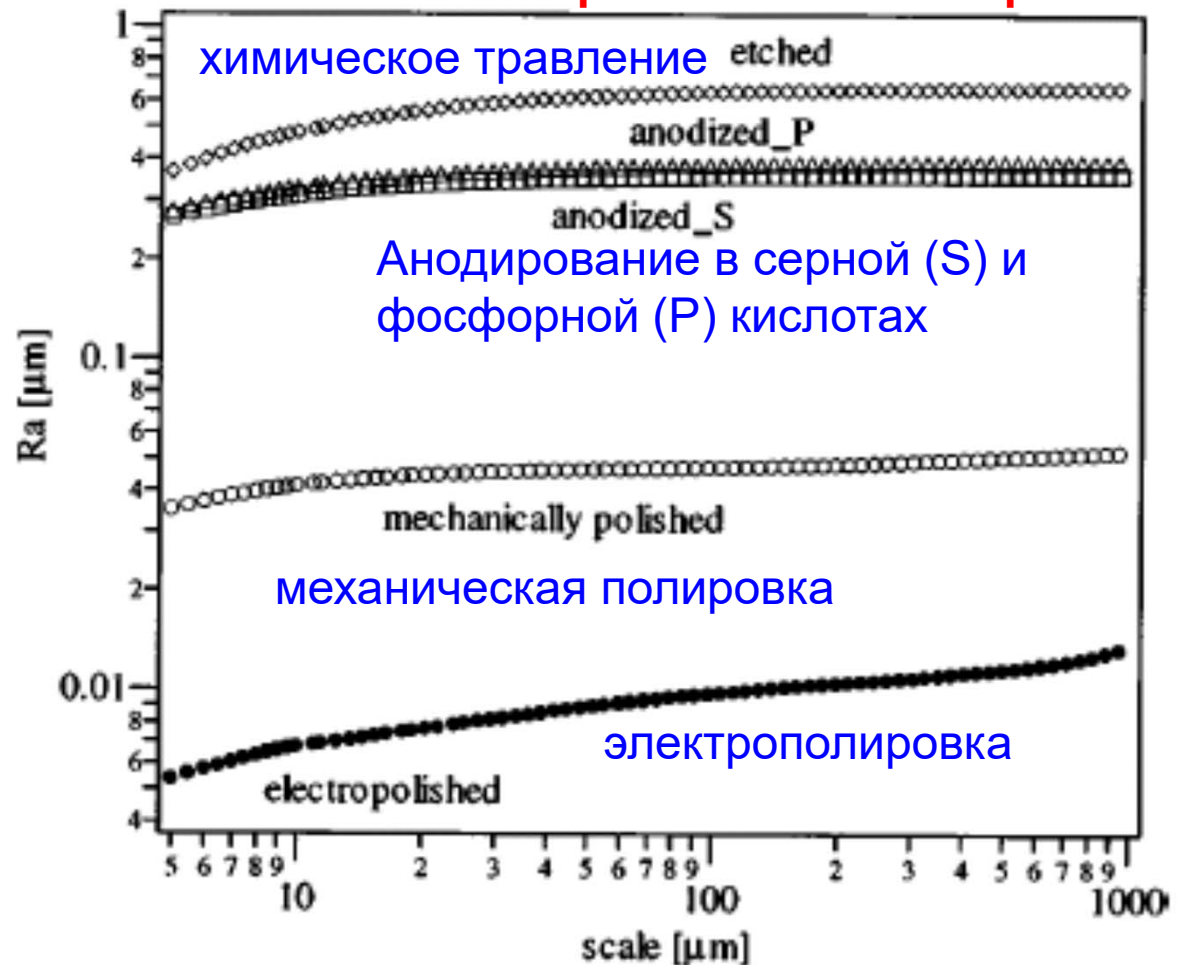
Типичные растворы: неорганические кислоты 1 – 5 моль/л
в спиртовых средах (температуры ниже 0°C)

Electropolisher:

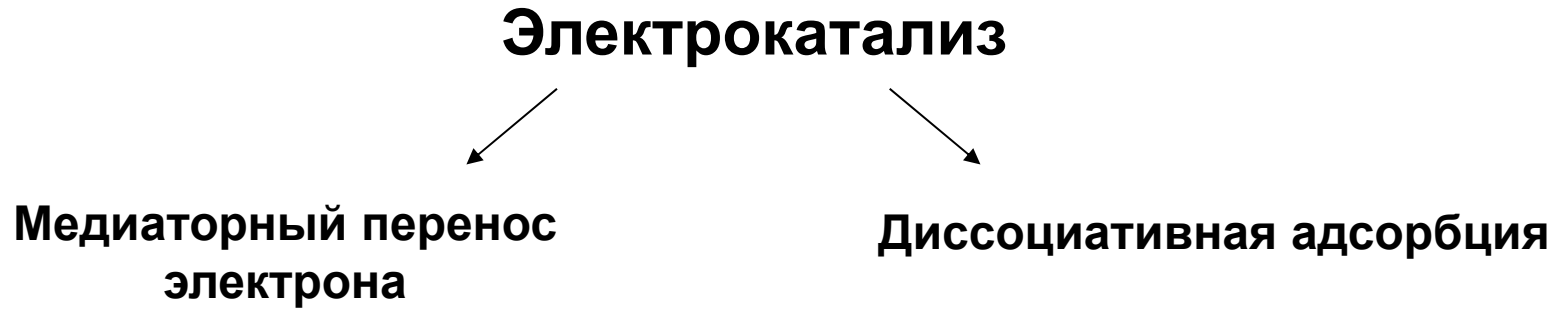
циркуляция электролита,
охлаждение,
регулирование режимов



Шероховатость поверхности



Электрокатализ



```
graph TD; A[Электрокатализ] --> B[Медиаторный перенос электрона]; A --> C[Диссоциативная адсорбция]
```

Медиаторный перенос
электрона

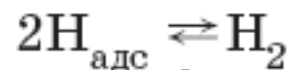
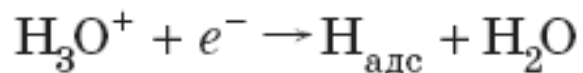
Диссоциативная адсорбция

Электроды-катализаторы:

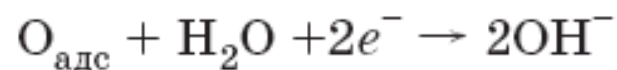
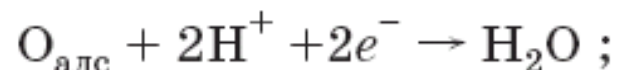
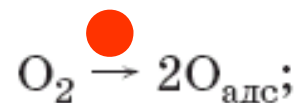
- Высокодисперсные металлы и сплавы
 - *черни*
 - *наночастицы на носителях*
 - *«скелетные» металлы*
- Модифицированные металлические электроды
 - *молекулами-медиаторами*
 - *другими металлами (foreign metals)*
 - *оксидами*
- Неметаллические катализаторы
 - *оксиды*
 - *сульфиды, селениды*

Превращения продуктов диссоциативной адсорбции на примере процессов в топливных элементах

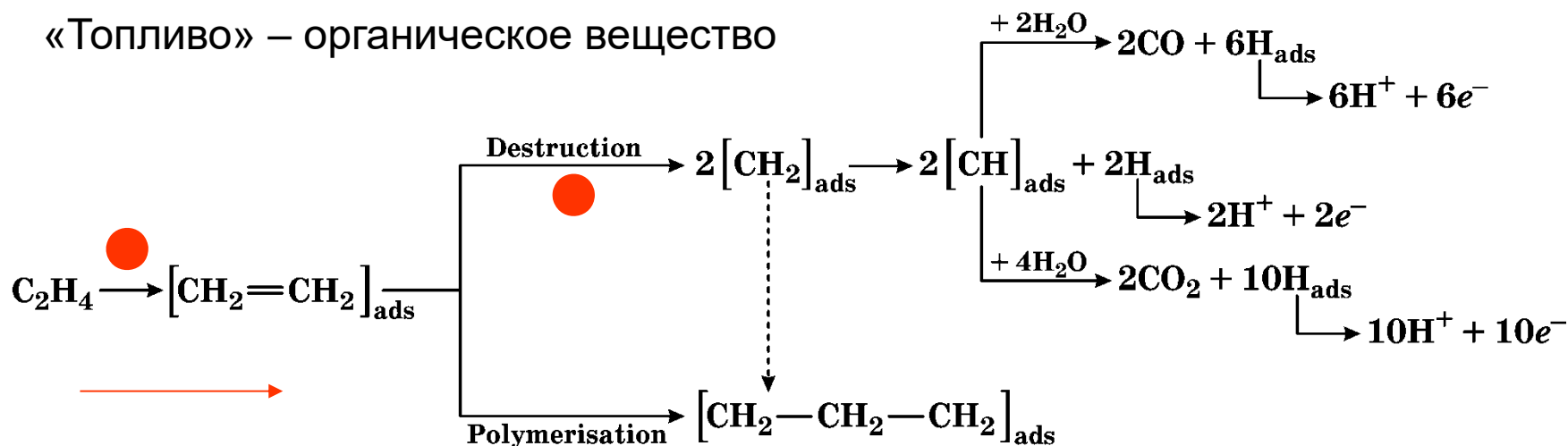
«Топливо» – водород



Окислитель - кислород



«Топливо» – органическое вещество



Катализатор – материал, на поверхности которого с не слишком низкой скоростью протекает диссоциативная адсорбция

Электрохимические источники тока:

Требования:

- высокая ЭДС;
- малое отклонение напряжения от ЭДС;
- высокая удельная емкость;
- высокая удельная мощность;
- низкий саморазряд

$$U = E - |\Delta E_K| - |\Delta E_A| - E_{\text{ом}}$$

$I \cdot R$

Первичные: Zn-MnO₂ (элемент Лекланше); Zn-O₂; литиевые источники

Вторичные (аккумуляторы): Pb-PbO₂; Cd-NiOOH; Zn-Ag твердоэлектролитные

Топливные элементы: H₂-O₂; CH₃OH-O₂; N₂H₄-O₂;

Нароборот, электролизеры:

$$U = E + E_{\text{ом}} + |\Delta \vec{E}_K| + |\Delta E_A|$$

$I \cdot R$

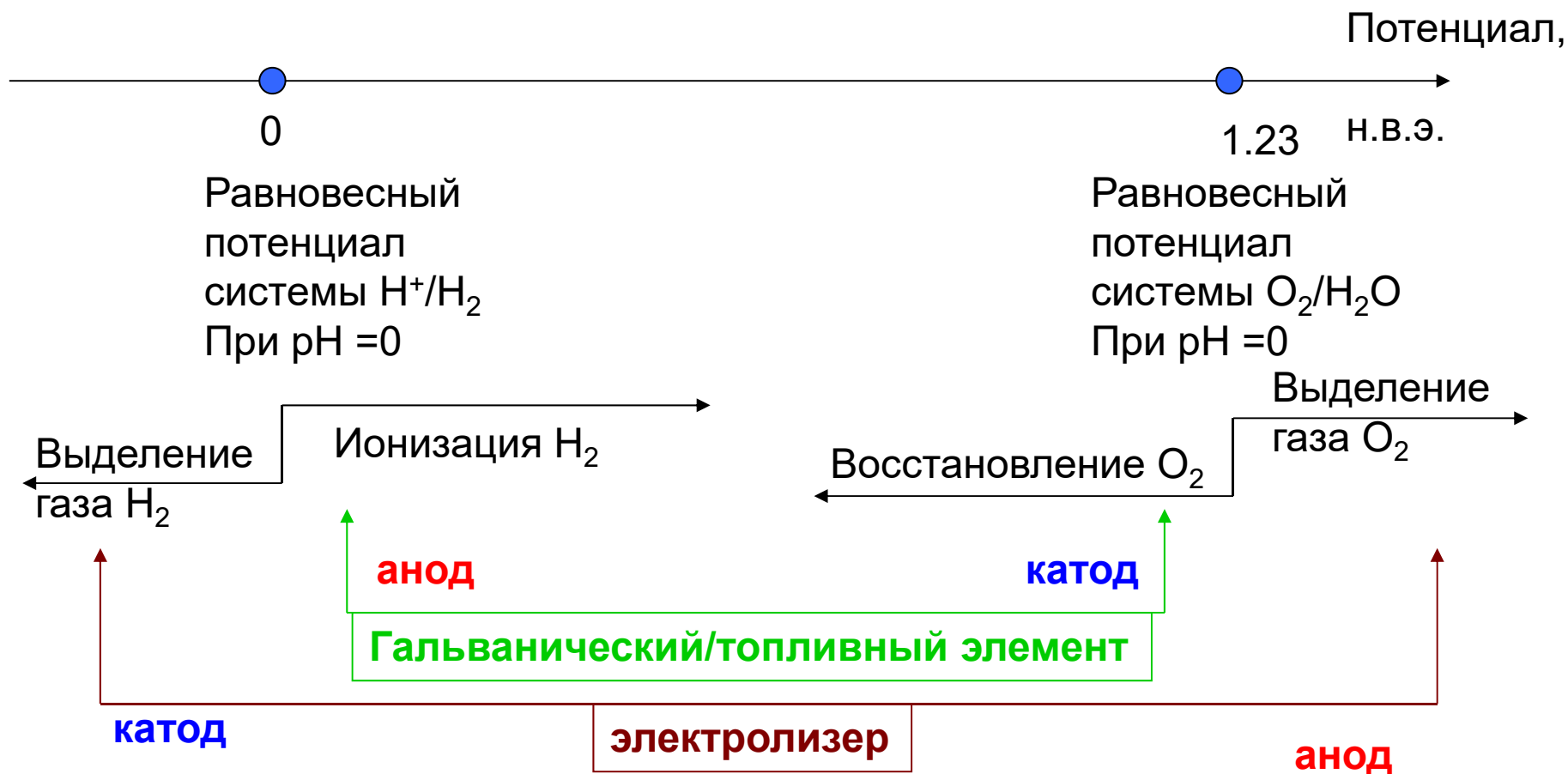
Поляризации катодного и анодного процессов (перенапряжения) – при заданном токе I определяются кинетикой каждого из процессов

Типы водородных топливных элементов

Тип	Анодная реакция	Катодная реакция
С протонообменной мембраной (PEMFC)	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
Щелочные (AFC)	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$
Фосфорнокислые (PAFC)	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
На основе карбонатных расплавов (MCFC)	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$
Твердооксидные (SOFC)	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$

Работают при повышенных температурах

Бессмысленно определять положительный и отрицательный электроды **по знаку потенциала** – **знак зависит от системы сравнения!**



Знак ТОКА всегда одинаковый: **- на катоде**, **+ на аноде**

Знак ПОТЕНЦИАЛА какой угодно, в зависимости от системы сравнения, а различие только в том, чей потенциал больше (**анода** в **электролизере**, **катода** в **гальваническом элементе**).

