

# **Электродные материалы: твердое тело, обреченное выживать в жидкости**

**Г.А. Цирлина**

Кафедра электрохимии Химического факультета МГУ

tsir@elch.chem.msu.ru

**Электрохимические процессы и устройства в пространстве  
«больших вызовов»:**

**Задачи для *in situ/operando* (кроме исследования поверхности)**

**Соотношение «больших вызовов» и «мейнстримов»**

**Физическая химия и химическая физика в тени «вызовов»**

# 1. Электрохимические источники тока: твердое портится в целевом процессе, но зато получается электроэнергия

## Устройство = явления и процессы + материалы

### Зона востребованности профессионализма

Характеристики устройства (емкость, мощность, скорость перезарядки...).

Стабильность характеристик в широком интервале температуры.

Технологическая простота.

Безопасность.

Возможность утилизации.

Стоимость.

### Зона профессионализма

Электролит: сольватация, молекулярная ассоциация <реагенты>.

Межфазная граница: адсорбция, реконструкция поверхности <реакционный слой>.

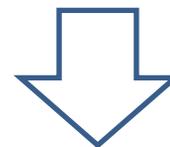
Электродные процессы: элементарные стадии, переходные состояния, барьеры.



Гидродинамика



Перенос электрона



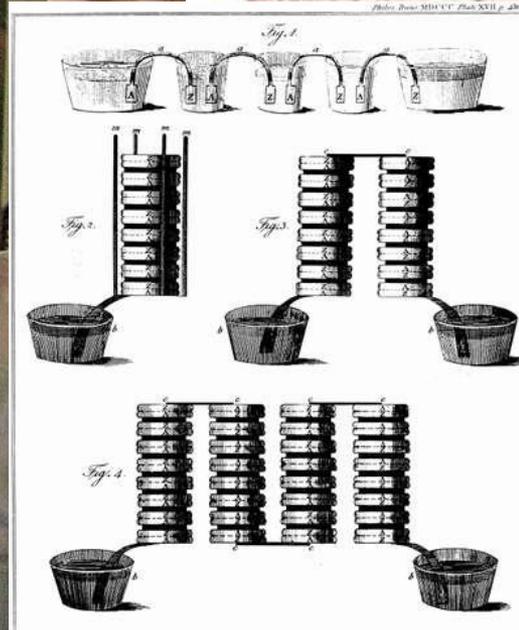
Транспорт в твердом теле; структурные превращения

Масштабирование!



# A. Вольта (1800)

*On the Electricity excited by the mere Contact of conducting Substances of different Kinds. In a Letter from Mr. Alexander Volta, F.R.S. Professor of Natural Philosophy in the University of Pavia, to the Rt. Hon. Sir Joseph Banks, Bart. K.B. P.R.S. Read June 26, 1800. [Phil. Trans. 1800, p. 403.]*

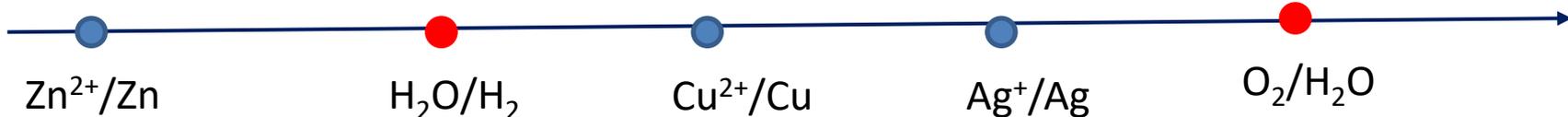


*Volta's letter to Sir Joseph Banks, dated June 26, 1800, describing the discovery of the Voltaic Pile. The text is in French and discusses the electrical effects produced by the contact of different metals.*

# Какие реакции протекают на электродах Вольтова столба?

Полуреакция растворения Zn (анод)

Полуреакция восстановления  $O_2$  (катод) *Стандартный потенциал (свэ)*



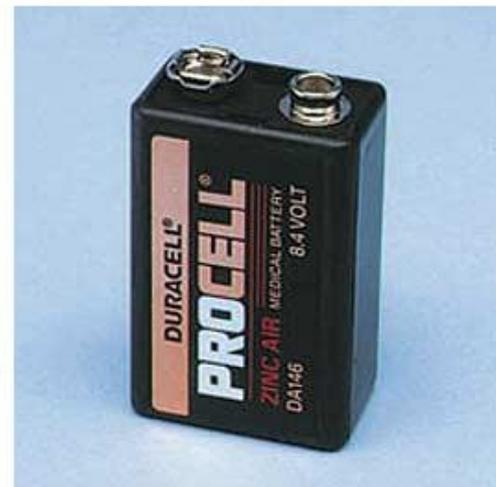
**Саморазряд** – химическое растворение Zn с выделением  $H_2$

## Аналоги – цинк-серебряный и цинк-воздушный элементы:

Полуреакция растворения Zn в щелочи (анод)

Полуреакция восстановления  $AgO$  (катод)

Полуреакция восстановления  $O_2$  (катод)





## Владимир Сергеевич Багоцкий (1920 – 2012)

Ученик А.Н. Фрумкина, главный разработчик серебряно-цинковых аккумуляторов для советской космической программы, создатель отдела источников тока в ИЭЛАН.

**1953** – разработка СЦА для автономного запуска ракетных двигателей самолетов типа МИГ;

**1954** – СЦА для подводного хода подлодок; начало работы с ОКБ-1 (С.П. Королев);

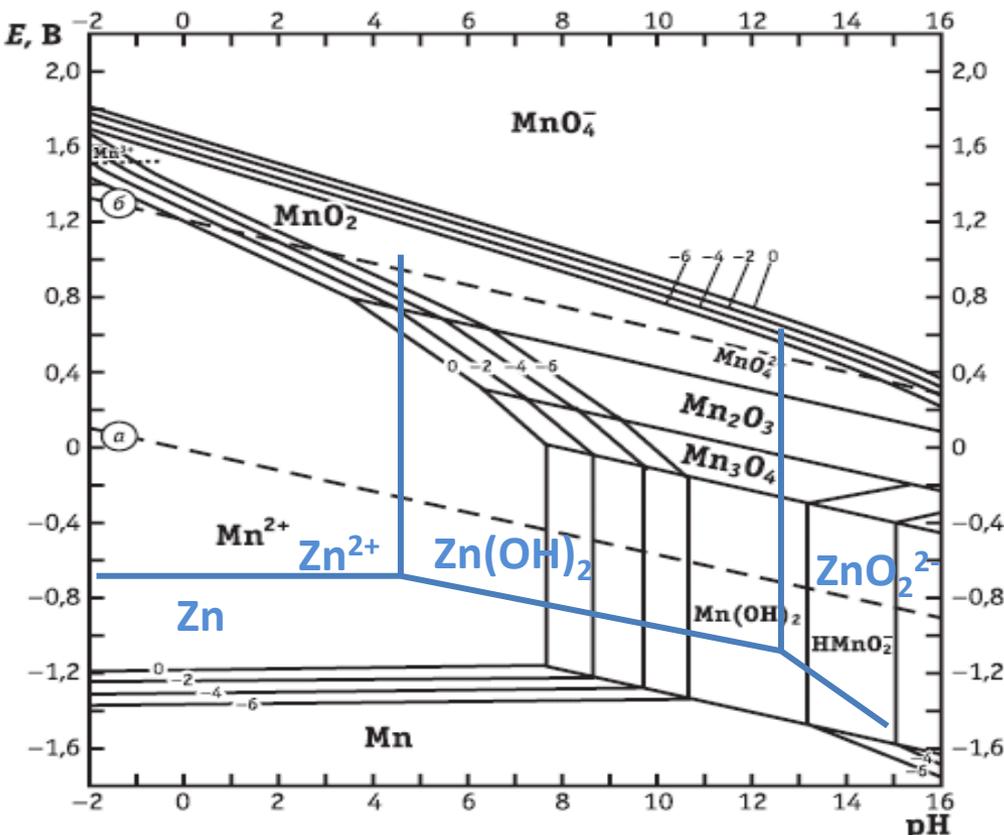
**август 1957** – пуск ракеты Р-7 на полигоне около станции Тюротам (позднее – Байконур);

**октябрь 1957** – запуск спутника ПС-1: *«В этом спутнике были установлены только два прибора – маленькая радиостанция-пикалка и наша увесистая серебряно-цинковая батарея»;*

