

5. Электрохимические устройства с перезаряжаемыми электродными материалами

- сорбция водорода (палладий, интерметаллиды)
- интеркаляция протона (перезаряжаемые оксиды)
- интеркаляция катионов
- интеркаляция анионов
- интеркаляция кислорода

Перенос электрона → транспорт в твердой фазе ←



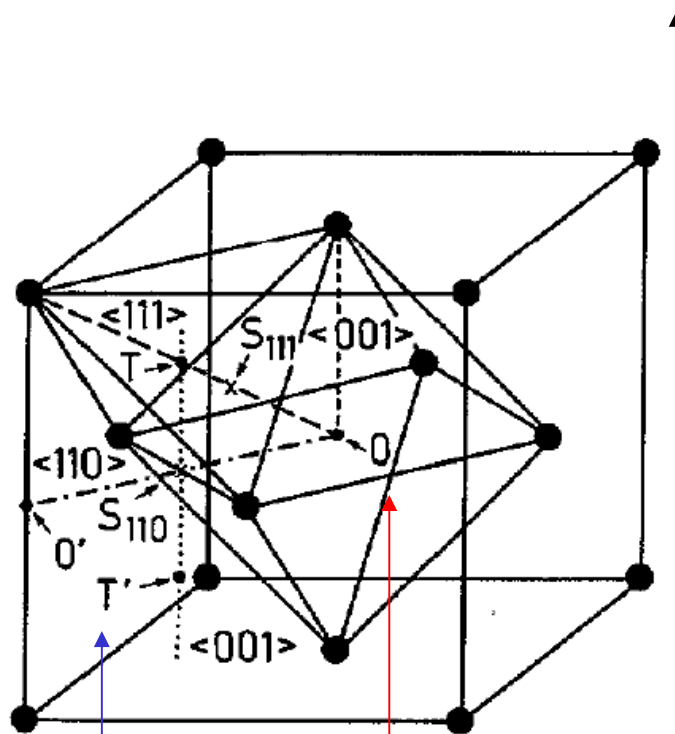
Внеэлектрохимические задачи (химия твердого тела + ионный транспорт в кристаллах)

Побочные (для работы устройства) электродные процессы, например, выделение водорода/кислорода на интеркалируемых материалах

Методические приемы для характеристики транспорта заряда в твердой фазе («электроаналитические» методы)

Электрохимическое получение интеркалируемых материалов

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

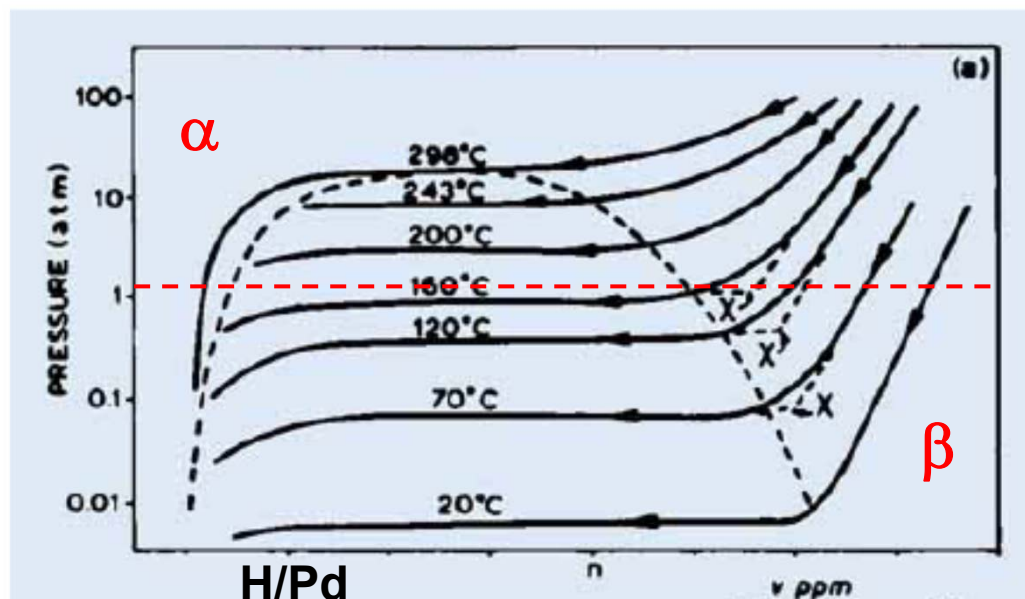


**Октаэдрические
пустоты** ($x \leq 1$ в PdH_x)

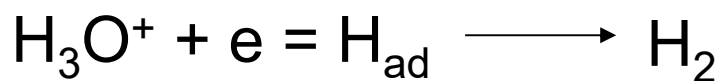
**Тетраэдрические
пустоты** ($x > 1$ в PdH_x)

Приложения: мембранная очистка водорода

давление



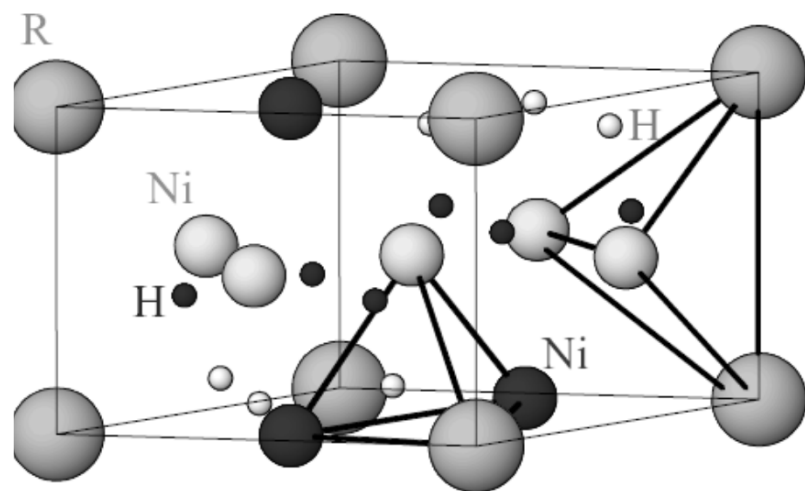
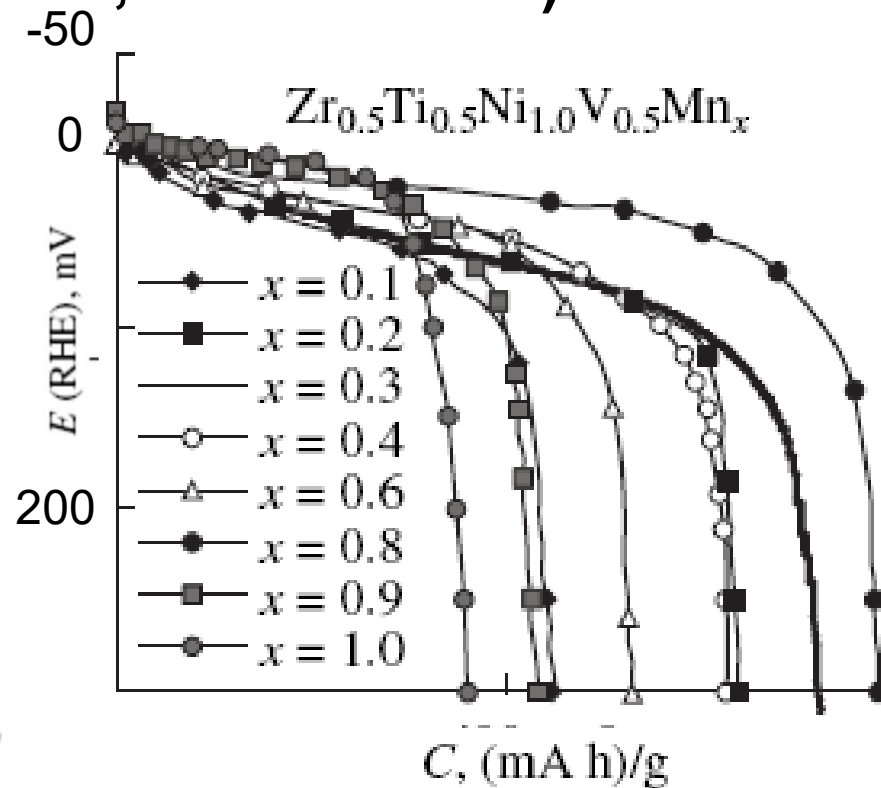
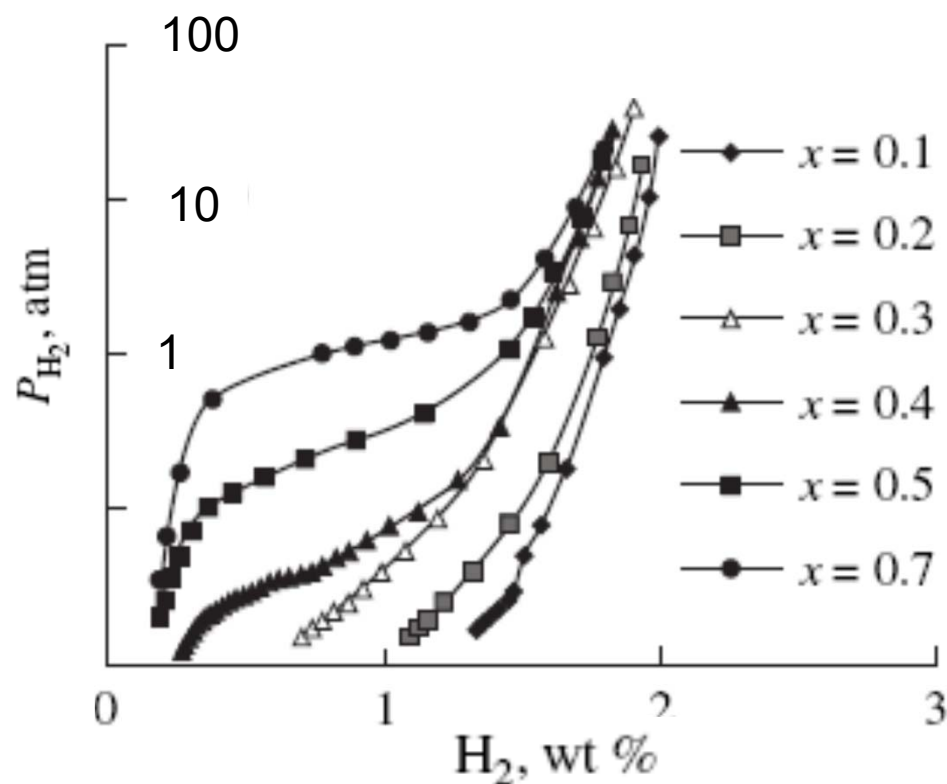
потенциал



PdH_x

Коэффициенты
диффузии H
 $10^{-7} - 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$