The Interconversion of Electrical and Chemical Energy

The Electrolysis of Water and the Hydrogen–Oxygen Fuel Cell

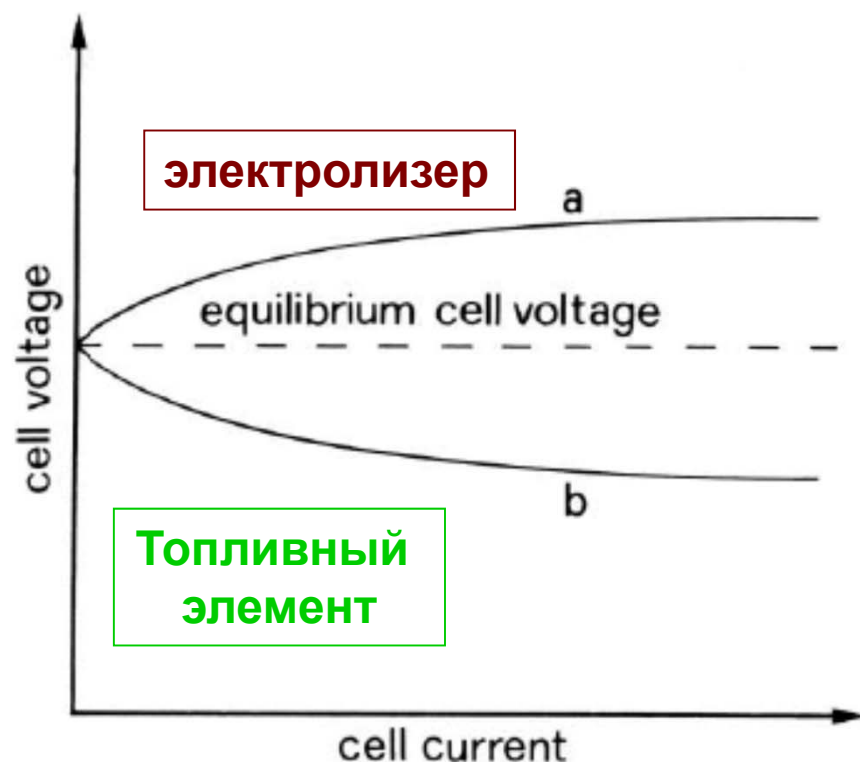
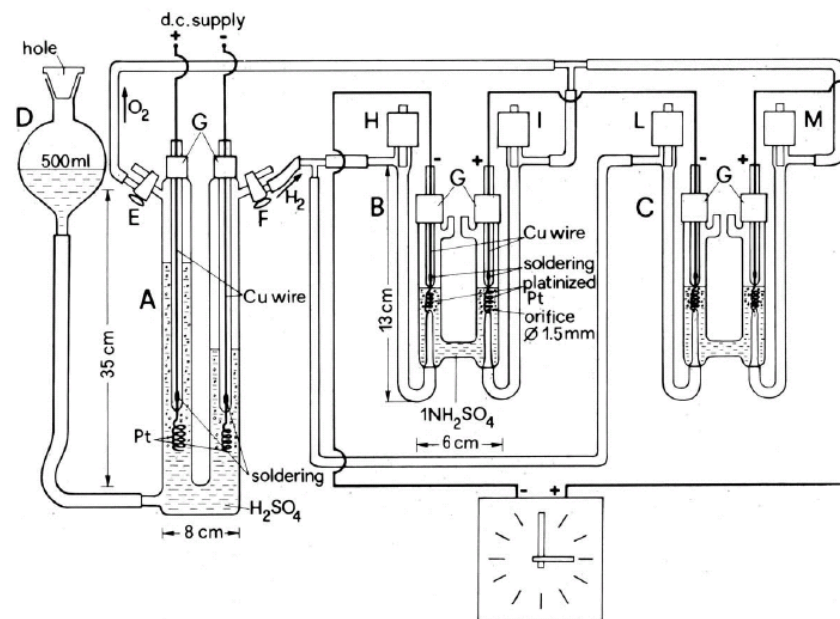
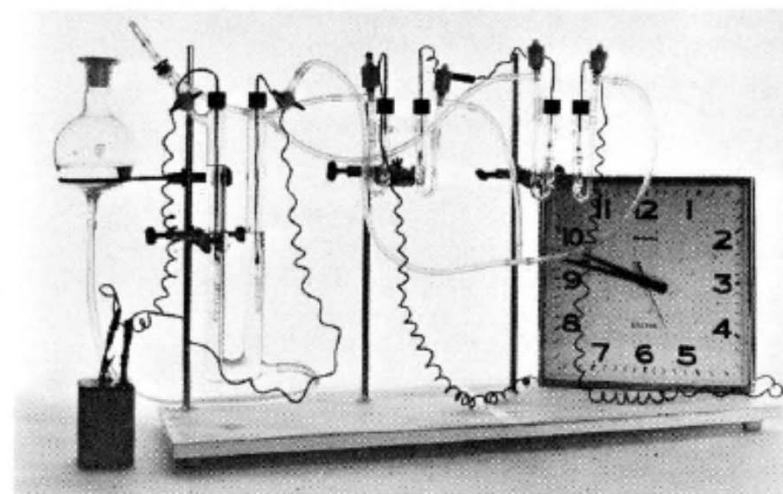
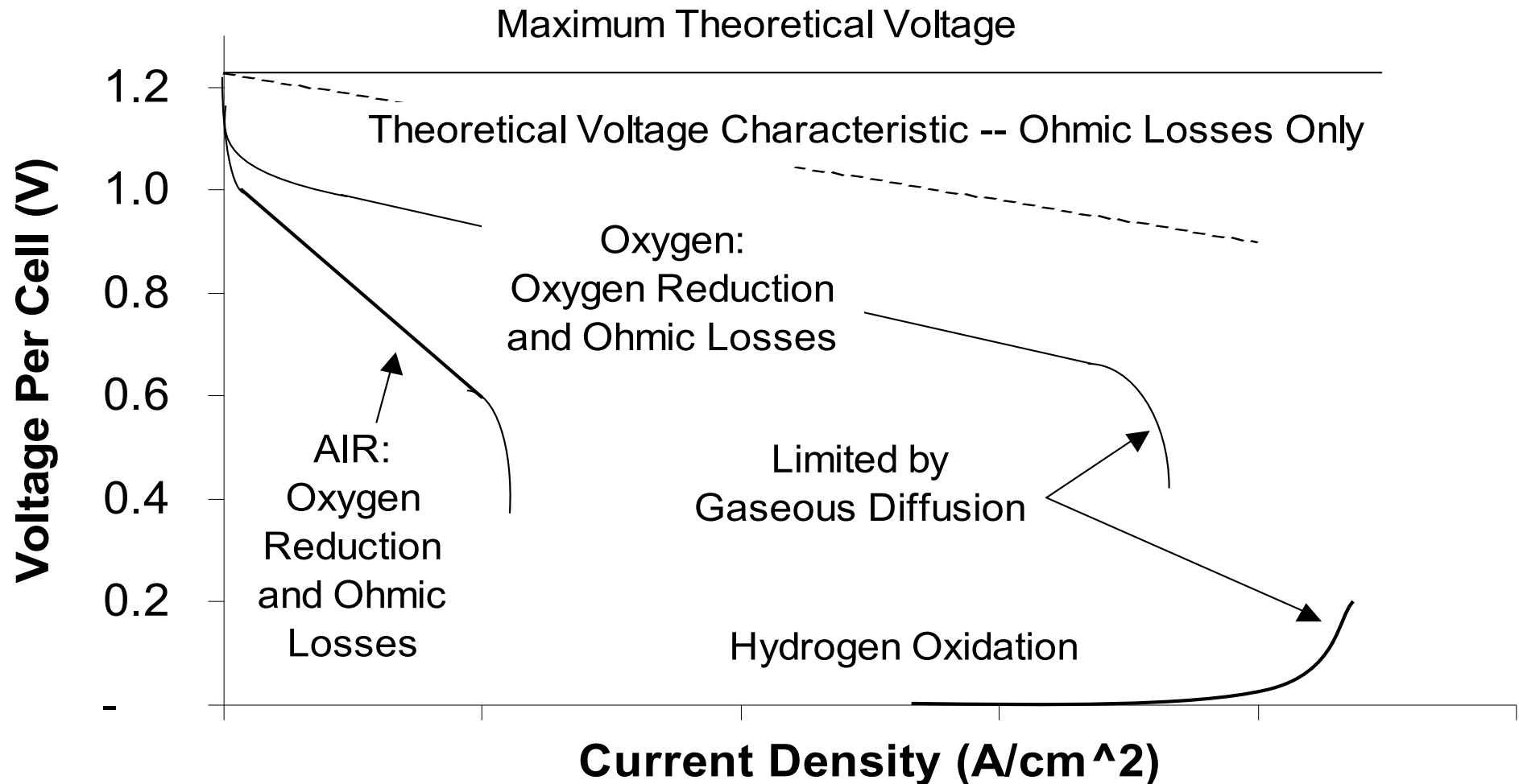
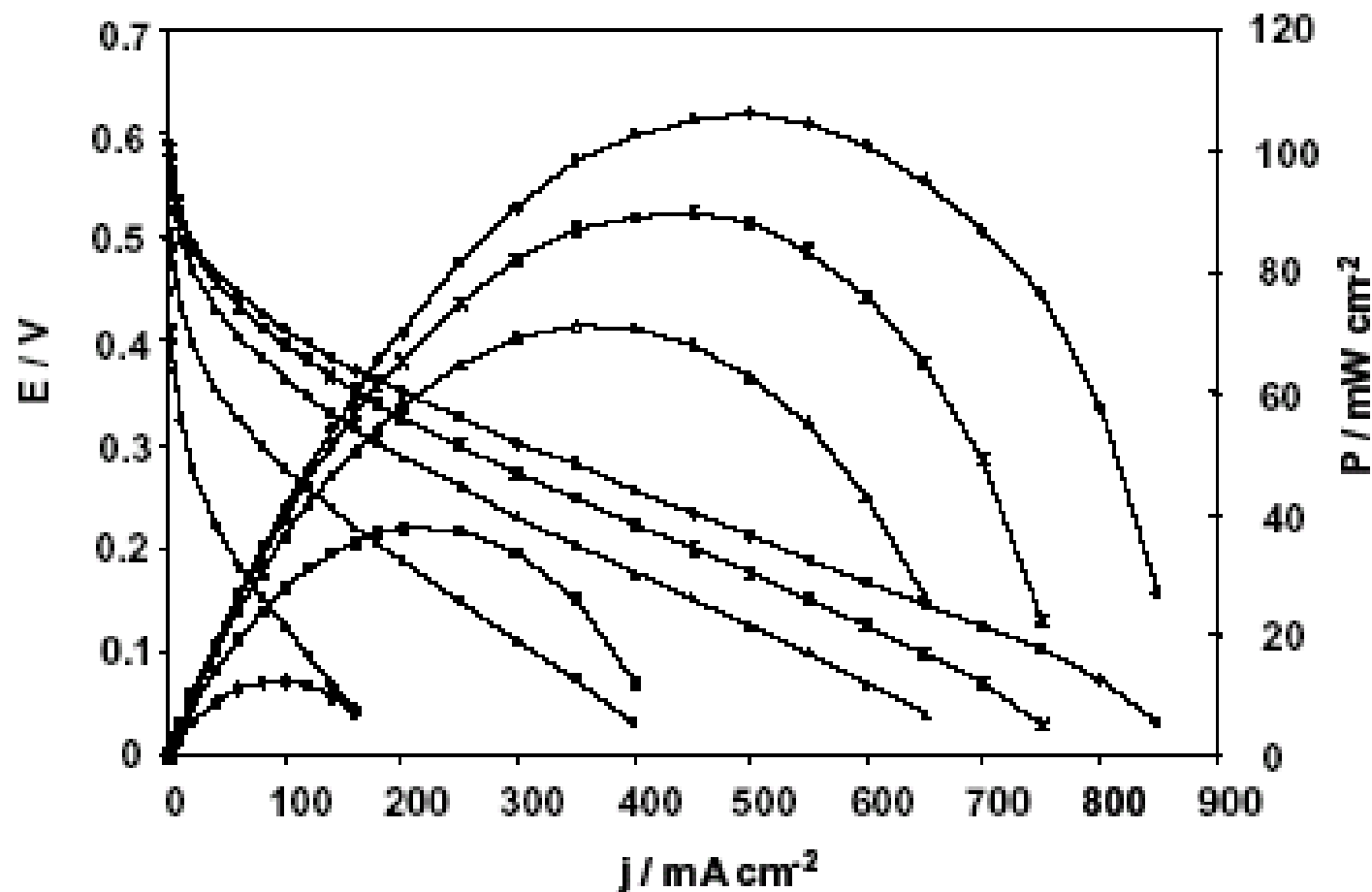


Figure 1. Schematic voltage-current dependence in a driven cell (a) and in a self-driven cell (b).



Поляризационные характеристики топливного элемента и токообразующих процессов





Cell voltage (E) and power density (P) against current density (j) in a single 5 cm^2 surface area DMFC with a 80–20 Pt–Ru/C anode prepared with $t_{\text{off}} = 0.3 \text{ s}$, at different temperatures (Nafion[®] 117 membrane, 2 M CH_3OH). Temperature: ($\diamond$) 50, ($\blacksquare$) 70, ($\triangle$) 90, (*) 100 and ($\circ$) 110 °C.

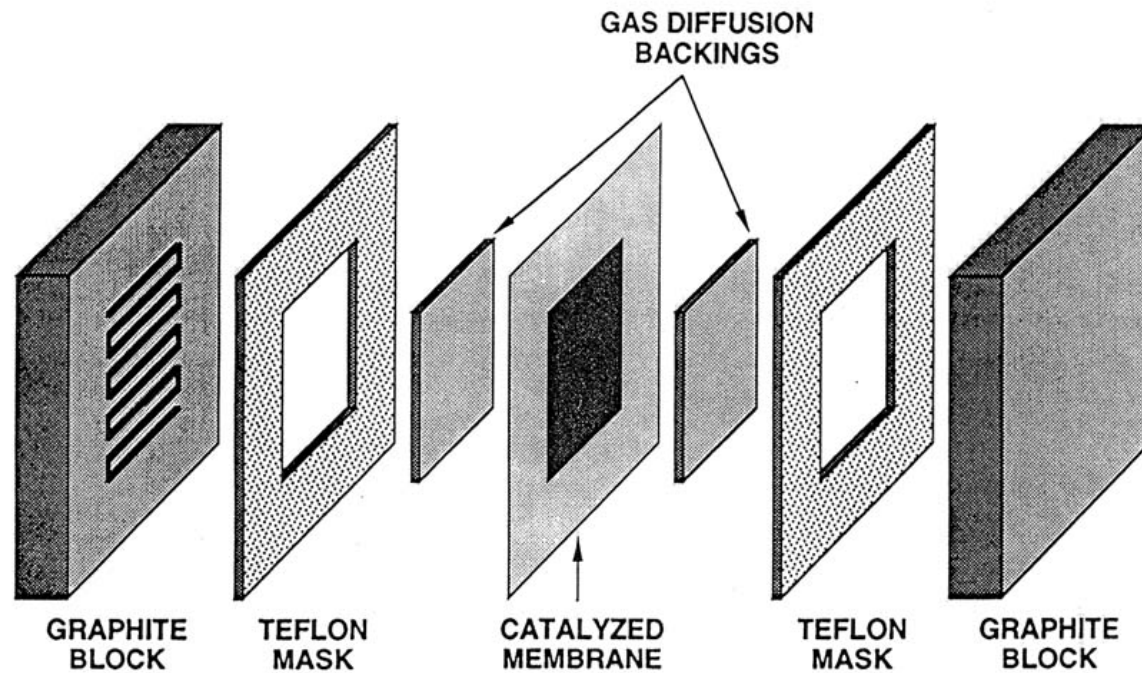
Электроды топливных элементов

Взаимное влияние
компонентов:

Спилловер

Ускоренная
деградация

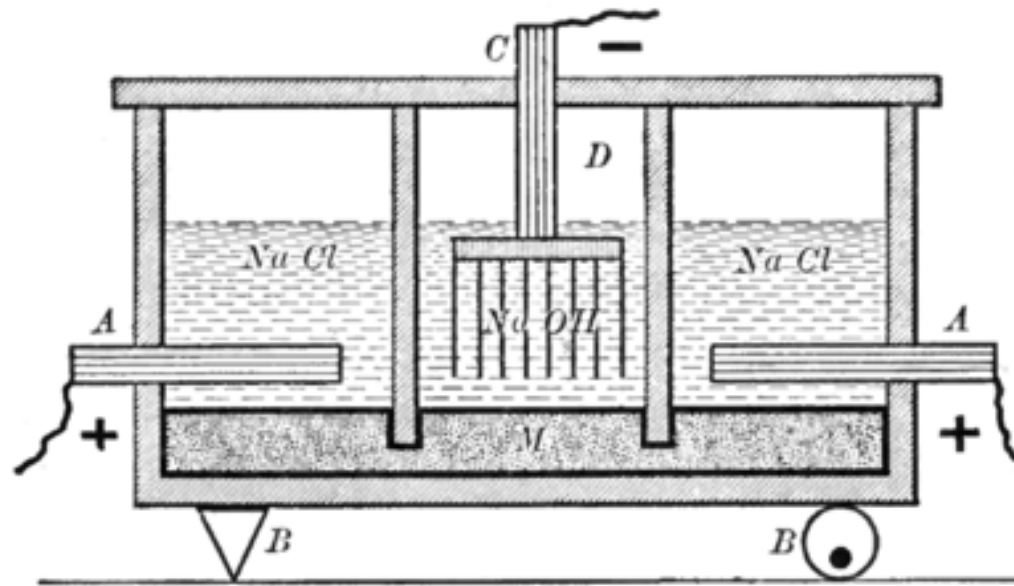
SINGLE CELL HARDWARE



Хлорный электролиз

1851: Чарльз Ватт (1858 - 1899) $\longrightarrow$ 1886: Гамильтон Юнг Кастнер + 1895: Карл Келлнер

Получение хлора и щелочи электролизом раствора NaCl



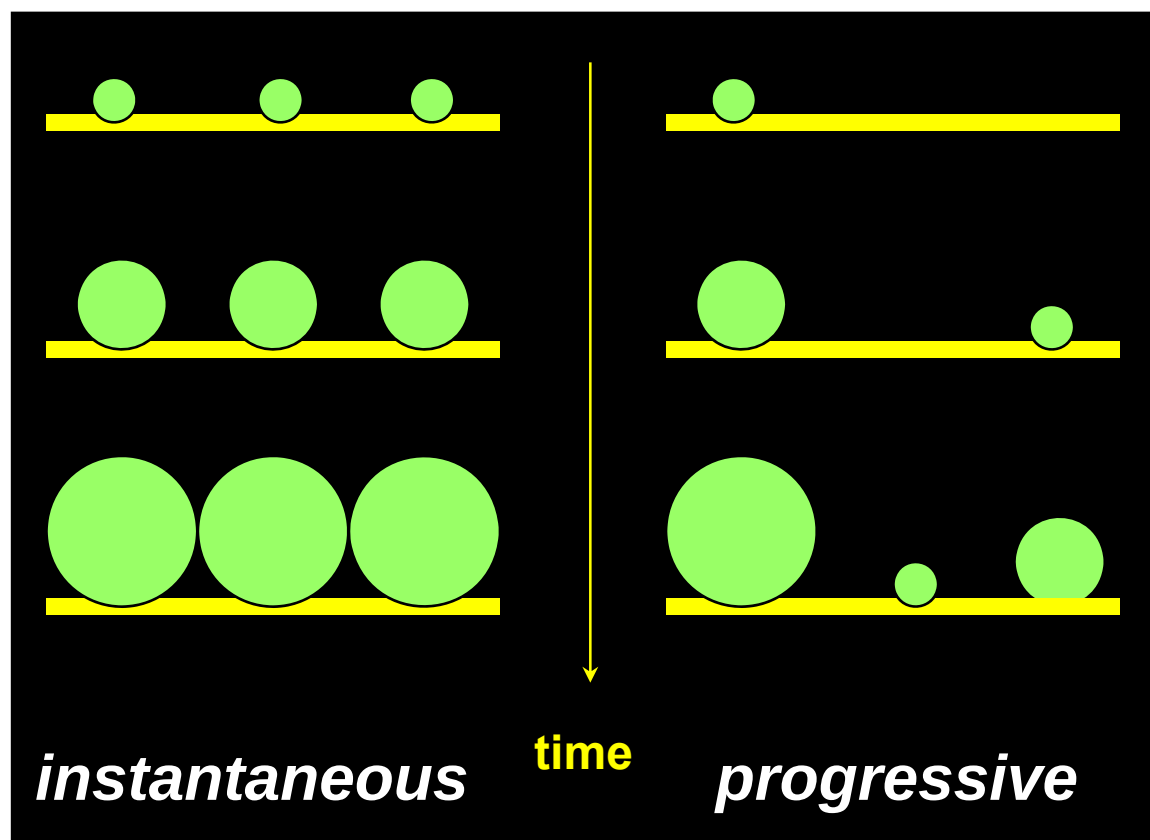
И тут КАТАЛИЗАТОРЫ – например, ОРТА (окисно-рутений-титановый анод)

Электросоосаждение

$$N = N_0 [1 - \exp(-At)] \longrightarrow I = nFkS(t).$$

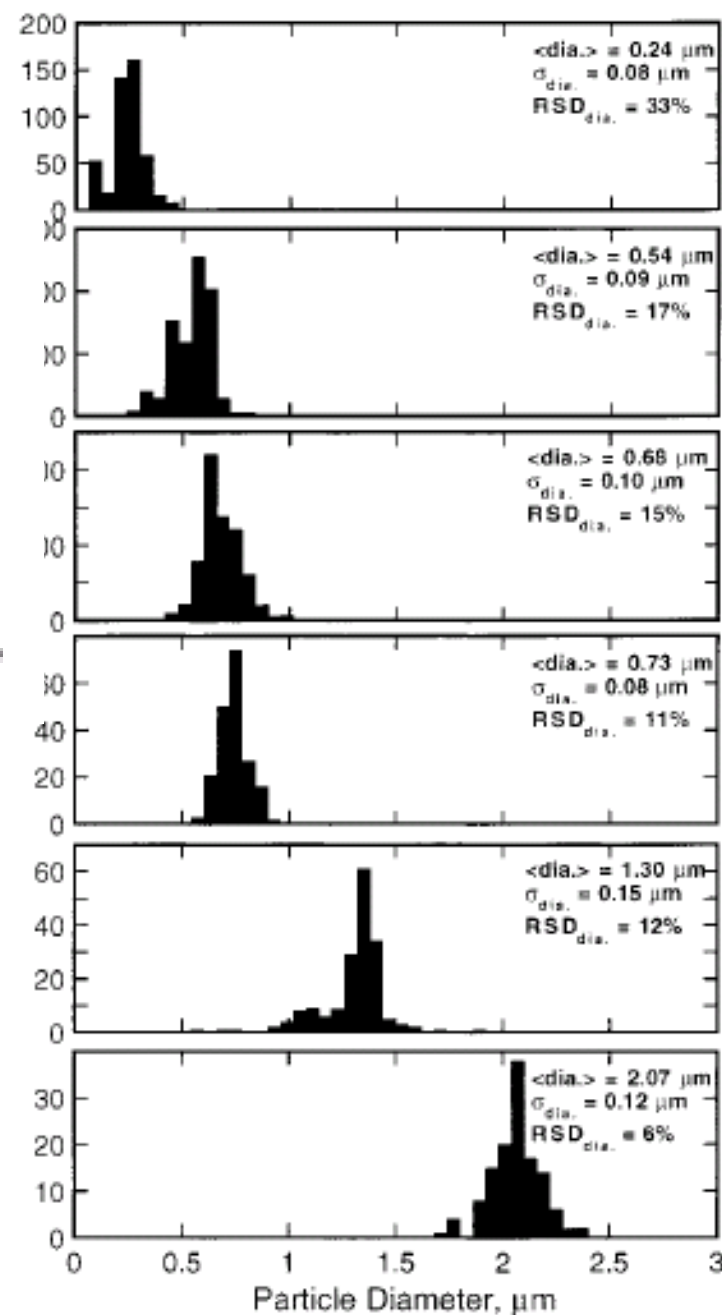
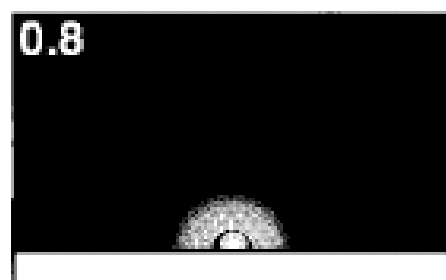
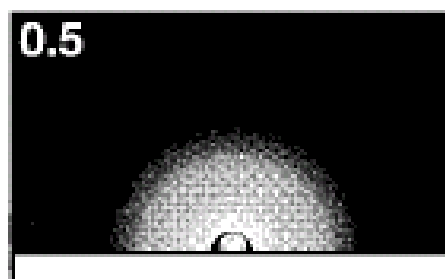
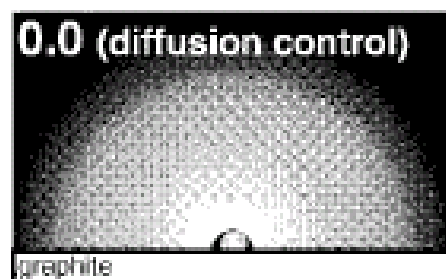
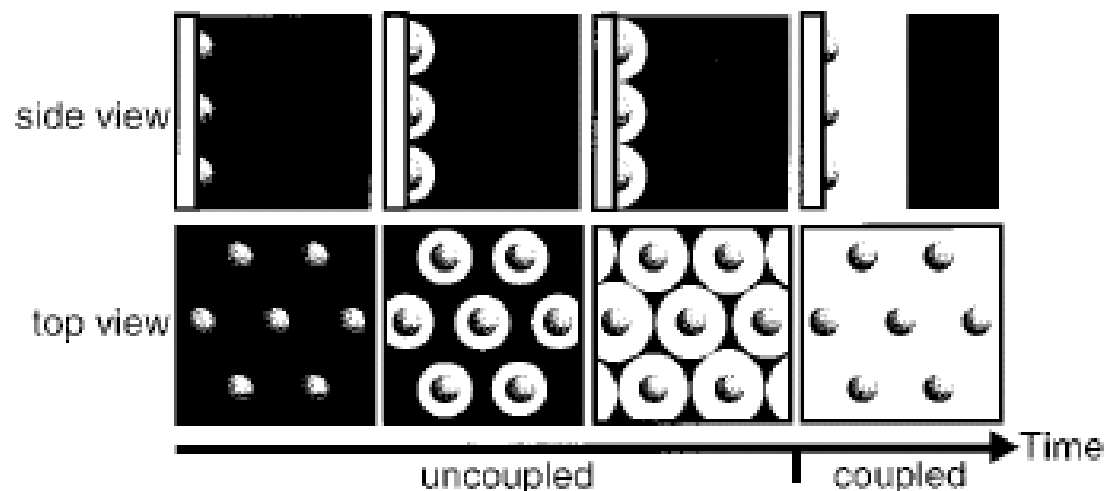
Перекрытие