**ноябрь 1957** – спутник с собакой Лайкой.

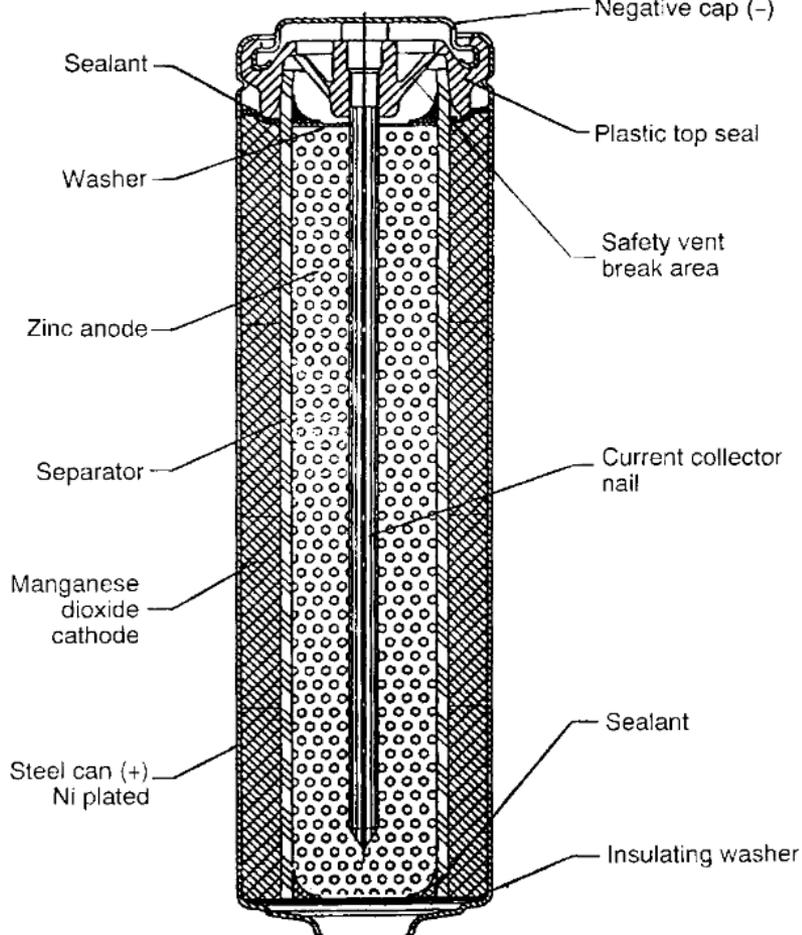


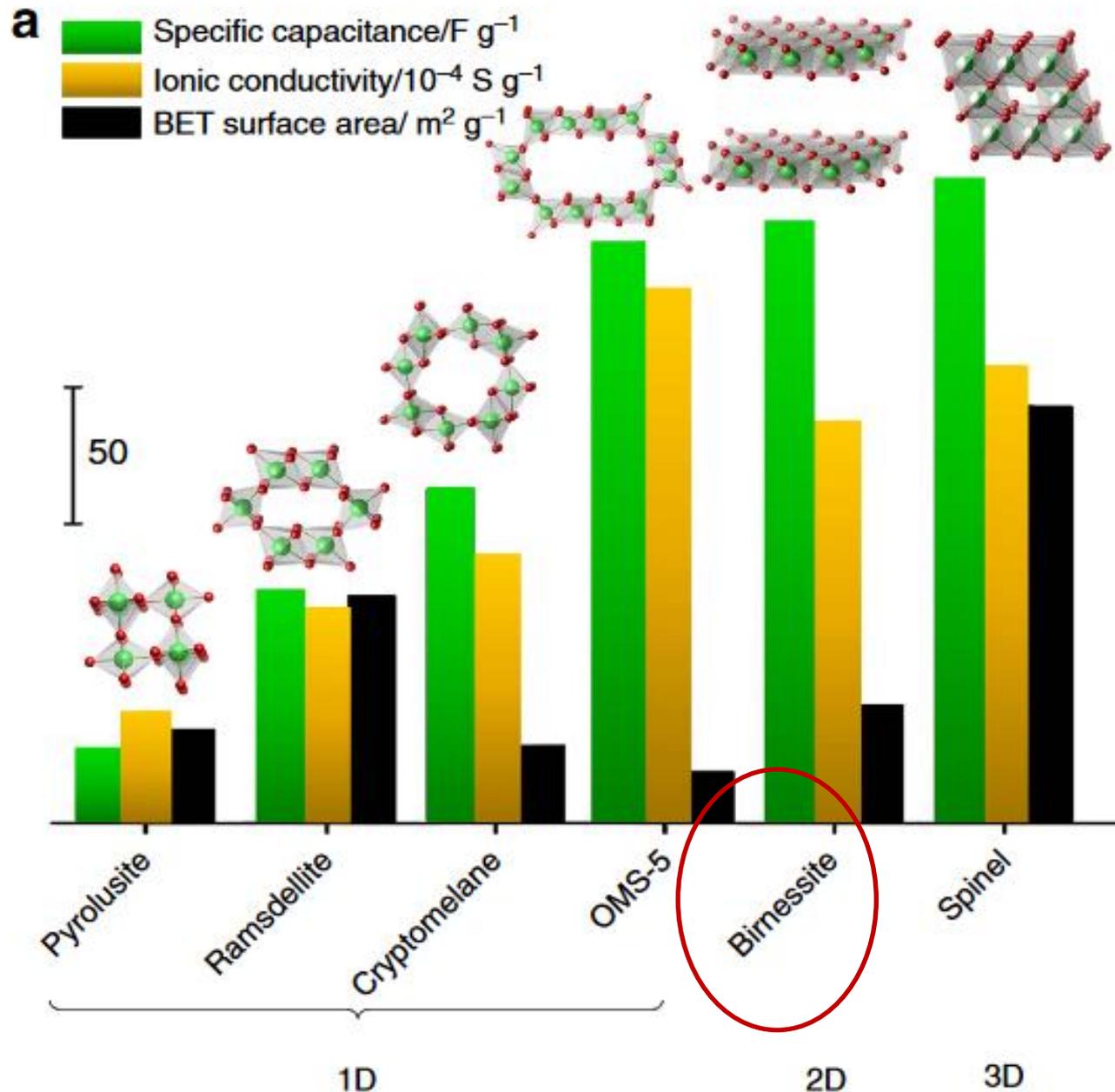
# Аналоги с $MnO_2$ катодом (в том числе элемент Лекланше, 1868)



Катодная полуреакция  $MnO_2/MnOOH$ ,  
но какой это  $MnO_2$ ?

**Углерод! – проводящая добавка**





Редокс-переход  $MnO_2/MnOOH$  - это интеркаляция протона при изменении степени окисления Mn.

В щелочной среде тоже есть протоны!

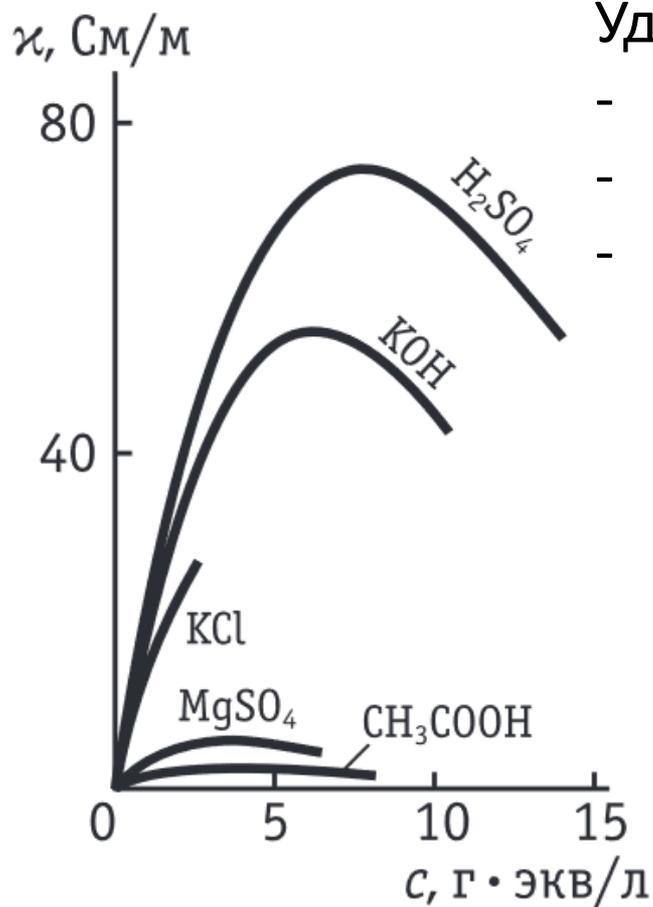
Емкость в «батарейном» смысле – это:

- чаще заряд (в Кл или  $A \cdot ч$  на единицу массы);
- реже – его производная по потенциалу ( $\Phi$  на единицу массы).

Аналогичная система: оксидно-никелевый электрод  $NiOOH/Ni(OH)_2$ .

## Водные электролиты для электрохимических устройств: максимально возможная удельная электропроводность

$$\Lambda = \frac{\kappa}{z_+ \nu_+ c} = \frac{\kappa}{|z_-| \nu_- c} \quad \leftarrow \quad \Lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-)$$



Удельная электропроводность регулируется:

- концентрацией ( $c$ ),
- эквивалентной электропроводностью ( $\lambda$ ),
- степенью диссоциации ( $\alpha$ ).

$\lambda^0$  [см<sup>2</sup>/(Ом·г·экв)], 25°C:

**350 (H<sup>+</sup>), 198 (OH<sup>-</sup>),**

39 (Li<sup>+</sup>), 50 (Na<sup>+</sup>), 73.5 (K<sup>+</sup>), 76.5 (Cl<sup>-</sup>), ...

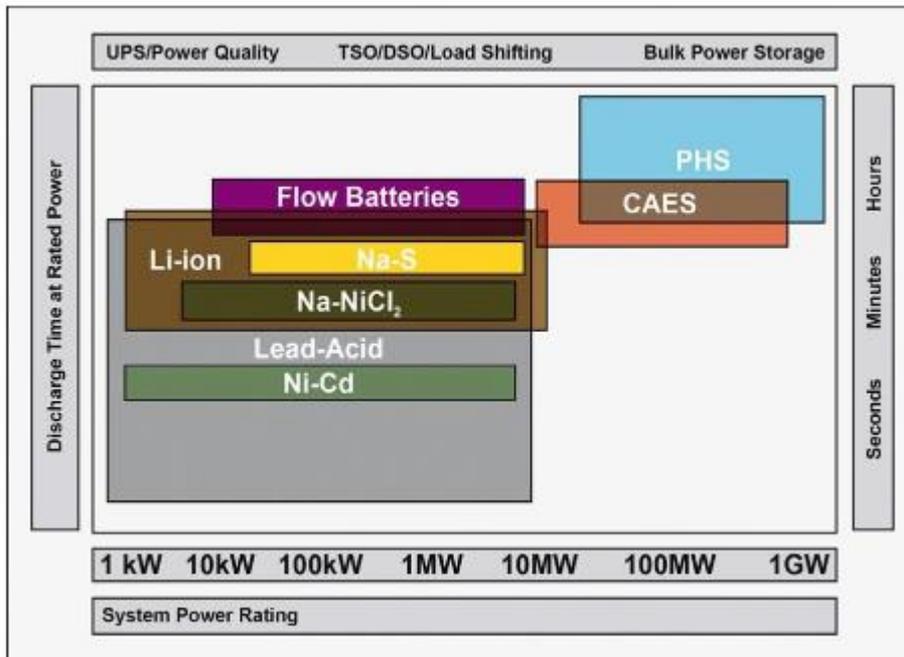
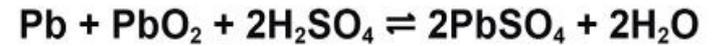
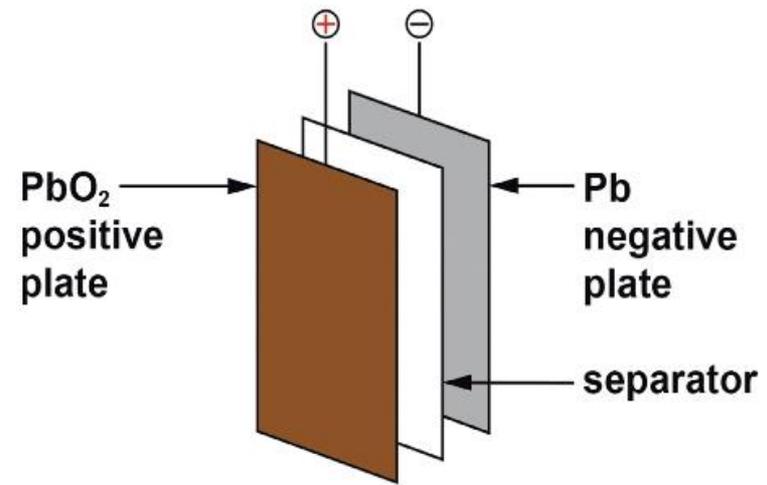
**То есть – либо кислота, либо щелочь  
(заодно это страхует от изменений pH)**

# Свинцовый аккумулятор (1859)

Оба электрода малорастворимы в электролите.