Интерметаллиды



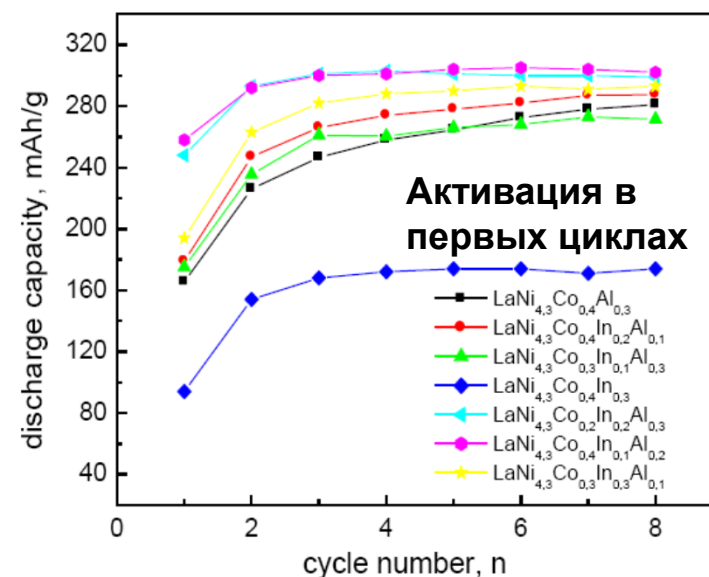
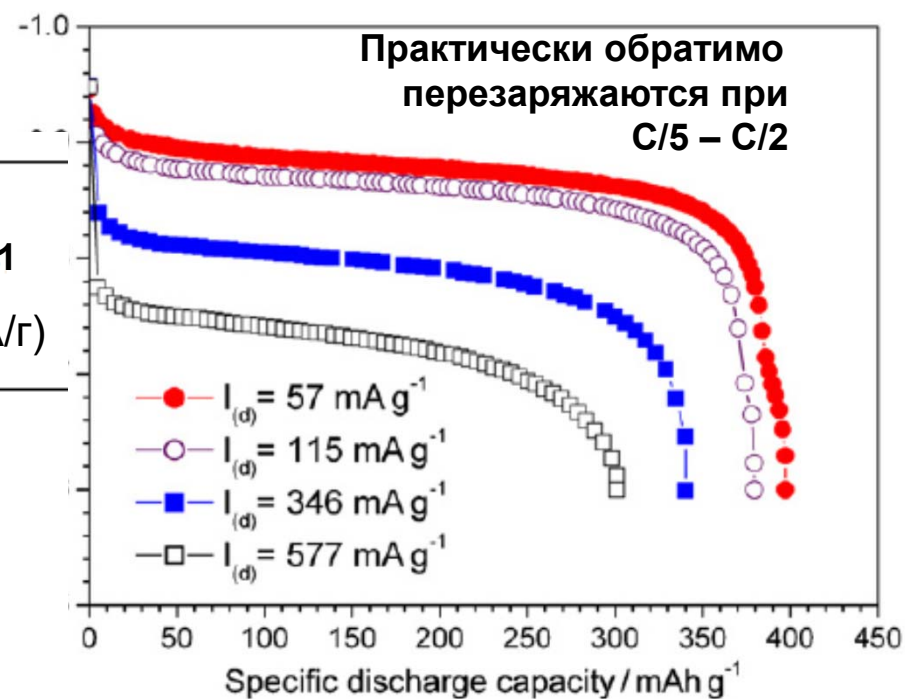
Функционируют в щелочных растворах!

Второй электрод – $NiOOH/Ni(OH)_2$

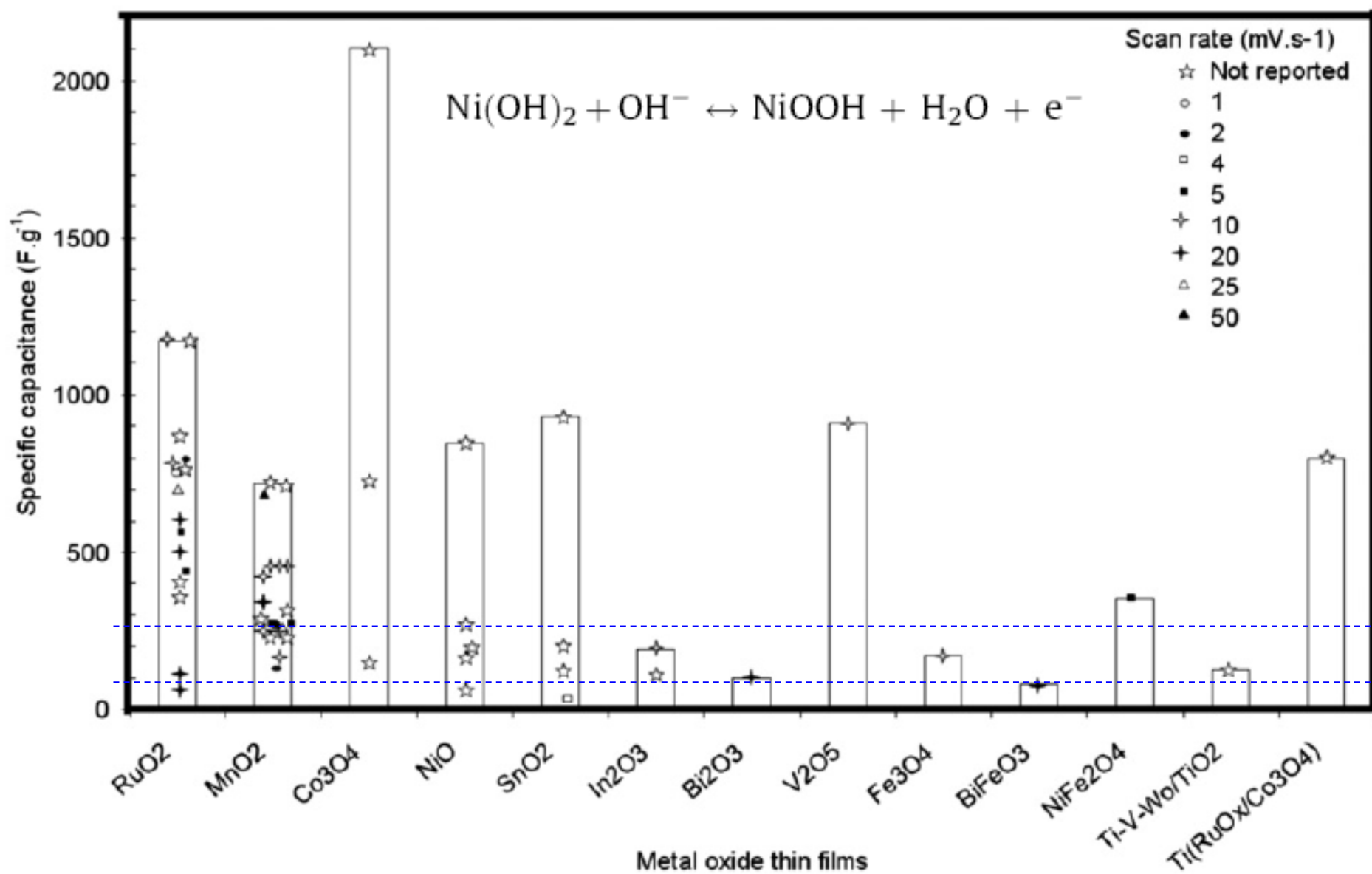
AB_5

Коэффициенты
диффузии H
 $10^{-9} - 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$

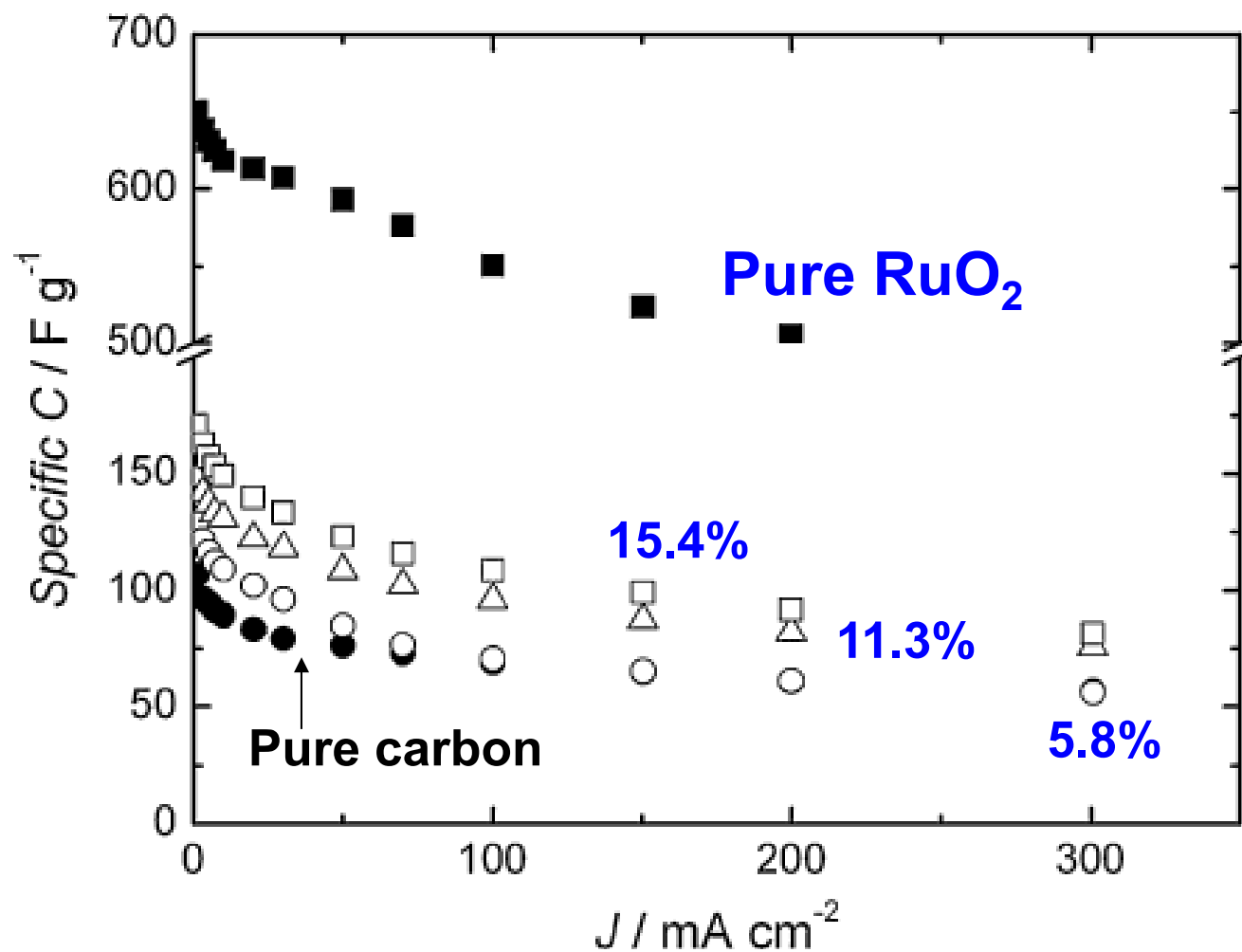
Alloy	Max. cap mAh g ⁻¹ (при токе, mA/г)
Zr(V _{0.2} Ni _{0.8}) ₂	285 (12)
Zr(V _{0.2} Ni _{0.8}) ₂	285 (12)
Zr _{0.5} Ti _{0.5} V _{0.5} Ni _{1.3} Cr _{0.2}	300 (50)
Zr _{0.8} Ti _{0.2} V _{0.6} Mn _{0.3} Ni _{0.9} Fe _{0.2}	350 (50)
Zr _{0.8} Ti _{0.2} V _{0.6} Mn _{0.3} Pd _{0.1} Ni _{0.8} Fe _{0.2}	346 (50)
Zr _{0.5} Ti _{0.5} V _{0.6} Mn _{0.2} Pd _{0.1} Ni _{0.8} Fe _{0.2}	372 (50)
LaNi _{4.7} Sn _{0.3}	308 (10)
La _{0.9} Y _{0.1} Ni _{4.7} Sn _{0.3}	287 (10)
La _{0.8} Y _{0.2} Ni _{4.7} Sn _{0.3}	268 (10)
La _{0.7} Y _{0.3} Ni _{4.7} Sn _{0.3}	198 (10)
La _{0.7} Y _{0.3} Ni _{4.6} Sn _{0.3} Co _{0.1}	221 (10)
La _{0.9} Zr _{0.1} Ni _{4.5} Al _{0.5}	289 (93)
La _{0.85} Zr _{0.15} Ni _{4.5} Al _{0.5}	271 (93)
La _{0.8} Zr _{0.2} Ni _{4.5} Al _{0.5}	254 (93)
LaNi _{4.7} Al _{0.3}	290 (120)