$$I = \text{const} \cdot t^n \exp(-\text{const}' \cdot t^m)$$



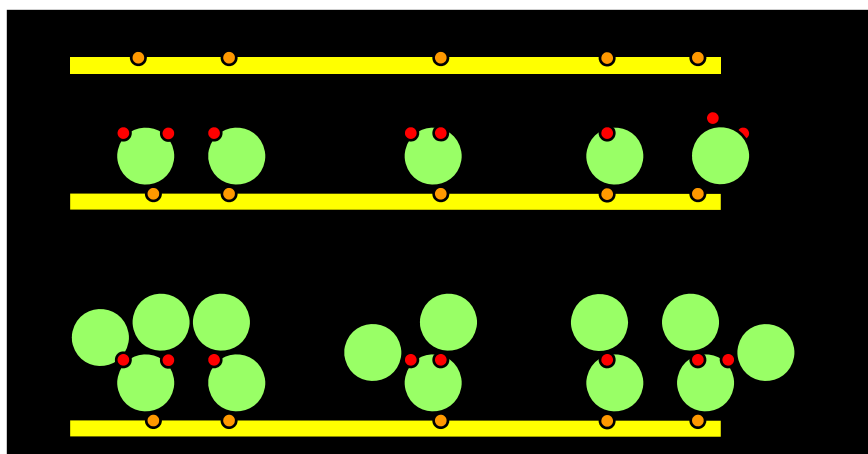
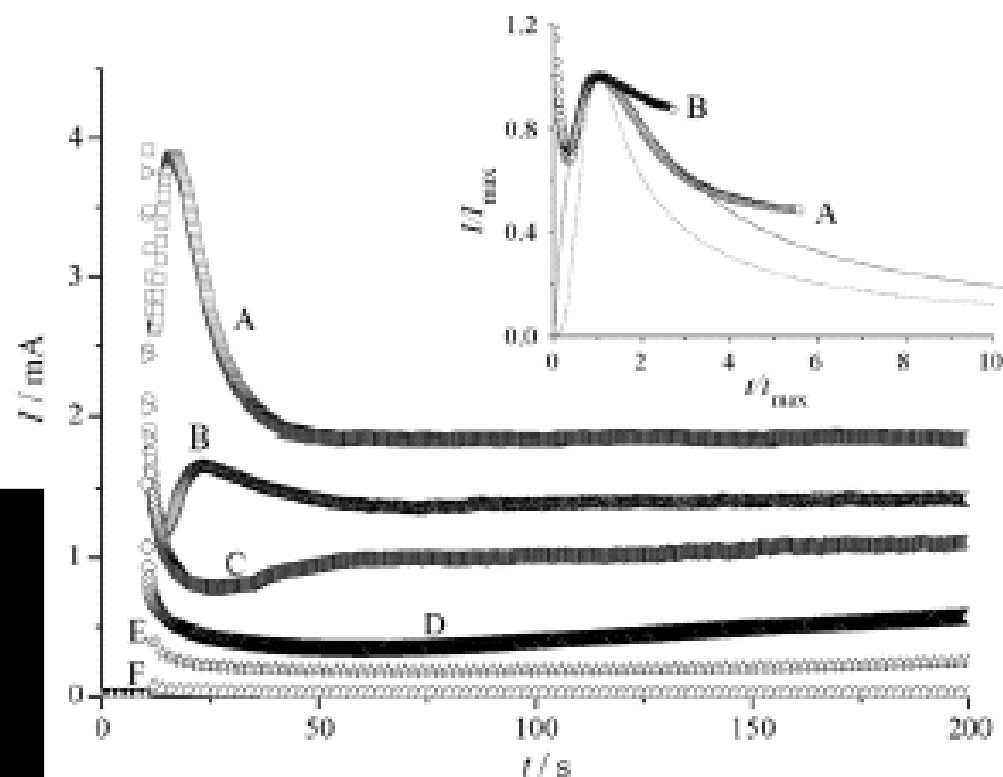
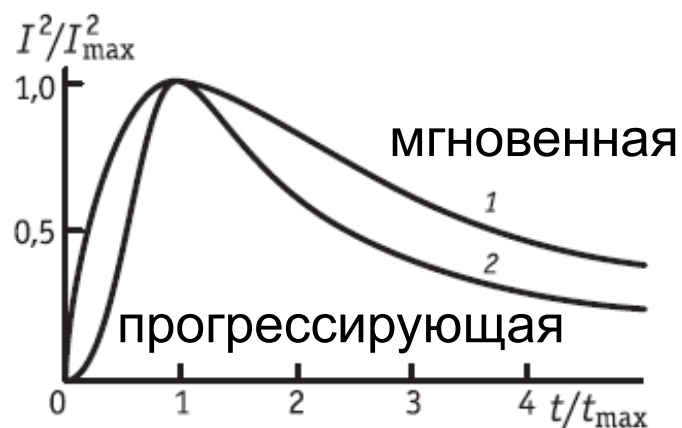
$M(t)$ – по закону
Фарадея

Контроль размера частиц (прямой независимый метод)

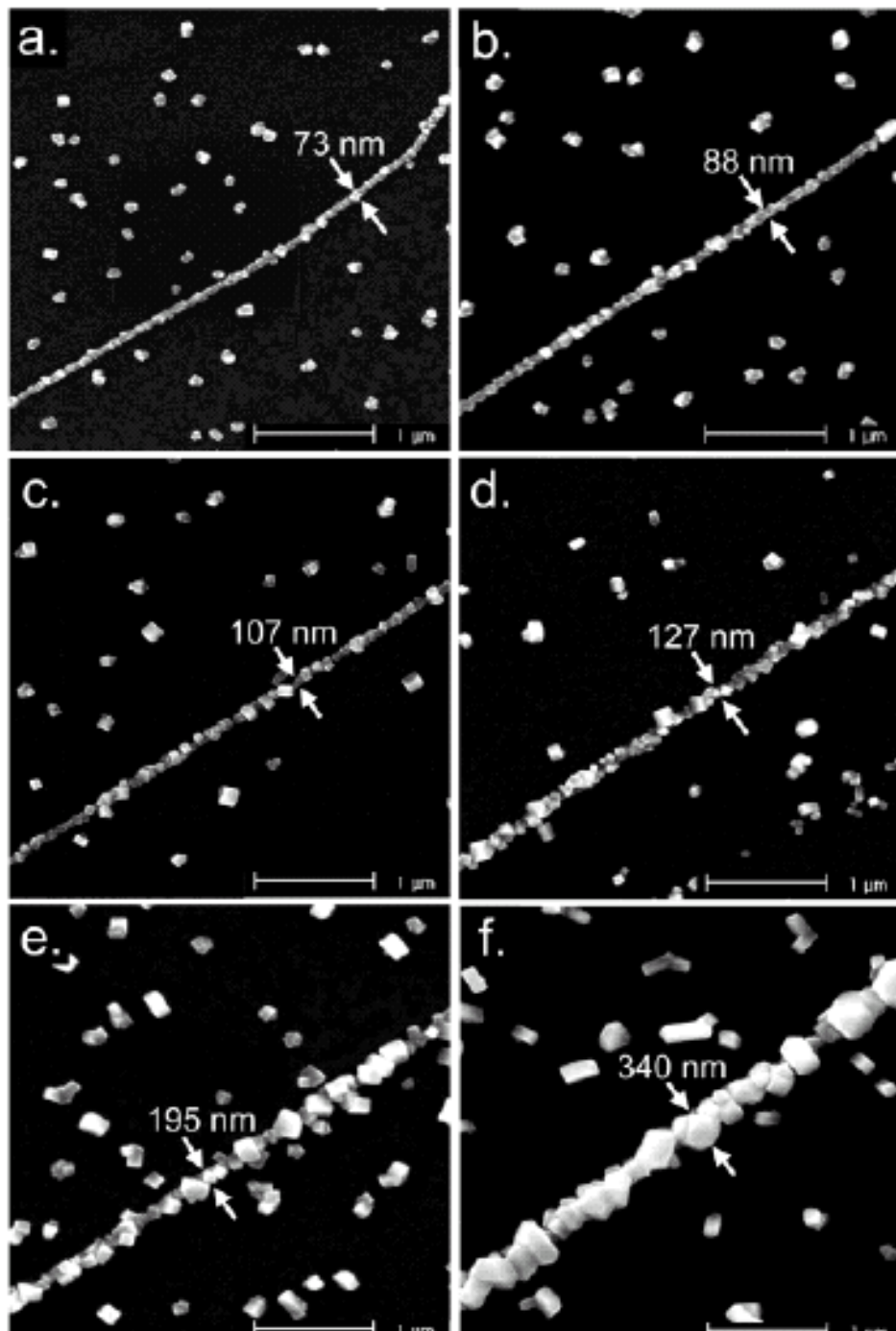


Анализ транзиентов тока в приведенных координатах
(один из многочисленных примеров)

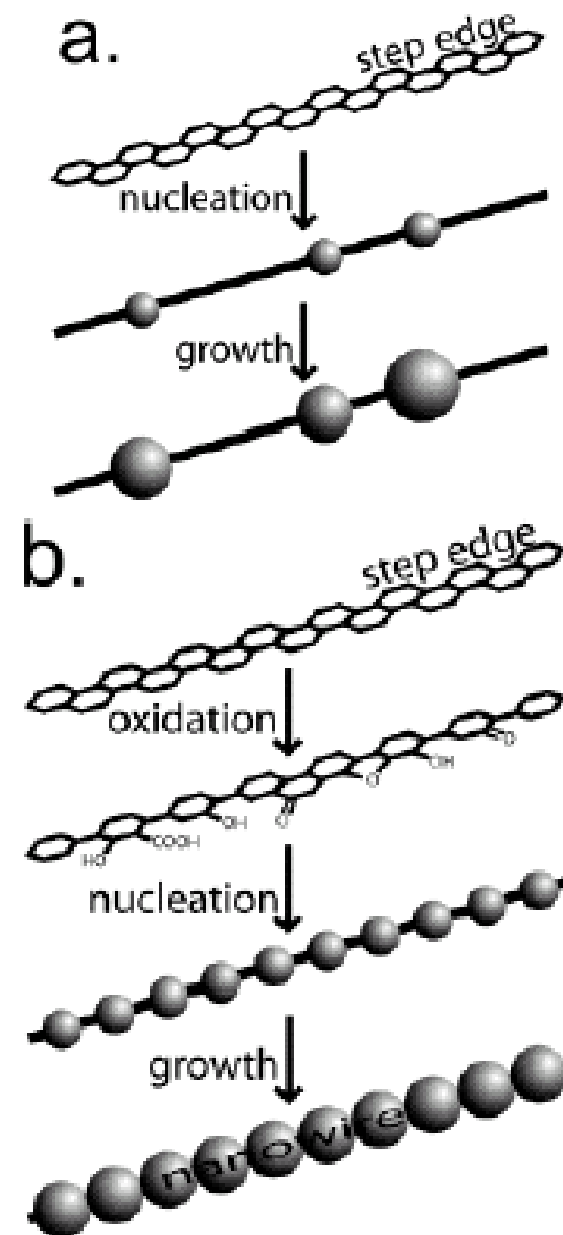
$$\left(\frac{I}{I_{\max}}\right)^2 = 1,9542 \frac{t_{\max}}{t} \cdot \left[1 - \exp\left(-1,2564 \frac{t}{t_{\max}}\right)\right]^2$$



вторичная нуклеация
(рост дендритов)

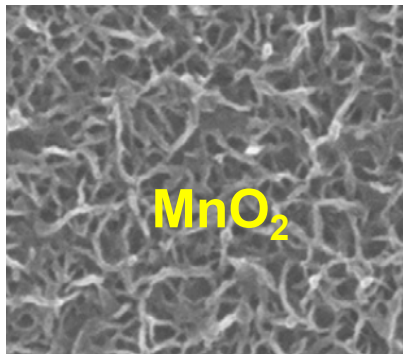
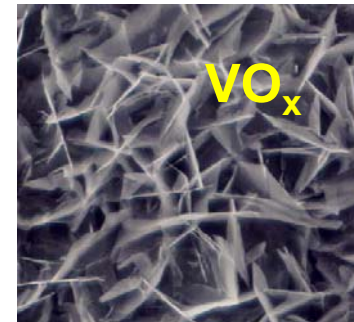
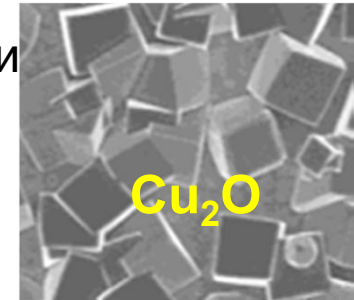
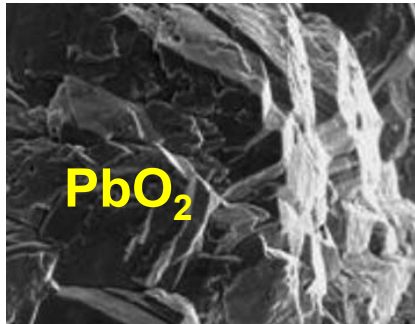


«Step decoration»

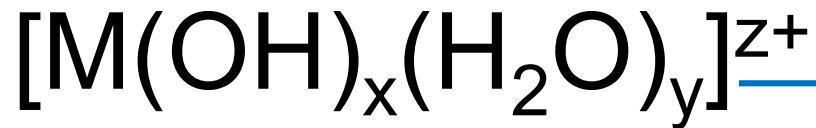


Необходимые условия:

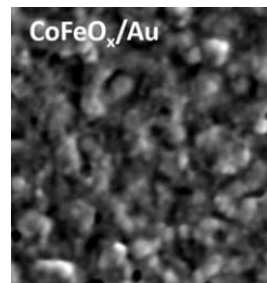
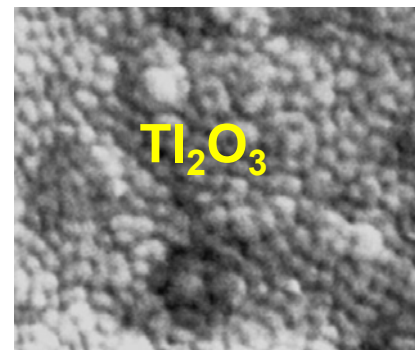
- минимум две степени ненулевых степени окисления;
- среда, в которой соответствующие соединения имеют существенно разную растворимость;
- проводимость осаждаемого оксида.



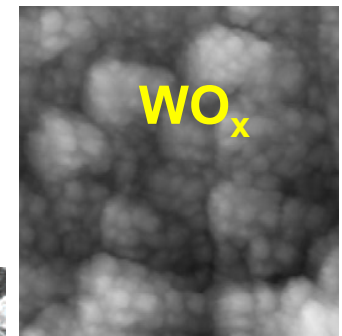
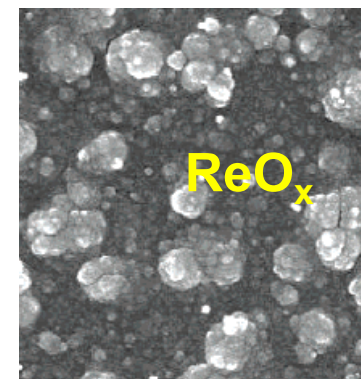
**Анодная
электрокристаллизация**



**Катодная
электрокристаллизация**



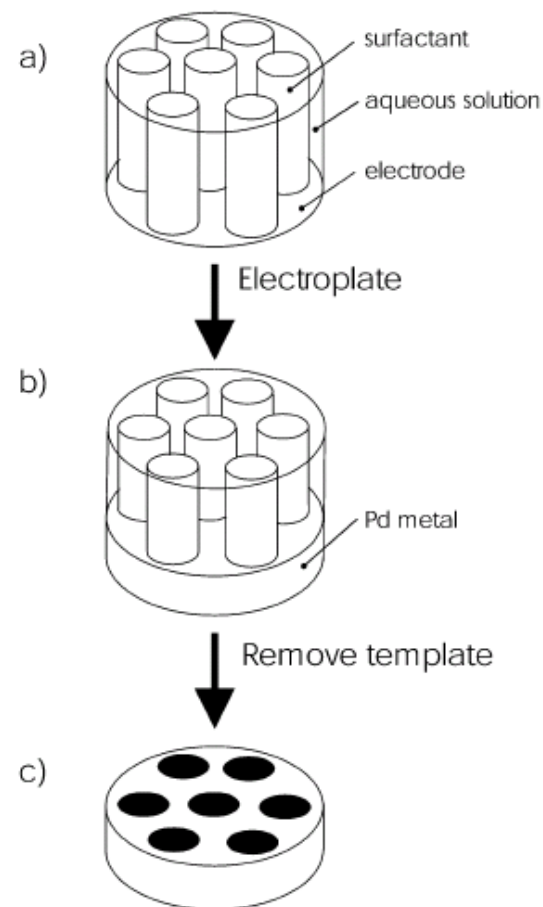
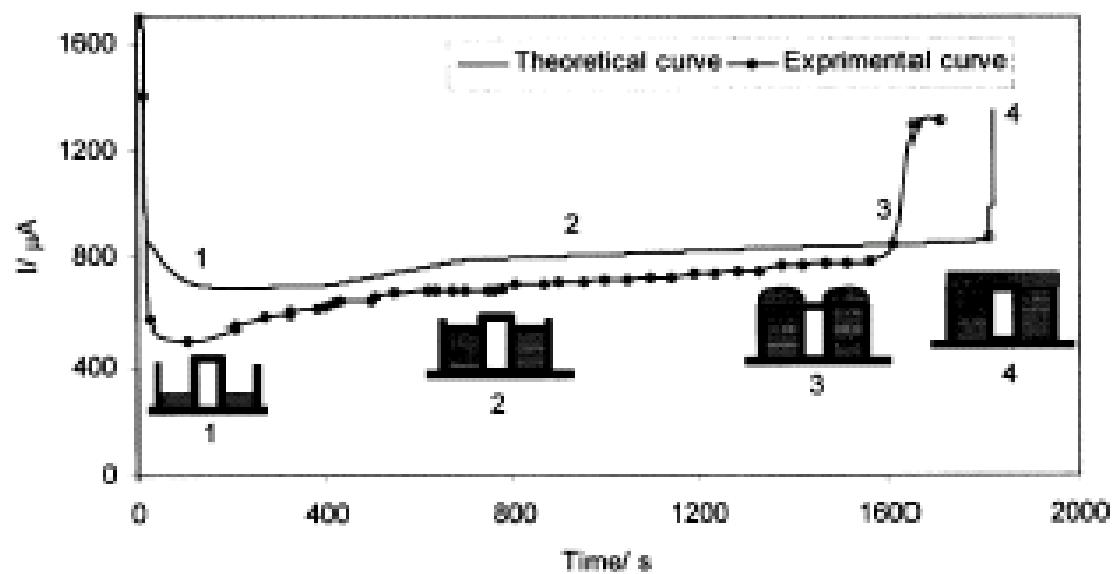
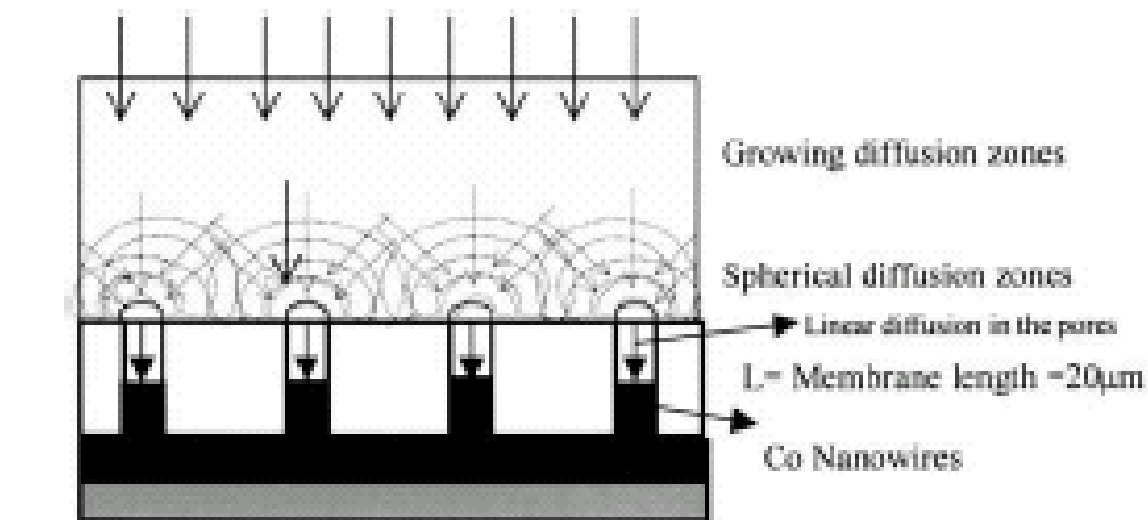
■ ■ ■