*100% утилизация в развитых странах!*

**Актуальные задачи – эффекты добавок к Pb**

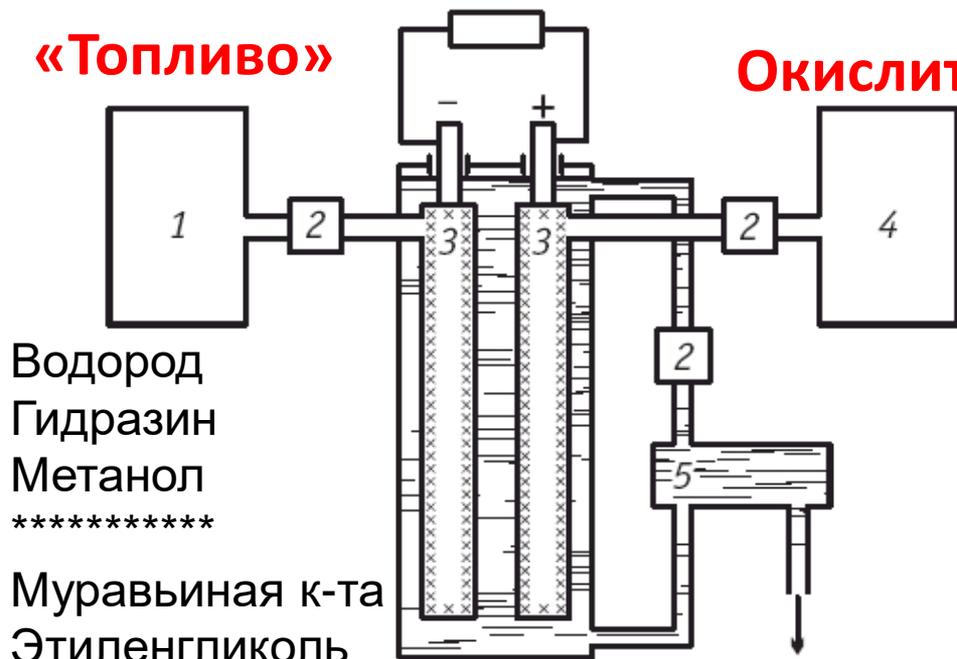


# Запасаем энергию «снаружи»: топливные элементы

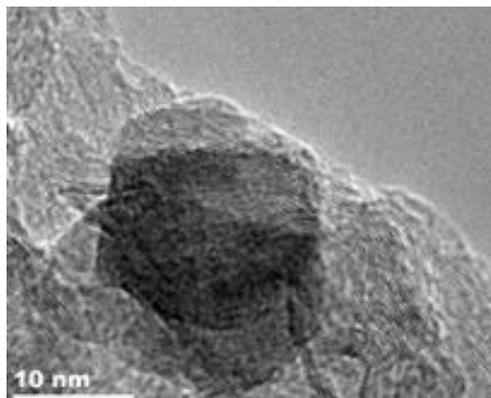
«Топливо»

Окислитель

Обе полуреакции – с разрывом связи, поэтому медленные. Для их ускорения нужна диссоциативная адсорбция.



- Водород
- Гидразин
- Метанол
- \*\*\*\*\*
- Муравьиная к-та
- Этиленгликоль
- Этанол
- Монооксид углерода
- Углеводороды
- Боргидрид
- .....



**Углерод! – носитель для катализатора**

**Зона профессионализма**

Электролит: сольватация, молекулярная ассоциация <реагенты>.

Межфазная граница: адсорбция, реконструкция поверхности, <реакционный слой>.

Электродные процессы: элементарные стадии, переходные состояния, барьеры.



Гидродинамика



Перенос электрона



**КАТАЛИЗ (электрокатализ)**



Material science

**Масштабирование!**



## Материаловедческие проблемы топливных элементов: деградация катализаторов, в том числе и «благородных»

Стандартный потенциал Pt(II)/Pt 1.18 В с.в.э., а для комплексов еще ниже, то есть Pt растворяется в присутствии кислорода. А тем более рутений: Для Ru(II)/Ru всего 0.455 В.



Crossover, переосаждение на аноде и в мембрану; снижение активности катода.

**а также деградация углеродных носителей, причем она ускоряется в присутствии катализатора + способствует «отравлению» катализатора**

Стандартные потенциалы для углеродных редокс-систем:

|   |        |
|---|--------|
| $CO_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons C + 4OH^-$      | +0.206 |
| $CO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons C + 6OH^-$ | +0.475 |
| $CO + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons C + 2OH^-$         | +0.517 |
| $HCOO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons C + 3OH^-$     | +0.523 |



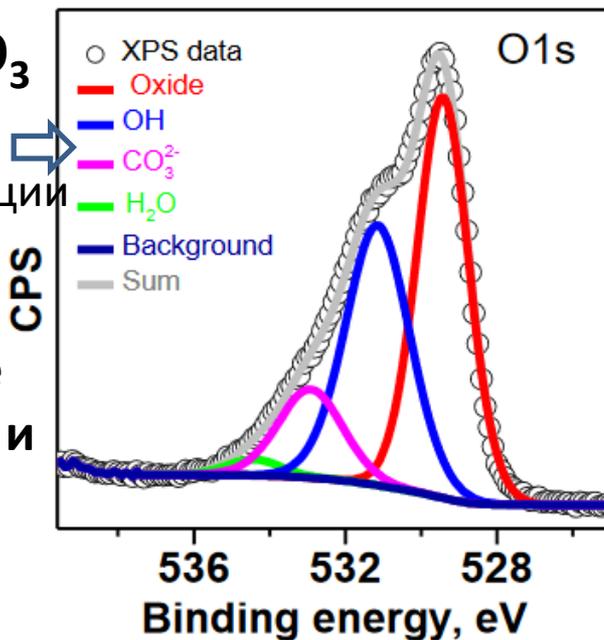
**«механическая» дестабилизация катализатора**



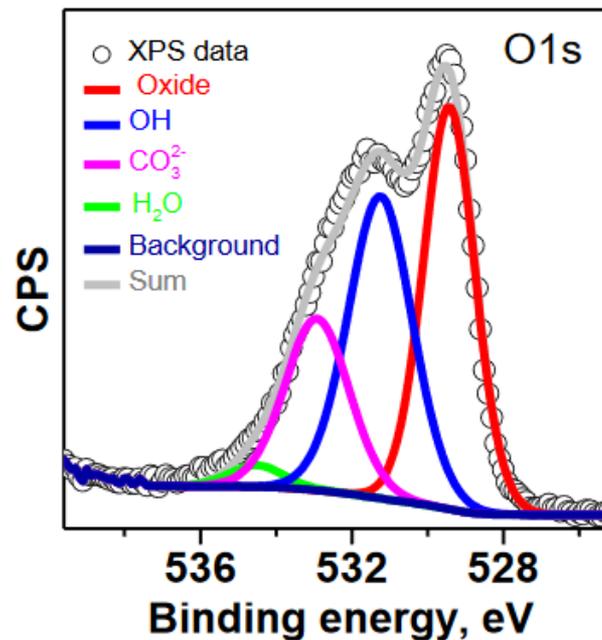
# Материаловедческие проблемы топливных элементов: деградация неблагородных катализаторов



до  
поляризации



Образование  
гидроксидов и  
карбонатов



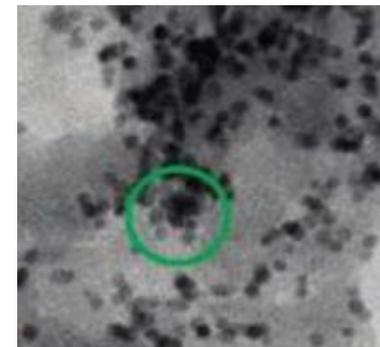
←  
после

## Материаловедческие проблемы любых катализаторов:

малые частицы термодинамически менее стабильны

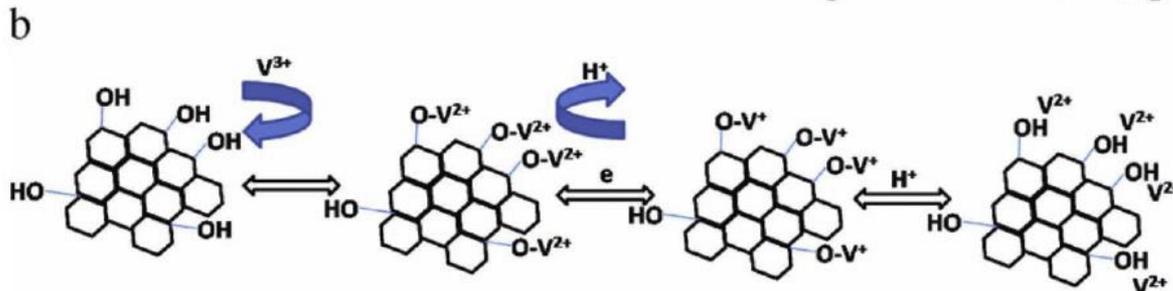
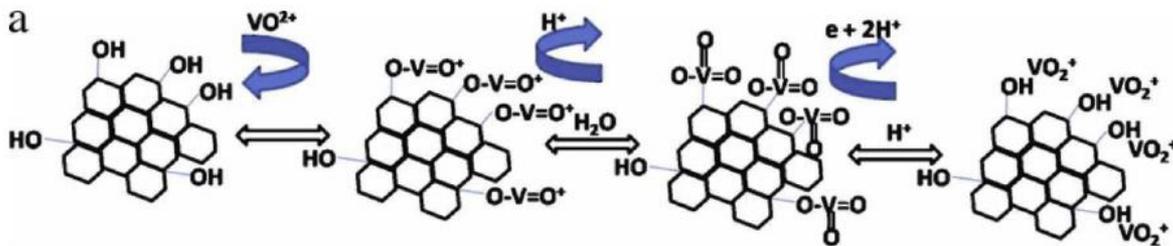
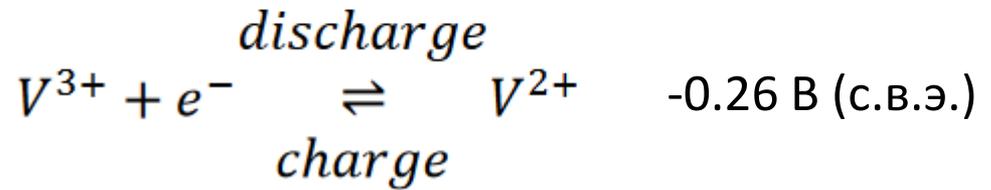
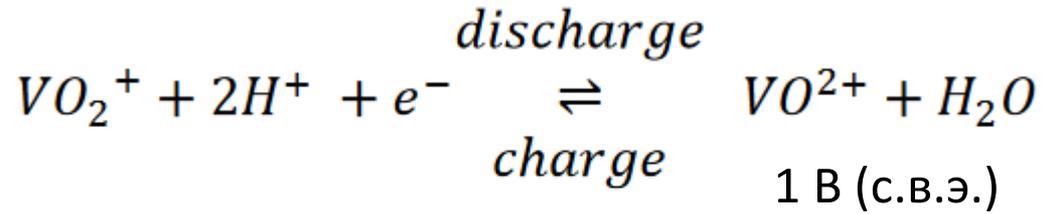
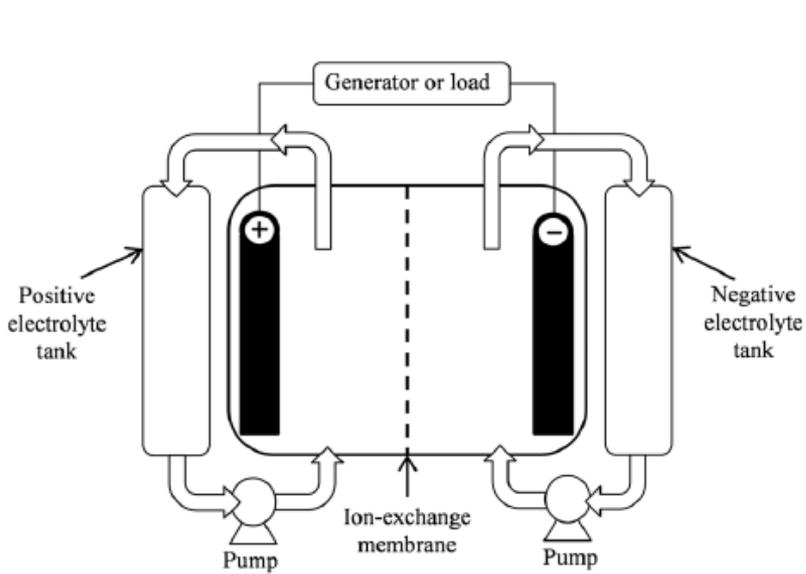