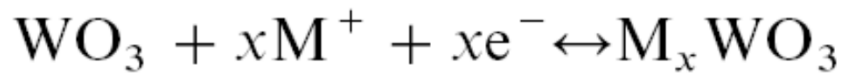
Перезаряжаемые оксиды



Гибридные суперконденсаторы

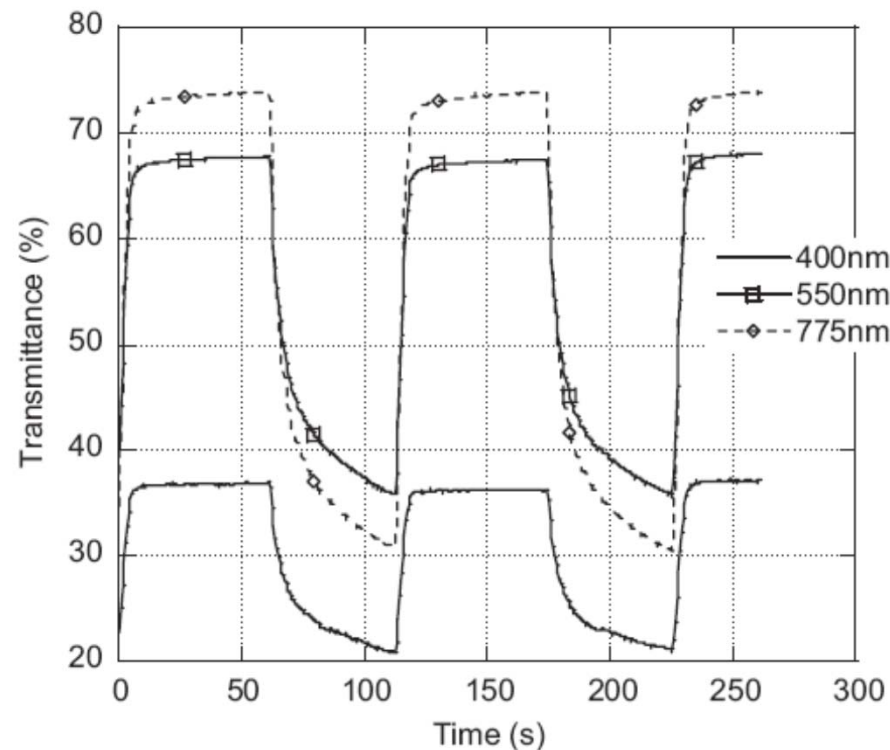
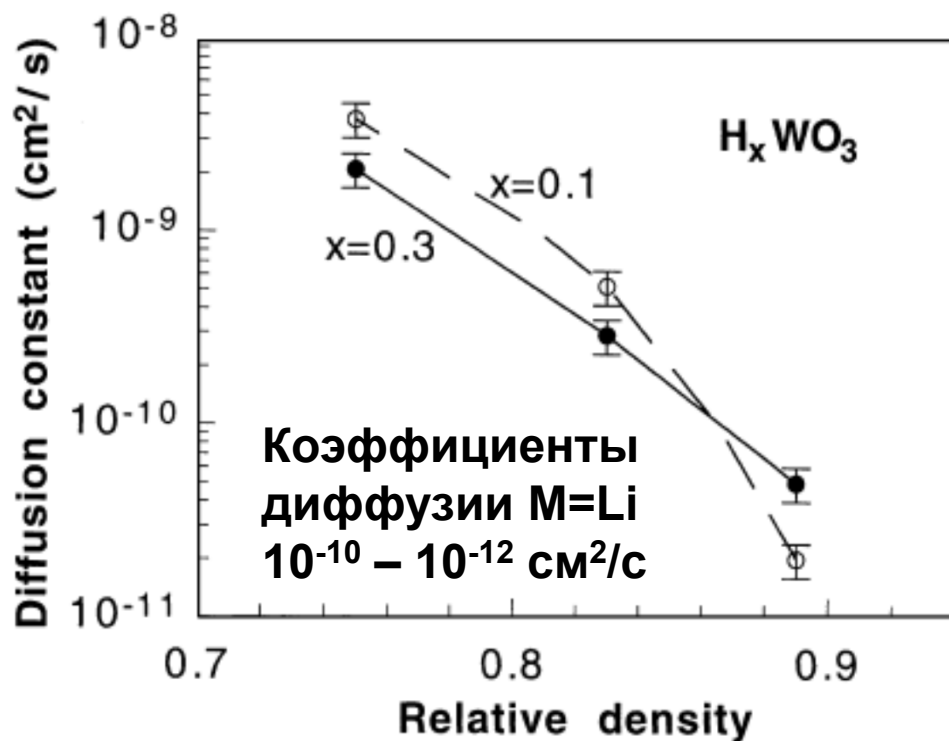
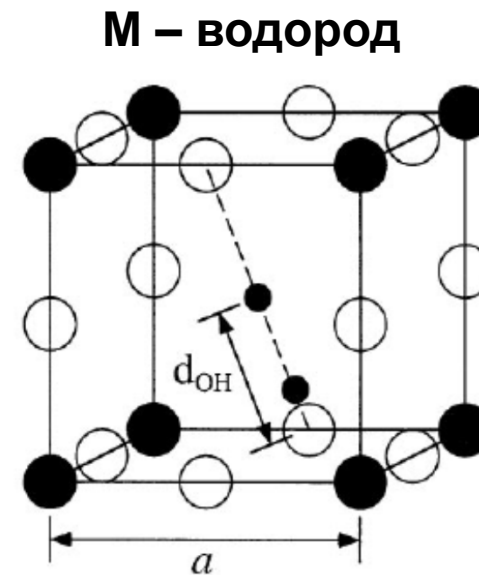
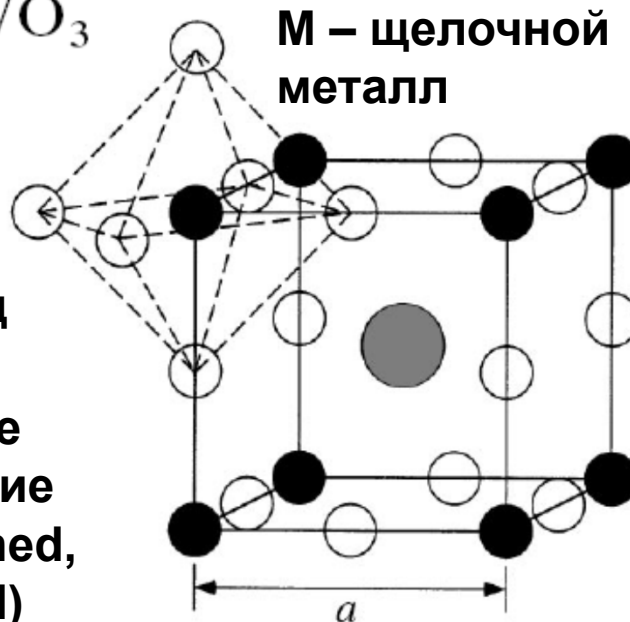


Углерод – повышает
проводимость, оксид
- емкость.



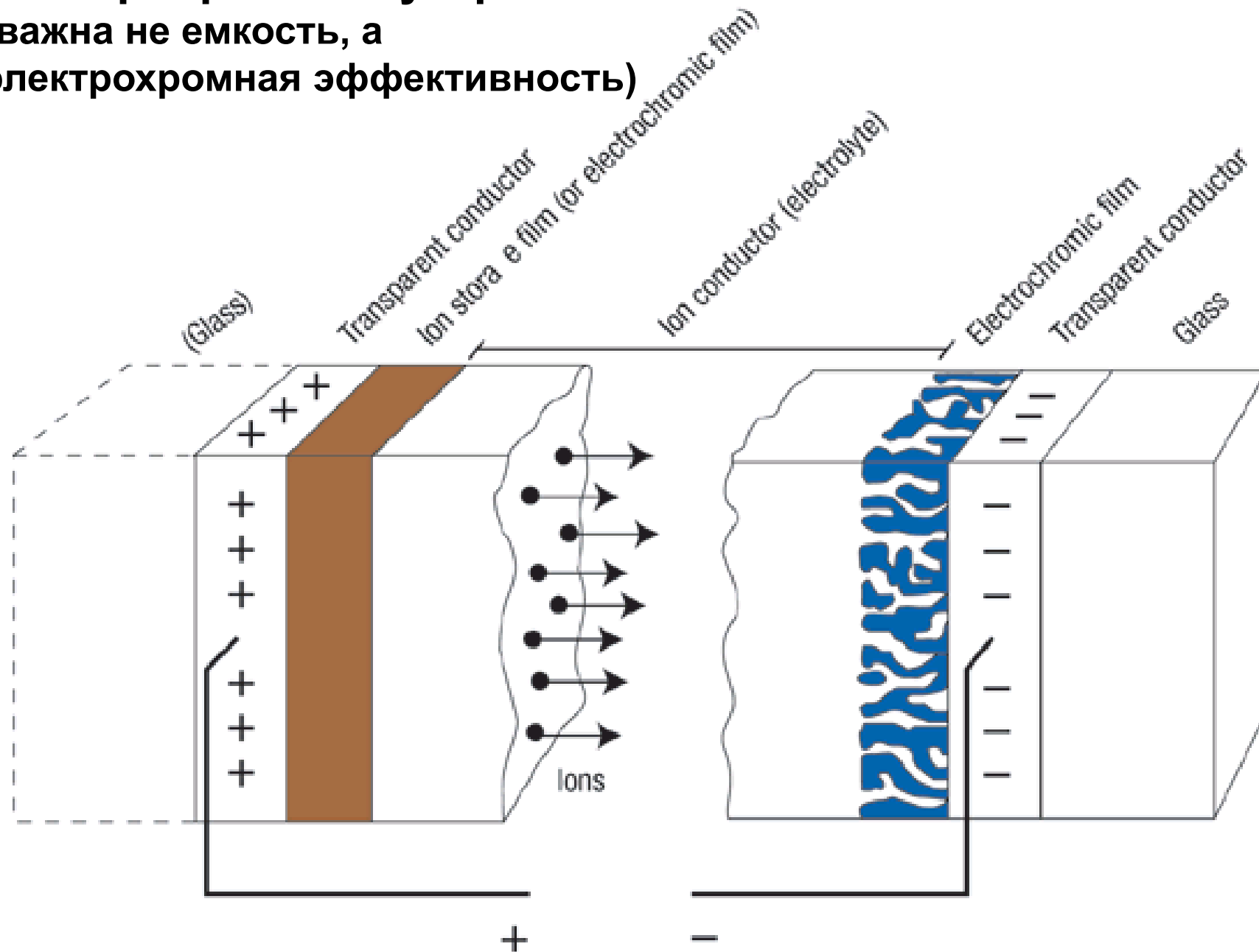
$$CE = \log(T_b/T_c)/Q$$

↑ coloration efficiency/электрохромная эффективность
 ↑ заряд
 ↑ оптическое пропускание (b – bleached, c – colored)



Электрохромные устройства

(важна не емкость, а электрохромная эффективность)

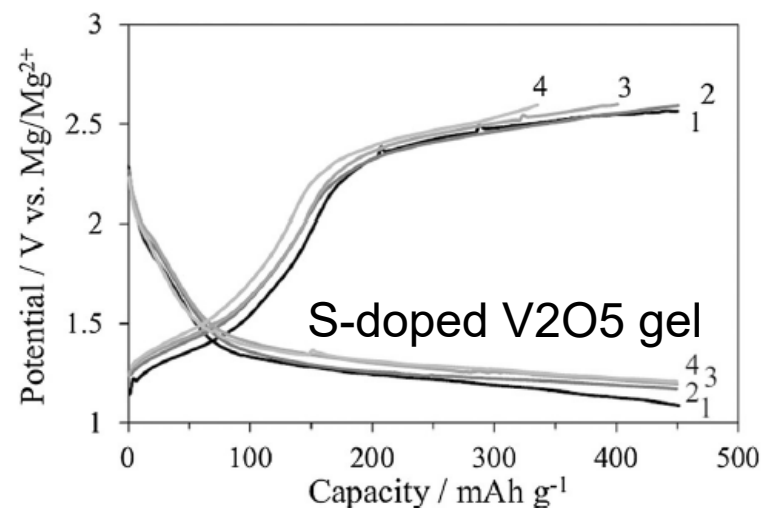
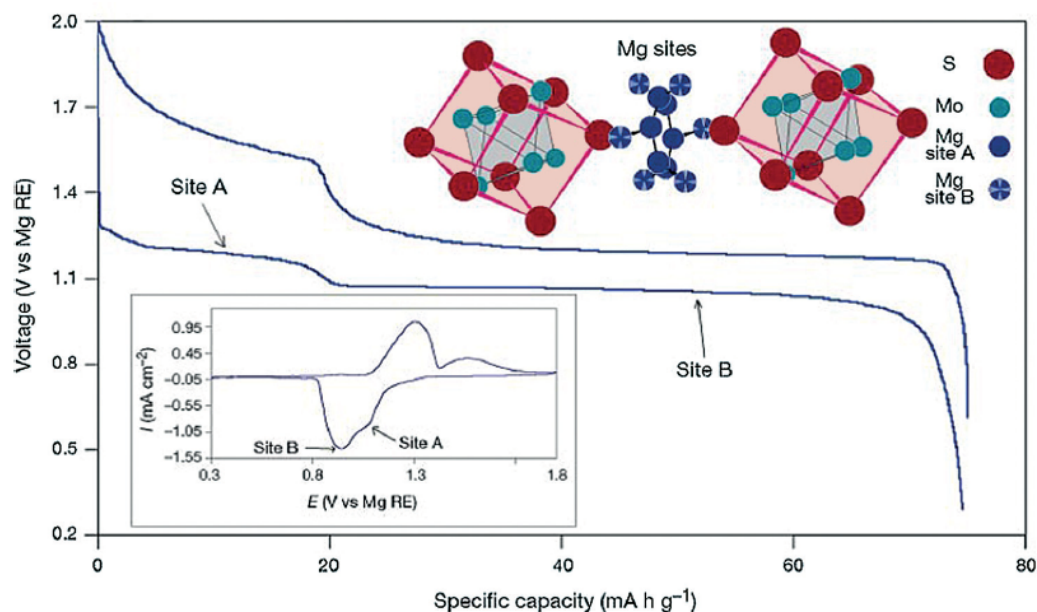