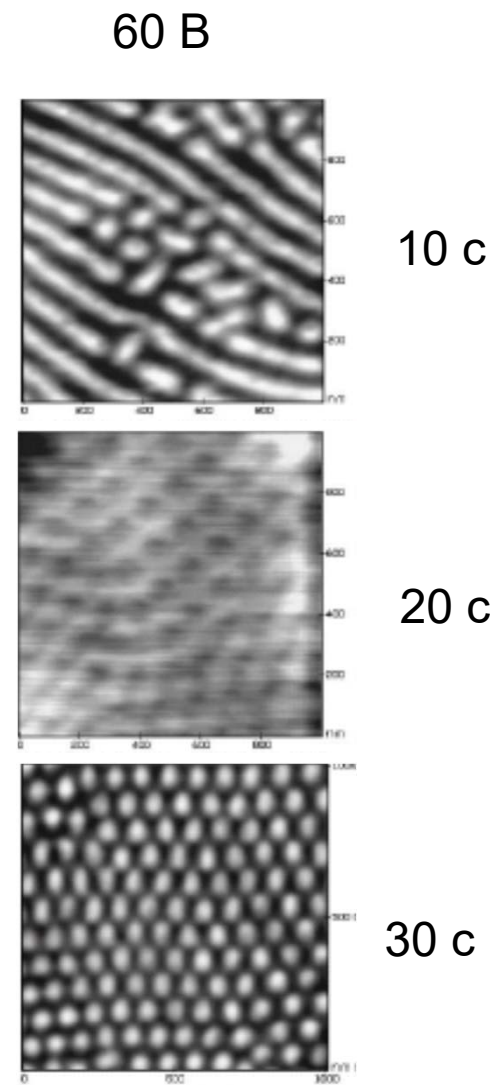
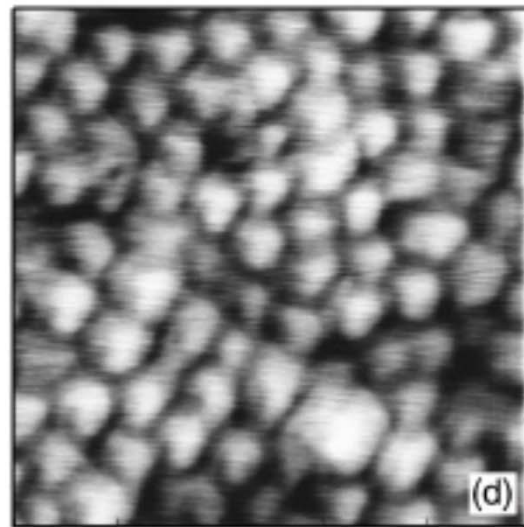
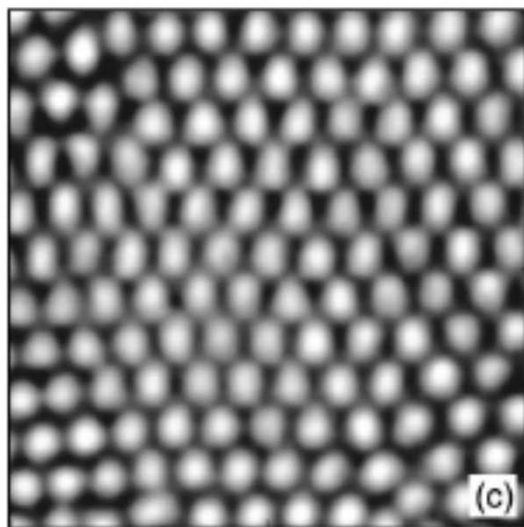
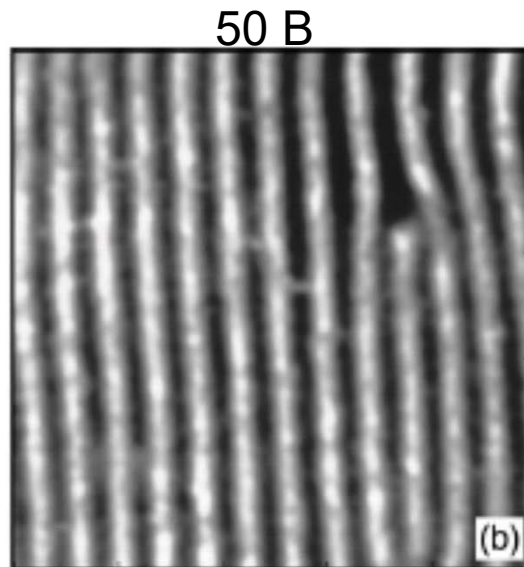
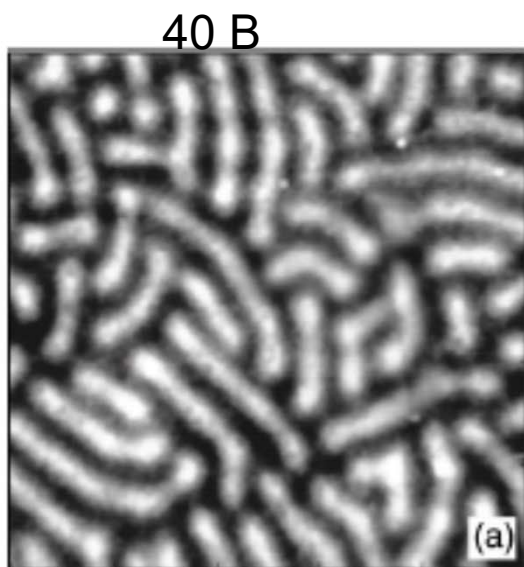
■ ■ ■

Матрицы:

- твердые неорганические
- полимерные
- жидкие кристаллы

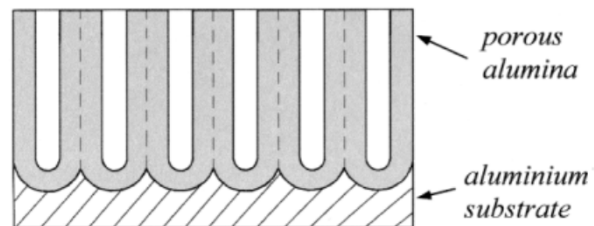


Упорядочение при анодировании алюминия

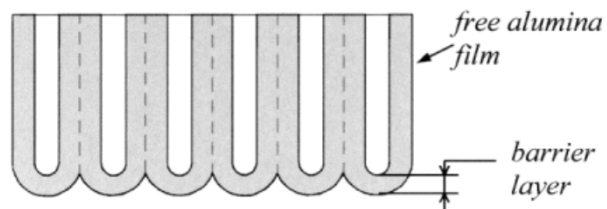


Этанол+вода+HClO₄

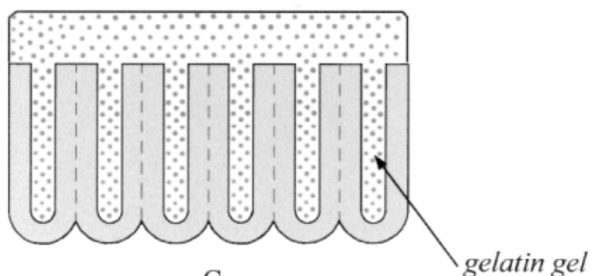
Phys. Rev. B 56 (1997) 12608



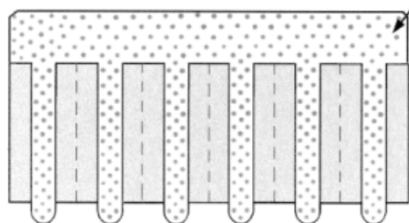
A



B



C

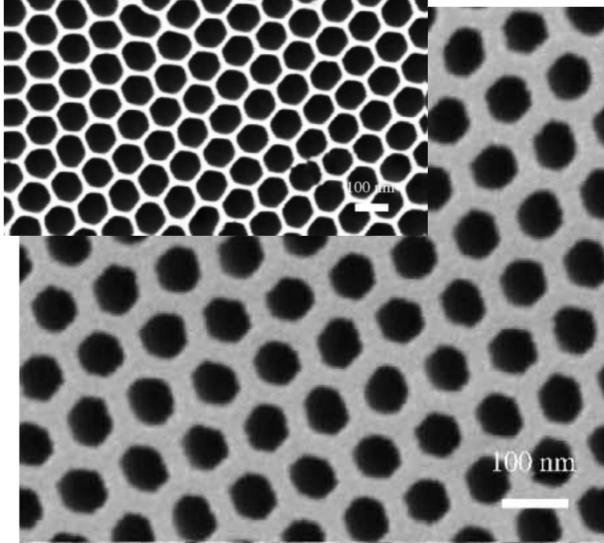
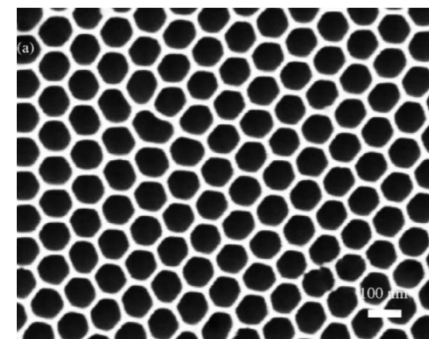
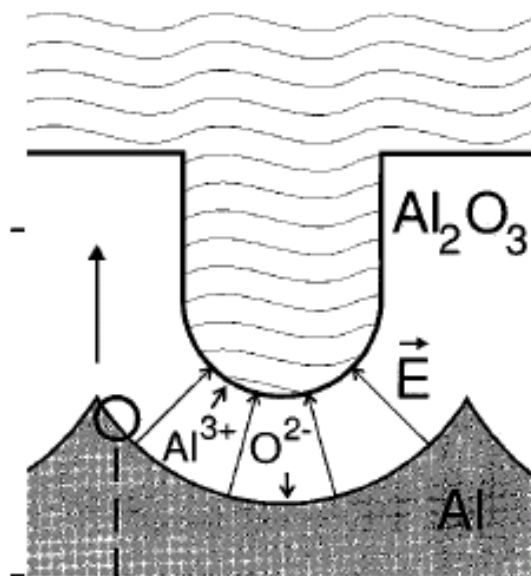


D

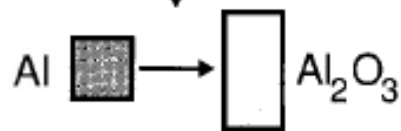


E

При гексагональном упорядочении возникает возможность формирования вертикальных пор

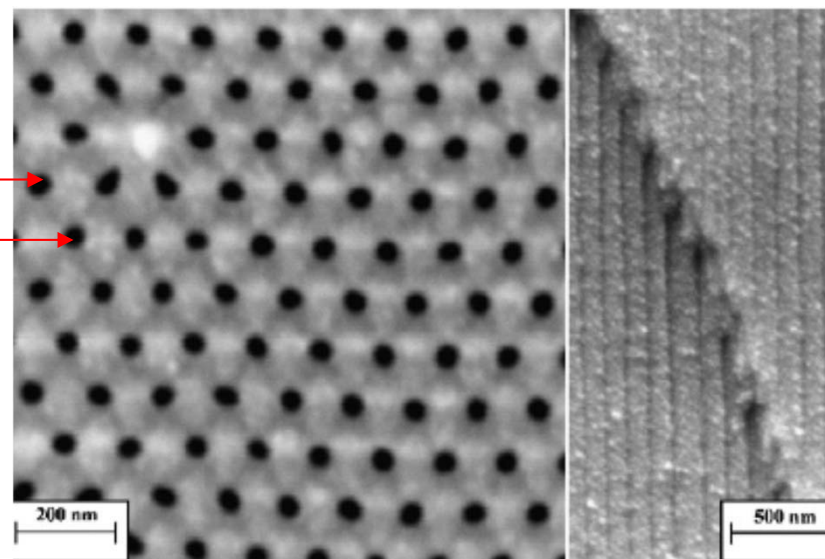


Диаметры от 15-20 нм



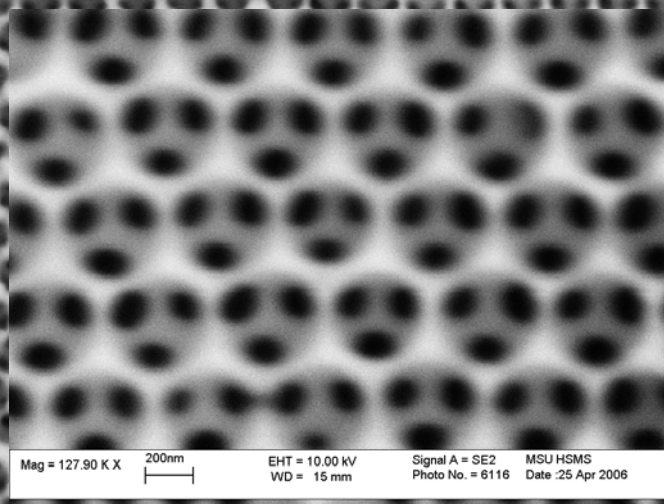
60-150 нм

до 100-150 мкм



(B)

2 μm



Инвертированные опалы

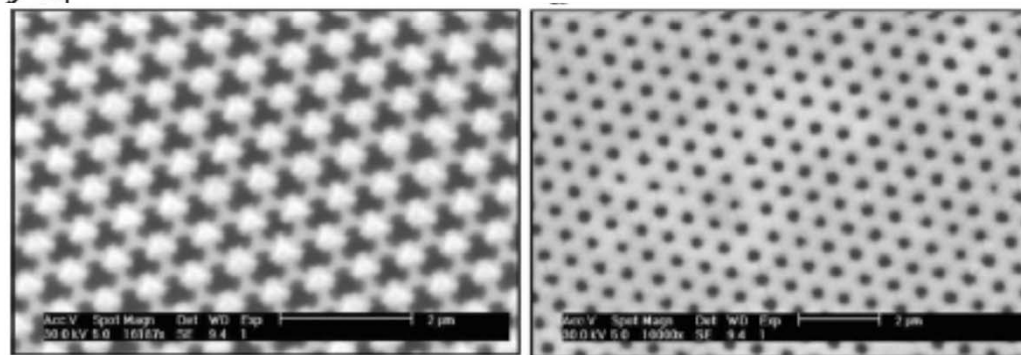
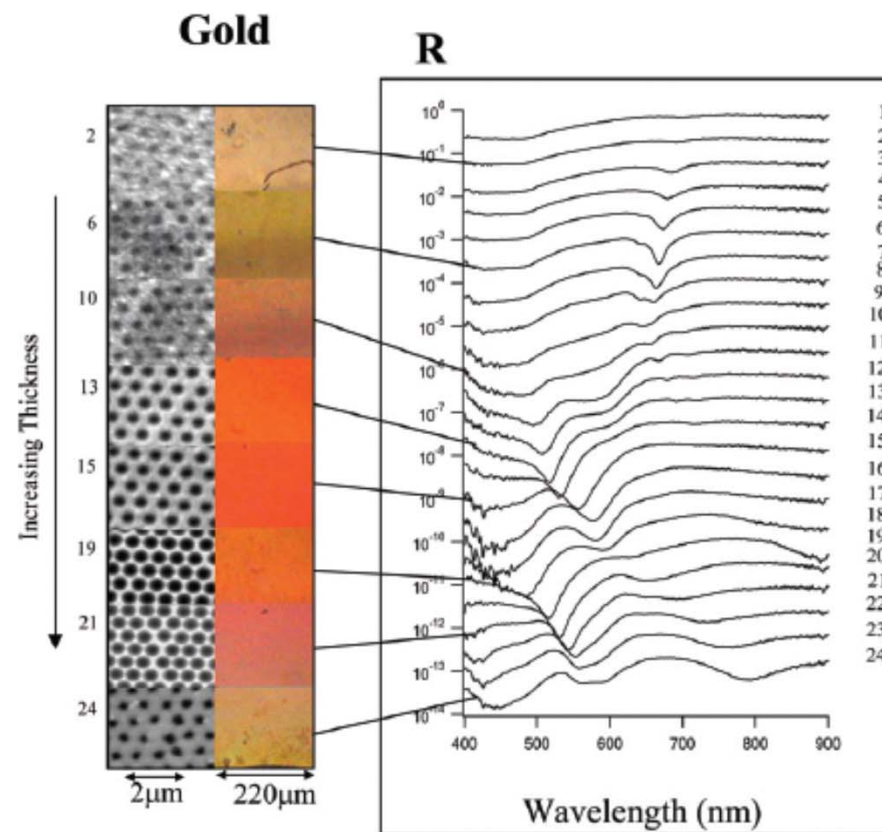
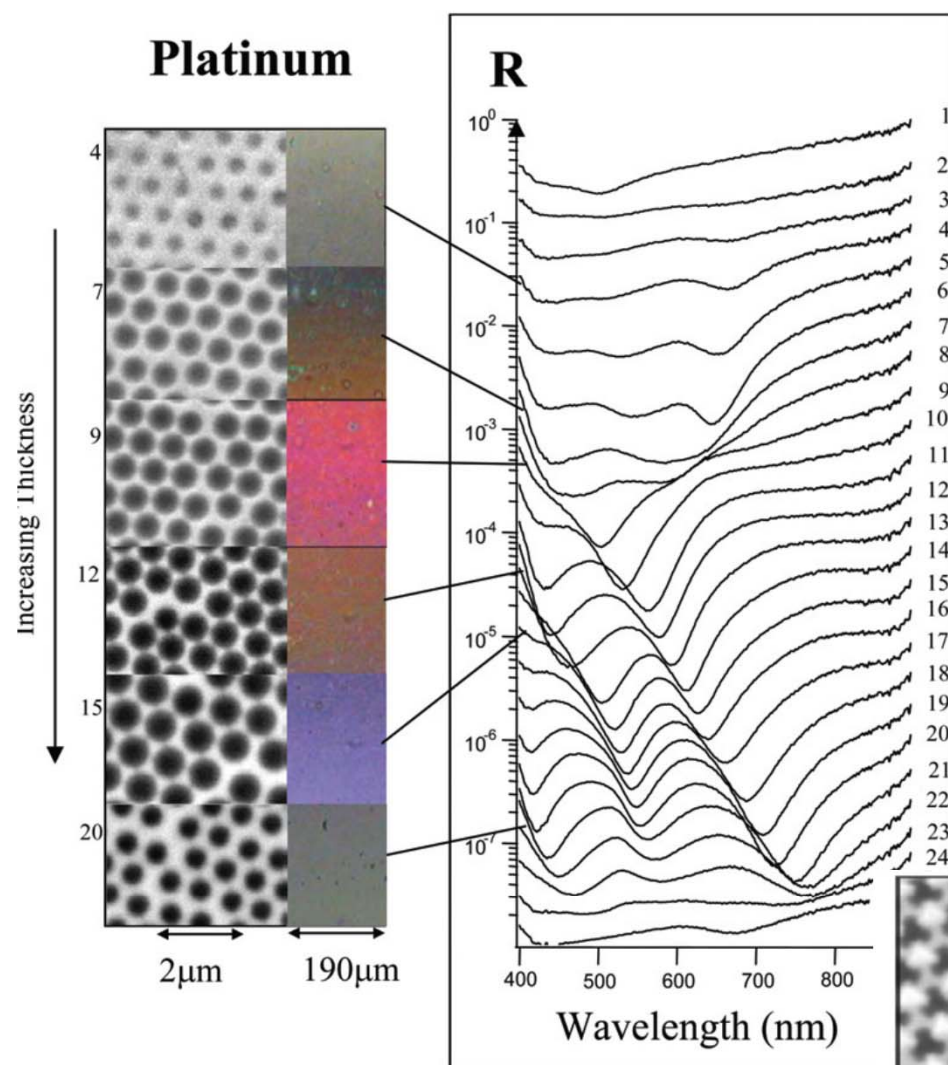
Mag = 20.00 K X