поэтому они укрупняются (переосаждение, миграция атомов), может меняться их огранка, что критично для катализа



# Углерод! – основной электродный материал

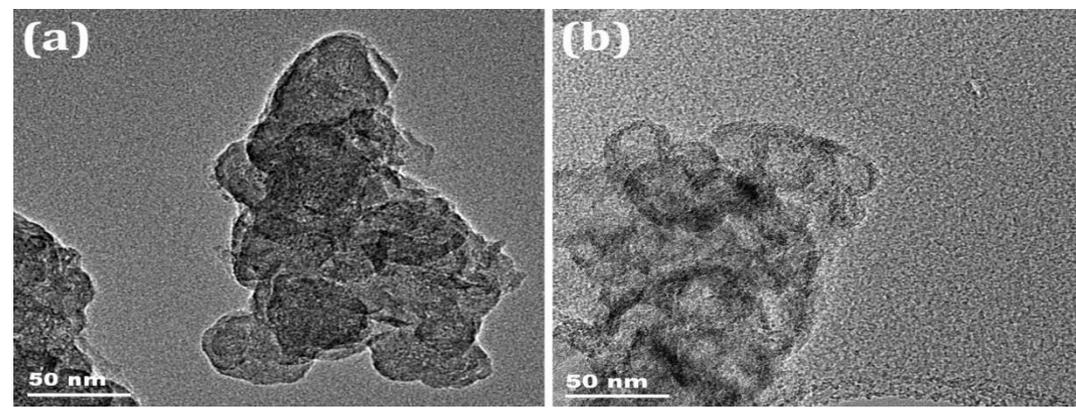
## Запасаем энергию в растворе: редокс-батареи



# Углерод,

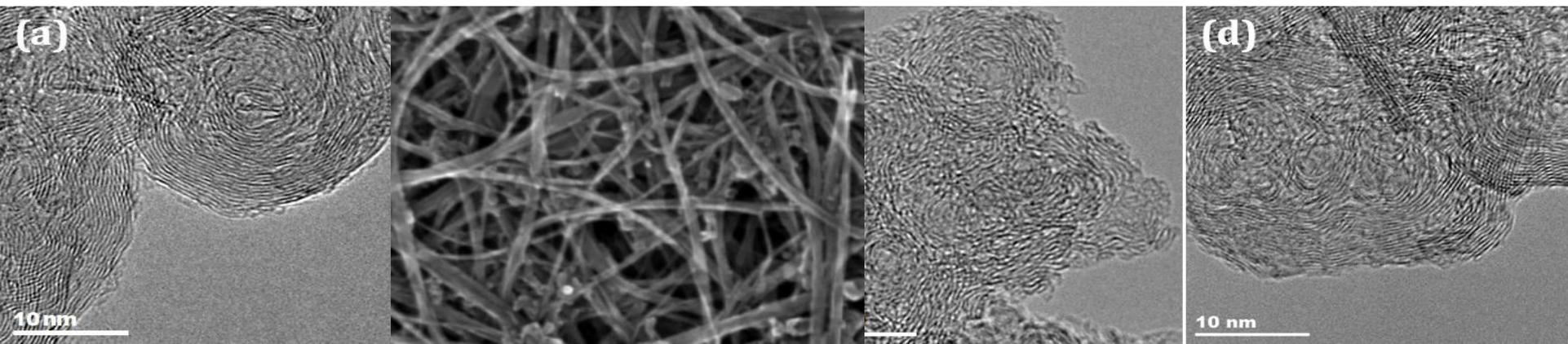
во всем его многообразии:

- разупорядочение,
- окисление поверхности,
- возможности интеркаляции между слоями

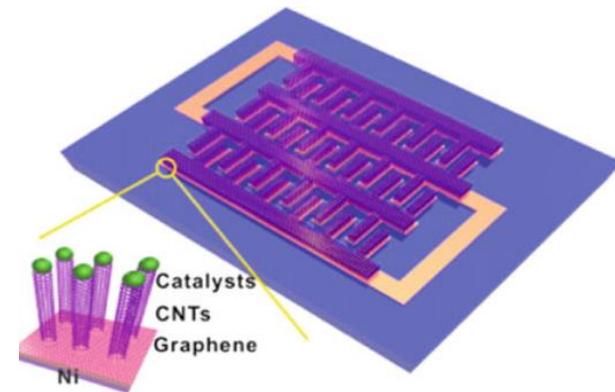
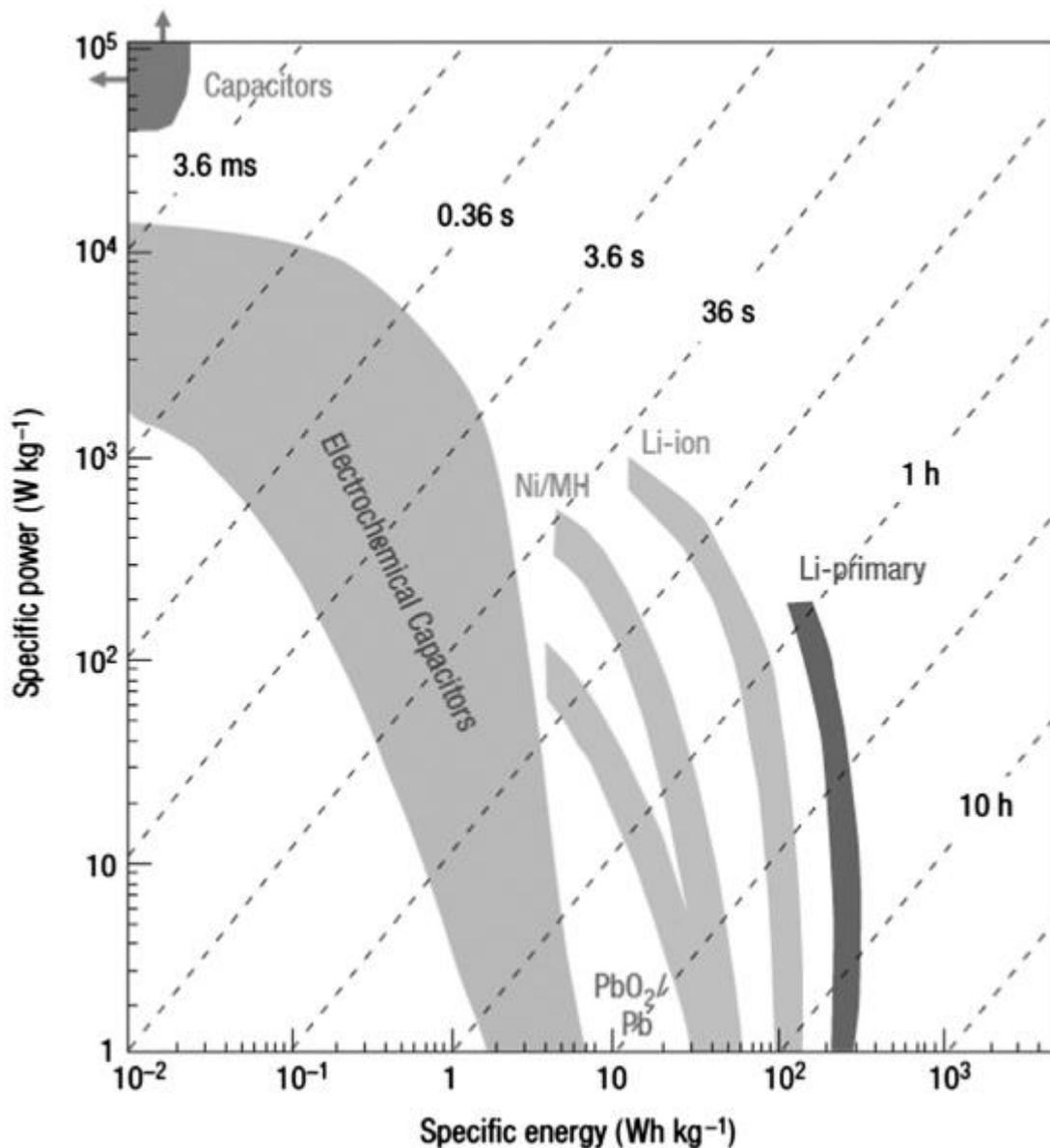


Удельное сопротивление, Ом м

|  |                                |
|--|--------------------------------|
| <i>С (графит, вдоль базисной грани)</i>        | $(3.9 \dots 4) \cdot 10^{-7}$  |
| <i>С (графитоподобные материалы)</i>           | $(2 \dots 20) \cdot 10^{-6}$   |
| <i>С (графит, по нормали к базисной грани)</i> | $(1 \dots 15) \cdot 10^{-4}$   |
| <i>С (ацетиленовая сажа)</i>                   | $(4.1 \dots 15) \cdot 10^{-4}$ |
| <i>С (алмаз)</i>                               | $> 10^6 \dots 10^8$            |



