

# Лекция 12 (26.04.2018)

## Многостадийные электродные процессы

Выделение водорода и восстановление кислорода.

Стадии E (электрохимические) и C (химические)

Растворение металлов и коррозия

Электрокатализ

Топливные элементы и другие источники тока

Электролиз

**10.1, 10.2, 10.4**

**Стадийные реакции; предшествующие и последующие химические стадии**

Классификация: E – электрохимическая стадия; C – химическая стадия

**CE:**



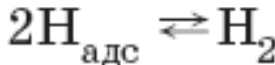
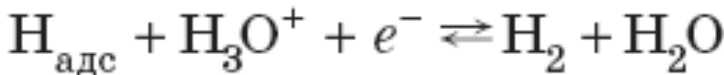
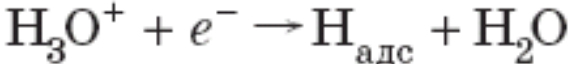
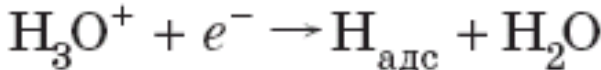
**Практически важные стадийные реакции**

**EC:**



Выделение водорода

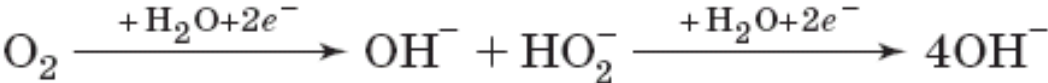
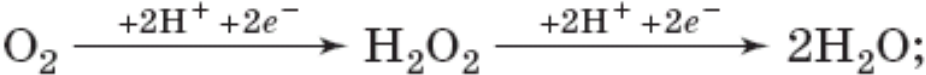
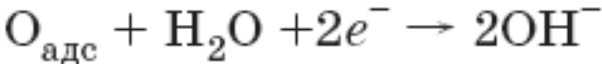
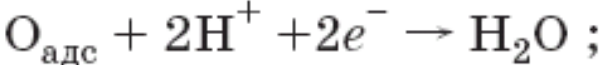
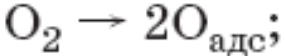
*Реакция Фольмера*

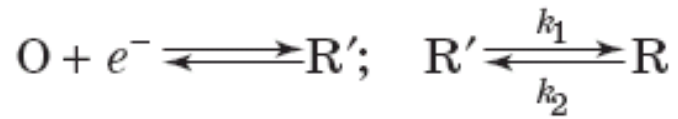


*Реакция Гейровского*

*Реакция Тафеля*

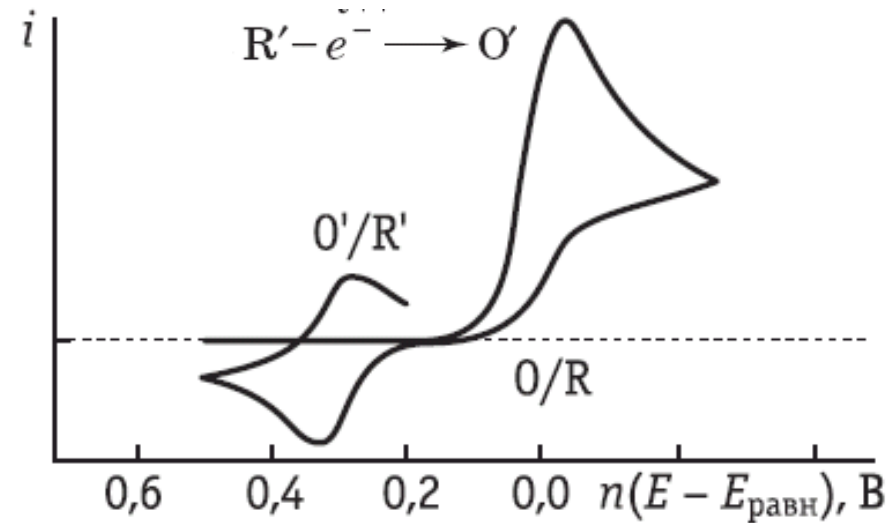
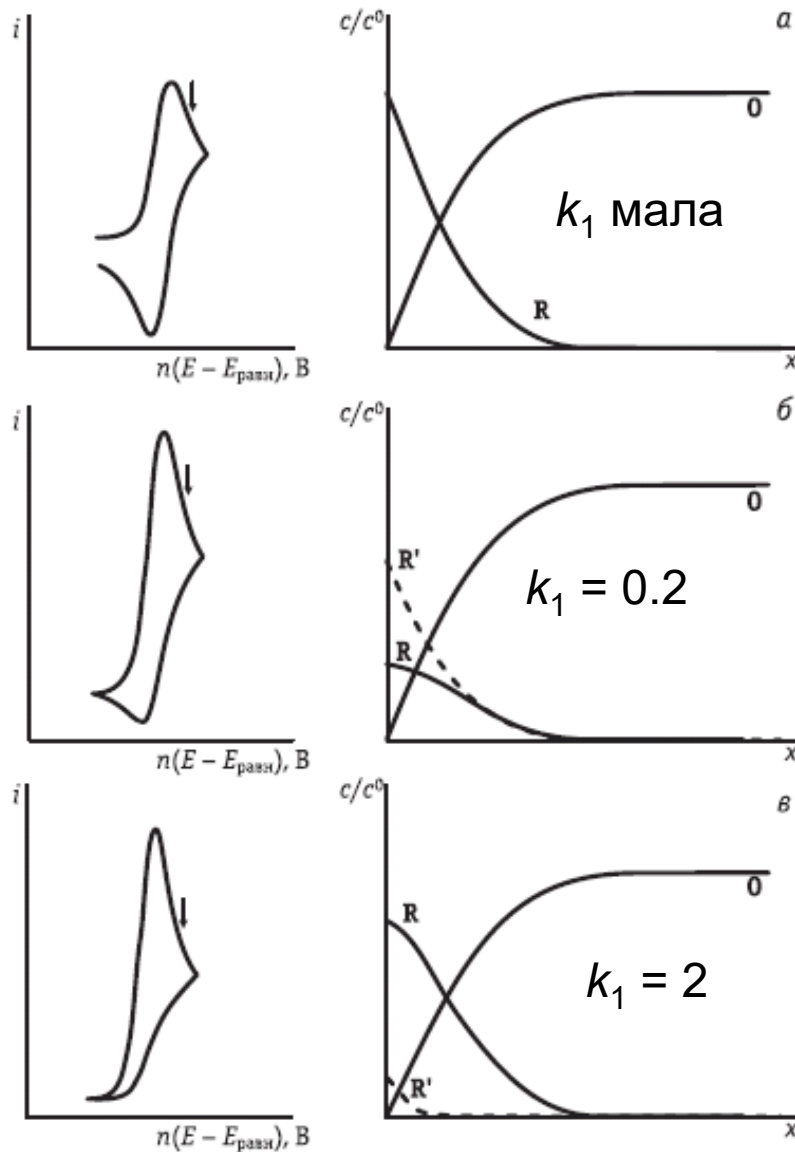
Восстановление кислорода





## Вольтамперометрия в условиях многостадийной реакции

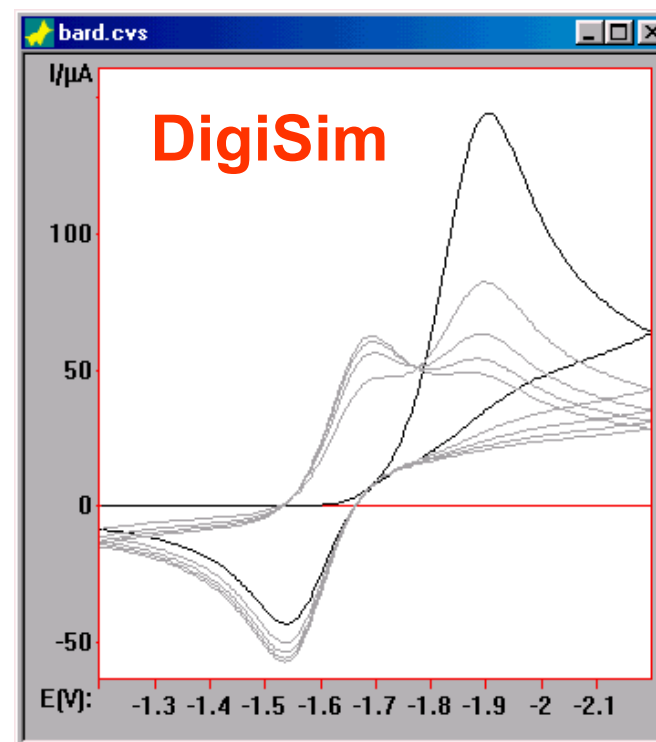
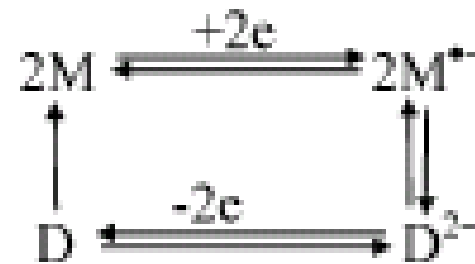
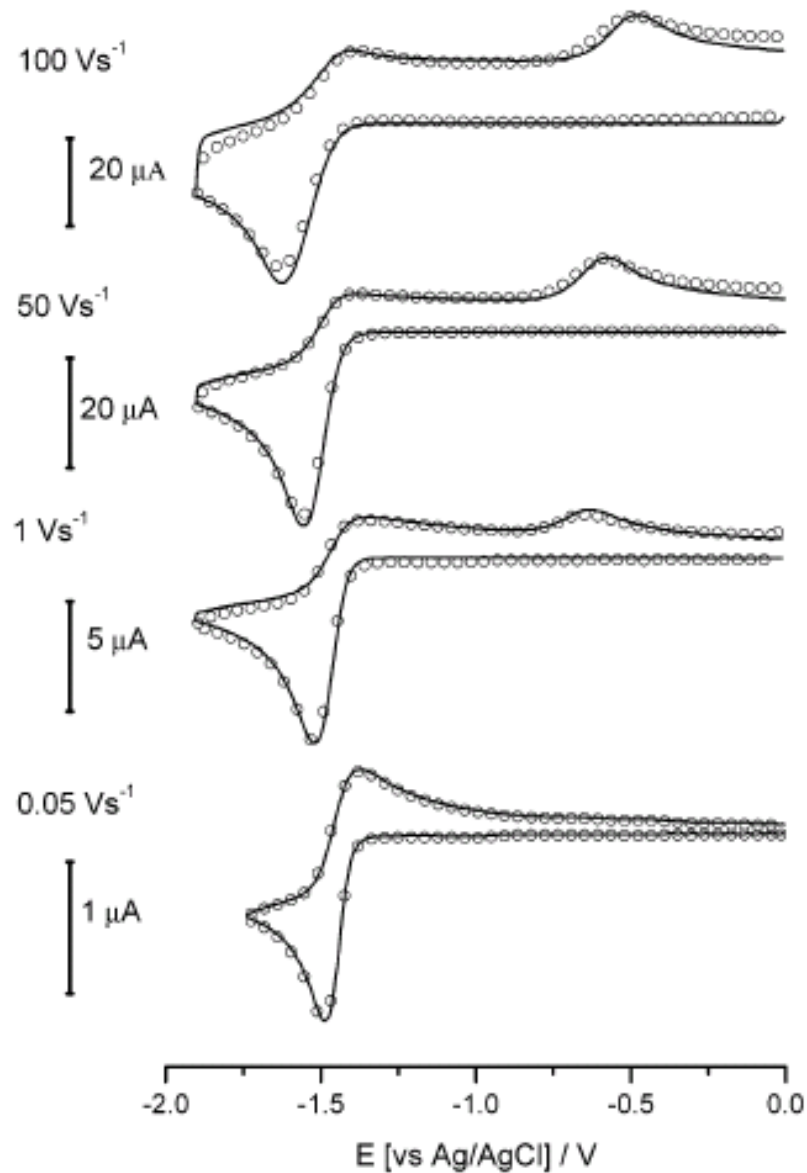
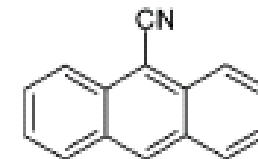
10.2