2 μm

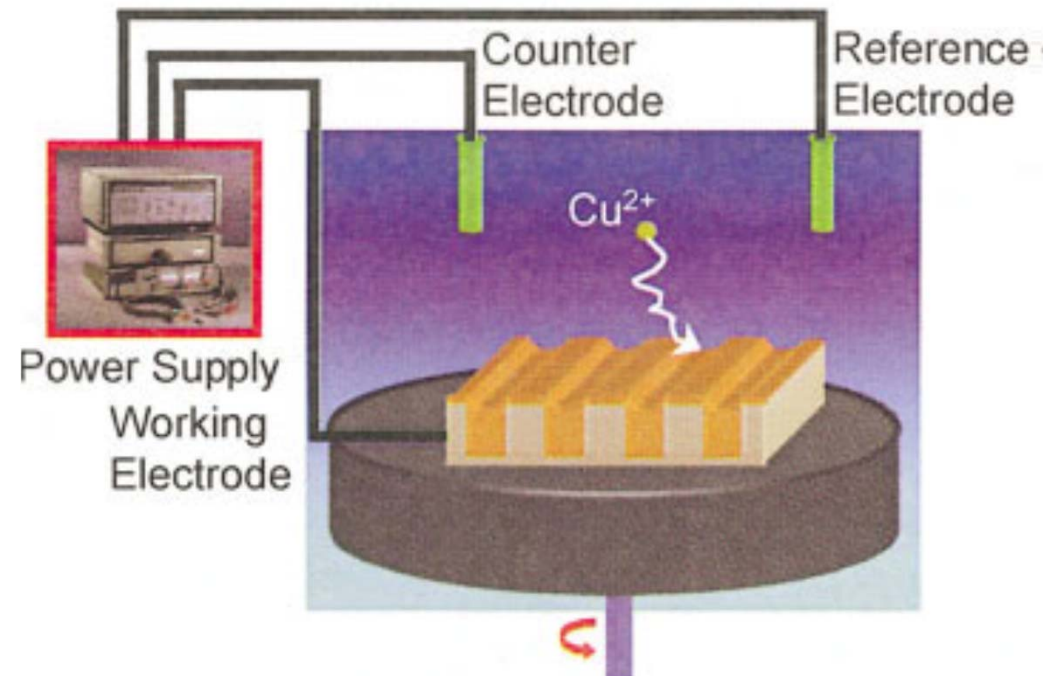
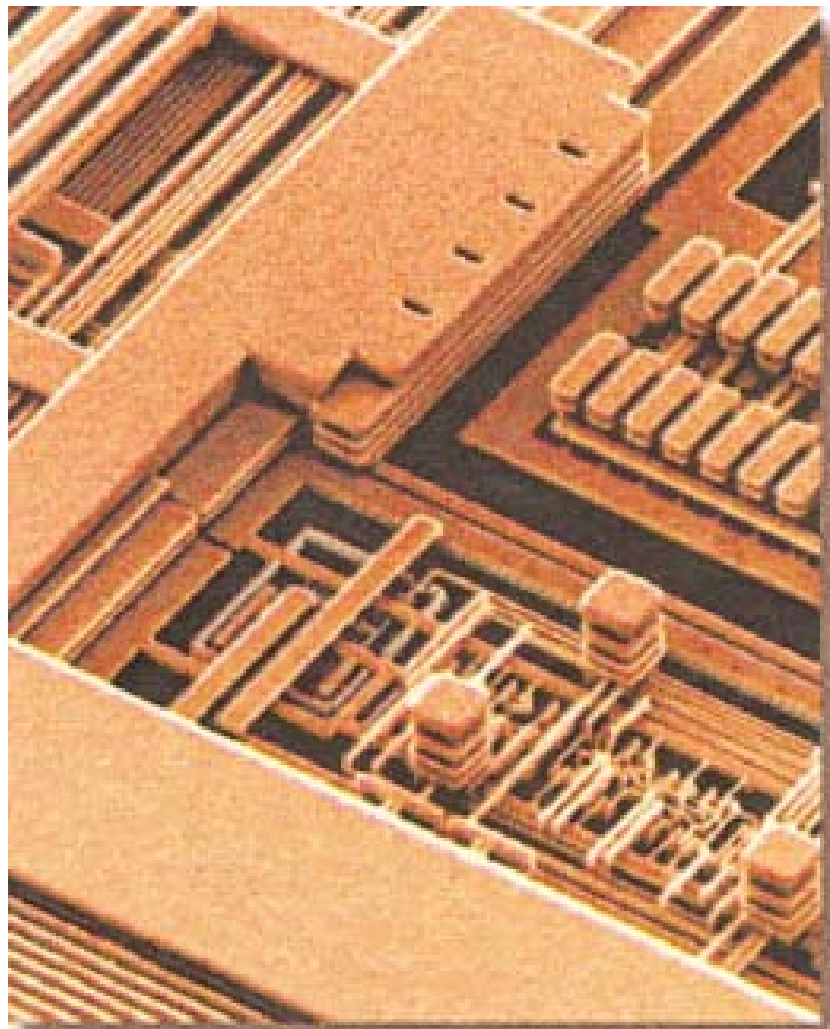
EHT = 10.00 kV
WD = 15 mm

Signal A = SE2
Photo No. = 6129

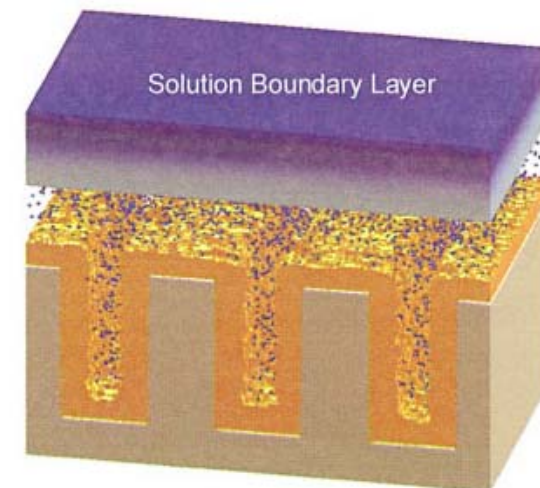
MSU HSMS
Date :25 Apr 2006



Faraday Discuss. 125 (2004) 117

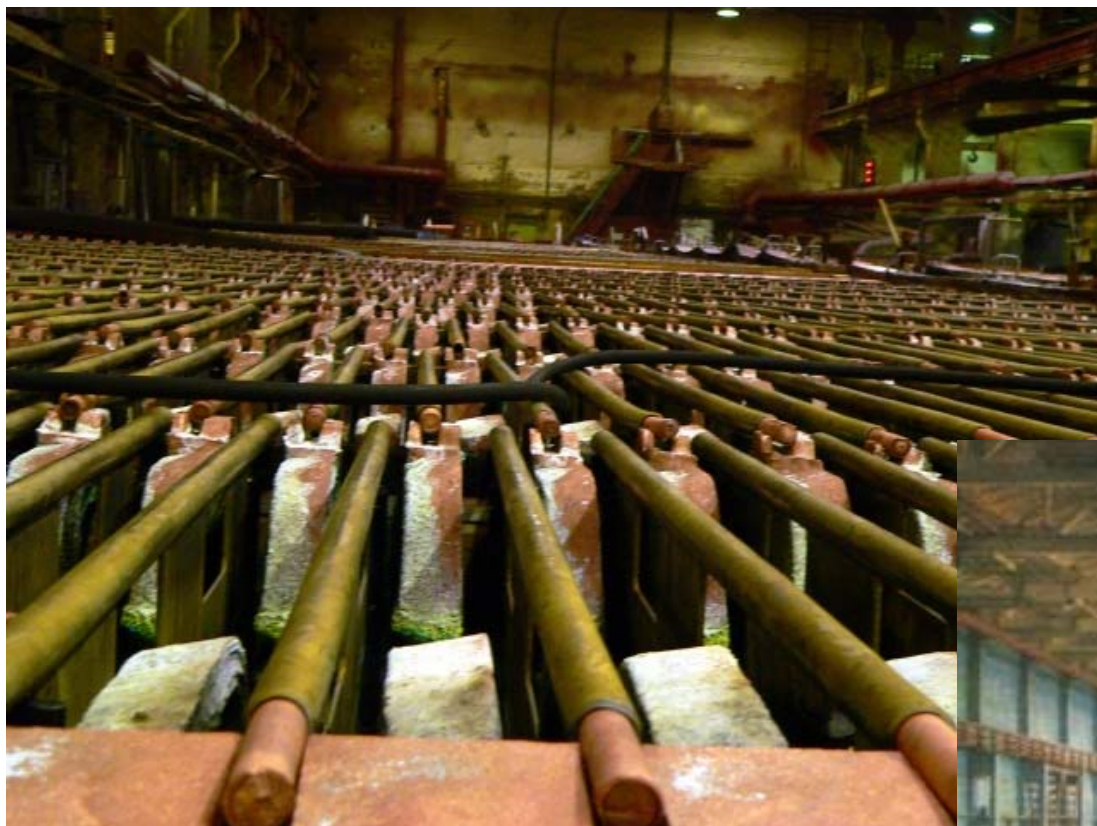


Electrochemical process for manufacturing on-chip interconnects, in which a rotating disk creates a boundary layer above the wafer surface (not drawn to scale).



Multiple layers of electrodeposited copper wires (the non-copper materials have been etched away) that provide the on-chip 3-D network for interconnecting the transistors.

Copper interconnect technology was introduced by IBM in 1998, and is now widely used throughout the industry.



До 30 кА/м²

Потребители:

- Автомобилестроение
- Авиационная промышленность
- Радиотехника и электроника



Промышленные электролиты (пример)

Состав электролита (г/л):

оксид цинка — 6-10

гидроксид натрия — 90-150

блескообразующая добавка "ЭКОМЕТ-Ц1"
(марка "А" — для полублестящего цинка
или "Б" — для блестящего) — 3-4 мл/л



Режим осаждения:

плотность тока — 0,5-20 А/дм²

температура электролита — 20-35 °С

выдерживает перегрев до 50 °С





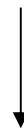
<http://www.galvanicworld.com/consultforum/>

«Покрyтия металличеcкие и неметаллические
неорганические. Операции технологических
процессов получения покрyтий»

ГОСТ 9.305 - 84

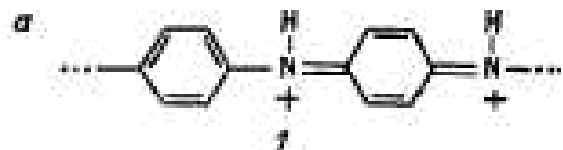
- The accidental discovery of polyacetylene, along with subsequent research on doping it to achieve conducting properties ranging from an insulator to a semiconductor to a metallic conductor (Nigrey et al., 1981), led to the invention of “polymer batteries” based on polyaniline, as well as the awarding of the 2000 Nobel Prize in Chemistry to A. MacDiarmid, A. J. Heeger, and H. Shirakawa.

Nigrey, P. J., D. MacInnes, Jr., D. P. Nairns, A. G. MacDiarmid, and A. J. Heeger, “Lightweight Rechargeable Storage Batteries Using Polyactelene, $(CH)_x$, as the Cathode-Active Material,” *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1651 (1981).

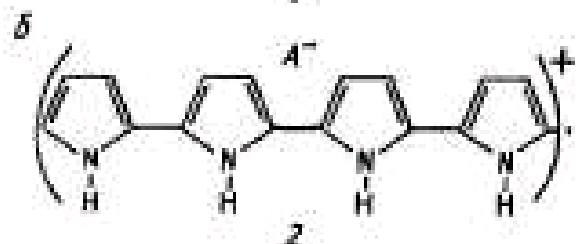


Проводящие полимеры – электродные материалы

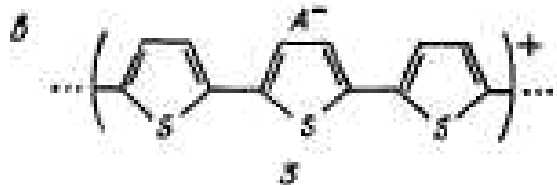
Осаждение полимеров (анодное)



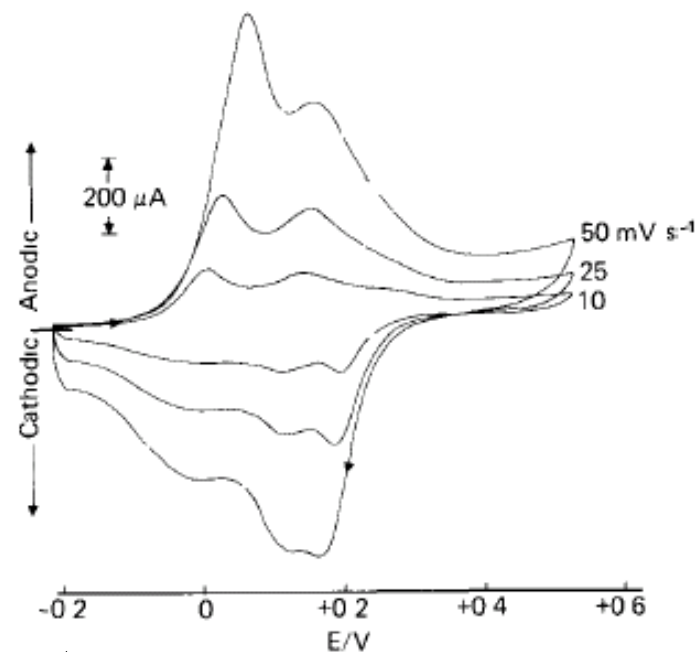
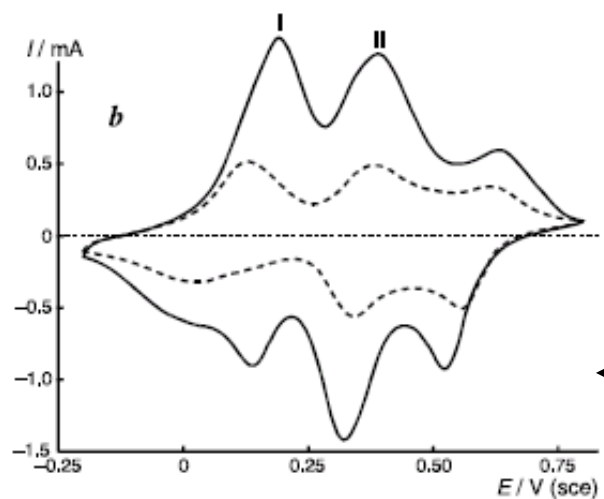
полианилин



полипиррол



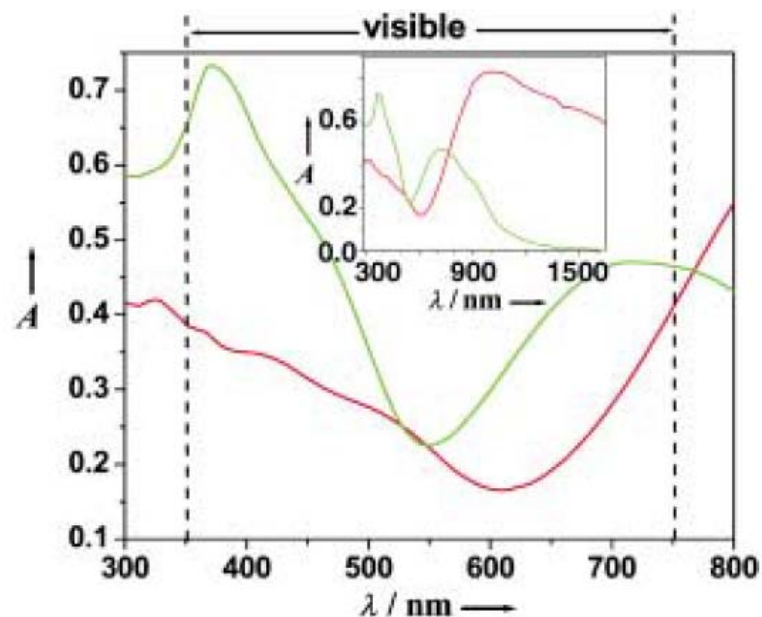
политиофен



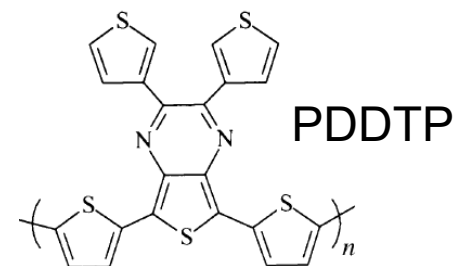
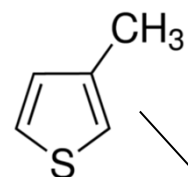
перезарядка
полимеров и олигомеров

Популярные электрохромные материалы – - электронпроводящие полимеры

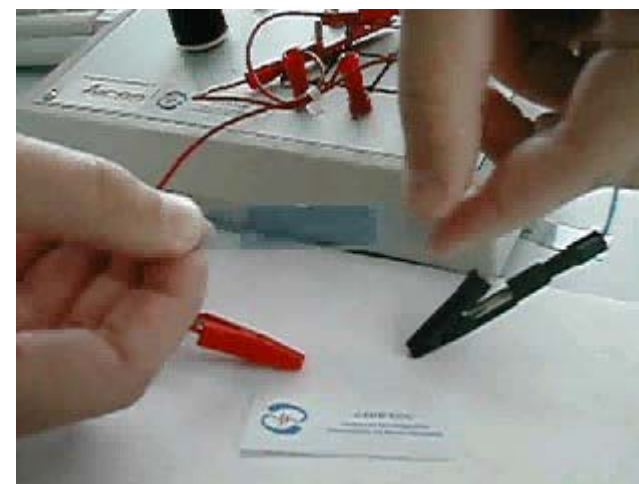
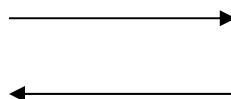
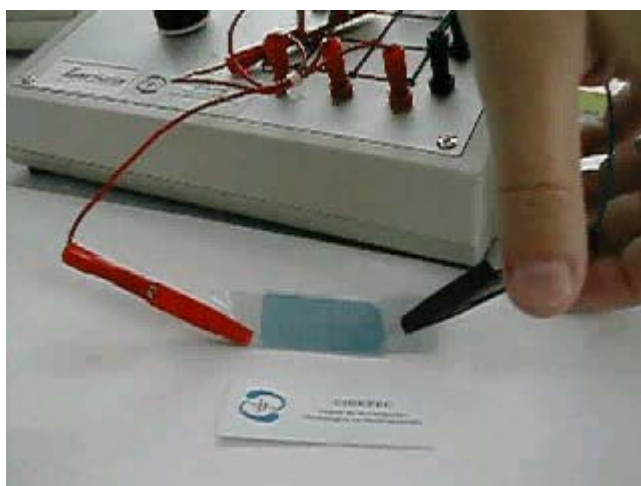
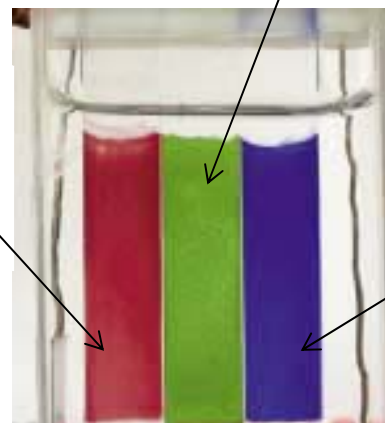
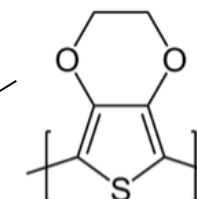
Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 1497