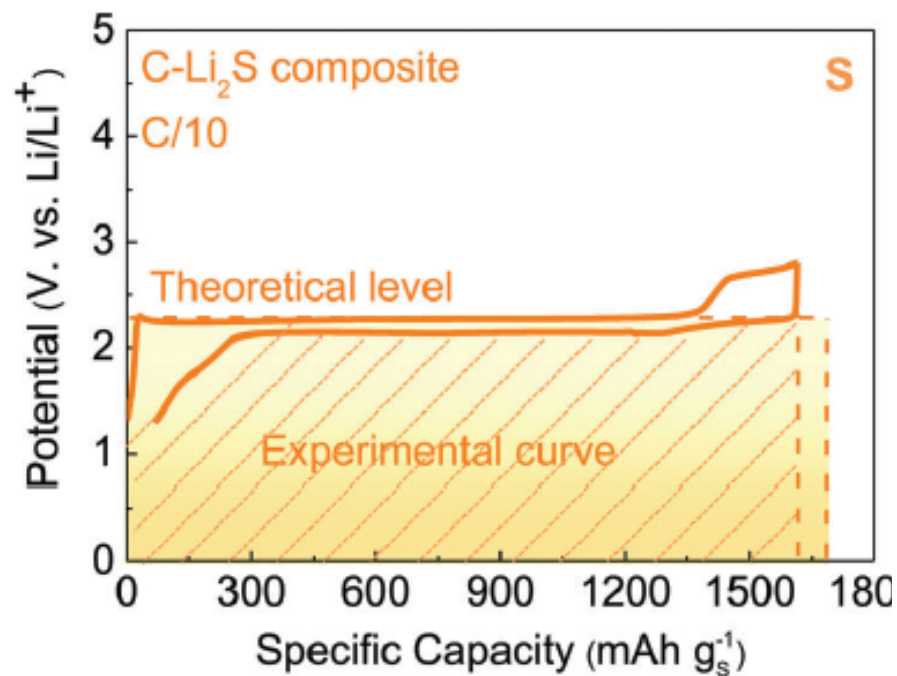
Li-ионные аккумуляторы и аналоги

Достигаемые!

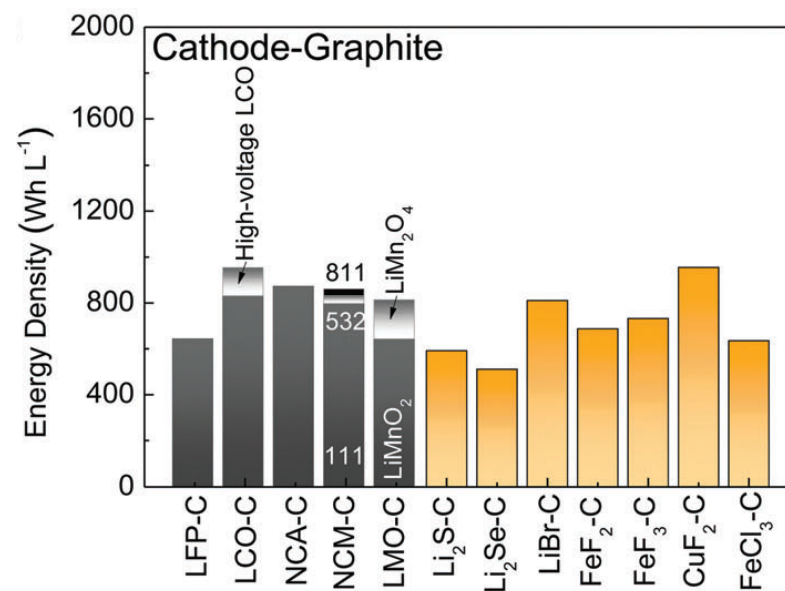
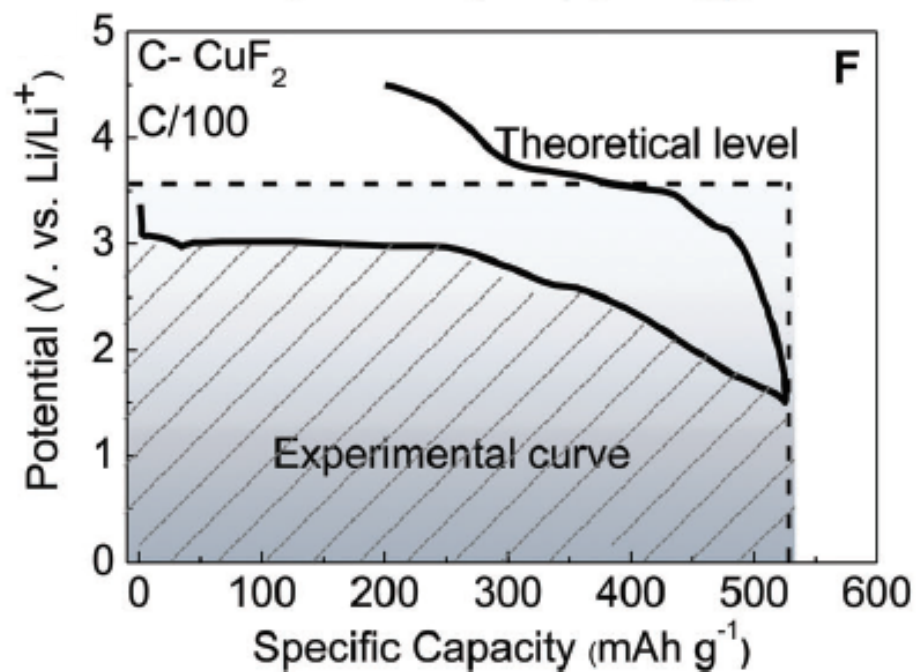
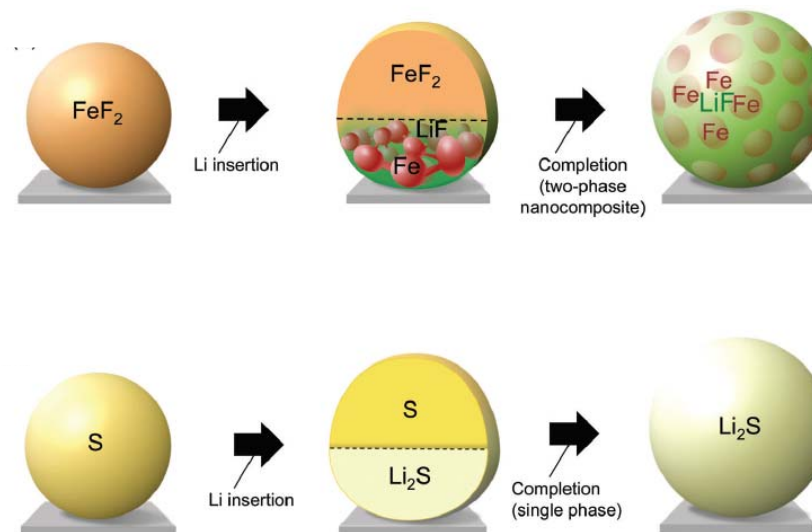
Acronym	Cathode	Anode	Cell voltage (V)	Energy density (Wh/kg)
LCO	LiCoO_2	Graphite	3.7–3.9	140
LNO	LiNiO_2	Graphite	3.6	150
NCA	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	Graphite	3.65	130
NMC	$\text{LiNi}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_{1-\alpha-\beta}\text{O}_2$	Graphite	3.8–4.0	170
LMO	LiMn_2O_4	Graphite	4	120
LNM	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	Graphite	4.8	140
LFP	LiFePO_4	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	2.3–2.5	100

Магний? – может быть анодом, но сложности с катодом





Conversional катоды



Электрохимические методы исследования кинетики интеркаляции-деинтеркаляции

slow scan-rate cyclic voltammetry

List of relevant techniques, namely, the fine electroanalytical tools, their input, output, time invariant parameter and differential (insertion capacity) form

Technique	Input	Output	Time invariant parameter, Φ	C_{int}
SSCV	$E^0 + vt$	$I \text{ vs. } E$	$I_p v^{-1/2} \text{ (vs. } E)$	$I_p v$
PITT	ΔE	$I \text{ vs. } t$	$It^{1/2}/\Delta E \text{ (vs. } t)$	$\Delta Q/\Delta E$
GITT	$I(\Delta t)$	$E \text{ vs. } t$	$dE/dt^{1/2} \text{ (vs. } t)$	$I(\Delta t/\Delta E)$
EIS	Δ $(E \sin(\omega t))$	$-Z''$, $Z' \text{ vs. } \omega$	A_w (the slope of Z'' or $Z' \text{ vs. } \omega^{1/2}$)	$-1/\omega Z''$ $\omega \rightarrow 0$

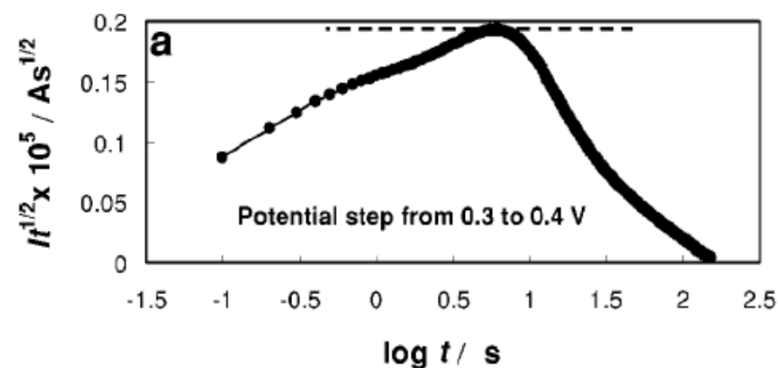
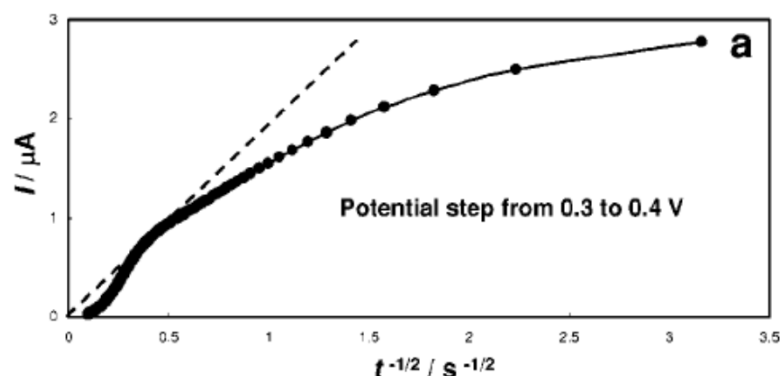
Comment: The diffusion time, τ_d , is a simple function of the time-dependent kinetic parameter ($It^{1/2}/\Delta E$, A_w , $I_p v^{-1/2}$, etc), characteristic of the technique applied and of the differential intercalation capacity, C_{int} .