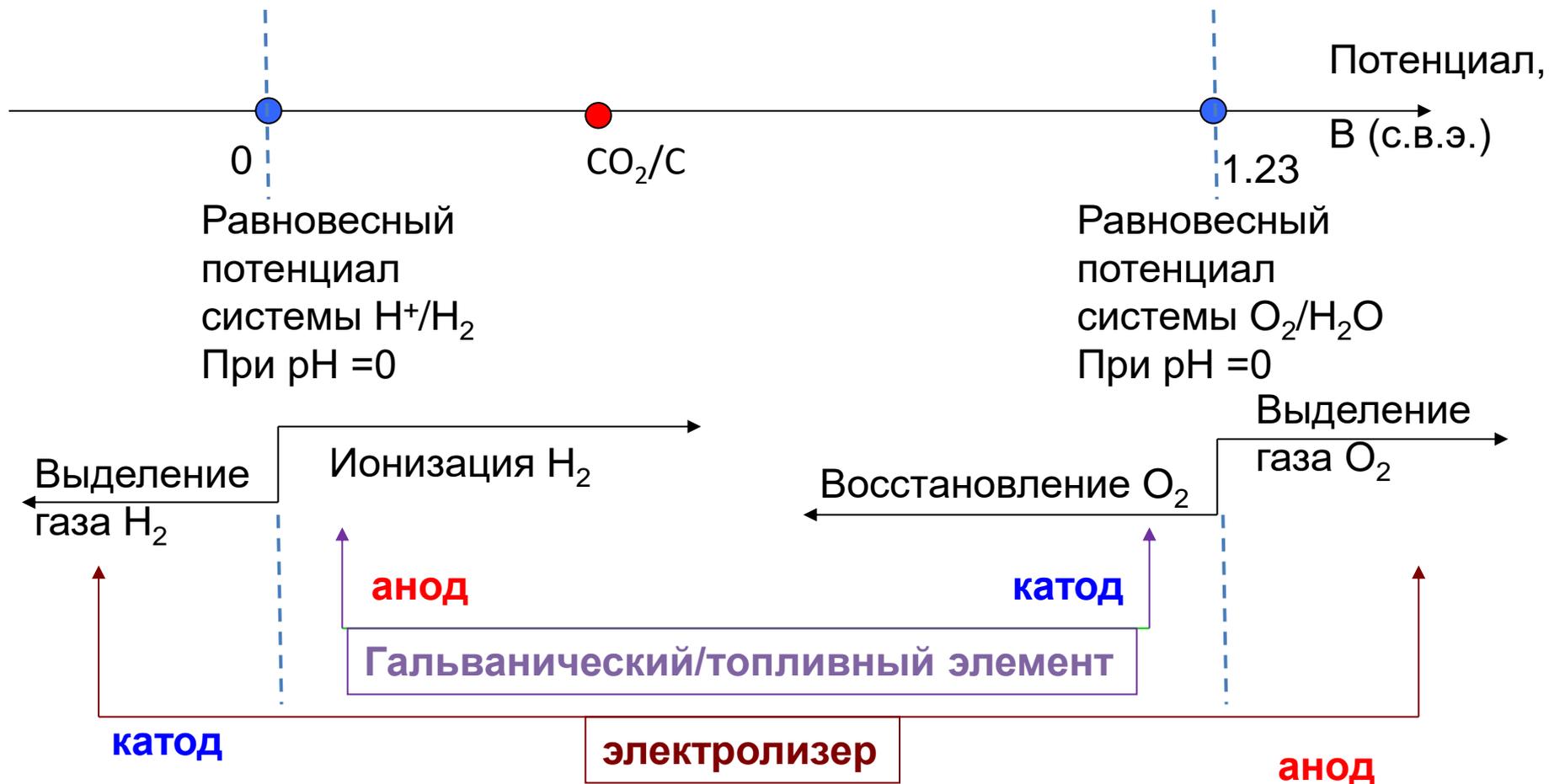
# Запасаем энергию на поверхности: «двойнослойные» суперконденсаторы



Интеграция в микро-устройства!

- повышение обратимой емкости при окислении поверхности
- почему?
- микроструктура «гибридов» с оксидами и проводящими полимерами?
- какие микроструктурные фрагменты наиболее устойчивы к окислению?

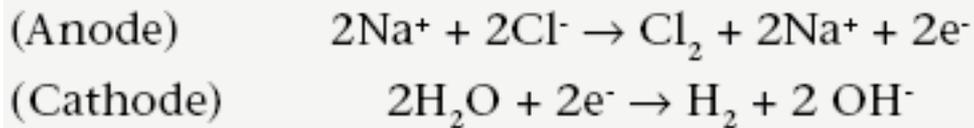
## 2. Электролиз: твердое портится в побочных процессах; а иногда – нарочно – и в целевых.



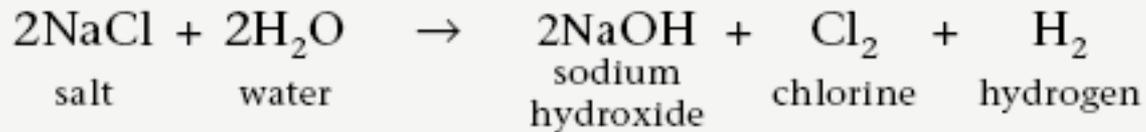
Выбор анода: дешевый, тогда пусть горит (углерод) или особо стойкий («инертный») – возможен ли?

## *Inorganic electrochemical processes.*

|   |   |
|---|---|
| Al, Na, Mg, Li  | Molten salt electrowinning                            |
| Cu, Zn, Cu, Ni, Cr, Pb                                | Hydrometallurgy                                       |
| Cd, Mn, Tl, Ga, In, Ag, Au                            | Electrowinning or refining                            |
| Chlorine/Caustic                                      | Noble metal oxide anode, brine electrolyte            |
| Chlorate  | Noble metal oxide anode, brine electrolyte            |
| Perchlorate   | Pt/Ti, PbO <sub>2</sub> anodes, chlorate electrolyte  |
| Persulfate  | Pt/Ti anode, conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>     |
| Hypochlorite  | DSA <sup>R</sup> , aqueous NaCl                       |
| Permanganate  | Ni, monel anode, KMnO <sub>4</sub> electrolyte        |
| Fluorine  | Carbon anode, KF/2HF eutectic                         |
| Manganese dioxide                                     | C, Pb, Ti anodes, MnSO <sub>4</sub>                   |
| Water electrolysis (H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> ) | Ni on steel, KOH                                      |
| Hydrogen peroxide                                     | Carbon cathodes, NaOH                                 |
| Ozone   | Vitreous carbon anode, conc. aqu. HBF <sub>4</sub>    |
| Bromate   | C, Pt/Ti, PbO <sub>2</sub> , aqu. NaBr                |
| Chromic acid  | Lead anode, Cr(III) in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| Cuprous oxide   | Copper, aqu. NaCl                                     |
| Potassium stannate                                    | Anodic dissolution                                    |
| Chlorine dioxide                                      | DSAR, carbon cathode, sodium chlorate and HCl         |



# Производство хлора и щелочи (Chlorine-Caustic)



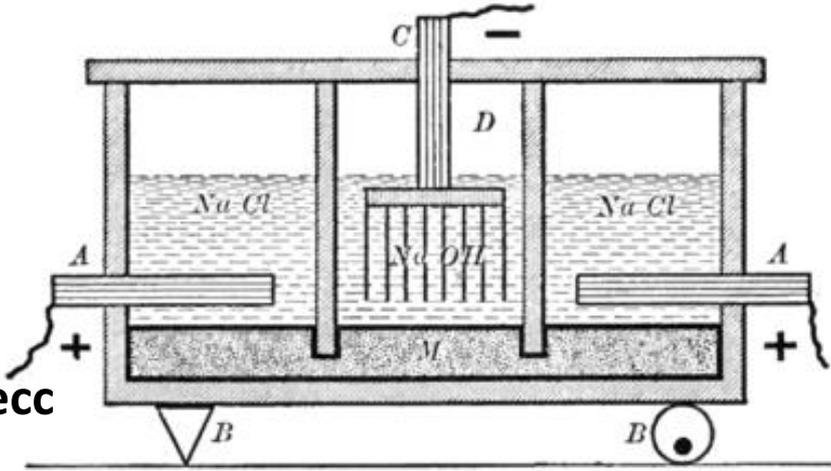
1851:  
Чарльз Ватт



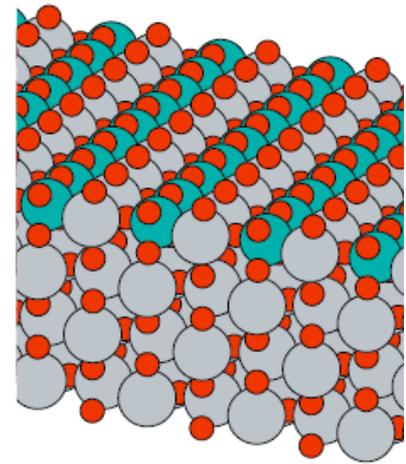
1886:  
Гамильтон Юнг + Карл Келлнер  
Кастнер

1895:

Электролизеры с асбестовой диафрагмой



Мембранные электролизеры



«амальгамный» процесс

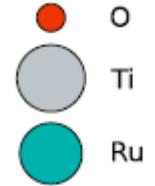
$\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$ :  $E^0 = 1.36 \text{ В с.в.э}$   
 (выше, чем  $1.23 \text{ В}$  для  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ )



Дополнительное требование к «инертному» аноду: медленная реакция выделения кислорода



**ОРТА**



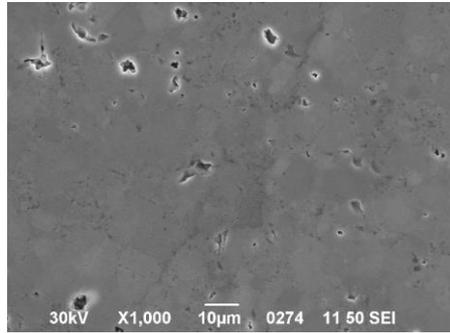
# ОРТА так быстро внедрились, что никто не успел задуматься из чего он состоит

Phase structure of electrode coatings prepared by different techniques. The data were given from the Rietveld refinement of the X-ray diffraction patterns.

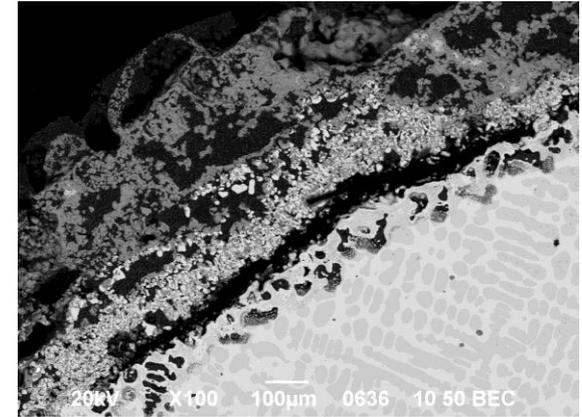
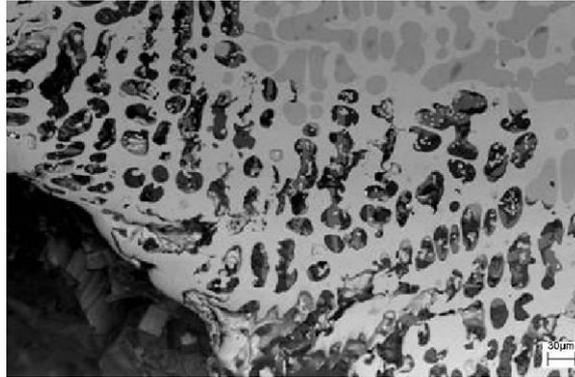
| preparation technique    | nominal composition  | preparation conditions | Ru loading/ $\text{g m}^{-2}$ | phase composition                            | wt%  | crystallite size <sup>b</sup> /nm |
|--------------------------|--|------------------------|-------------------------------|--|------|-----------------------------------|
| thermal decomposition    | $\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2^{\text{a}}$ [15] | коммерческий           | 12.1                          | $\text{Ru}_{0.84}\text{Ti}_{0.16}\text{O}_2$ | 13.2 | 10                                |
|                          |  |                        |                               | $\text{Ru}_{0.16}\text{Ti}_{0.84}\text{O}_2$ | 80.0 | 21                                |
|                          |  |                        |                               | anatase $\text{TiO}_2$                       | 6.8  | –                                 |
| sol-gel                  | $\text{Ru}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ [31]            |                        | 10.3                          | $\text{Ru}_{0.34}\text{Ti}_{0.66}\text{O}_2$ | 100  | 18                                |
|                          | $\text{Ru}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{O}_2$ [15]            |                        | 5.8                           | $\text{Ru}_{0.35}\text{Sn}_{0.65}\text{O}_2$ | 100  | 5                                 |
| sol-gel/<br>solvothermal | $\text{Ru}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ [31]            |                        | 10.3                          | $\text{Ru}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_2$   | 66.3 | 3                                 |
| electro-deposition       | $\text{Ru}_{0.18}\text{Ti}_{0.82}\text{O}_2$ [47]          | 30 $\text{mA cm}^{-2}$ | 2 ~ 3                         | $\text{Ru}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_2$ | 12.2 | 16                                |
|                          |  |                        |                               | $\text{Ru}_{0.12}\text{Ti}_{0.88}\text{O}_2$ | 75.5 | 18                                |
|                          |  |                        |                               | Ru   | 11.8 | –                                 |
|                          |  |                        | anatase $\text{TiO}_2$        | 0.5  | –    |                                   |
|                          |  | 60 $\text{mA cm}^{-2}$ | 2 ~ 3                         | $\text{Ru}_{0.56}\text{Ti}_{0.44}\text{O}_2$ | 10.1 | 19                                |
|                          |  |                        |                               | $\text{Ru}_{0.16}\text{Ti}_{0.84}\text{O}_2$ | 73.7 | 14                                |
| Ru                       | 0.9  |                        |                               | –  |      |                                   |
| anatase $\text{TiO}_2$   | 15.3   |                        |                               | –  |      |                                   |