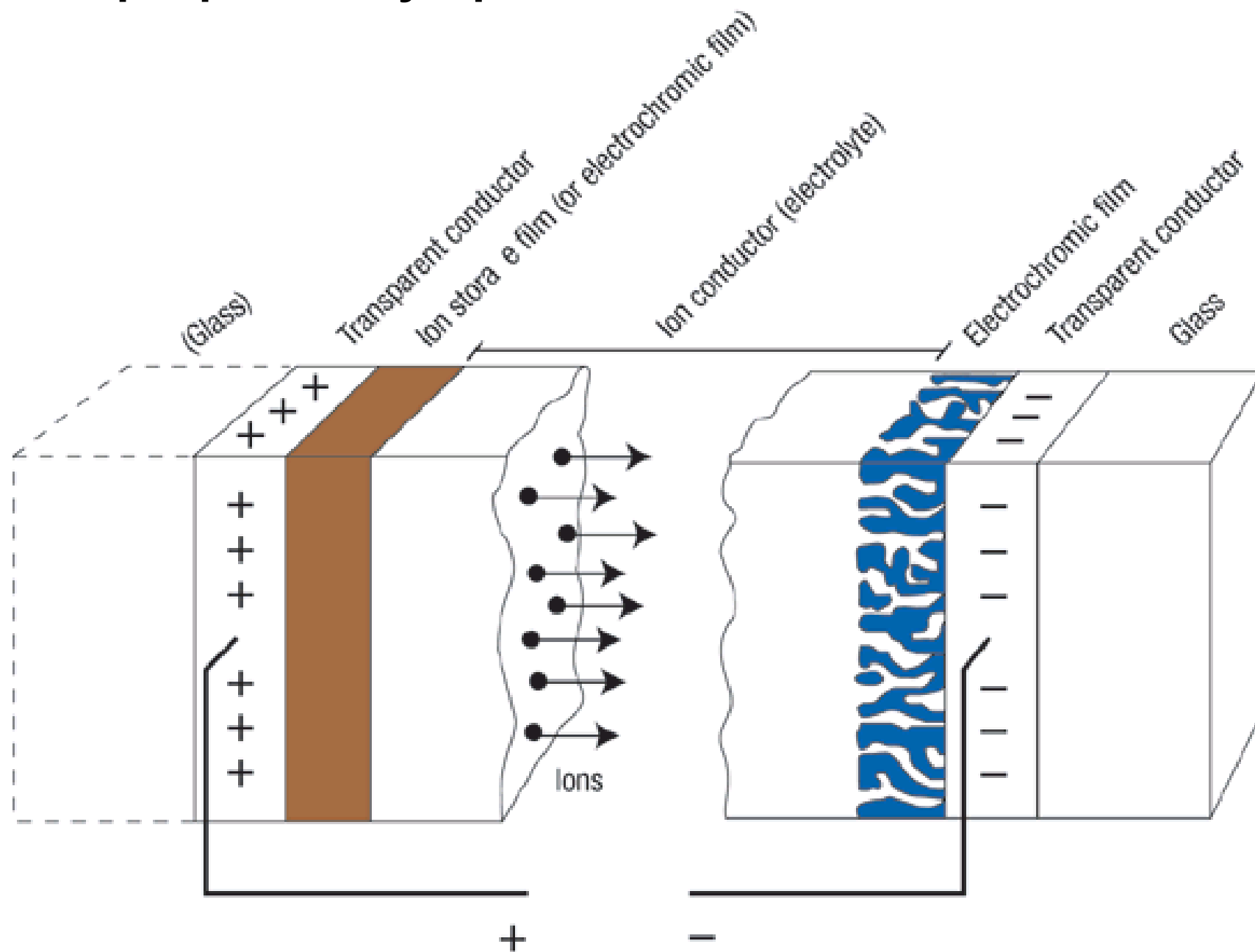
P3MT



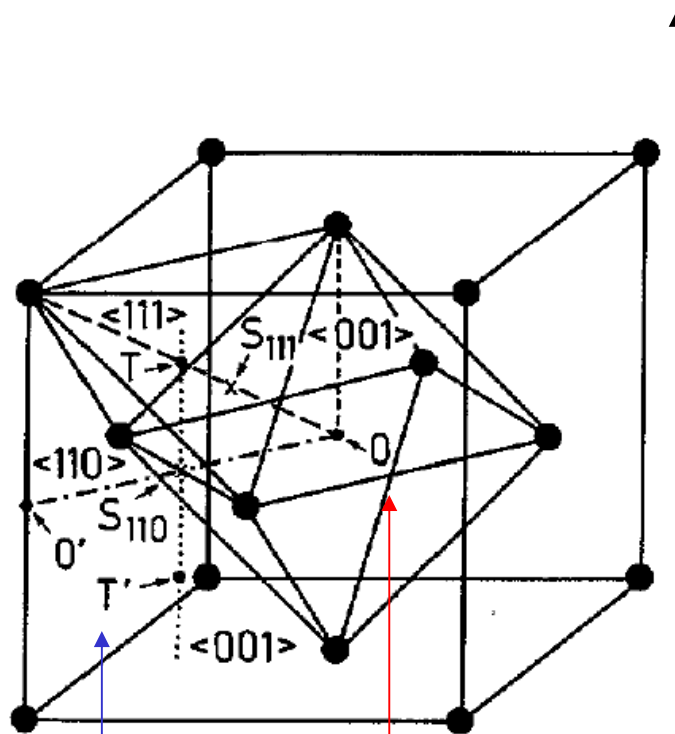
PEDOT



Электрохромные устройства



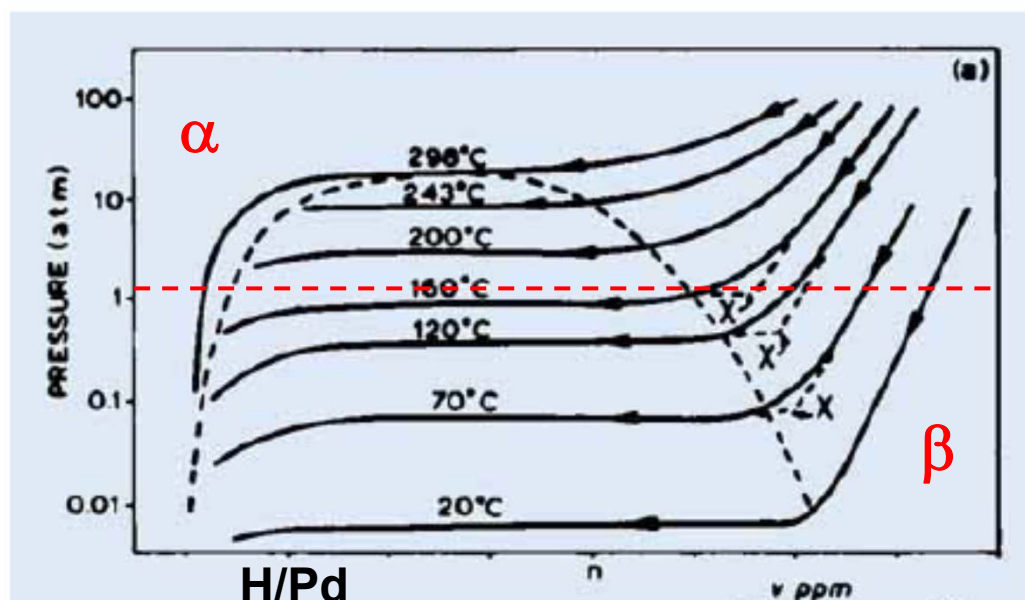
Прямая аналогия между сорбцией из газовой фазы и электрохимической интеркаляцией: гидриды



Октаэдрические
пустоты ($x \leq 1$ в PdH_x)

Тетраэдрические
пустоты ($x > 1$ в PdH_x)

давление

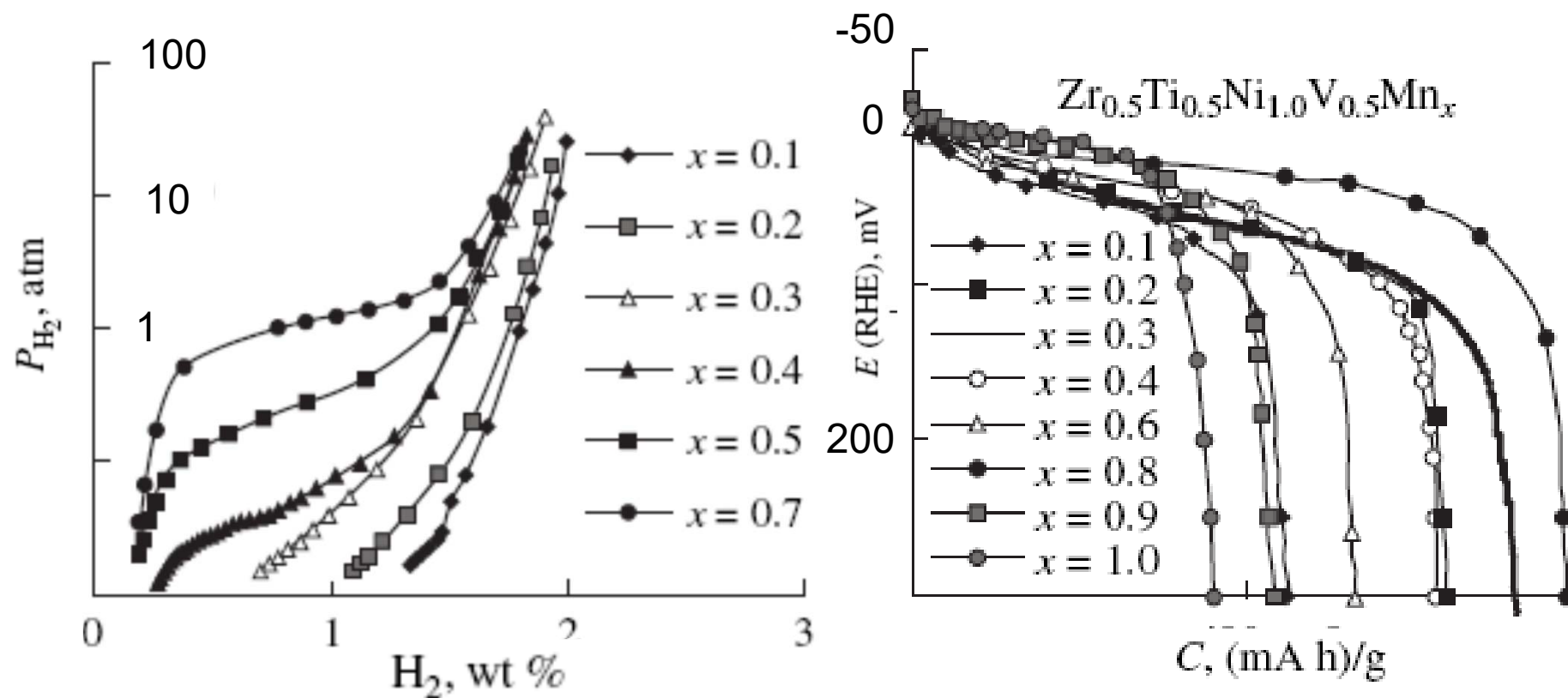


потенциал



PdH_x

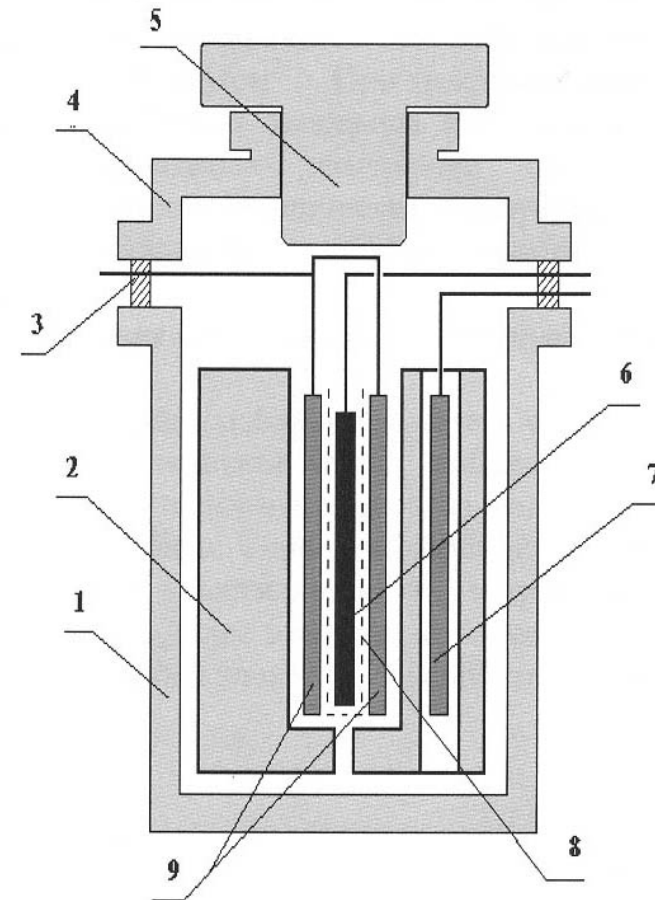
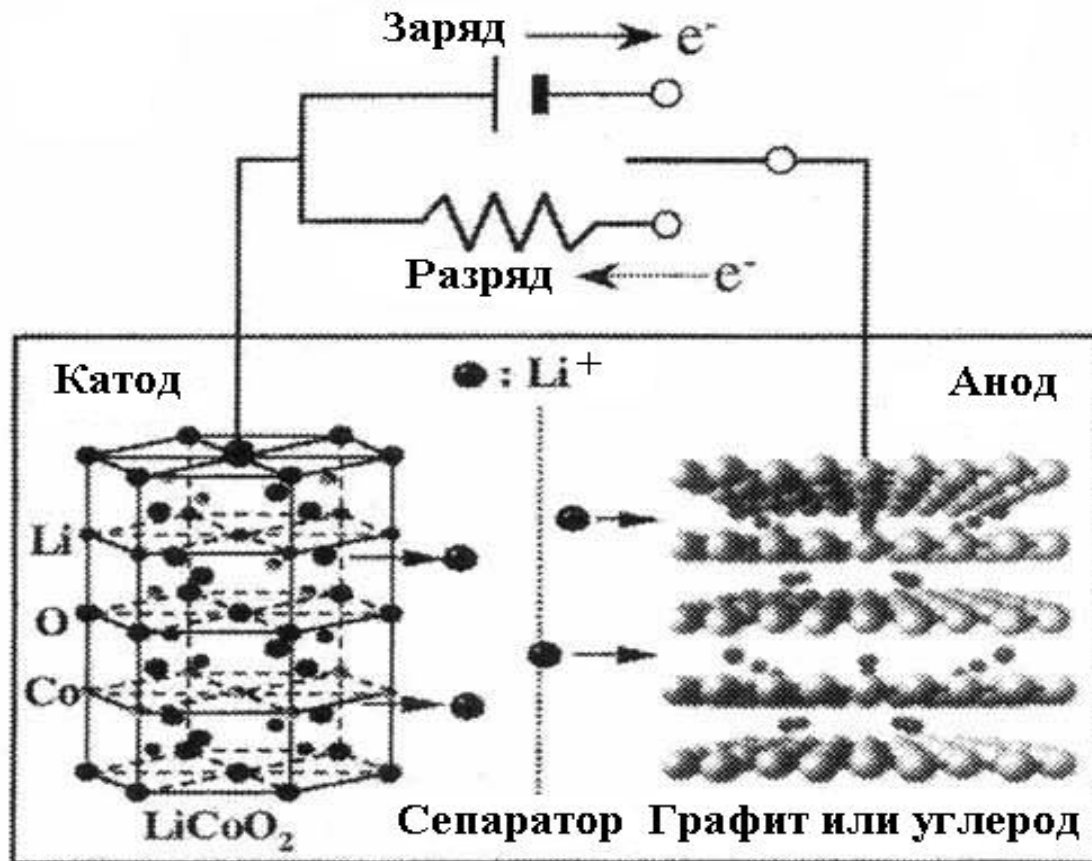
Интерметаллиды AB_2 ($A = \text{Zr}+\text{Ti}$, $B = \text{Ni}+\text{V}+\text{Mn}$)



Функционируют в щелочных растворах!

Второй электрод – $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$

Литий-ионные аккумуляторы



- 1- Teflon case; 2- bush;
- 3- rubber gasket; 4- cylinder head; 5- screw-top;
- 6- working electrode;
- 7- reference electrode;
- 8- separator;
- 9- counter electrodes.

растворители

Этиленкарбонат (EC)

Пропиленкарбонат (PC)

Диэтилкарбонат (DEC)

Диметилкарбонат (DMC)

γ -бутиролактон

Тетрагидрофуран (THF)

Диметоксиэтан (DME)