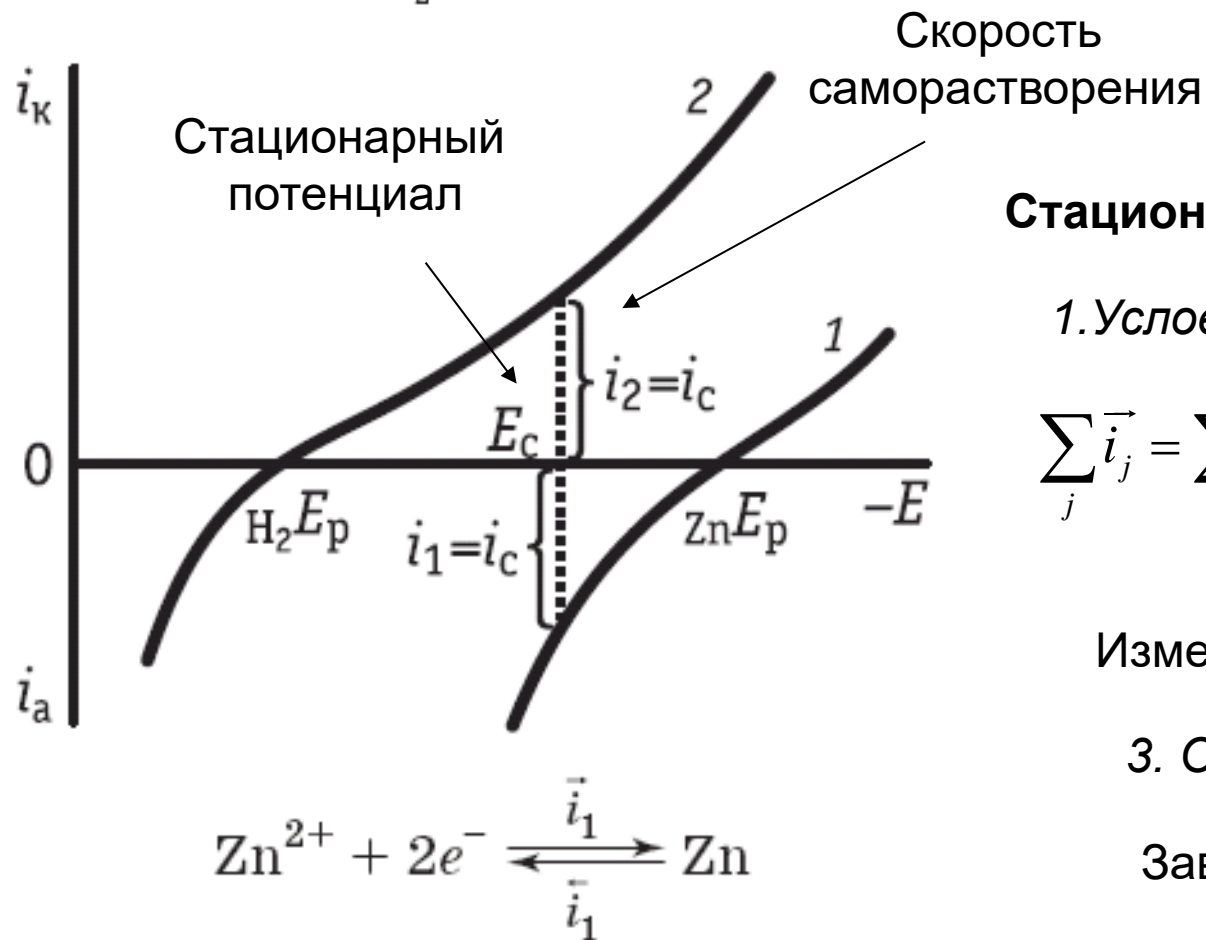
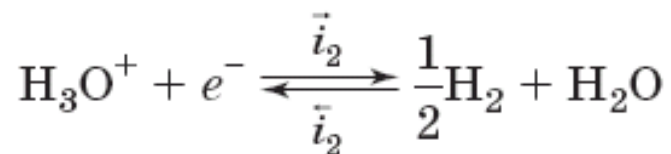
«диагностика» стадийного механизма:

- по форме вольтамперограммы
- по зависимости от скорости развертки
- путем детектирования интермедиатов
- по анализу продуктов

# Пример: электрохимическая димеризация



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



**Стационарный**

**Равновесный**

1. Условие на скорости процессов:

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

2. Состав системы

Изменяется

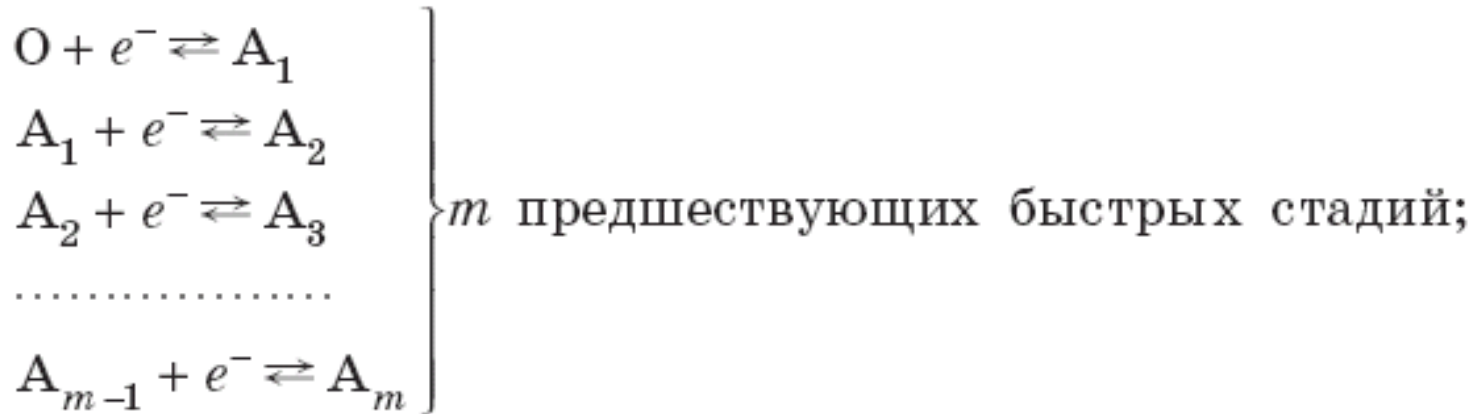
Постоянен

3. От состояния поверхности:

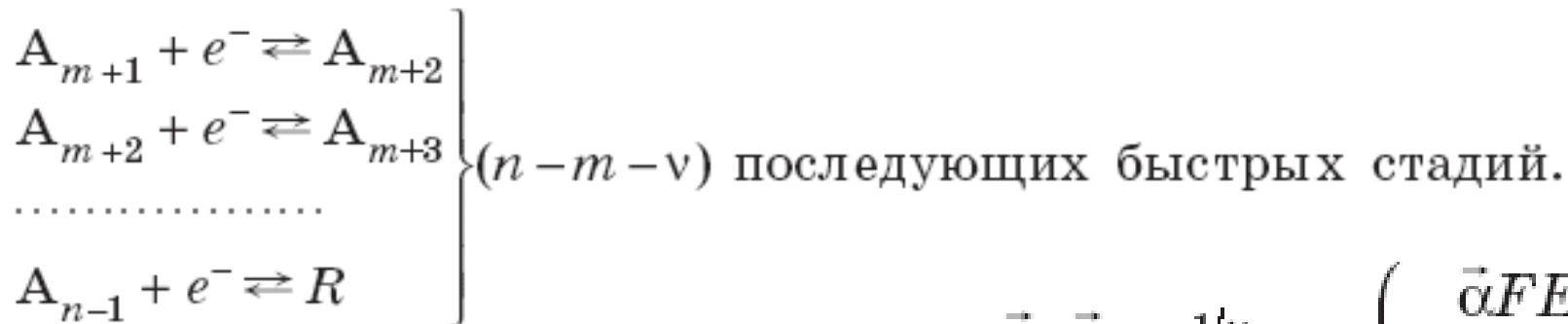
Зависит

Не зависит

### Наклоны поляризационных кривых для многостадийных реакций переноса электрона (ЕЕЕЕ...Е)



$v(A_m + e^- \rightarrow A_{m+1})$  лимитирующая стадия, повторяющаяся  $v$  раз;