# Электрометаллургия – «инертный» анод для процессов в расплавах ?

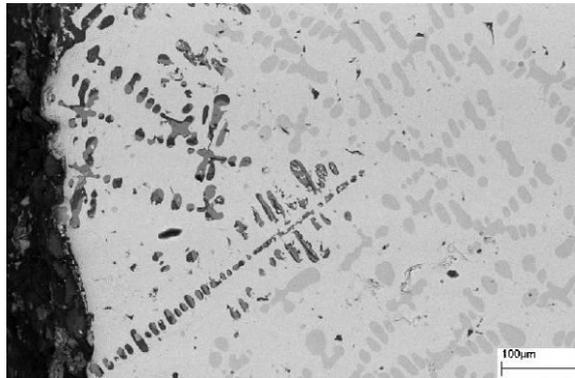
Керамика на основе  $\text{SnO}_2$



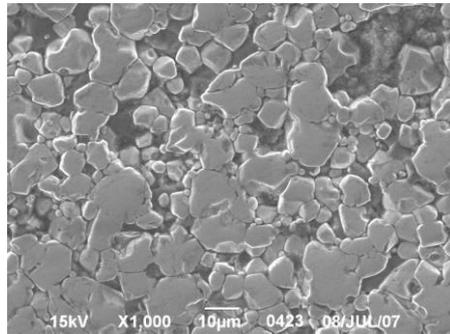
Металлические сплавы



Электролиз приводит к вымыванию связующего



А нужна проводящая оксидная пленка на металле



Селективное растворение



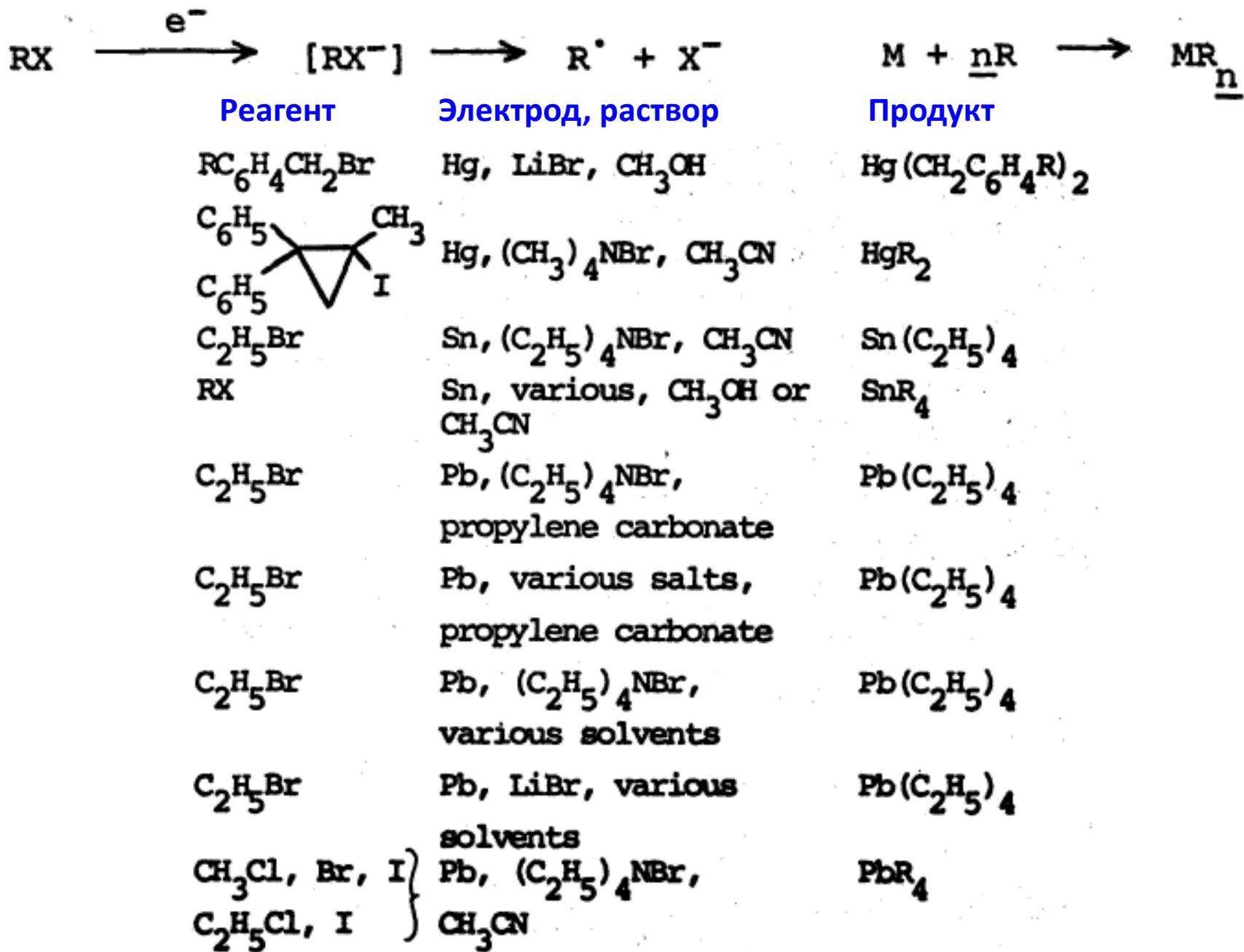
Хорошо



Плохо

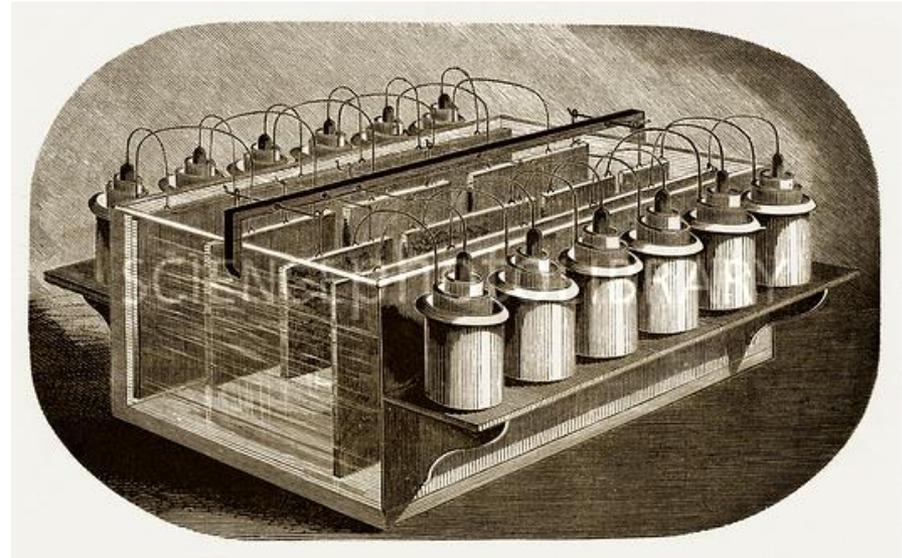
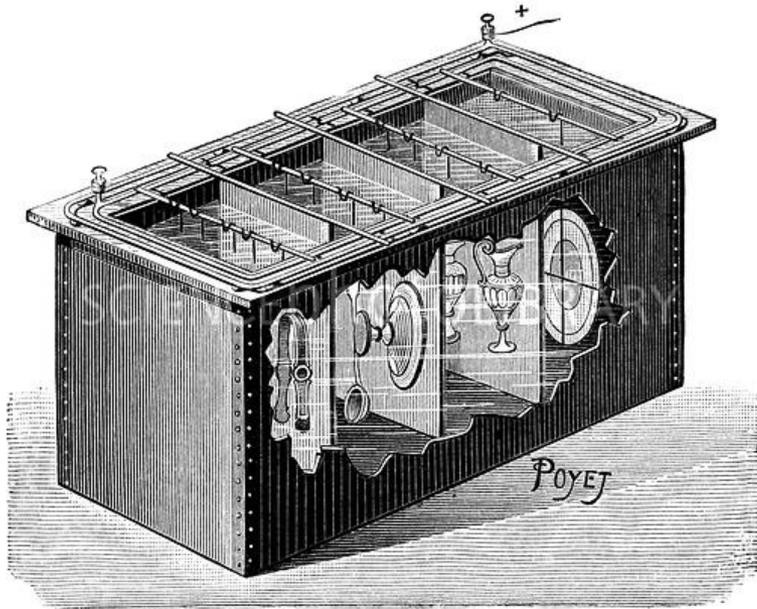