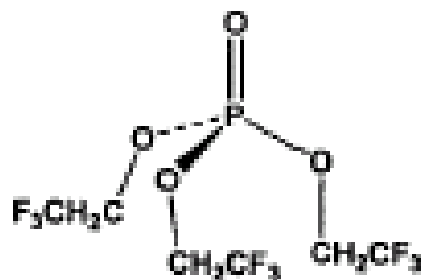
Диэтоксиэтан

Диоксан

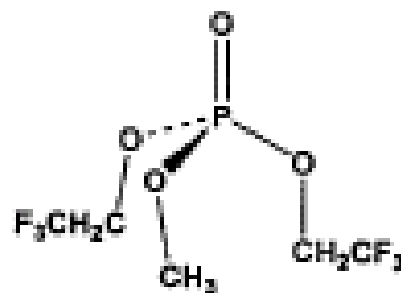
электролиты

LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$

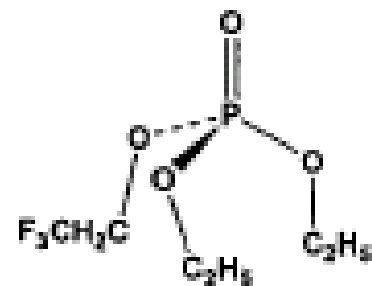
Flame retardants



TFP

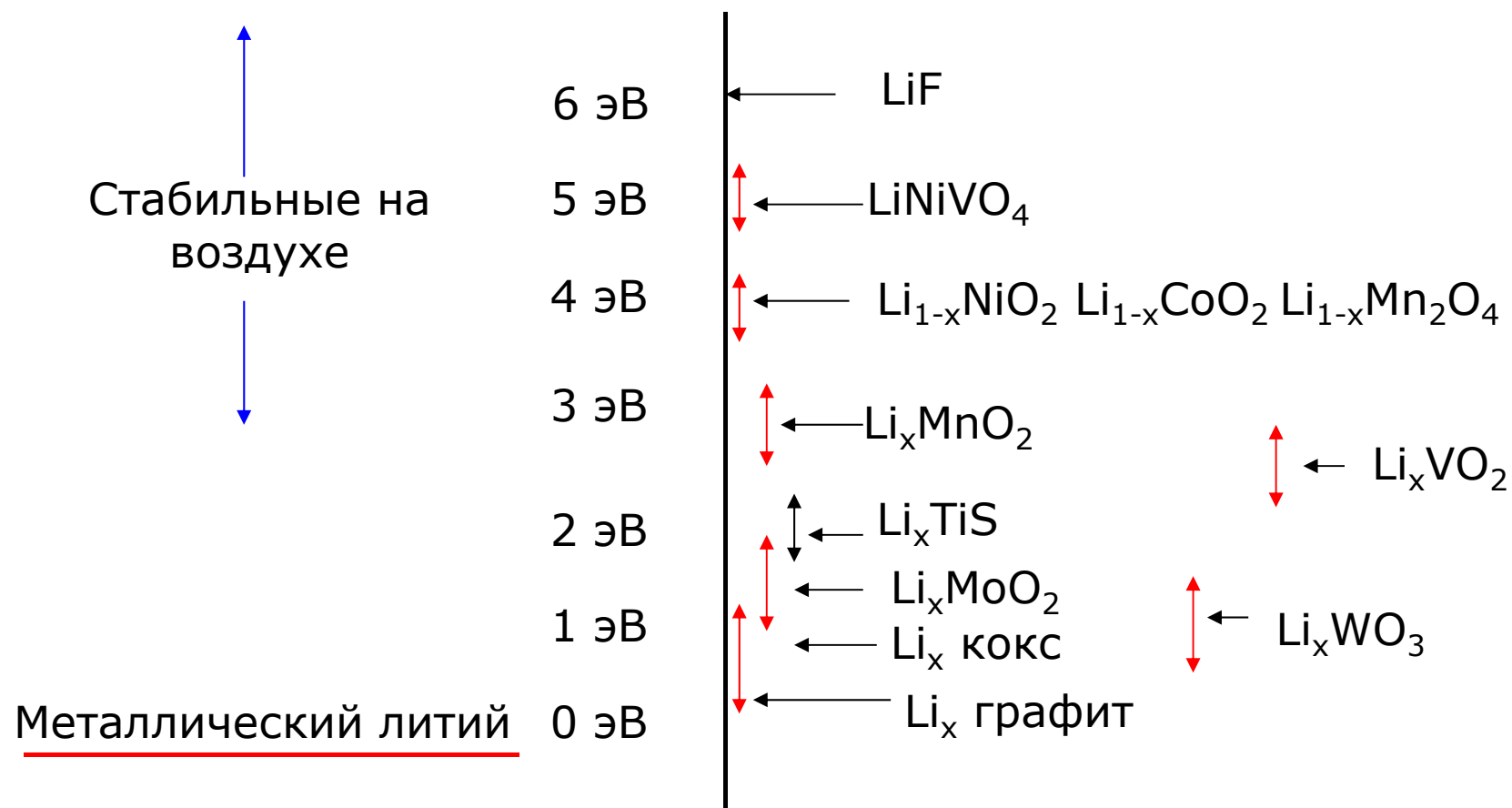


BMP

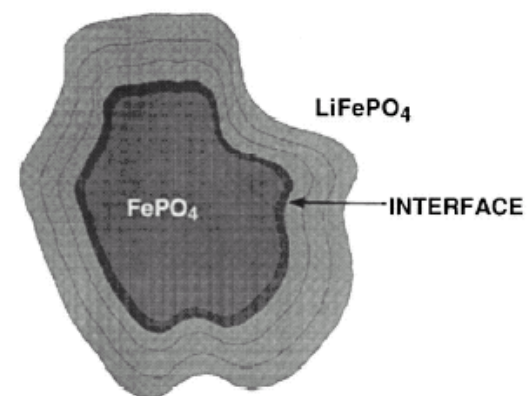
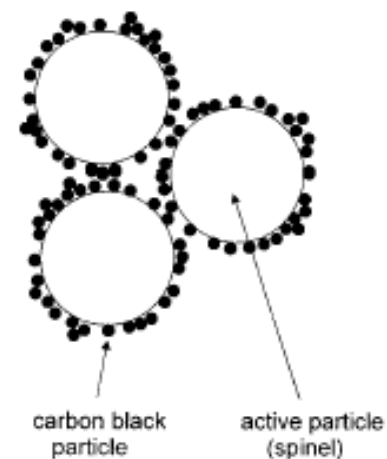
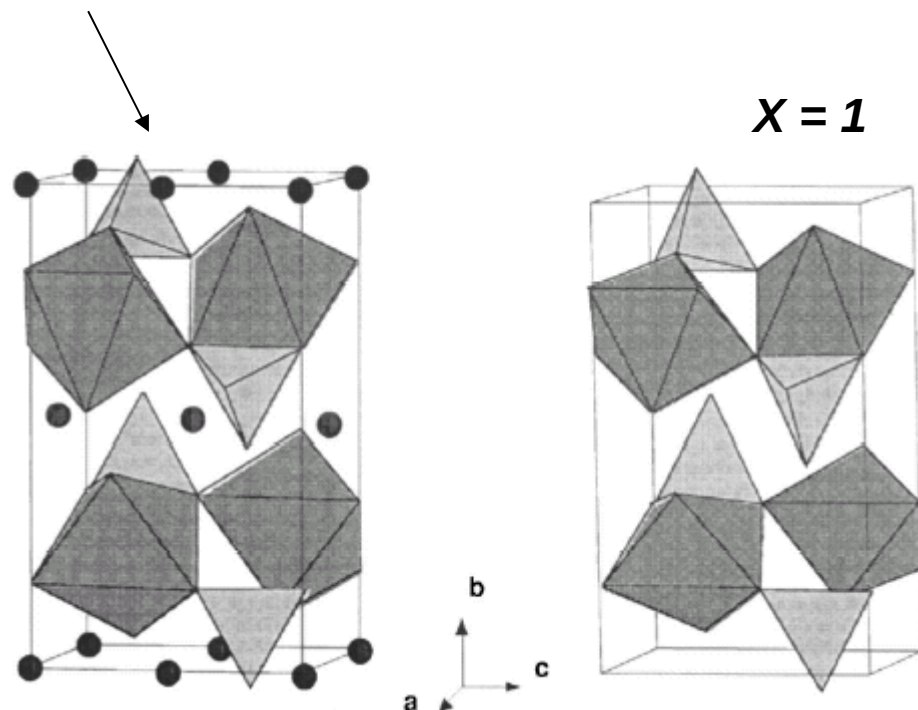


TDP

Равновесные потенциалы литиевых интеркалятов

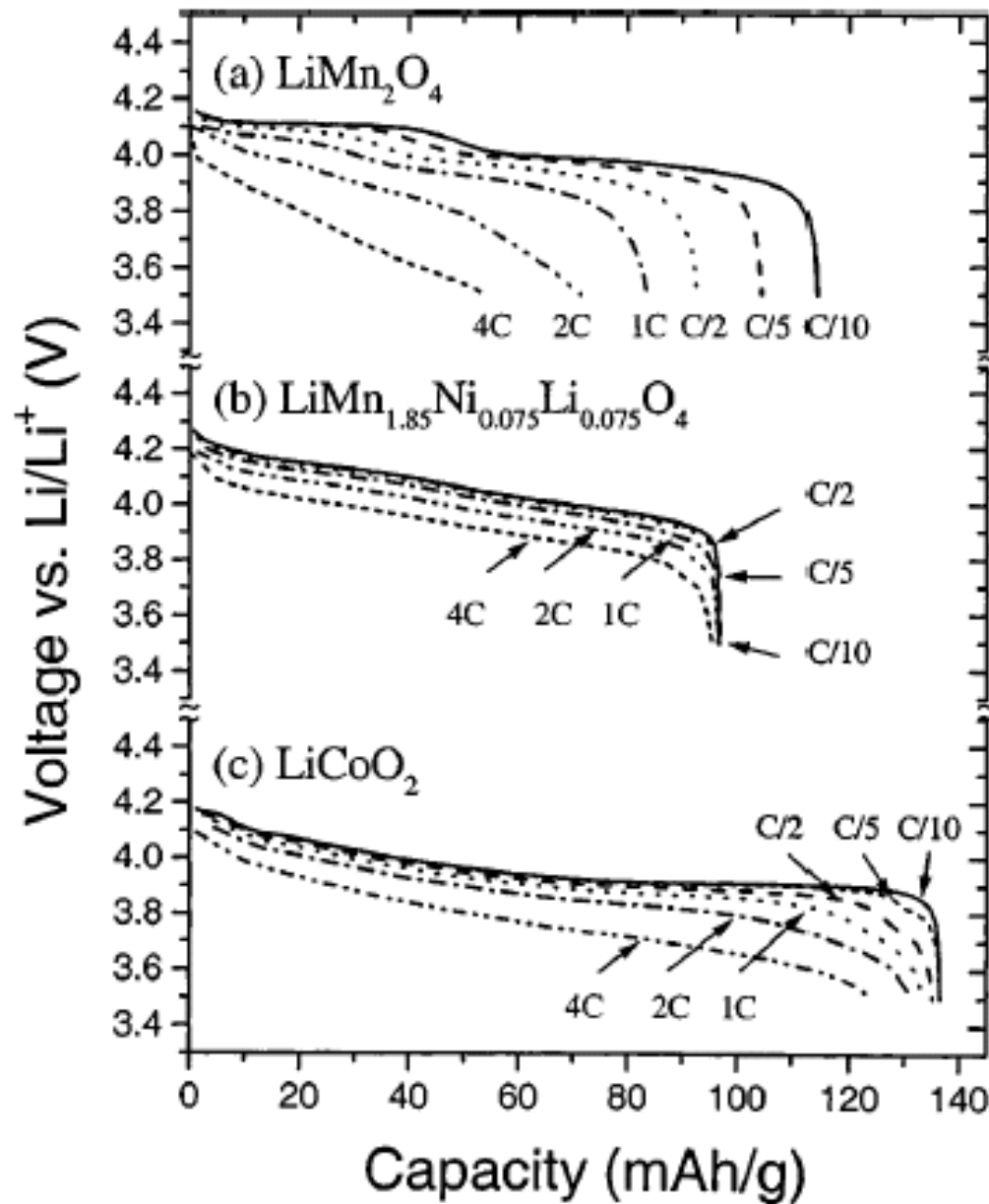


Новое поколение: сложные фосфаты



	LiFePO ₄	FePO ₄
Space Group	Pb nm	Pb nm
<i>a</i> (Å)	6.008 (3)	5.792 (1)
<i>b</i> (Å)	10.334 (4)	9.821 (1)
<i>c</i> (Å)	4.693 (1)	4.788 (1)
Volume (Å ³)	291.392 (3)	272.357 (1)

Кинетика интеркаляции-деинтеркаляции



Общепринятое обозначение плотности тока:

$C/(\text{число часов})$



Оценка эффективного коэффициента диффузии:

$$\text{Время} \cong \frac{(\text{размер частиц})^2}{D_{\text{eff}}}$$

Определяется транспортом лития и электронным транспортом

Интеркаляция в графитизированные углеродные материалы

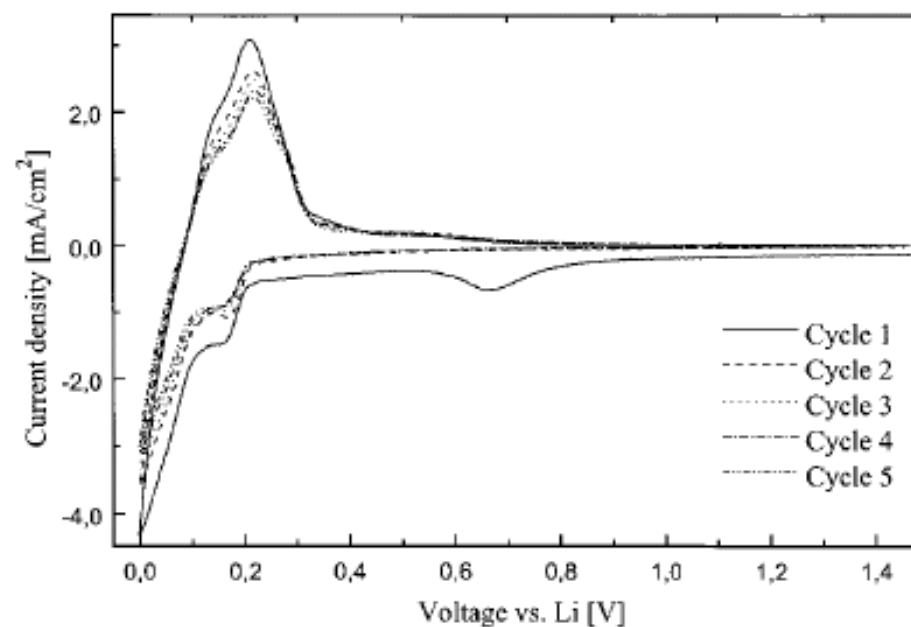
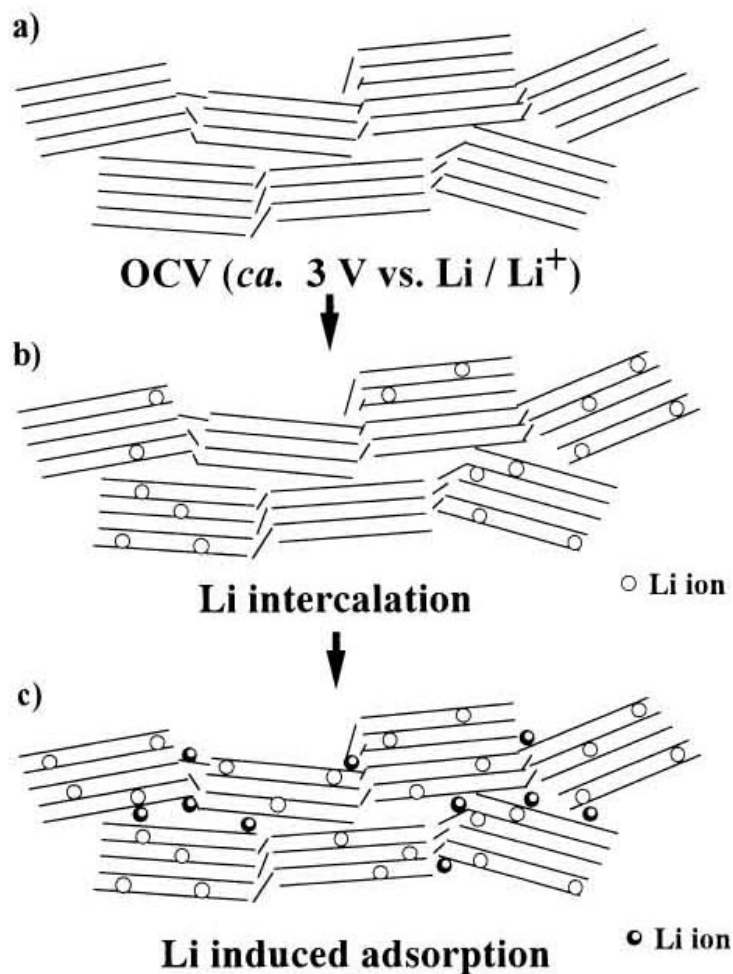
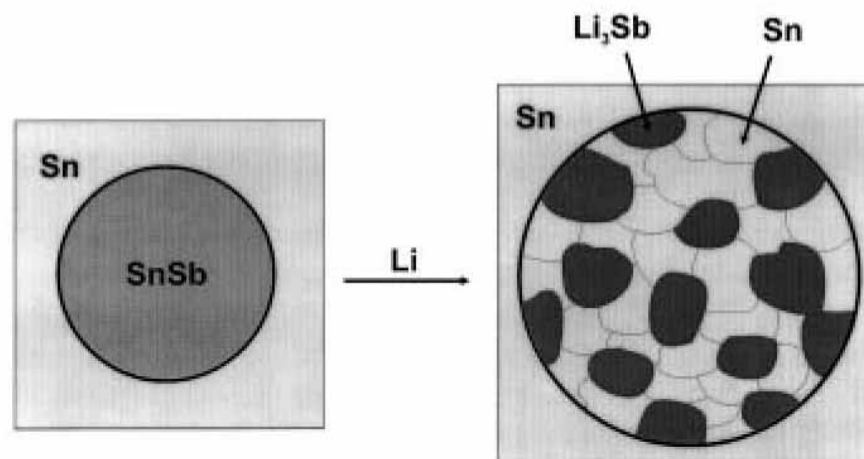
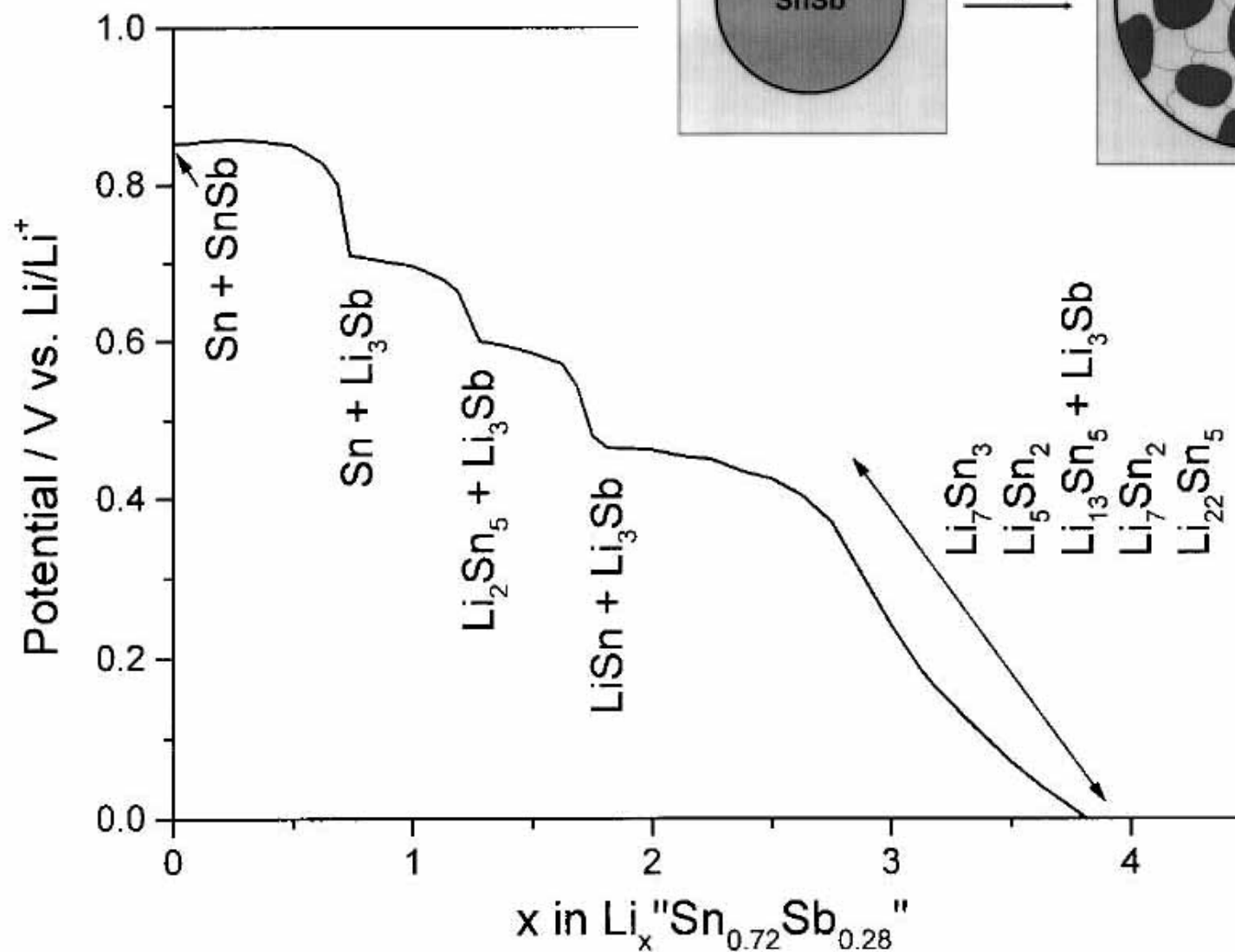
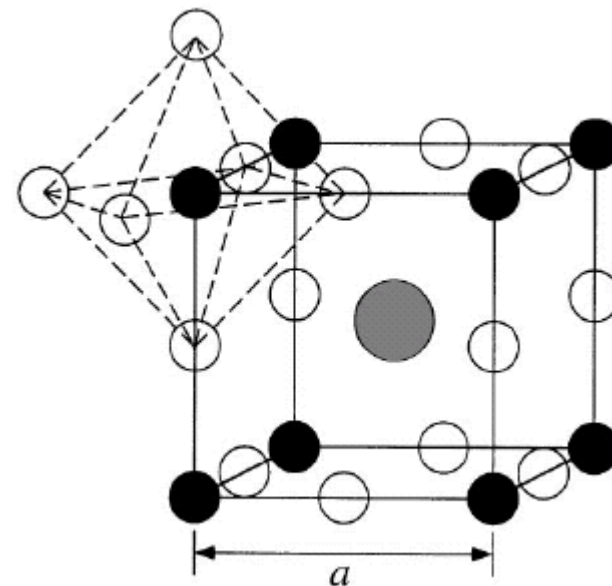
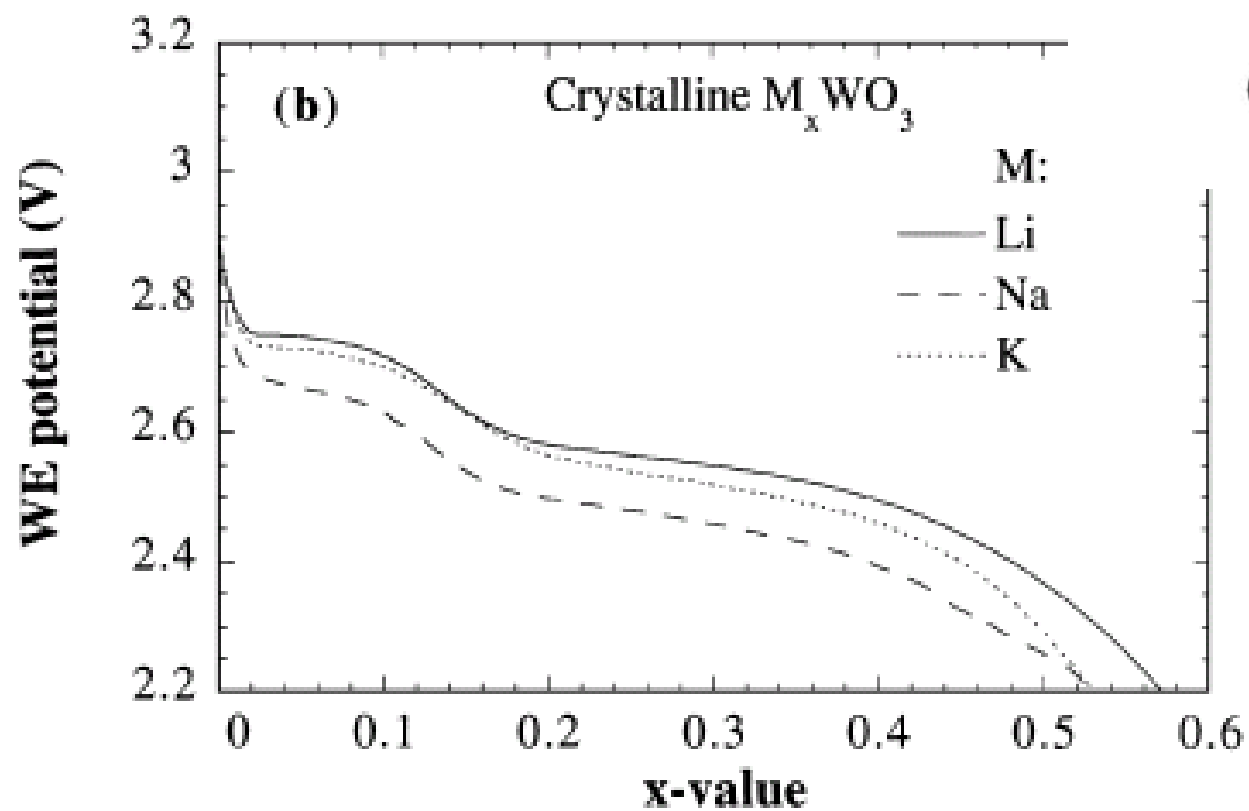