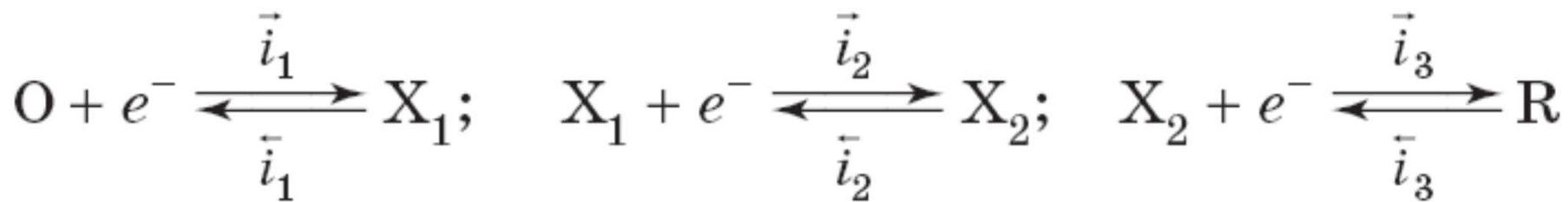
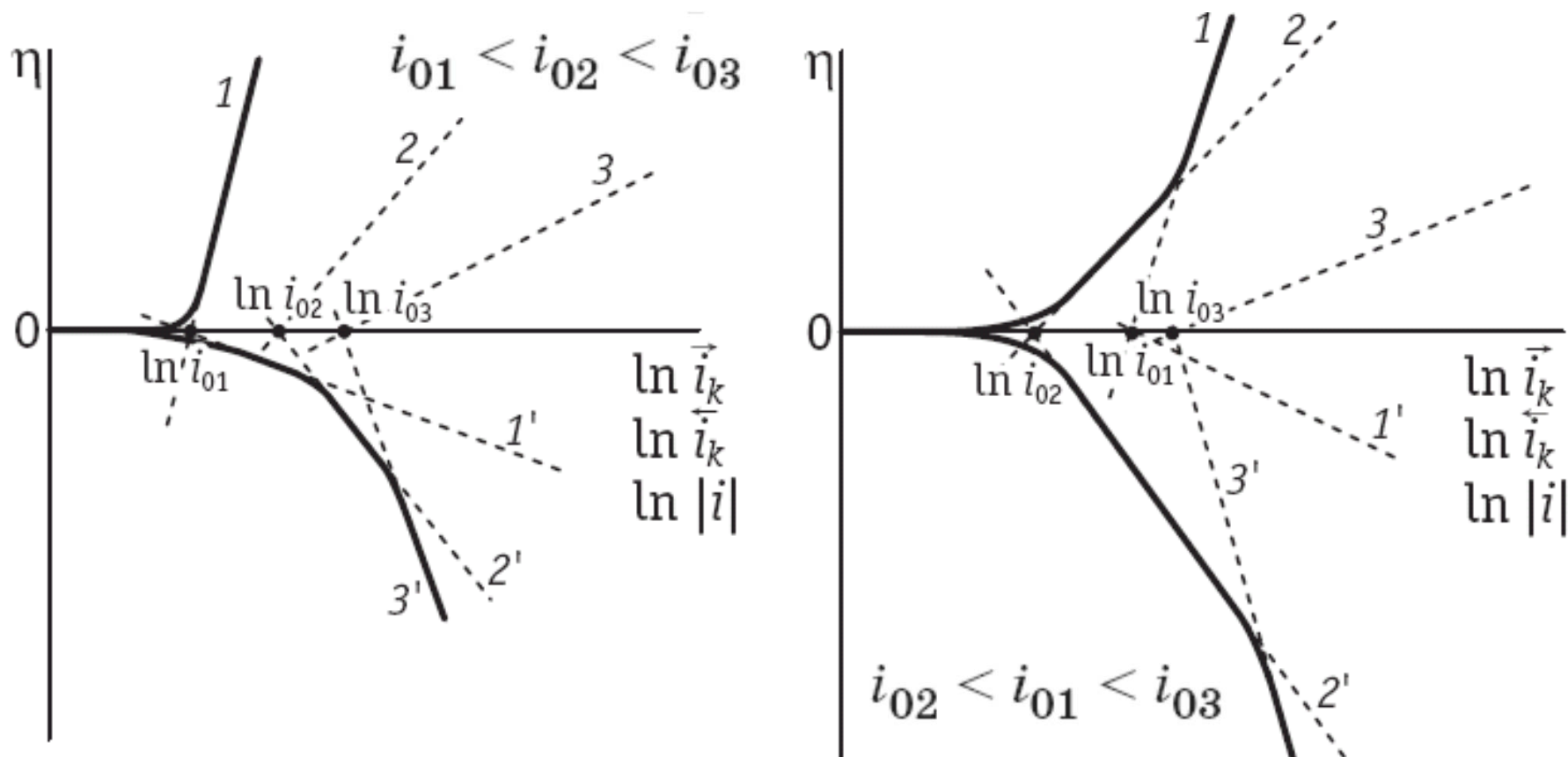


$$\bar{\alpha} = \frac{m}{v} + \alpha$$

$$i_0 = n i_{0m} = n F \bar{k} (\bar{K} c_O)^{1/v} \exp\left(-\frac{\bar{\alpha} F E_p}{RT}\right) =$$

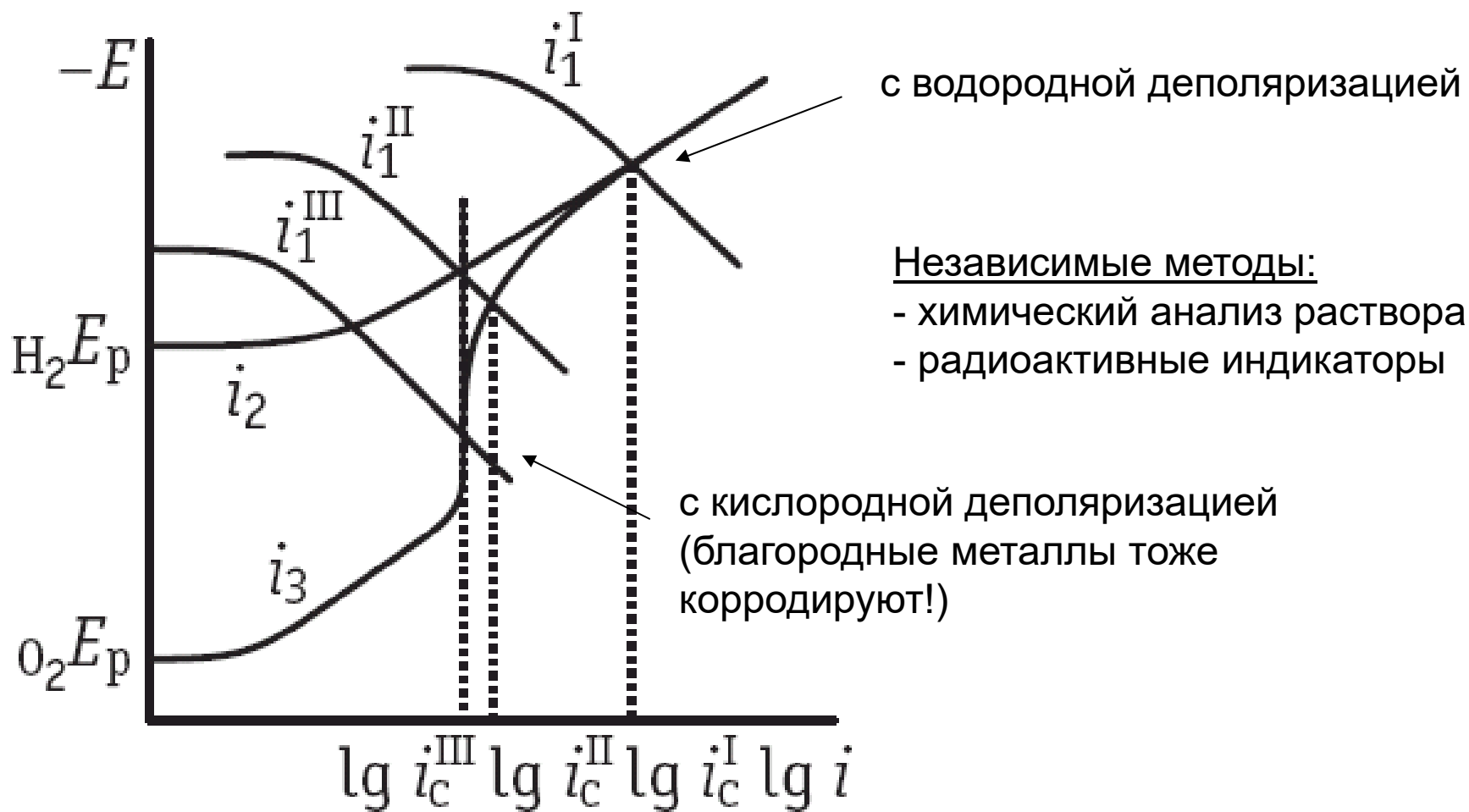
$$= n F \bar{k} (\bar{K} c_R)^{1/v} \exp\left(-\frac{\bar{\alpha} F E_p}{RT}\right).$$

Диагностический признак многостадийности – изломы, низкие наклоны (формально – коэффициент переноса больше 1)



Так часто бывает при растворении металлов с образованием многозарядных ионов.

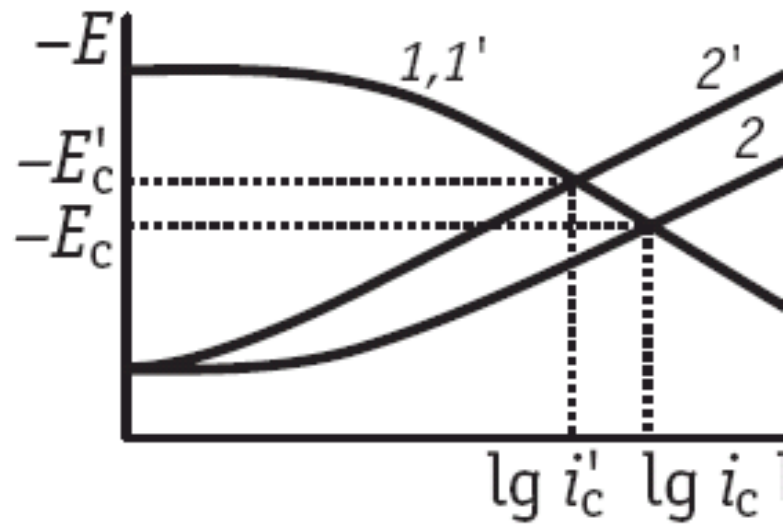
# Скорость коррозии = ток саморастворения