Electrochemical impedance spectroscopy

Potentiostatic intermittent titration (= малоамплитудная хроноамперометрия)

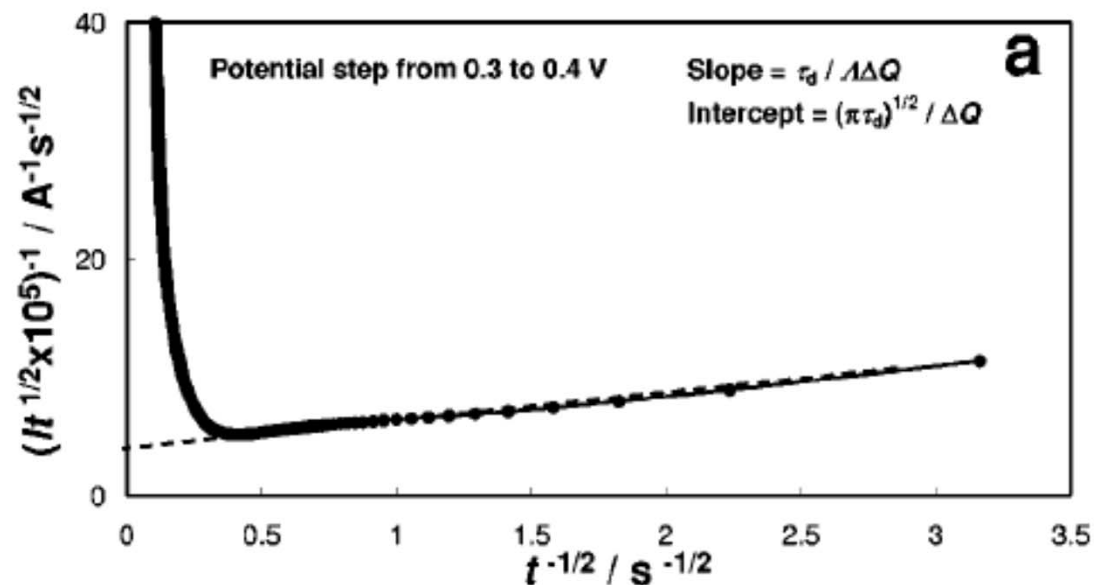
Galvanostatic intermittent titration

Малоамплитудная хроноамперометрия ($It^{1/2}$ –зависящий от потенциала параметр)



Котрелл:

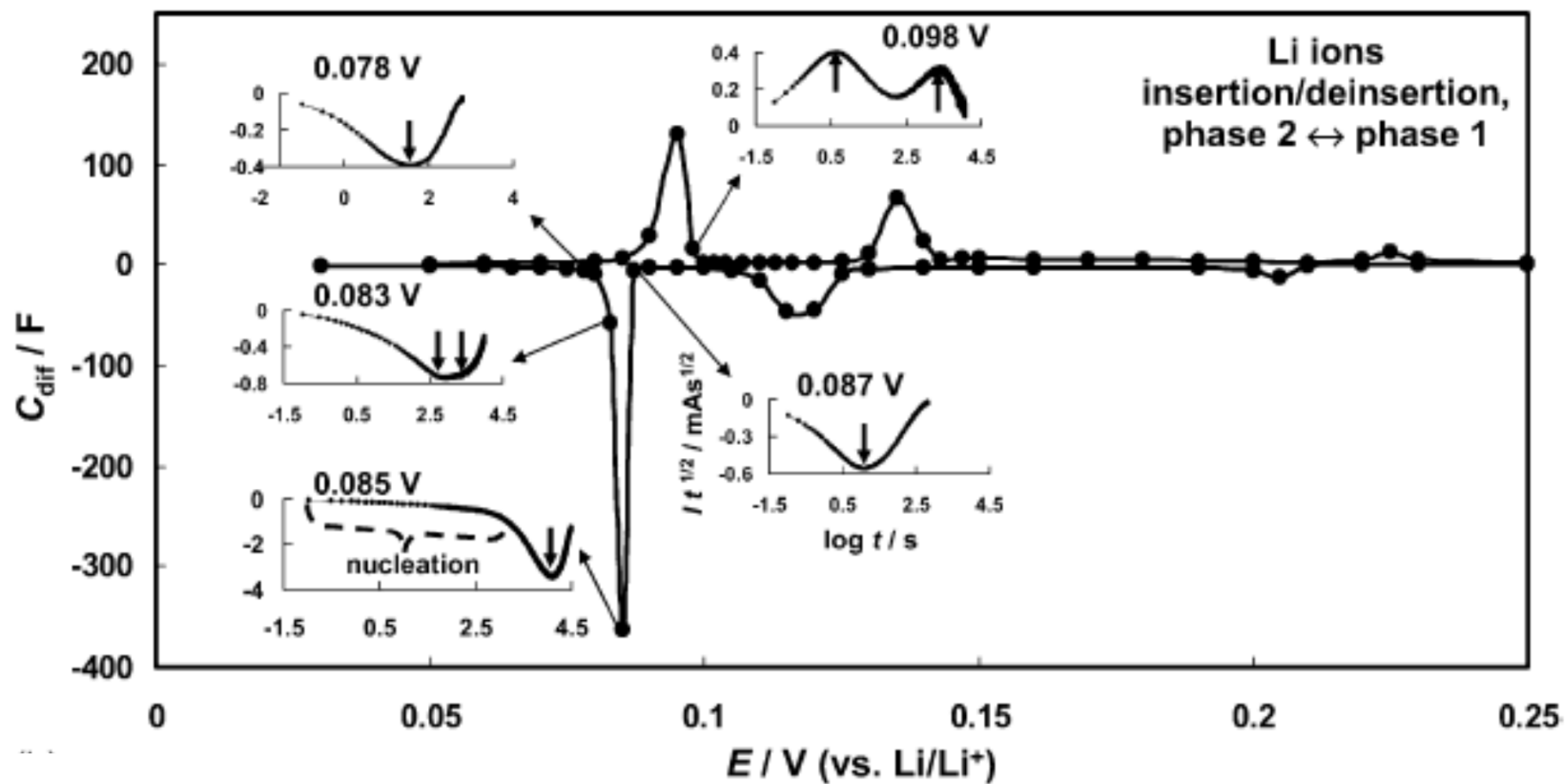
$$I(t) \cong \Delta Q (\pi t \tau_d)^{-1/2}, \quad \Delta Q = \pm n F \Delta c A L, \quad \tau_d = L^2 / D$$



J. Phys. Chem. B 2005, 109, 7420–7427

Journal of The Electrochemical Society, 152 (2) E61-E67 (2005)

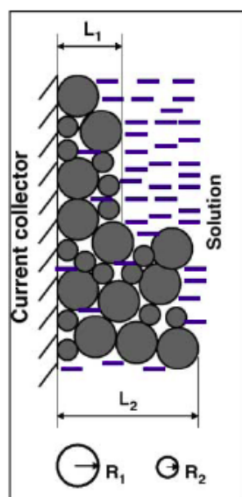
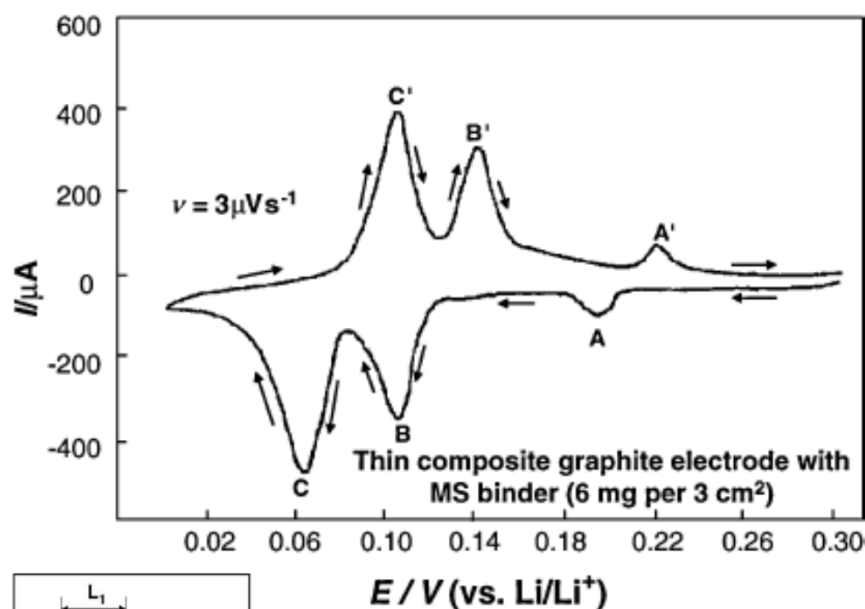
Проблемы на малых временах – нуклеация в двухфазной области



Impedance spectra of porous, composite intercalation electrodes: The origin of the low-frequency semicircles