# Синтез металлоорганических соединений: «жертвенный» катод



### 3. Surface finishing: «самая high-tech» прикладная электрохимия, и самая древняя

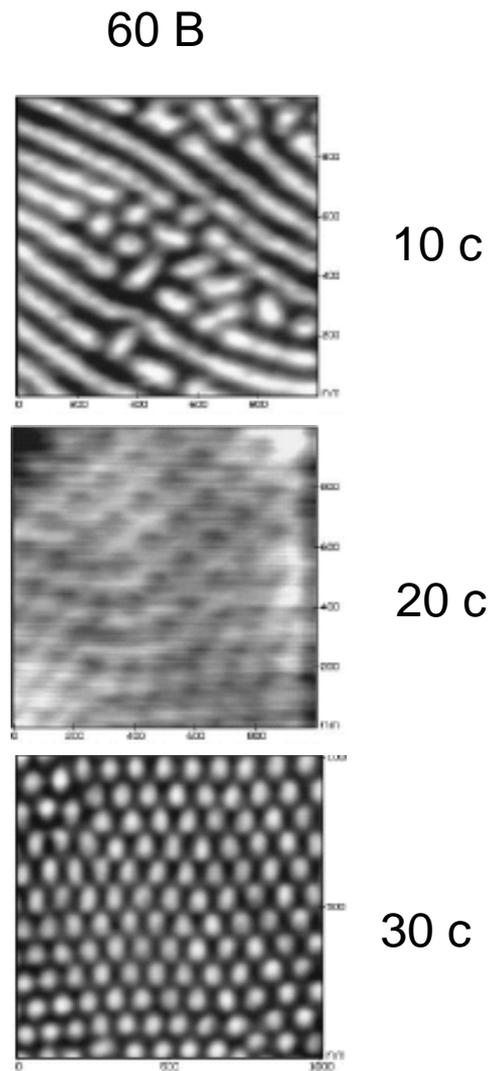
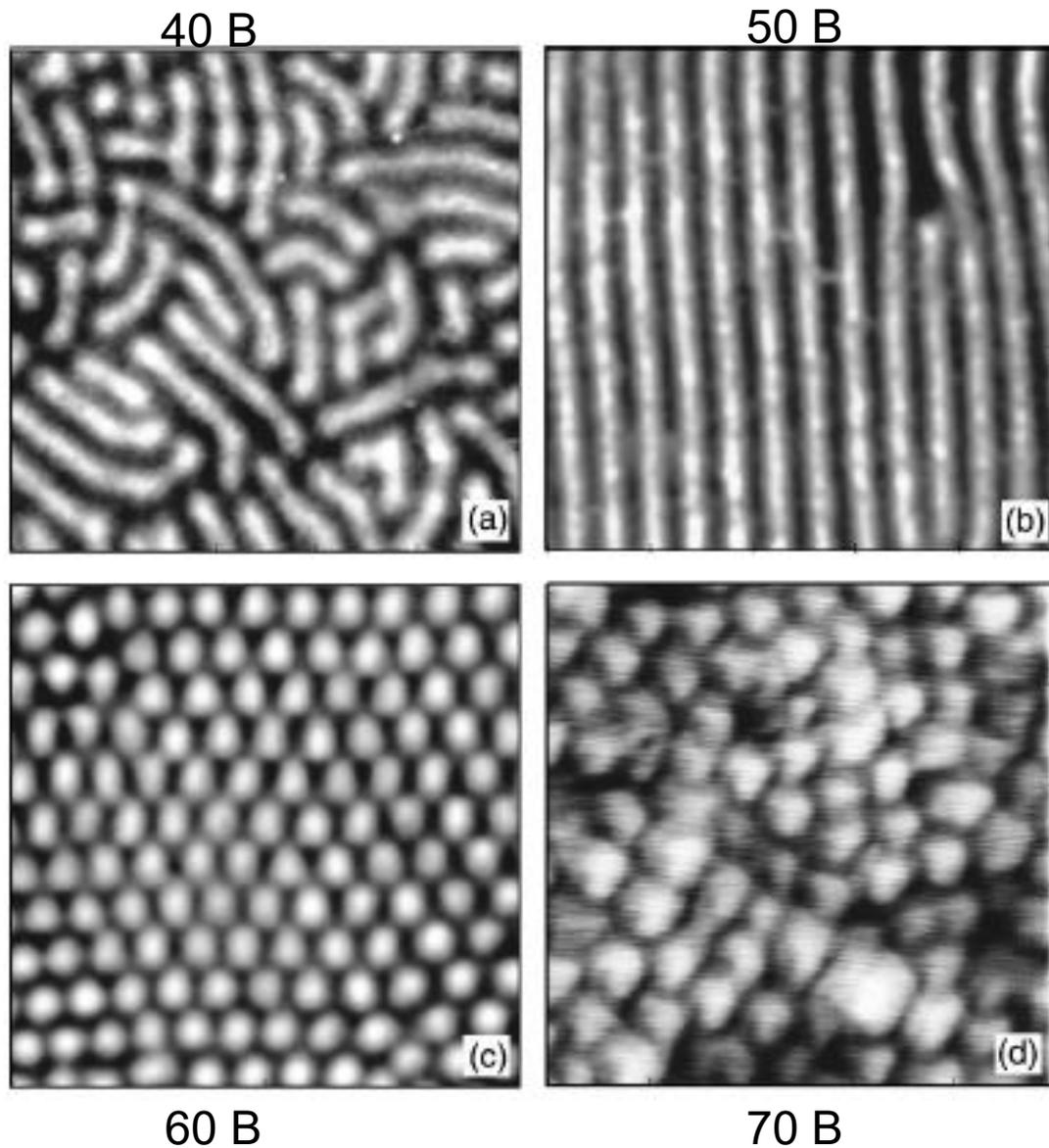
Гальваника первой половины XIX века



- **Анодирование**
- **Электрополировка**
- **Электрохимическая размерная обработка**
- **Создание наноразмерных зазоров и острий**

Все эти процессы основаны на контролируемом (и, часто, локальном) электрохимическом окислении или растворении

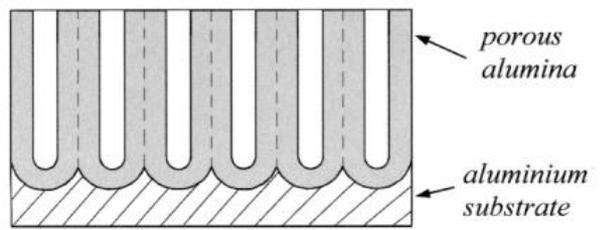
# Упорядочение при анодировании алюминия



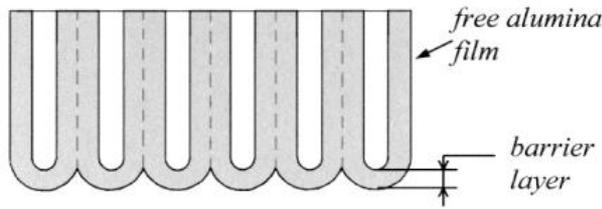
Этанол+вода+HClO<sub>4</sub>

Phys. Rev. B 56 (1997) 12608

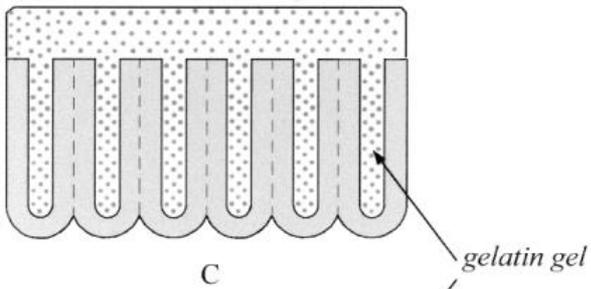
При гексагональном упорядочении возникает возможность формирования вертикальных пор



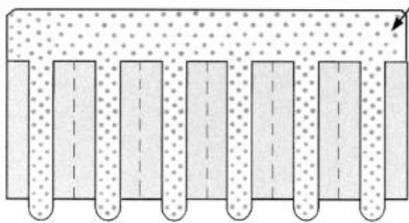
A



B



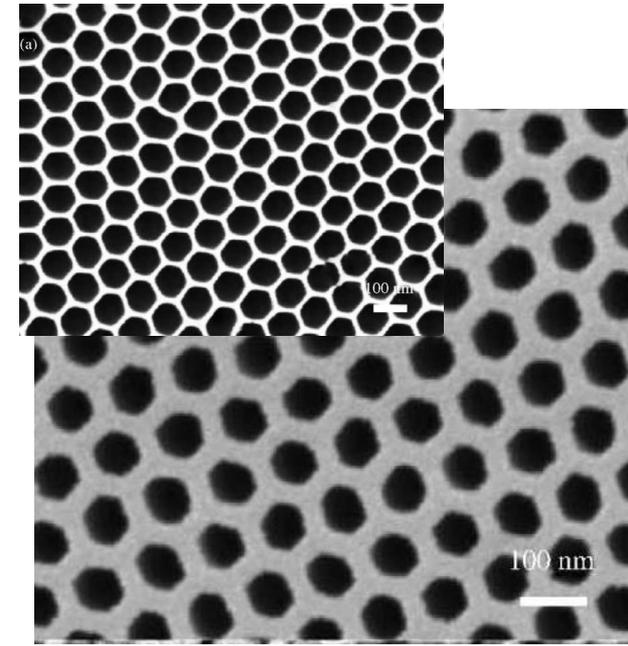
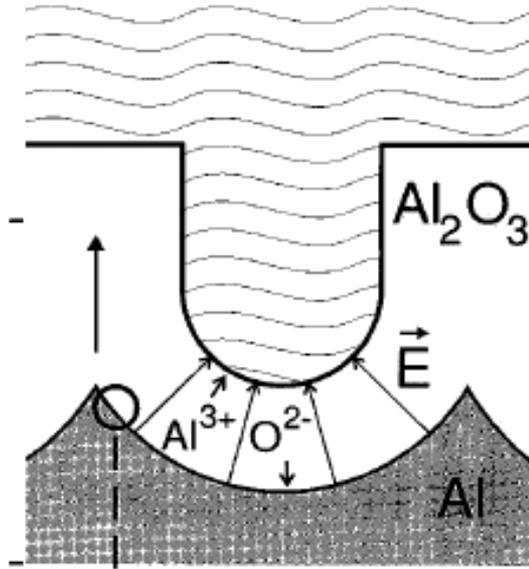
C