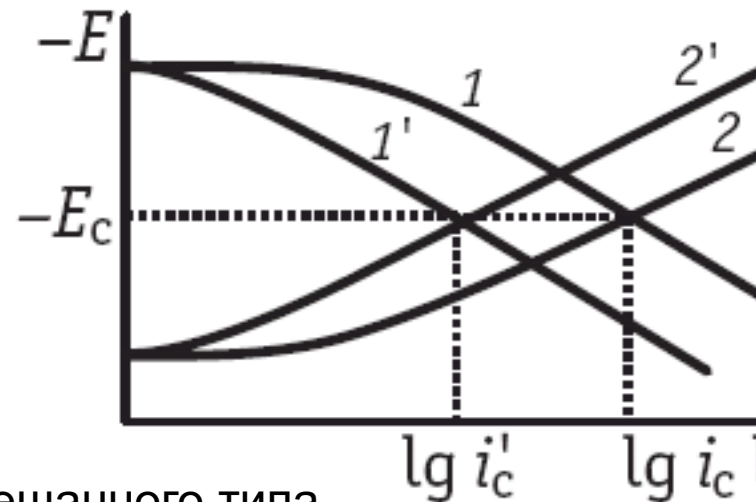
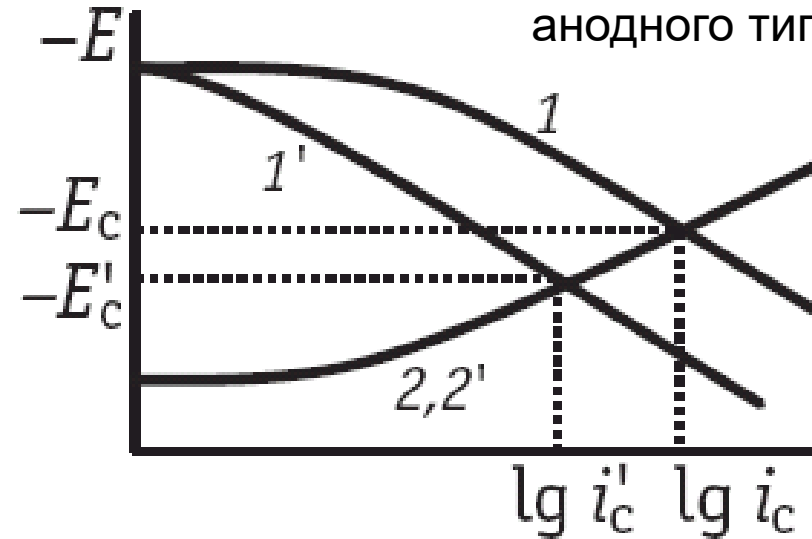


# Ингибиторы коррозии (в их присутствии – 1', 2')

катодного типа

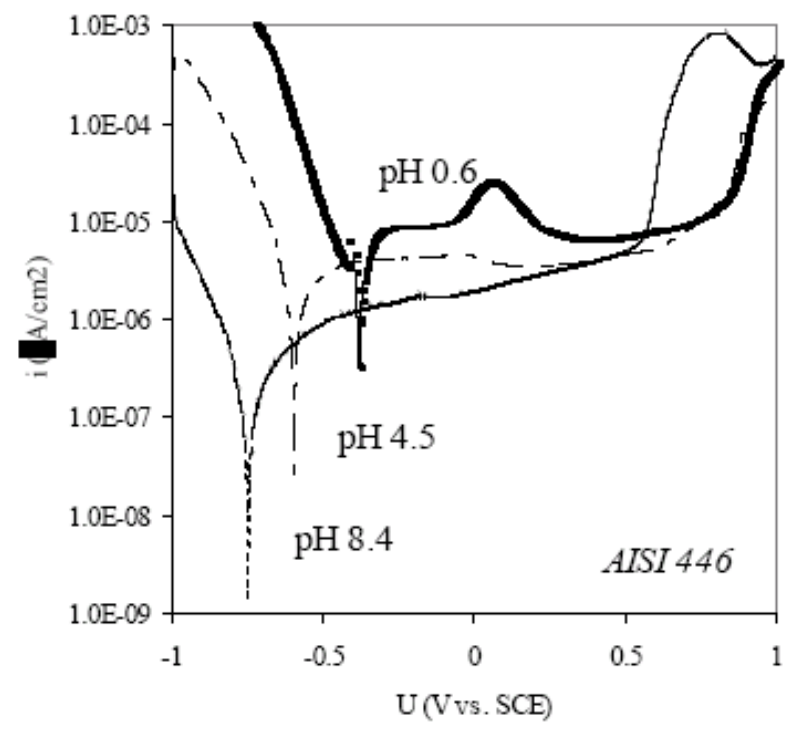
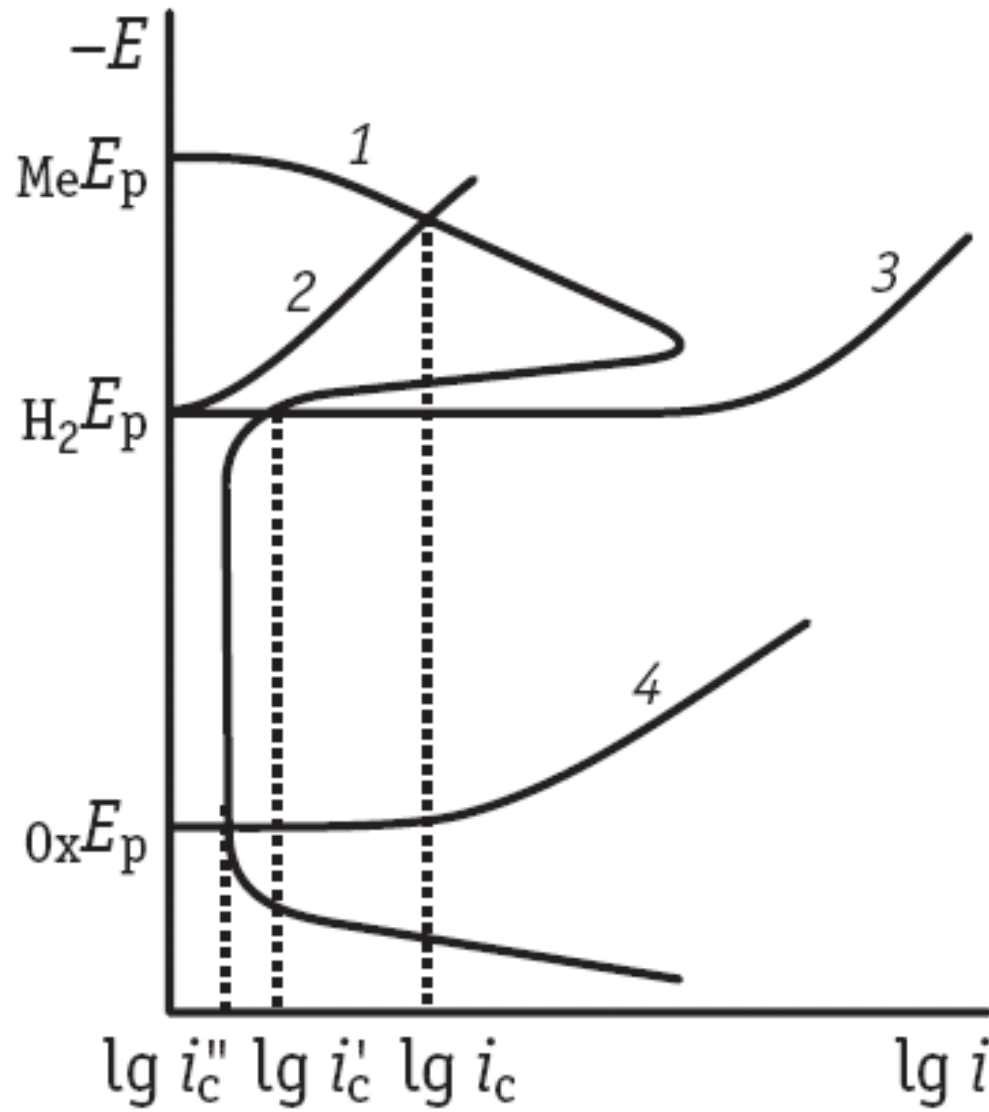


анодного типа

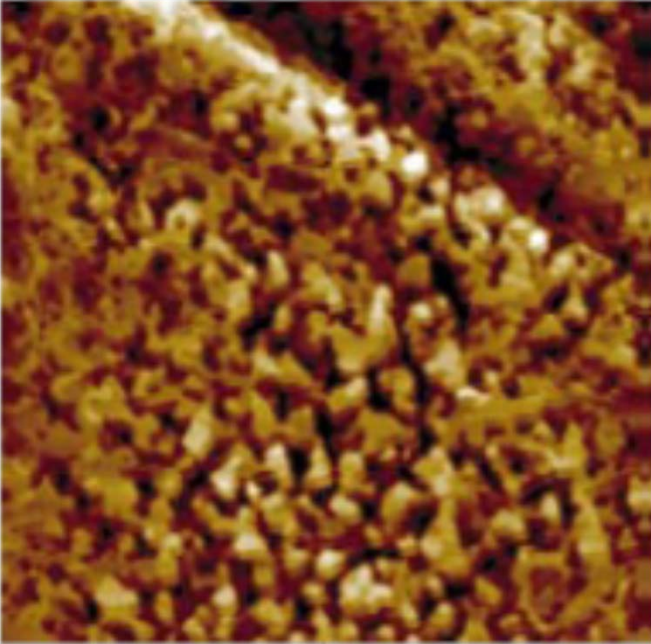
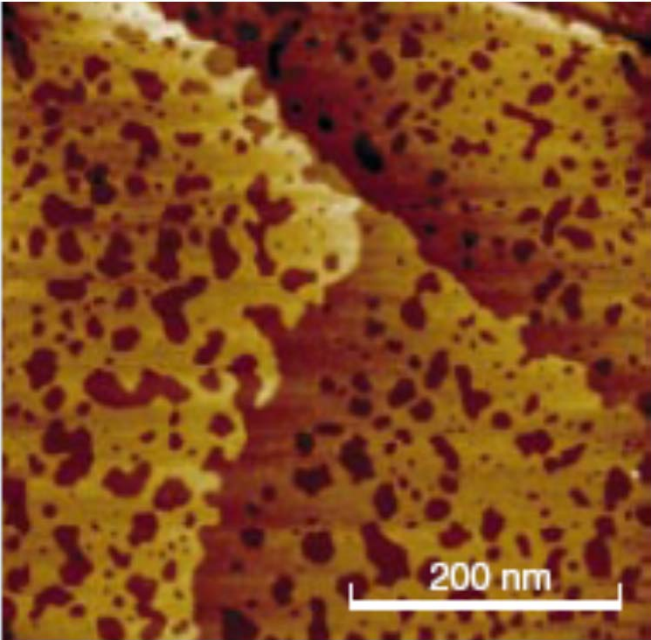
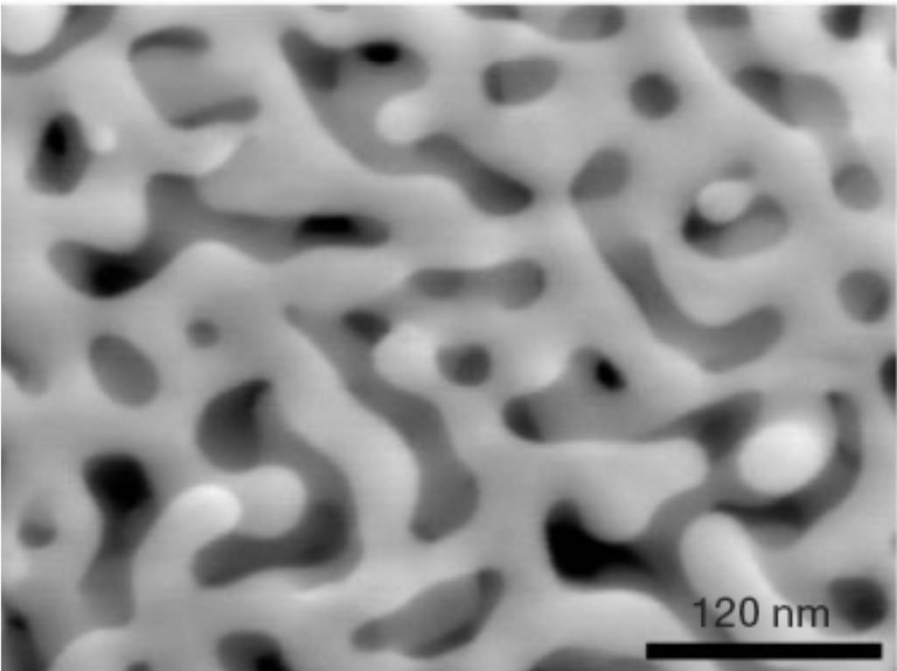
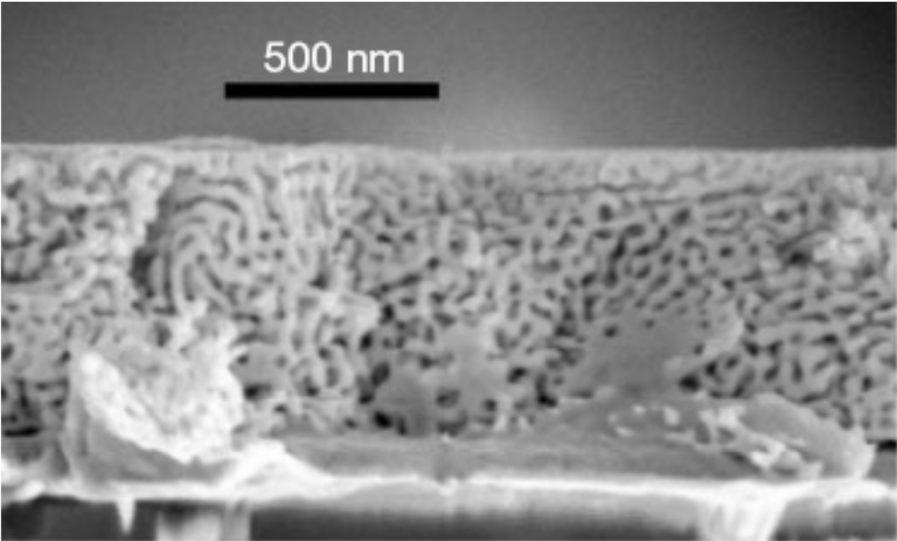