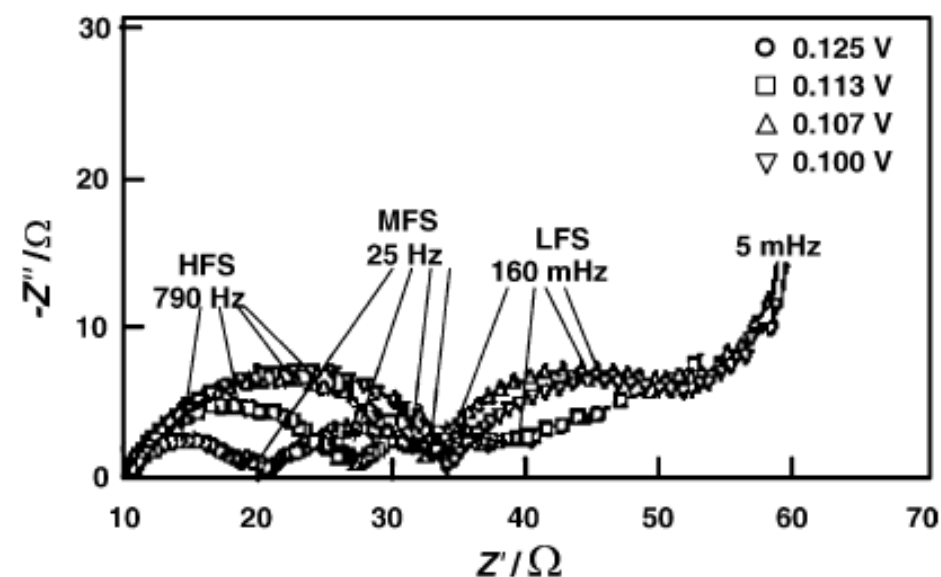
M.D. Levi*, D. Aurbach

Тест: один и тот же активный материал с разными связующими

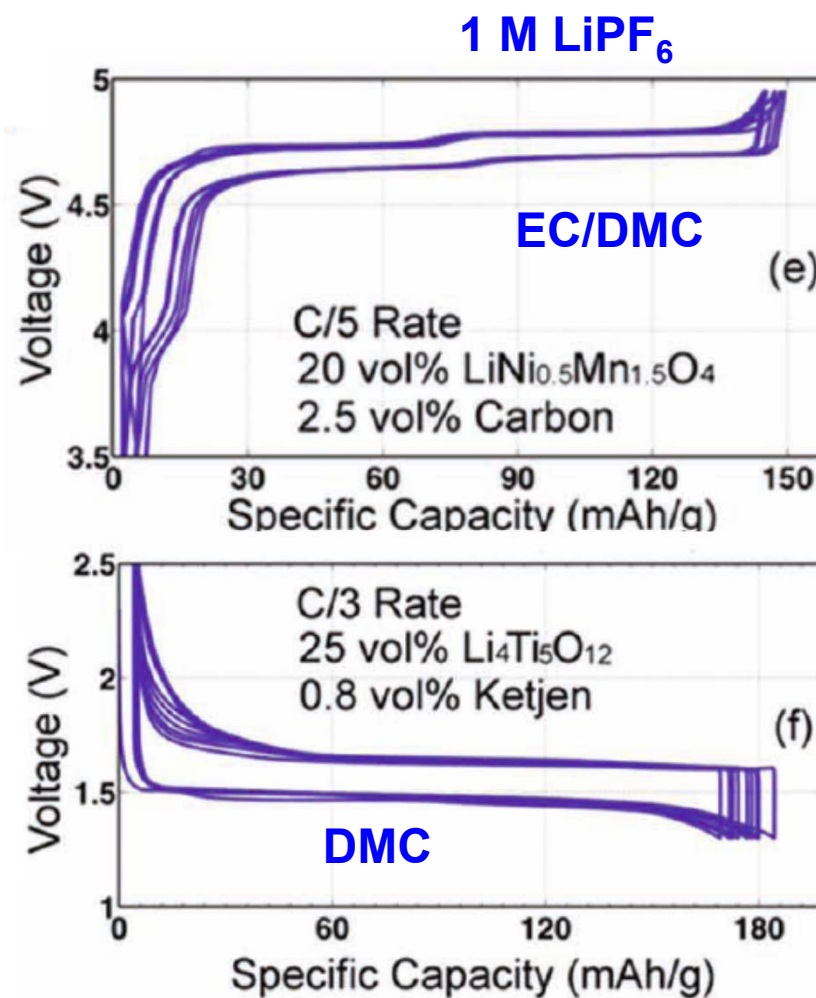
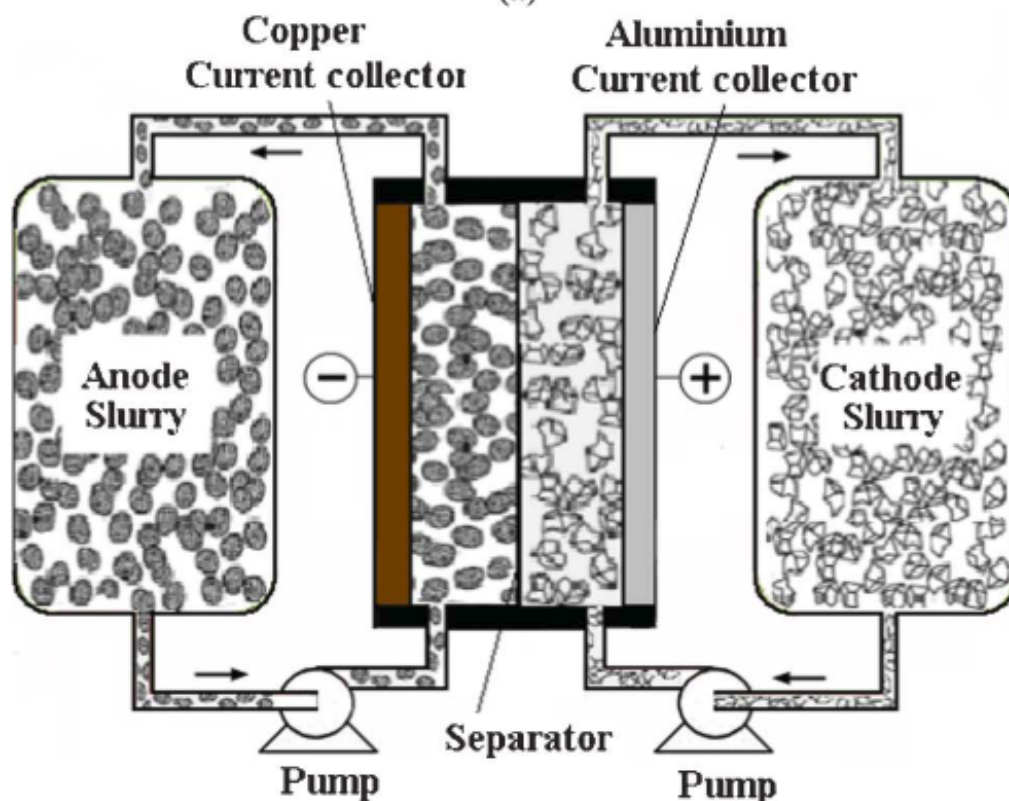


Параметры:

- геометрические (размеры частиц, толщины слоев),
- проводимости электролита и твердой фазы

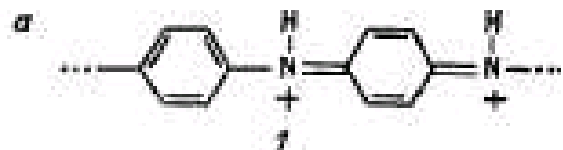


Проточные суспензионные аккумуляторы

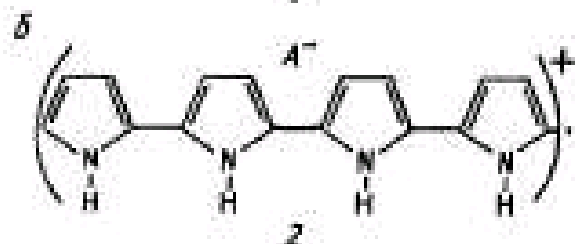


Ключевую роль играют гидродинамика и устойчивость суспензий

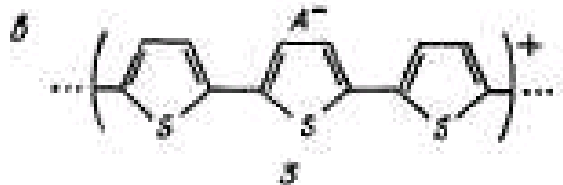
Осаждение полимеров (анодное)



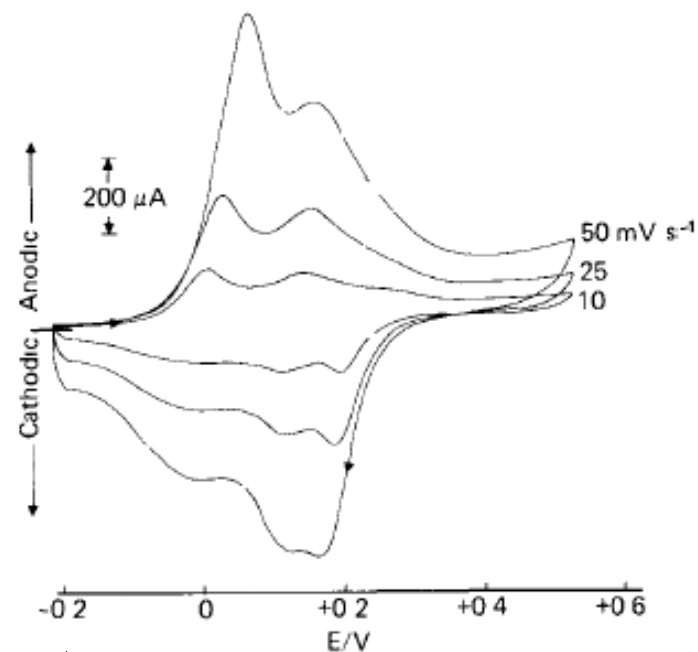
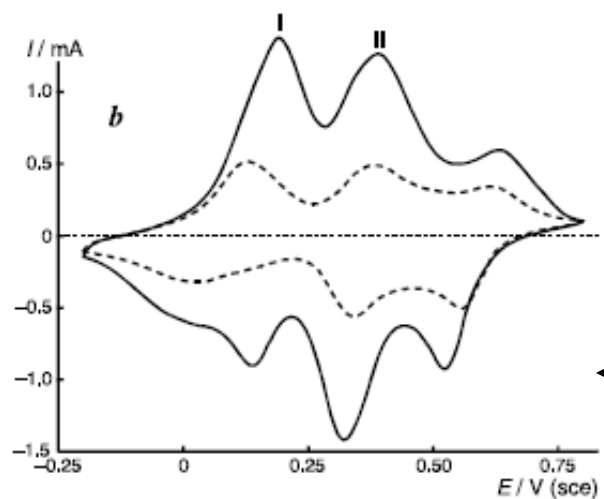
полианилин