Fig. 2 Cyclic voltammograms of an Li_xC_6 electrode (graphite material) in propylene carbonate – 1 M LiClO_4 electrolyte (sweep rate 0.1 mV/s)

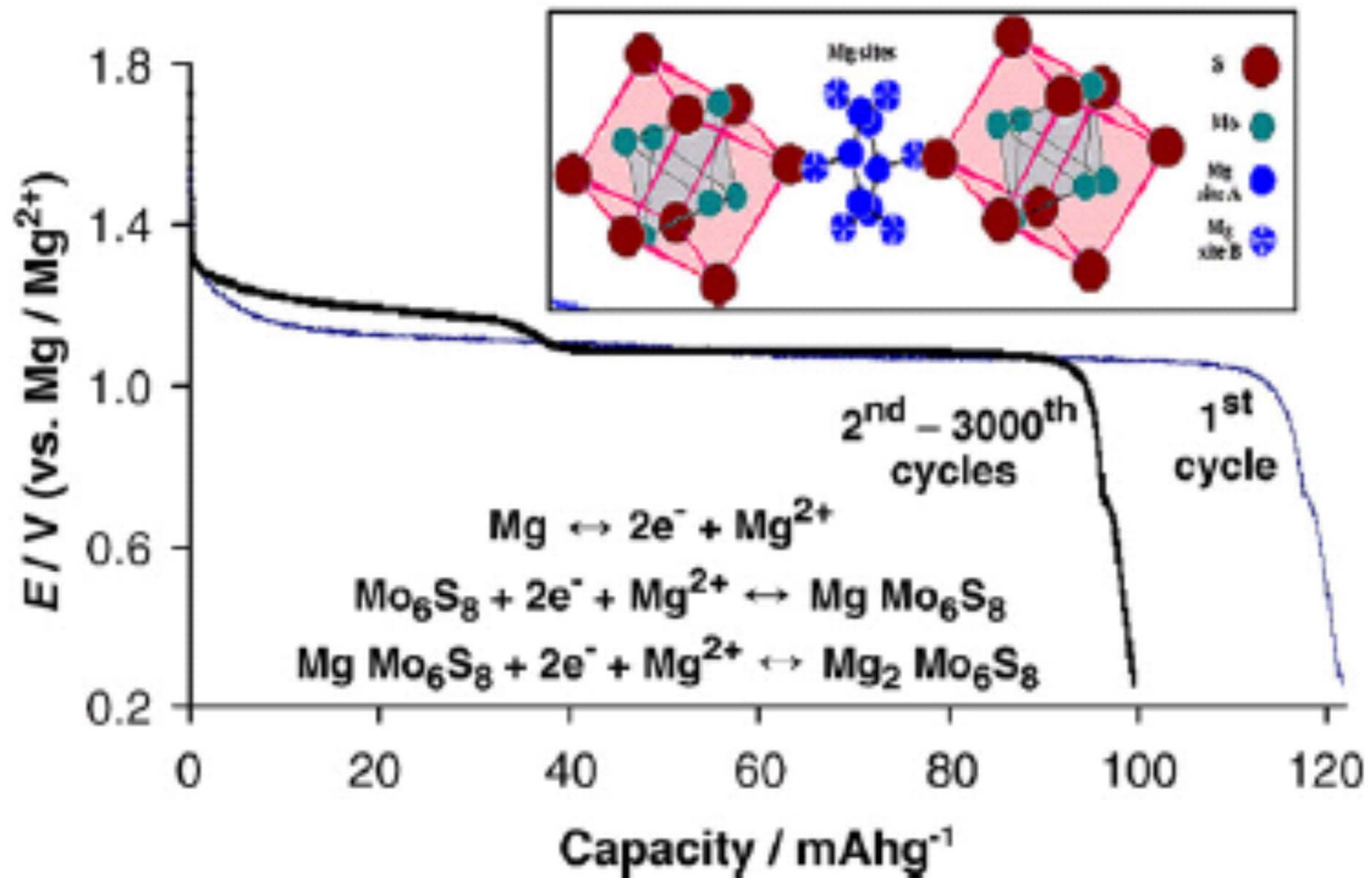
Альтернатива: литий-итеркалируемые сплавы

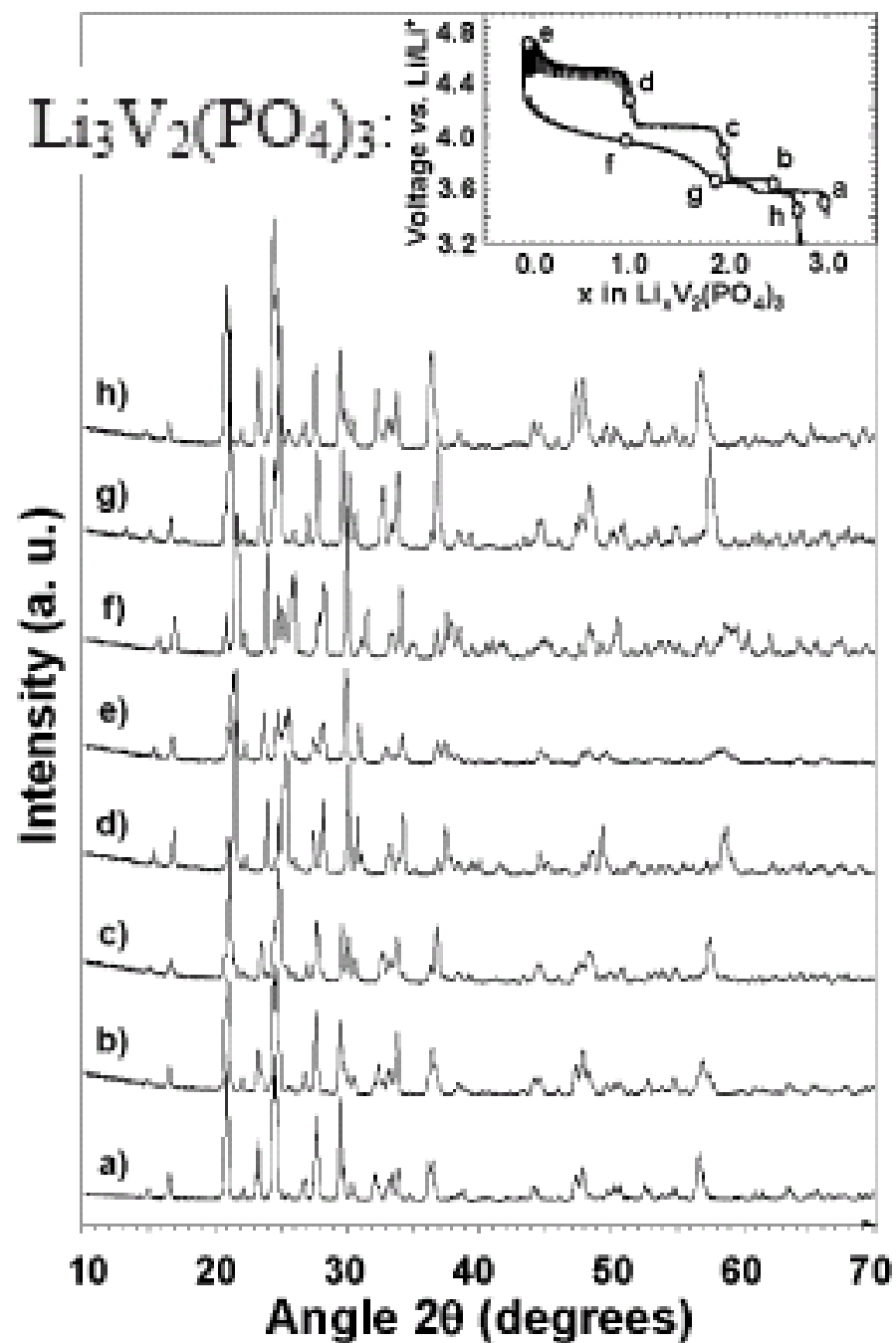
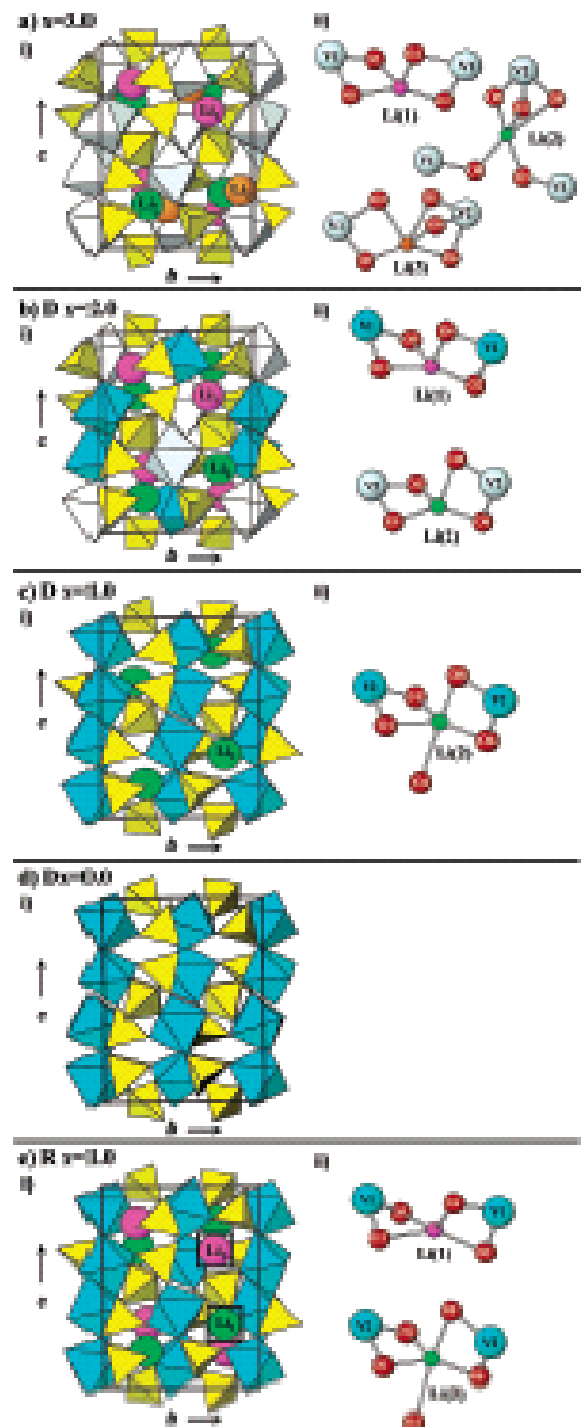


**Альтернатива:
нестехиометрические оксиды
вольфрама**

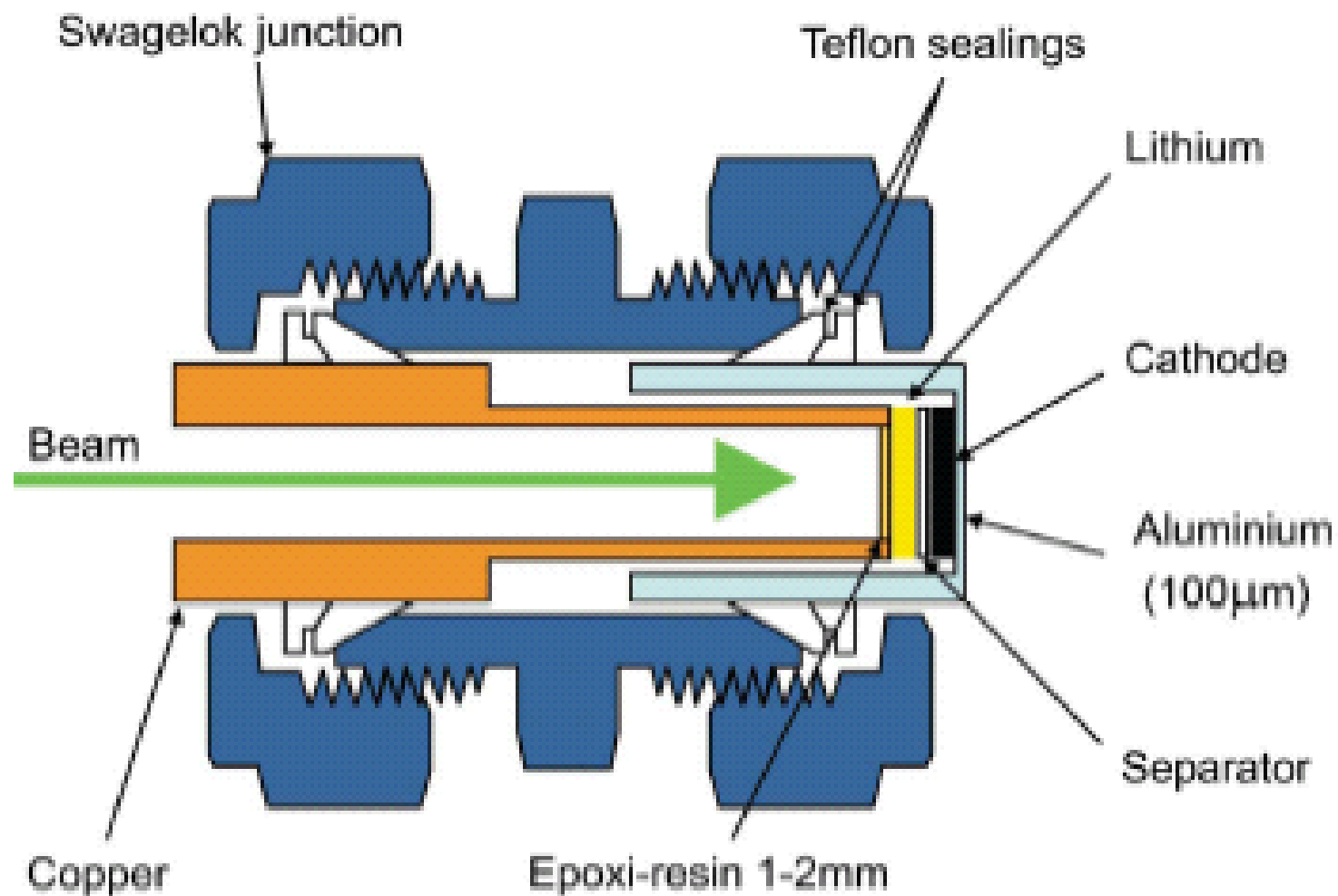


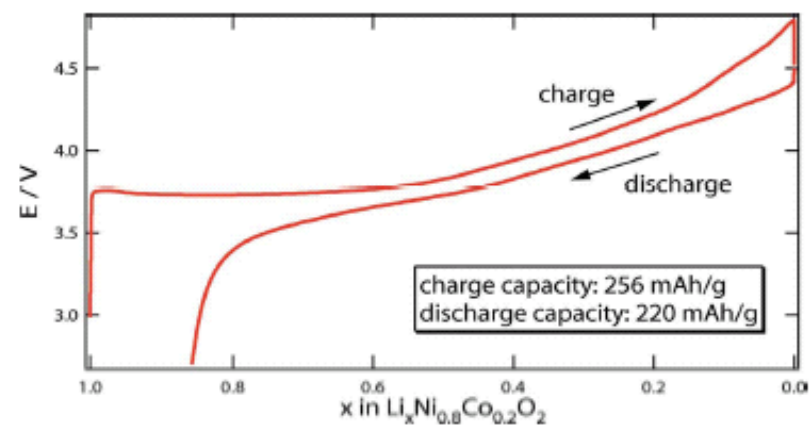
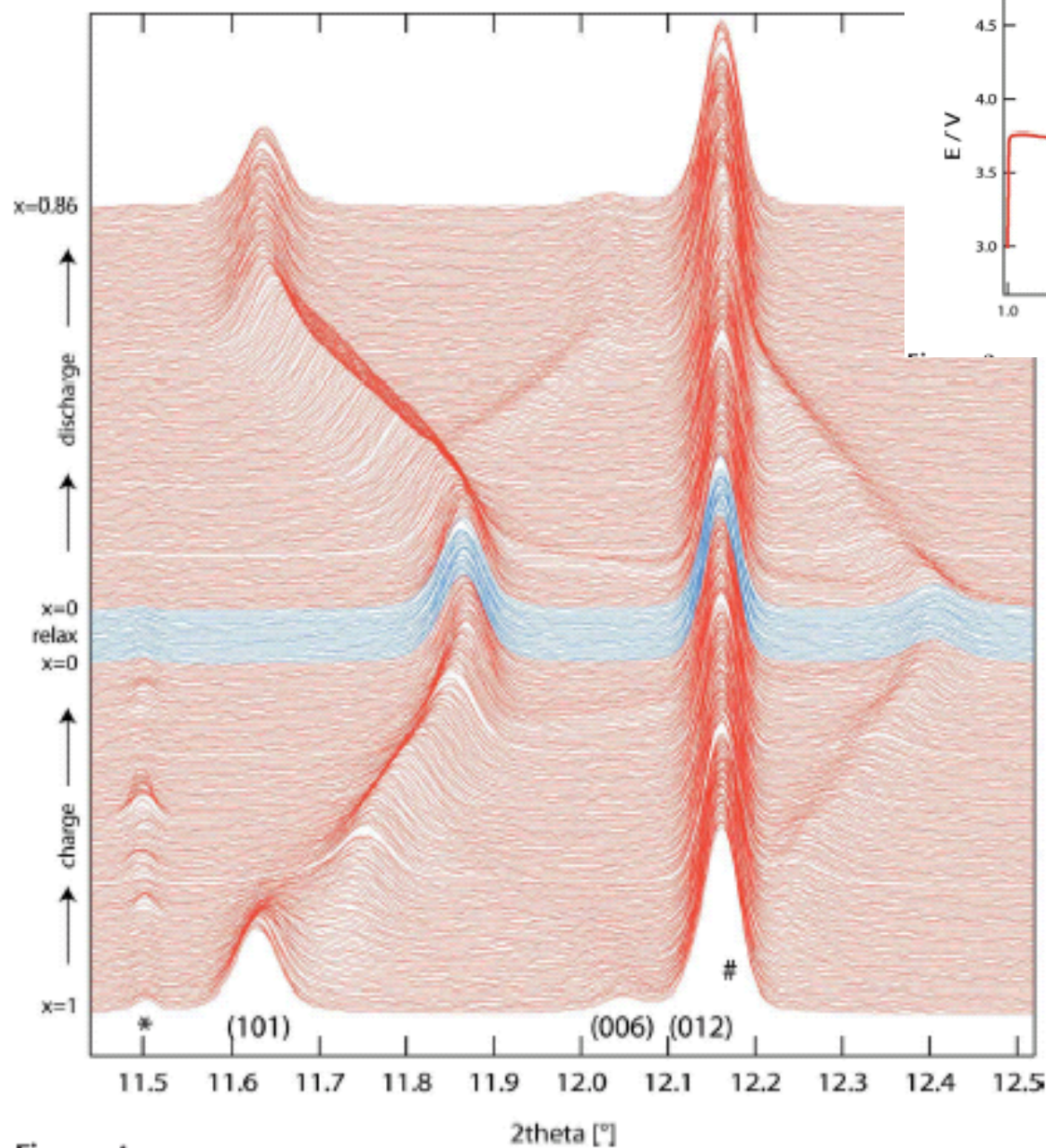
Интеркаляция магния





In situ дифракция





In situ дифракция