смешанного типа

# Пассивация металла → анодная защита



**Селективное растворение  
«неблагородного» компонента**

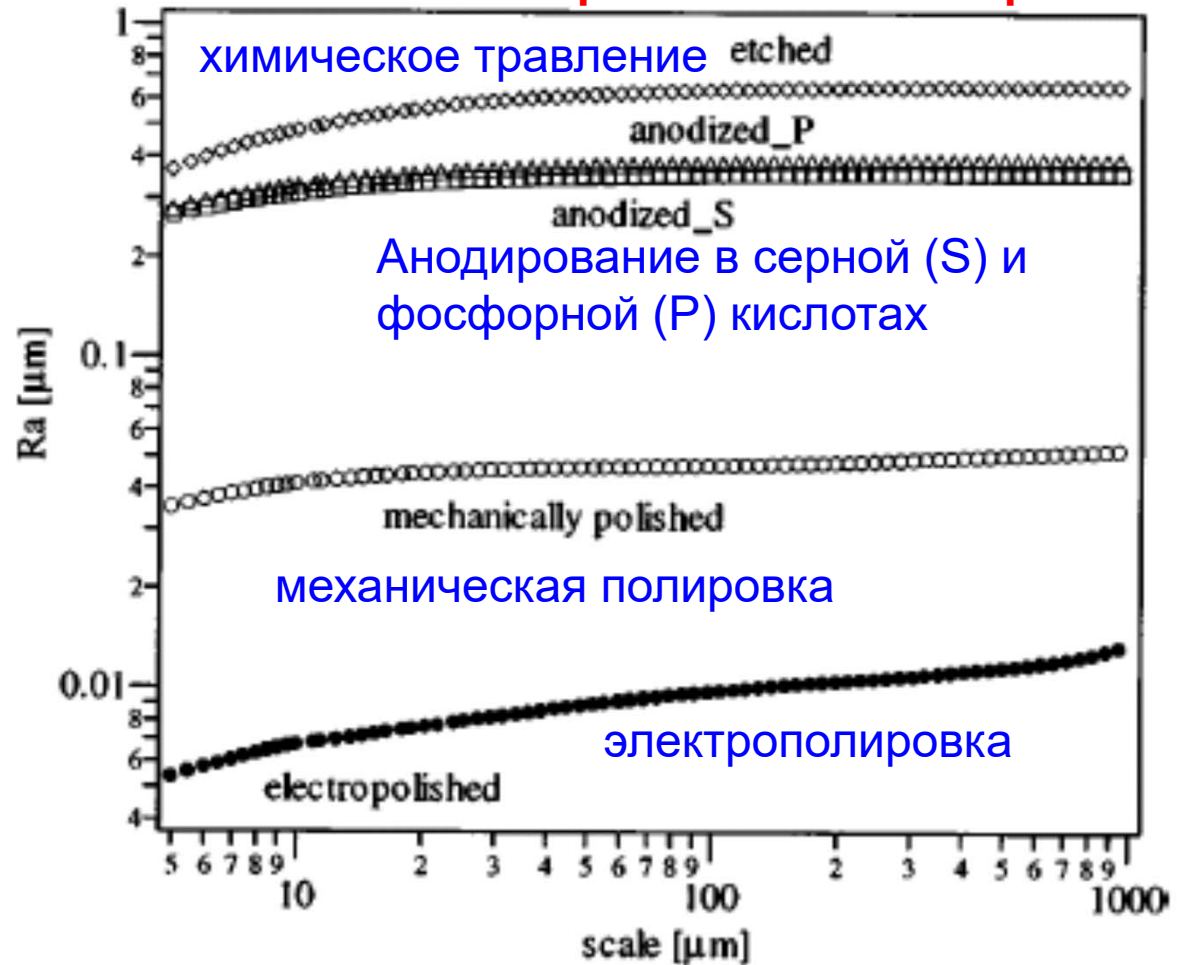


## Электрополировка (селективное растворение выступов)

Альтернатива – анодирование с последующим удалением оксида

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

### Шероховатость поверхности



### Electropolisher:

циркуляция электролита,  
охлаждение,  
регулирование режимов



# Электрокатализ

Медиаторный перенос  
электрона

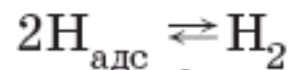
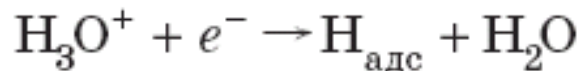
Диссоциативная адсорбция

## Электроды-катализаторы:

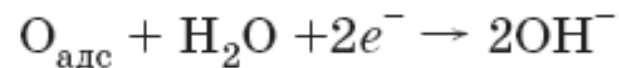
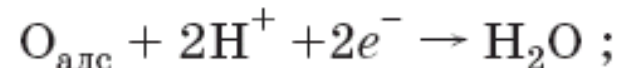
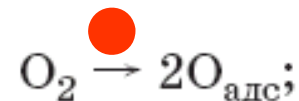
- Высокодисперсные металлы (*черни, наночастицы на носителях, «скелетные» металлы*)
- Модифицированные электроды
  - *двумерные слои молекул-медиаторов*
  - *субмонослои инородных металлов (foreign metals)*
  - *комбинации металл-оксид*
- Неметаллические катализаторы

# Превращения продуктов диссоциативной адсорбции на примере процессов в топливных элементах

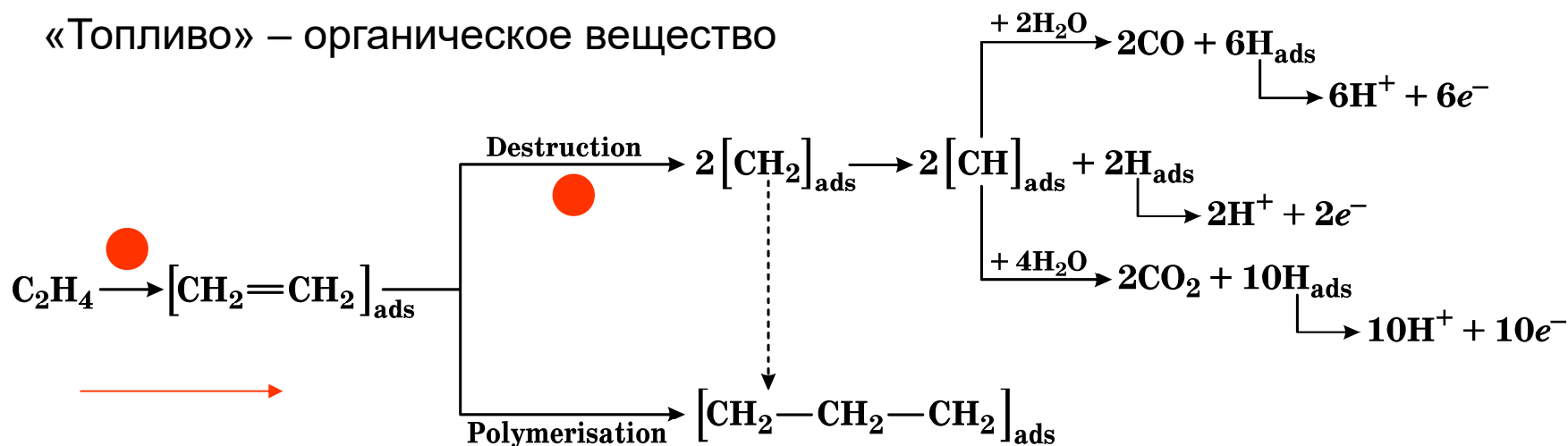
«Топливо» – водород



Окислитель - кислород



«Топливо» – органическое вещество



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

**10.7**

**Электрохимические источники тока:**

*Требования:*

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

$$U = E - |\Delta E_{\text{К}}| - |\Delta E_{\text{А}}| - E_{\text{ом}}$$

$I \cdot R$

*Первичные:* Zn-MnO<sub>2</sub> (элемент Лекланше); Zn-O<sub>2</sub>; ..... литиевые источники

*Вторичные (аккумуляторы):* Pb-PbO<sub>2</sub>; Cd-NiOOH; Zn-Ag ..... твердоэлектролитные

*Топливные элементы:* H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>; CH<sub>3</sub>OH-O<sub>2</sub>; N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>; .....