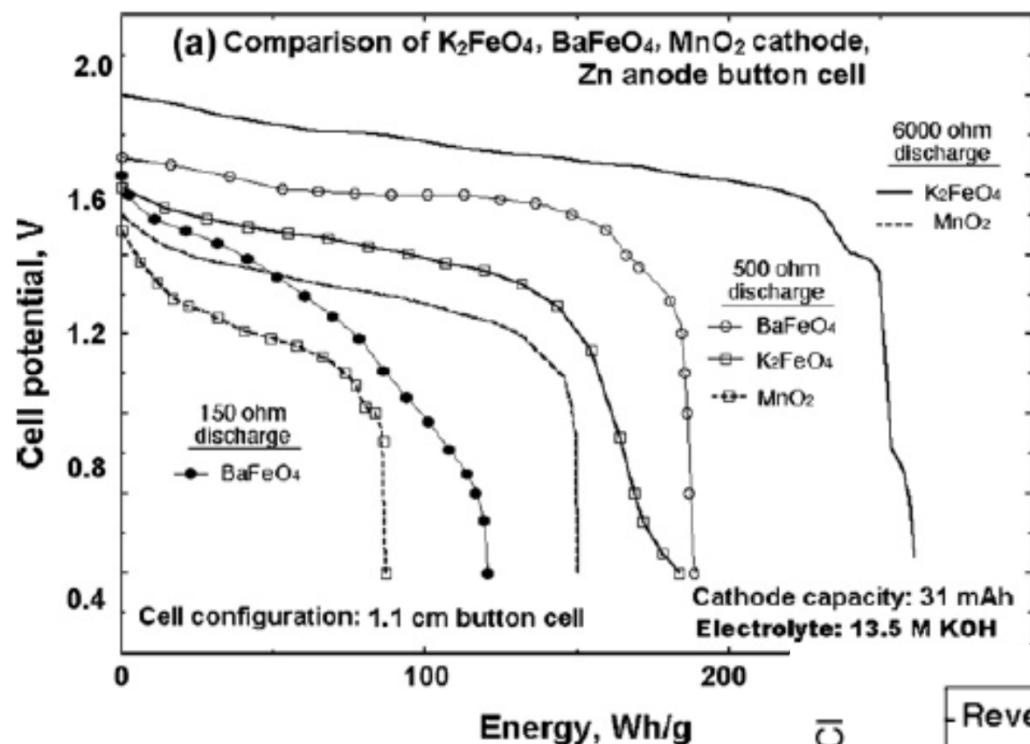
полипиррол



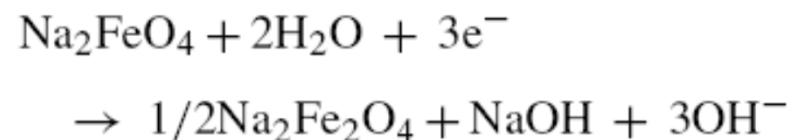
политиофен



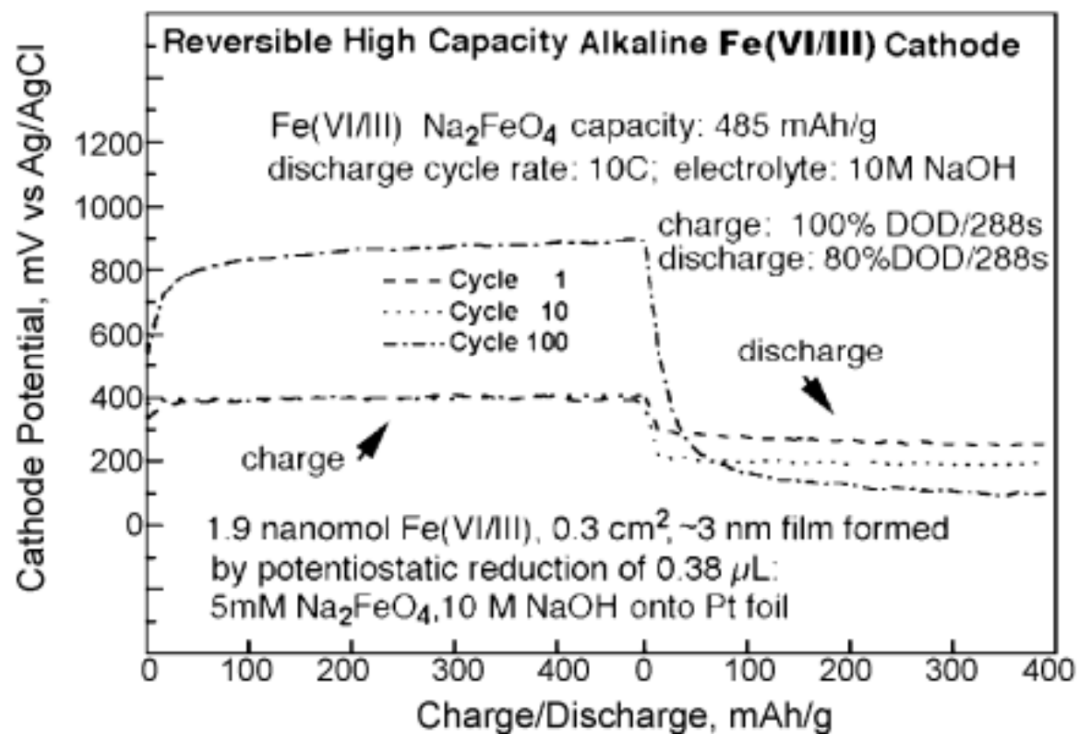
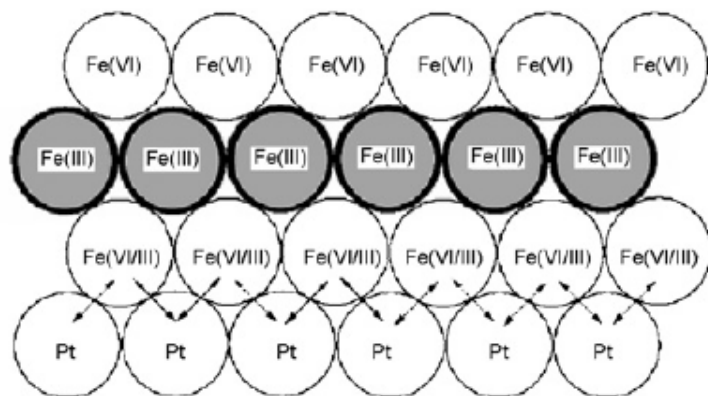
перезарядка
полимеров и олигомеров



Экзотические Fe(VI/III) перезаряжаемые катоды



трехэлектронный
переход



Электрохимическая интеркаляция в электросинтезе

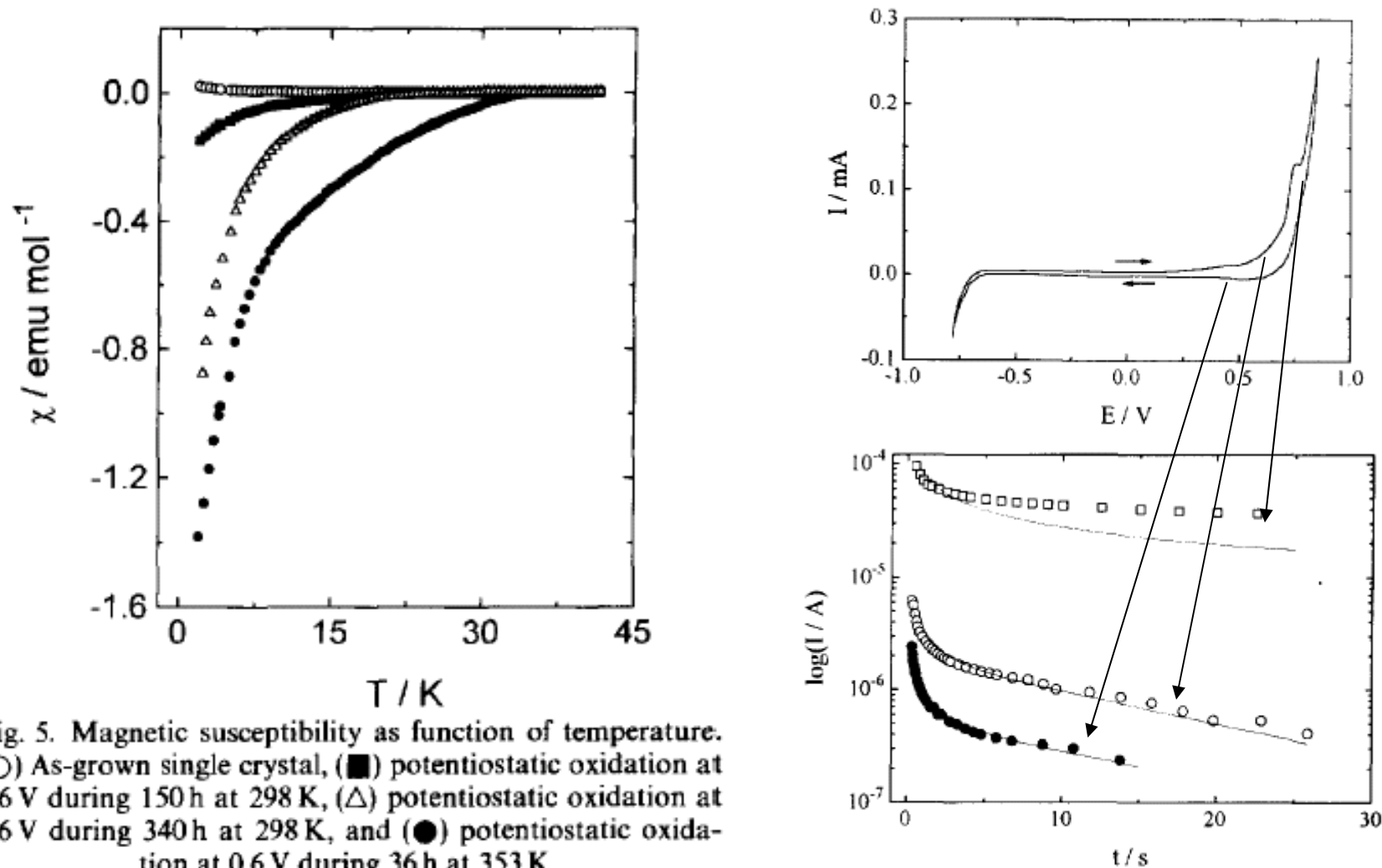
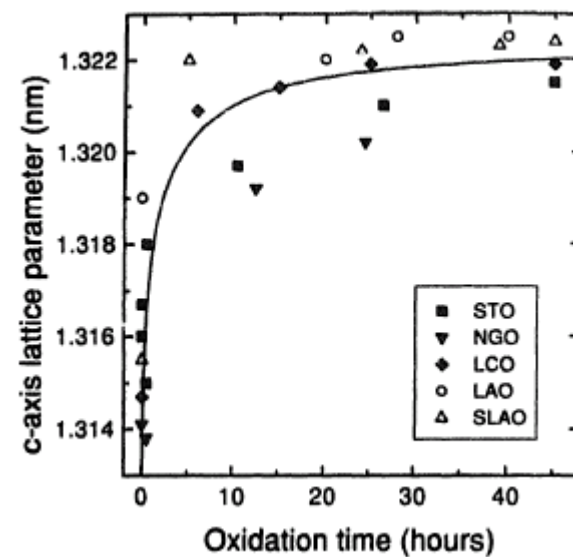
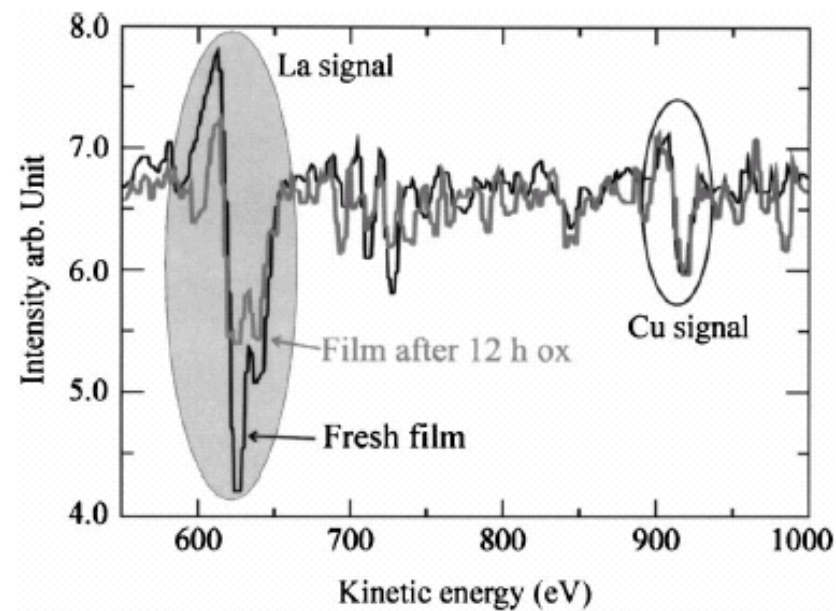
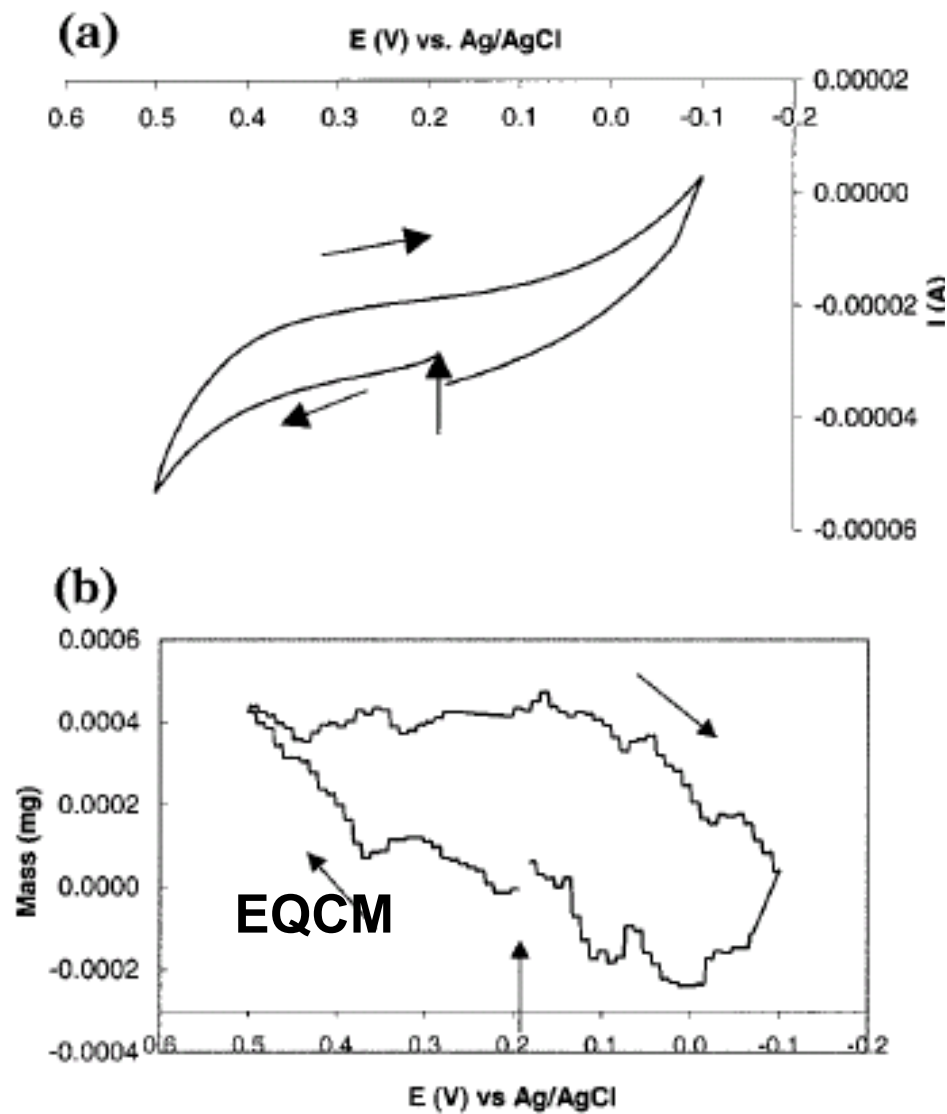
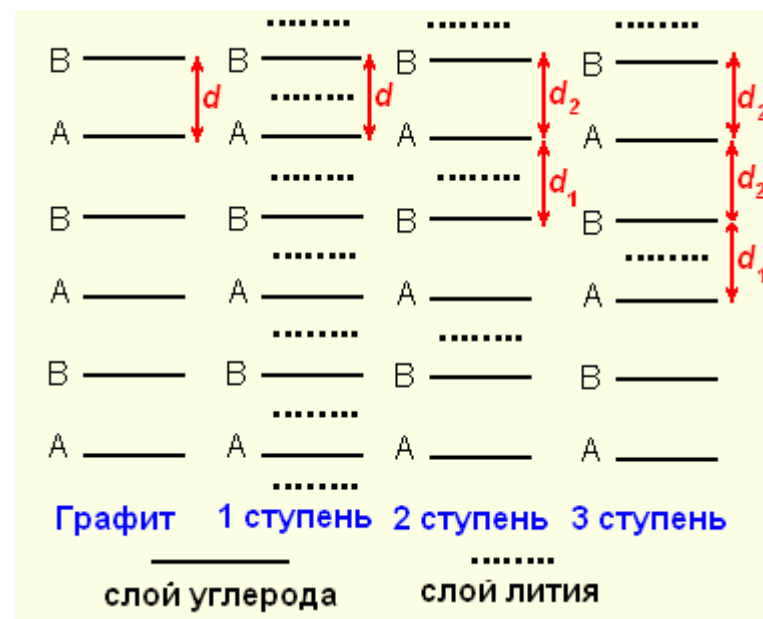
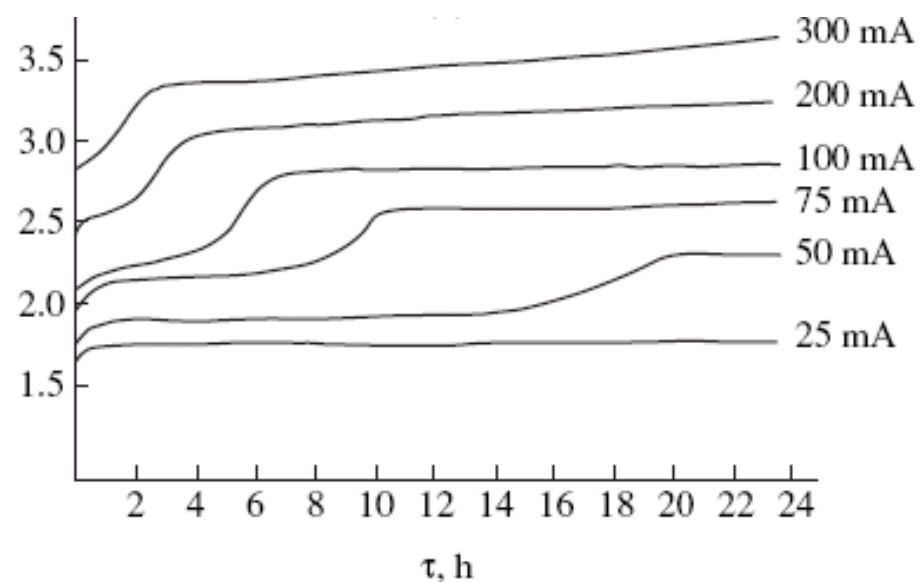