**Нароборот, электролизеры:**

$$U = E + E_{\text{ом}} + |\Delta E_{\text{К}}| + |\Delta E_{\text{А}}|$$

$I \cdot R$

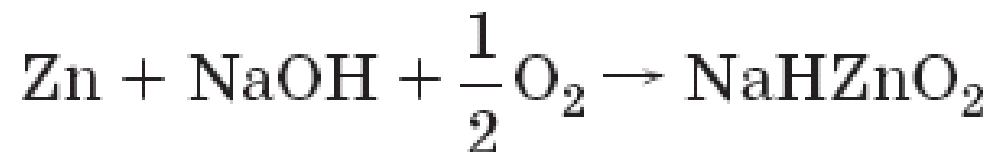
Поляризации катодного и анодного процессов (перенапряжения) – при заданном токе  $I$  определяются кинетикой каждого из процессов

## Первичные

Элемент Лекланше, 1.5-1.8 В



Цинк-воздушные (воздушно-цинковые), 1.4 В



Оксидно-ртутные, 1.34 В



Литиевые, 3 и боле В

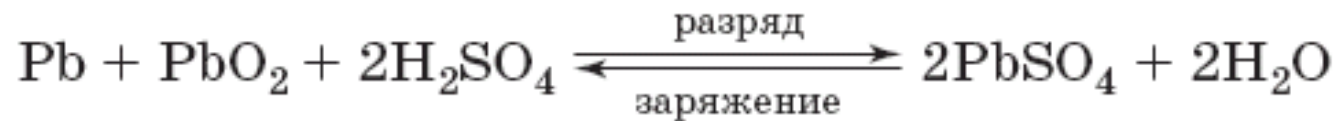


*тионилхлорид*

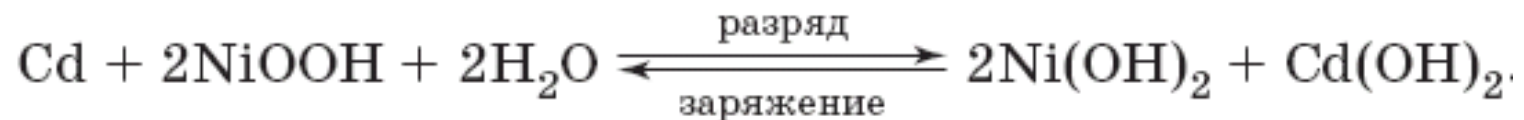
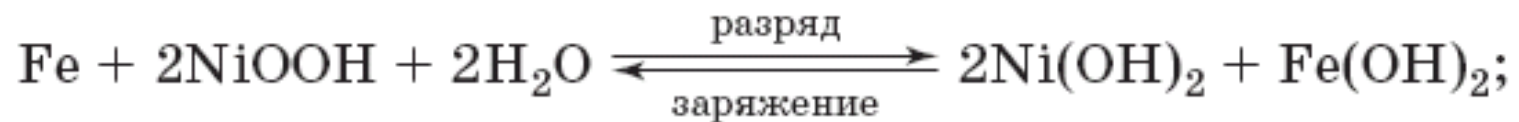


Свинцовый аккумулятор

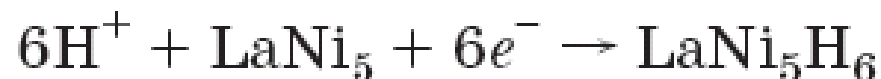
**Вторичные**



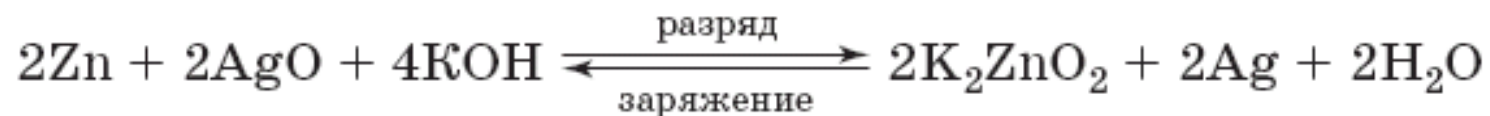
Железо(кадмий)-никелевый, 1.35 – 1.4 В



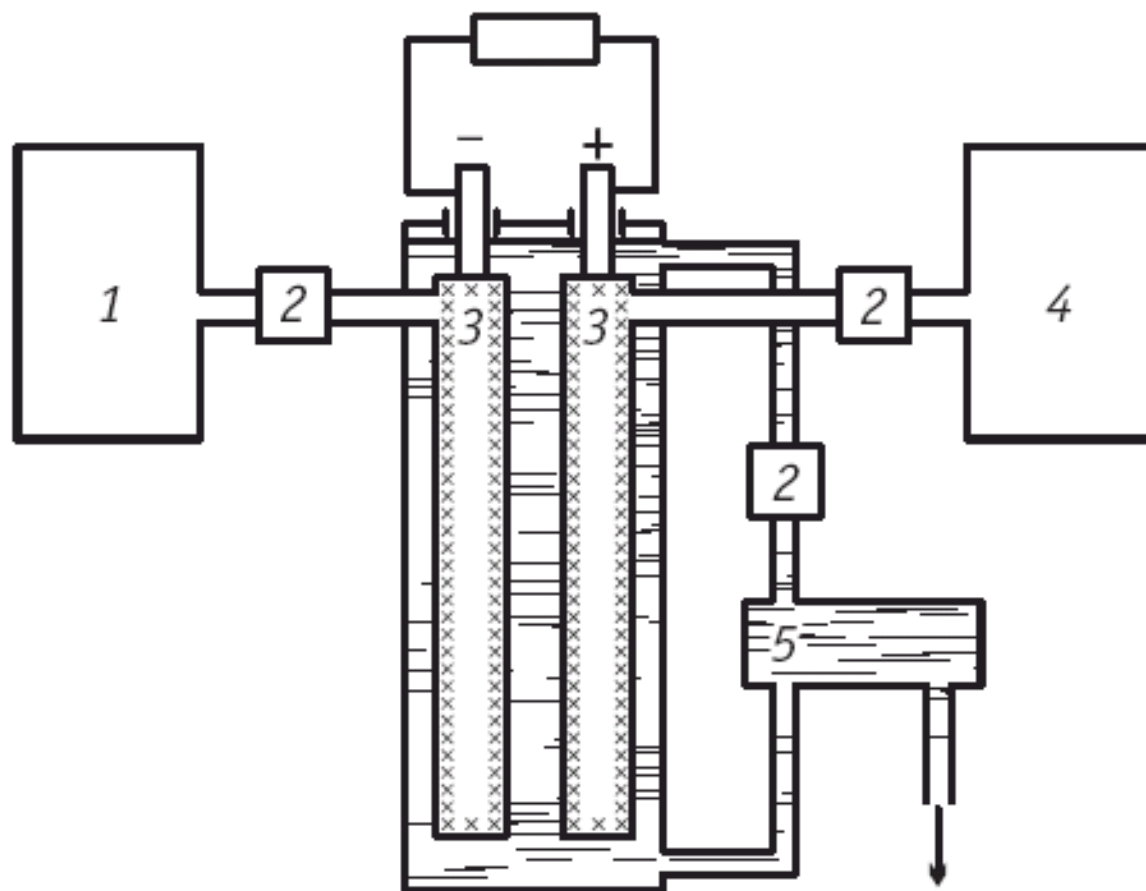
Никель-металлогидридные



Серебряно-цинковые



## Топливные элементы



Водород  
Гидразин  
Метанол  
\*\*\*\*\*

Муравьиная к-та  
Этиленгликоль  
Этанол  
Монооксид  
углерода  
Углеводороды  
Боргидриды  
.....

1 — запас восстановителя (электрохимического горючего);  
2 — регулирующие устройства; 3 — электроды; 4 — запас окислителя; 5 — контур циркуляции электролита для удаления продуктов реакции

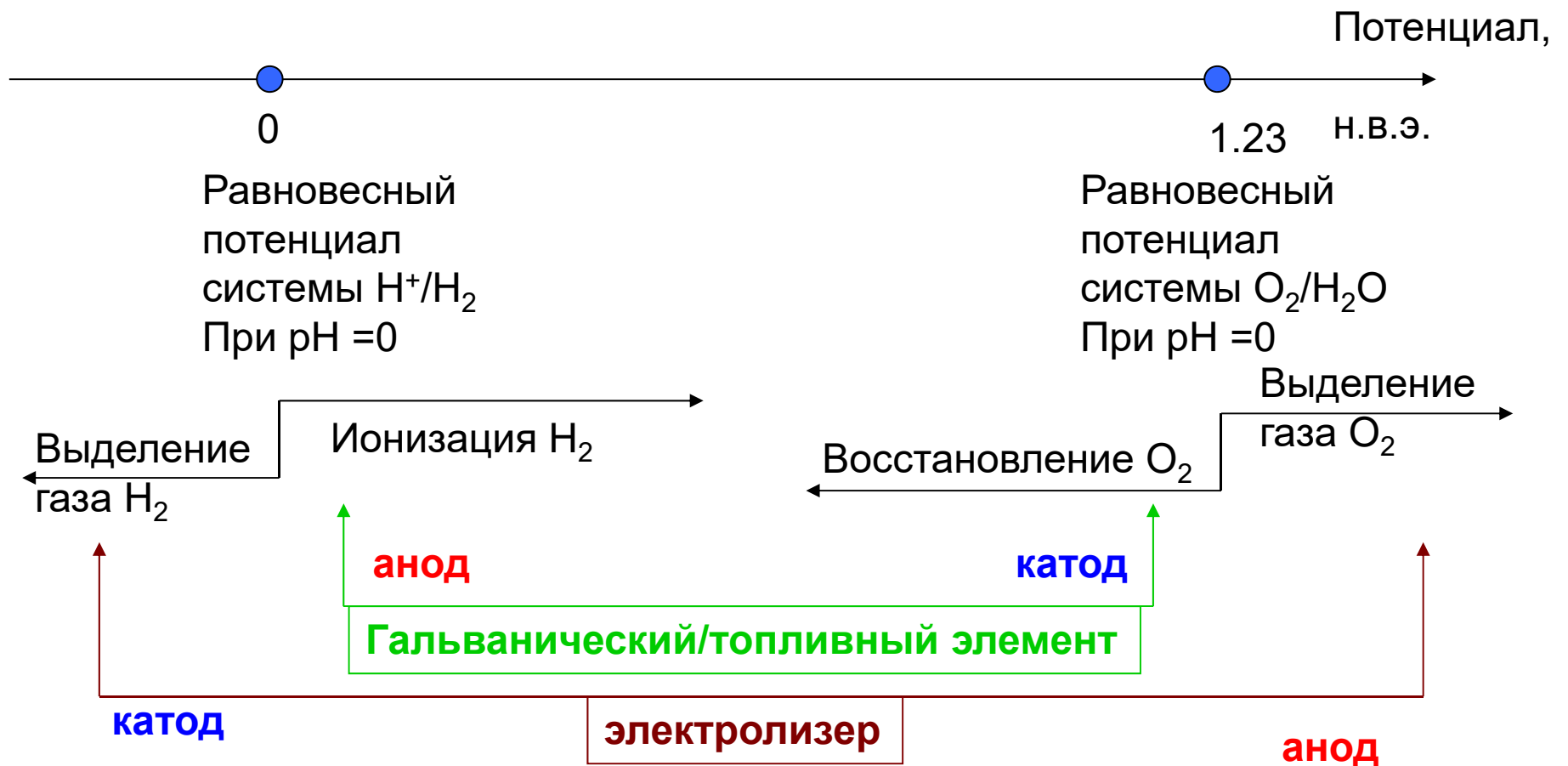
**Обзорный  
спецвыпуск:**

# 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)	$\text{H}_2 + \text{O}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^-$

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

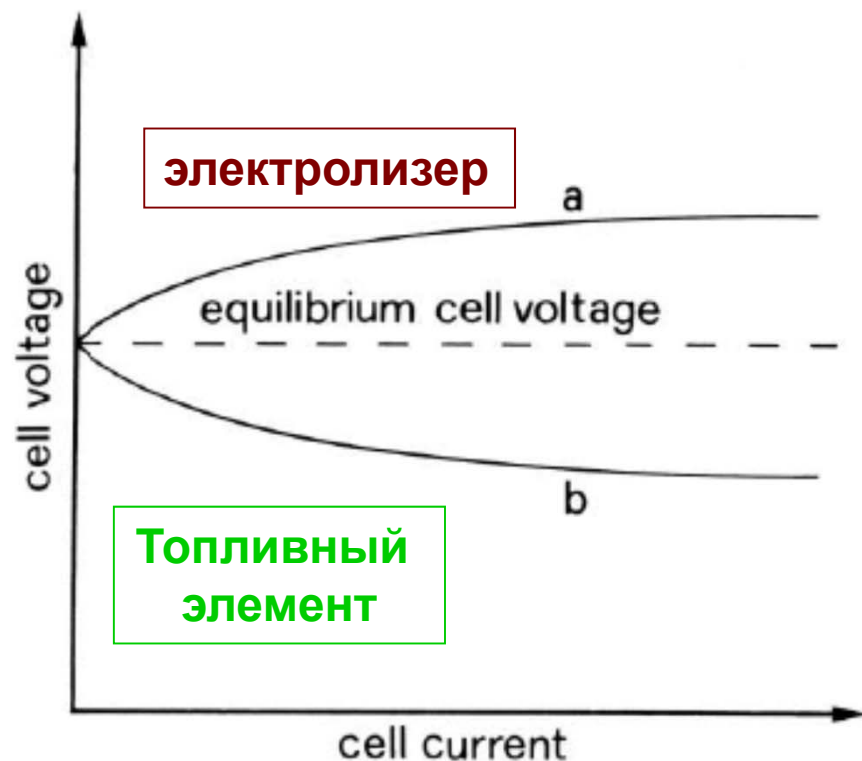
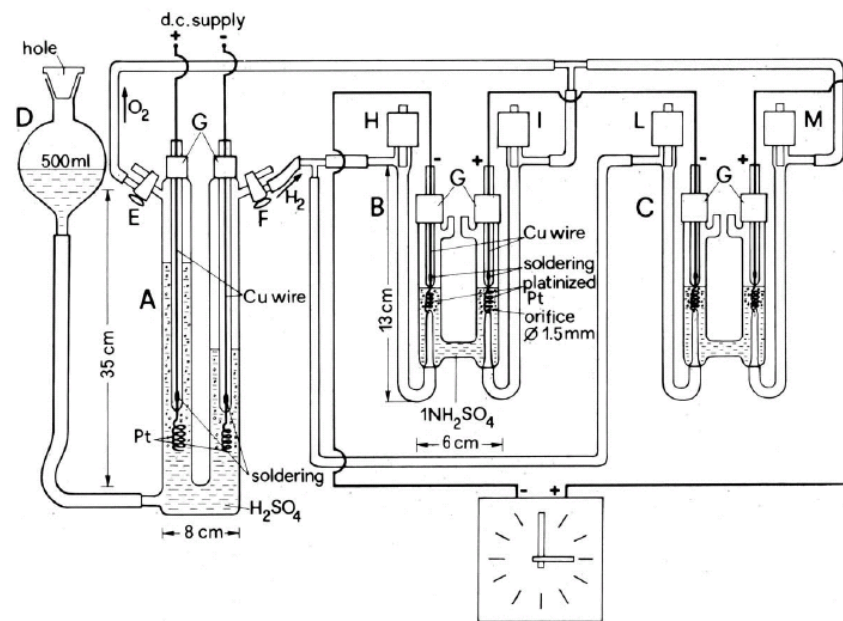
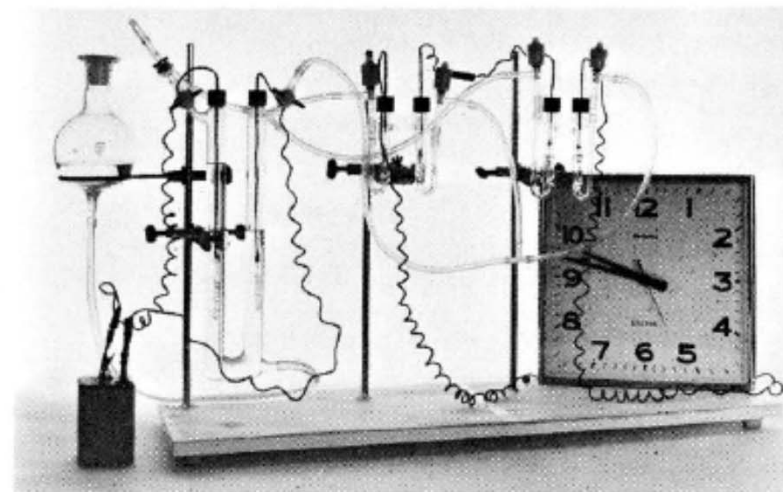
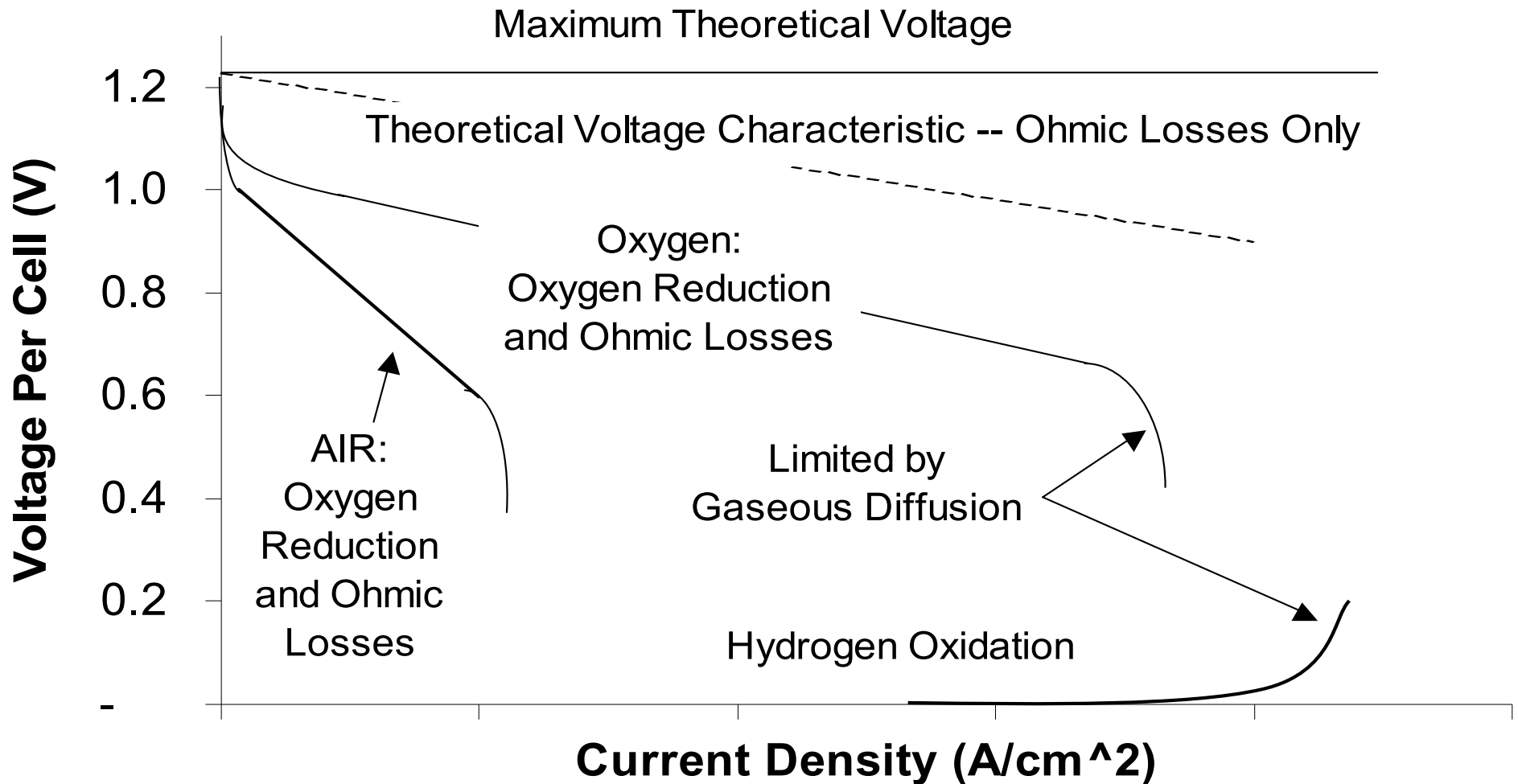
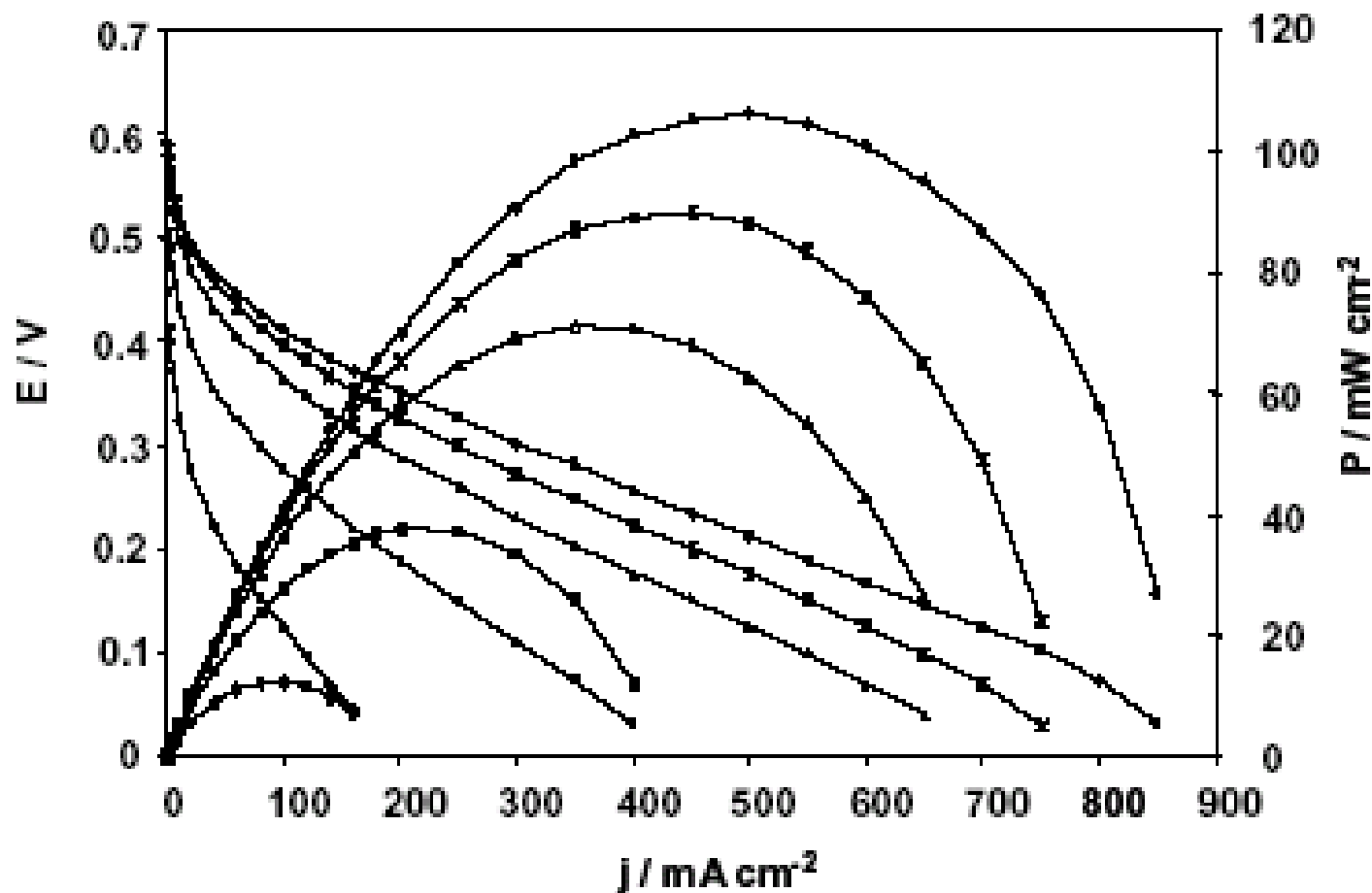