Fig. 5. Magnetic susceptibility as function of temperature. (○) As-grown single crystal, (■) potentiostatic oxidation at 0.6 V during 150 h at 298 K, (△) potentiostatic oxidation at 0.6 V during 340 h at 298 K, and (●) potentiostatic oxidation at 0.6 V during 36 h at 353 K.



Получение расширенного графита



Модифицирование слоистых гидроксидов

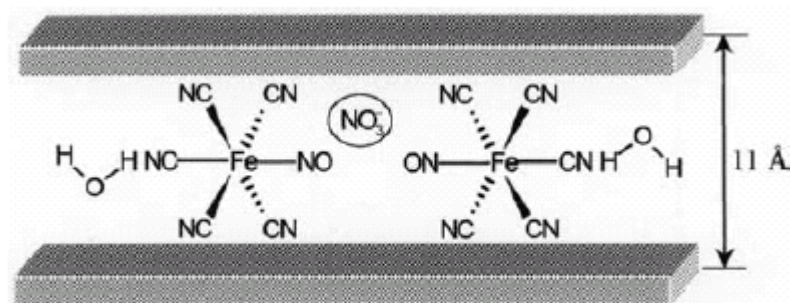
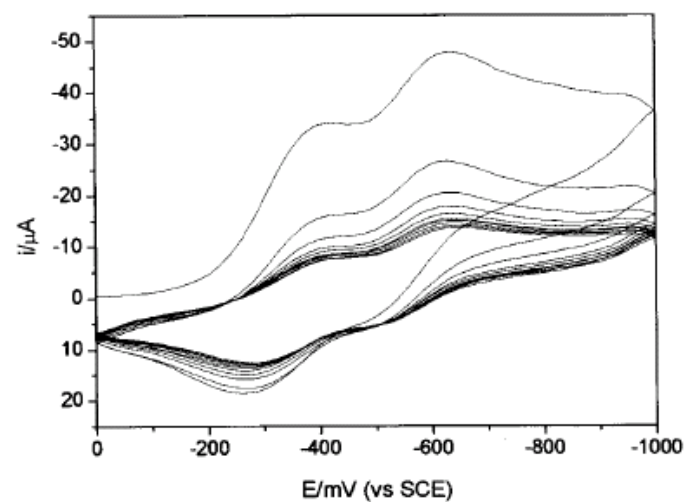


Figure 2. Proposed model for the structure of ZnAl-NP-LDHs.



1962

Доклады Академии наук СССР
1962, Том 144, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. Н. КАБАНОВ, Д. И. ЛЕЙКИС, И. Г. КИСЕЛЕВА, И. И. АСТАХОВ
и Д. П. АЛЕКСАНДРОВА

КАТОДНОЕ ВНЕДРЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЭЛЕКТРОДЫ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 12 III 1962)

Борис Николаевич Кабанов



Все описанные явления, как известные ранее (например, распыление катодов), так и новые, следует объяснять одним и тем же – катодным внедрением щелочных металлов в металл электрода с образованием интерметаллических соединений. Условия протекания этого процесса зависят от природы катиона: затрудняются при переходе от лития к цезию... Происходит это внедрение при потенциалах на 1 – 1.5 В положительнее равновесного потенциала данного щелочного металла ...



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ
И ОТКРЫТИЙ



Явление выделения (внедрения) щелочных металлов ... на твердых катодах ... с образованием твердых растворов и/или интерметаллических соединений с металлом катода



ДИПЛОМ НА ОТКРЫТИЕ

№ 310

„Явление выделения (внедрения) щелочных металлов
(на примере лития, натрия и др.) на твердых катодах
в водных средах с образованием твердых растворов
и/или интерметаллических соединений с металлом катода“

В соответствии с Положением об открытиях, изобретениях
и рационализаторских предложениях Государственный комитет
СССР по делам изобретений и открытий установил, что граждане
Союза Советских Социалистических Республик

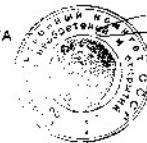
КАБАНОВ БОРИС НИКОЛАЕВИЧ
АСТАХОВ ИГОРЬ ИВАНОВИЧ
НИСЛЕВА ИРИНА ГРИГОРЬЕВНА
ЛЕЙКИС ДИНА ИОСИФОВНА
АЛЕКСАНДРОВА ДИНА ПЕТРОВНА

сделали открытие, определяемое следующей формулой:

„Установлено неизвестное ранее явление выделения (внедрения)
щелочных металлов (на примере лития, натрия и др. щелочных)
на твердых катодах в водных средах с образованием твердых
растворов и/или интерметаллических соединений с металлом
катода, обусловленное повышением диффузионной проницаемости
электрода“.

На основании полномочий, предоставленных Правительством
СССР, Государственный комитет СССР по делам изобретений и
открытий выдал **Кабанову Борису Николаевичу** настоящий диплом на
открытие „Явление выделения (внедрения) щелочных металлов (на
примере лития, натрия и др.) на твердых катодах в водных средах
с образованием твердых растворов и/или интерметаллических сое-
динений с металлом катода“, зарегистрированное в Государствен-
ном реестре открытий СССР 29 ноября 1985 г. за № 310 с при-
оритетом 9 марта 1982 г. по заявке на открытие № ОТ-10893 от
30 декабря 1982 г.

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ КОМИТЕТА



М. С. Навашков

02. *ноябрь* 1987 г.

1987

Прогноз (1994)

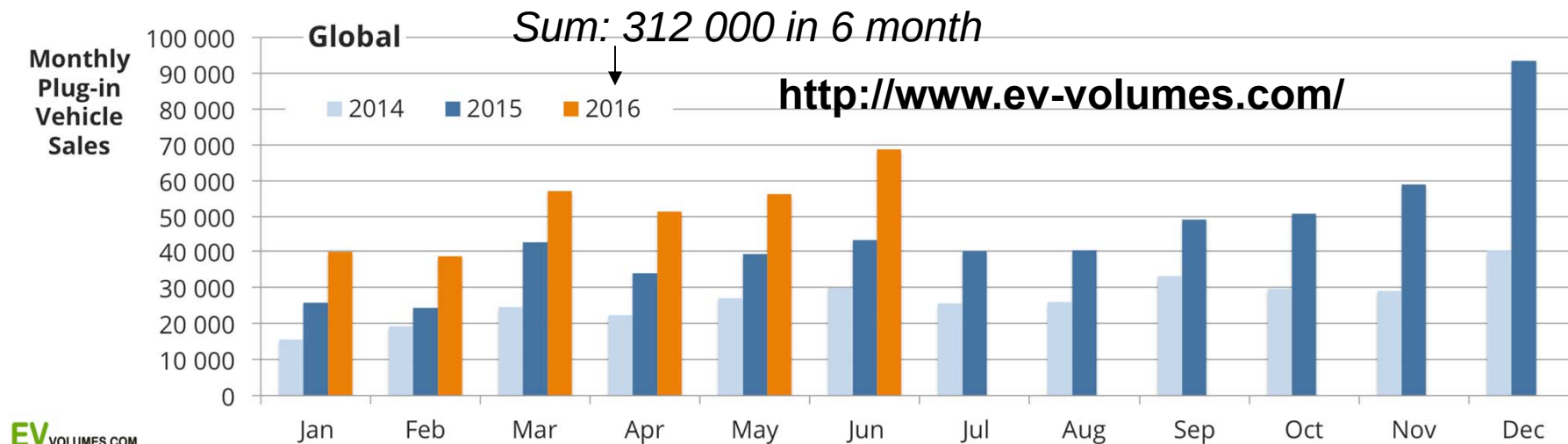
Projected world sales of electric vehicles

Year	Number of vehicles
1993	0
1994	5000
1995	15000
1996	75000
1997	140000
1998	275000
1999	480000
2000	850000

Worldwide number of electric vehicles in use from 2012 to 2016 (in 1,000s)

www.statista.com

2012	100
2013	200
2014	405
2015	740
2016	1300



Полезные ссылки

K.R. Bullock, Lead/acid batteries, J. Power Sources 51 (1994) 1 – 17.

A.K. Shukla, Nickel-based rechargeable batteries, J. Power Sources 100 (2001) 125–148.

C.G. Granqvist, Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993-1998, Solar Energy Materials & Solar Cells 60 (2000) 201-262.

C.G. Granqvist, Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review, Solar Energy Materials & Solar Cells 91 (2007) 1529-1598.

J.B. Goodenough, Y. Kim, Challenges for Rechargeable Li Batteries, Chem. Mat. 22 (2010) 587-603.

J.G. Kim et al., A review of lithium and non-lithium based solid state batteries, J. Power Sources 282 (2015) 299-322.

J. Jaguemont et al., A comprehensive review of lithium-ion batteries used in hybrid and electric vehicles at cold temperatures, Applied Energy 164 (2016) 99–114

A. Kraytsberg, Yair Ein-Eli, A critical review-promises and barriers of conversion electrodes for Li-ion batteries, J. Solid-State Electrochem. 21 (2017) 1907–1923

F. Wu, G. Yushin, Conversion cathodes for rechargeable lithium and lithium-ion batteries, Energy Environ. Sci. 10 (2017) 435--459

J. Muldoon et al., Fervent Hype behind Magnesium Batteries: An Open Call to Synthetic Chemists—Electrolytes and Cathodes Needed, Angew. Chem. Int. Ed. 56 (2017) 12064 – 12084