Figure 1. Schematic voltage-current dependence in a driven cell (a) and in a self-driven cell (b).



# Поляризационные характеристики топливного элемента и токообразующих процессов





Cell voltage ( $E$ ) and power density ( $P$ ) against current density ( $j$ ) in a single  $5 \text{ cm}^2$  surface area DMFC with a 80–20 Pt–Ru/C anode prepared with  $t_{\text{off}} = 0.3 \text{ s}$ , at different temperatures (Nafion<sup>®</sup> 117 membrane, 2 M  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Temperature: ( $\diamond$ ) 50, ( $\blacksquare$ ) 70, ( $\triangle$ ) 90, ( $*$ ) 100 and ( $\circ$ ) 110 °C.

# Электроды топливных элементов

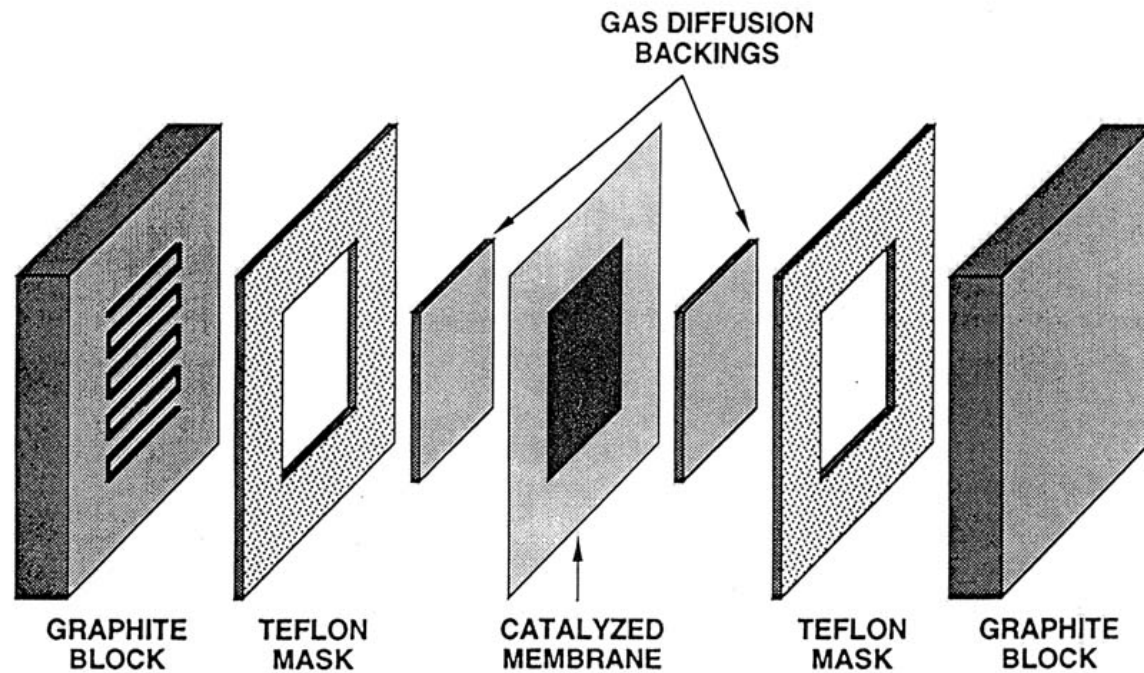
Взаимное влияние  
компонентов:

Спилловер

Ускоренная  
деградация

## SINGLE CELL HARDWARE

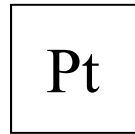
---



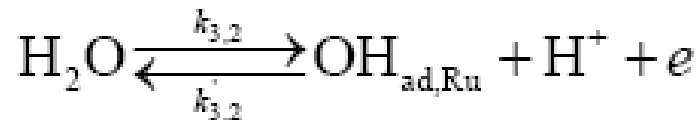
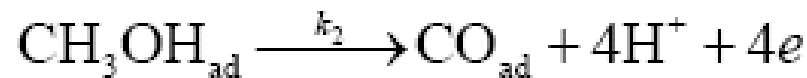
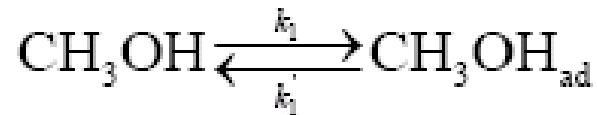
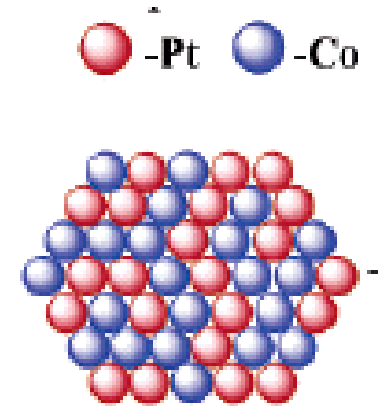


# КАТАЛИЗАТОРЫ – центральное направление исследований

Аноды:



Катоды:



Коммерческие:

E-TEK

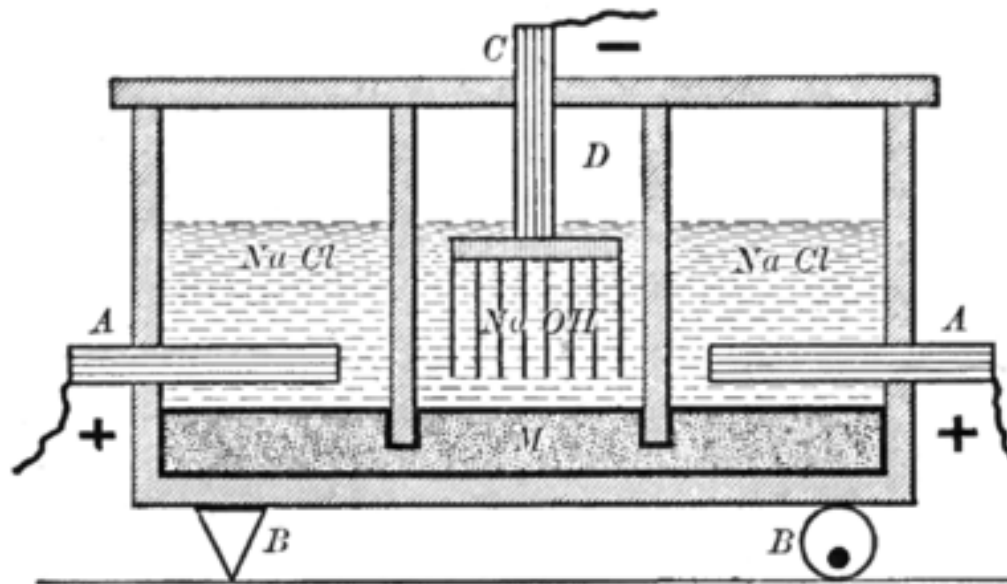
HiSpec

JM

## 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)