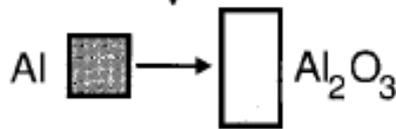
D



E

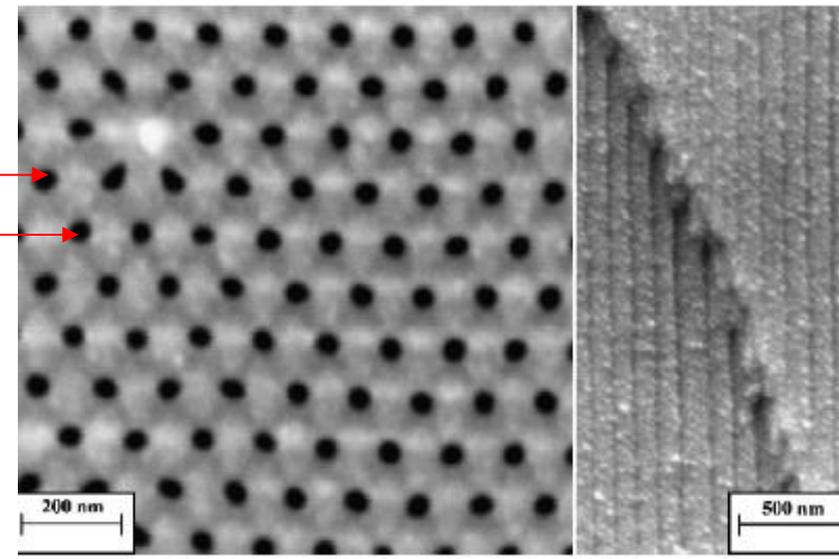


Диаметры от 15-20 нм

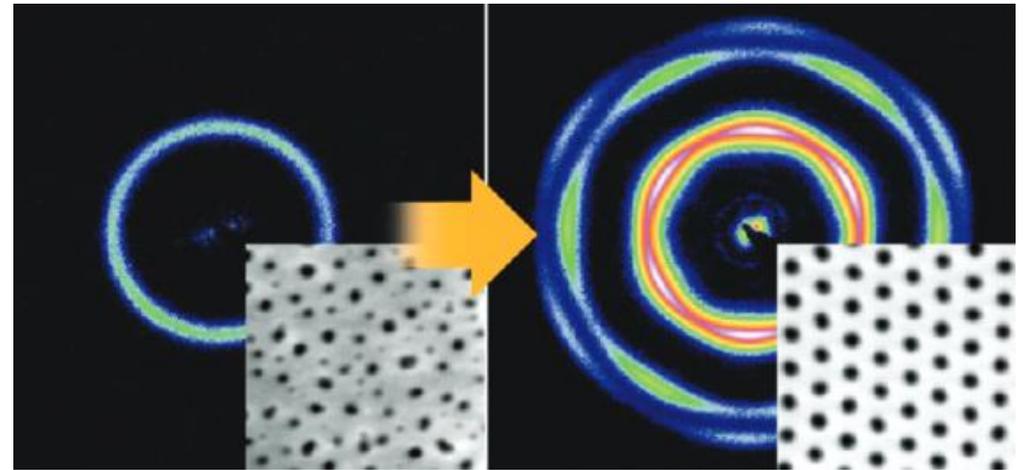
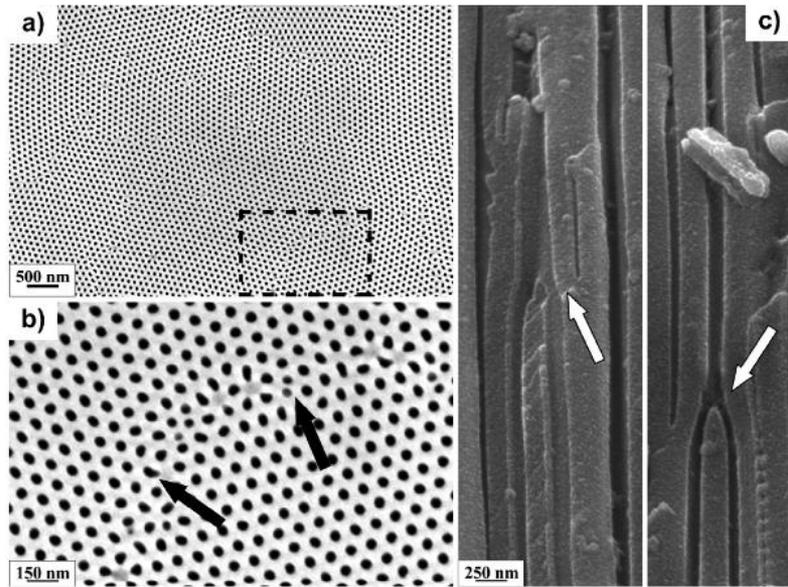


60-150 нм

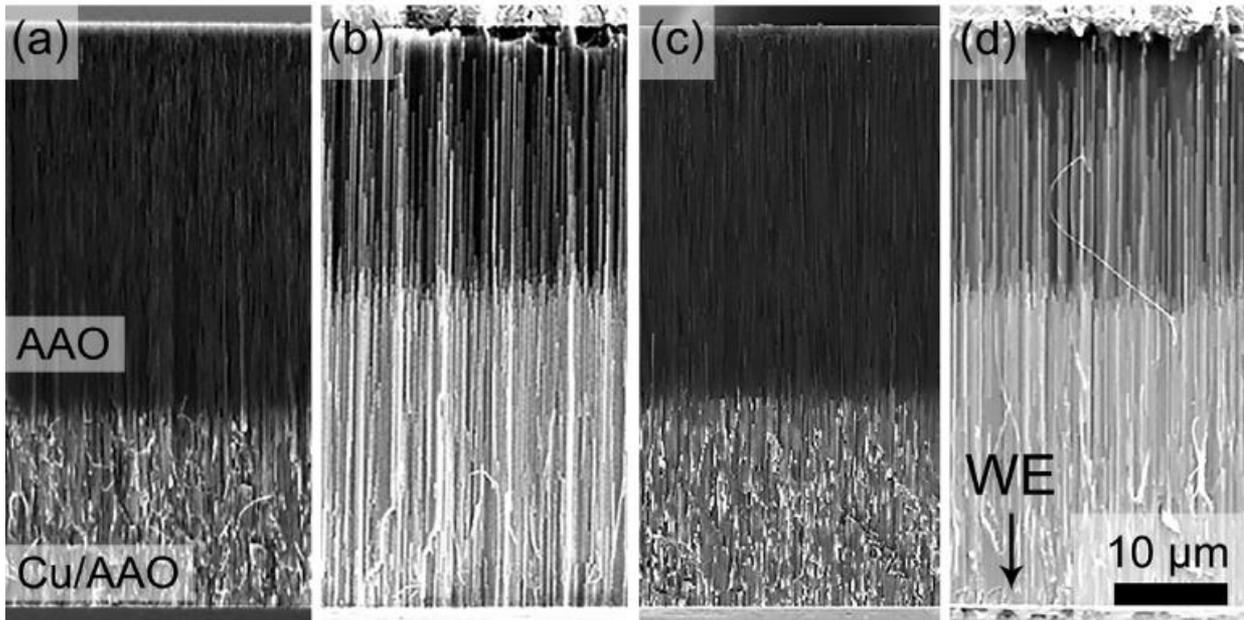
до 100-150 мкм



# In situ исследование упорядочения ААО – группа К.С. Напольского, МГУ



J. Phys. Chem. C 115 (2011) 23726

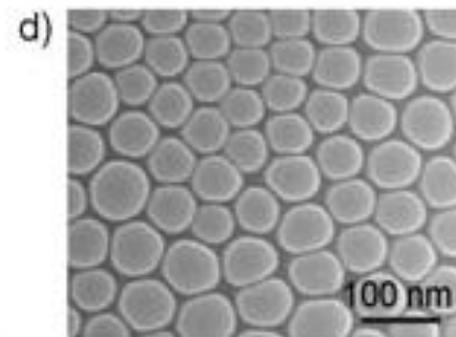
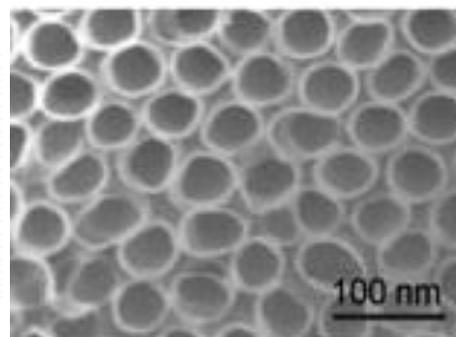
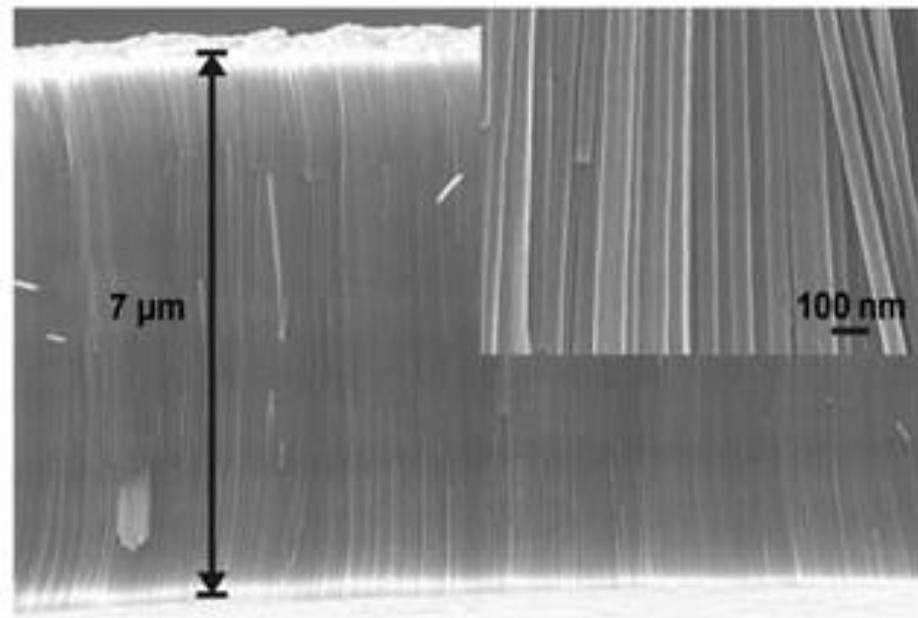
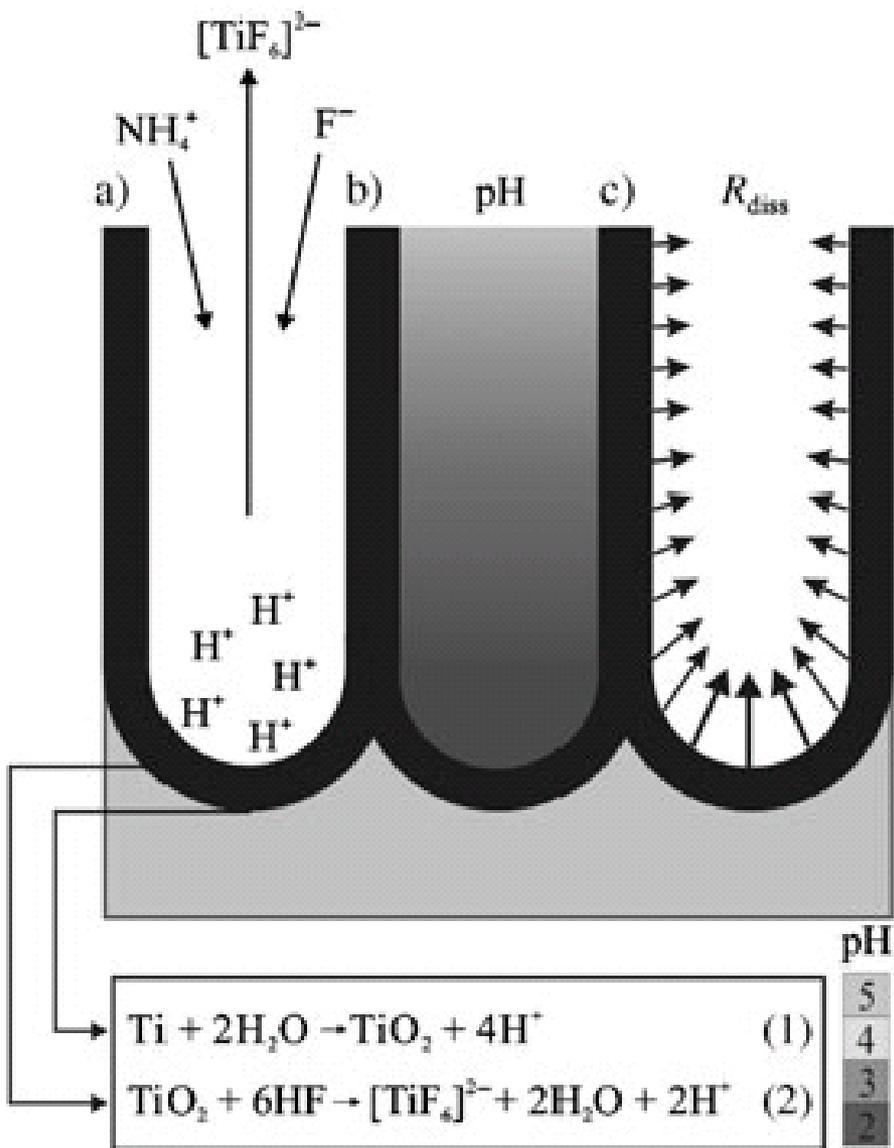


Степень упорядочения  
влияет на число «вилкок».

Они, в свою очередь,  
определяют форму  
фронта роста металла  
в ААО матрице.

Electrochim. Acta  
226 (2017) 60

# Ближайший аналог ААО – нанопористый диоксид титана; слоистая структура стенок

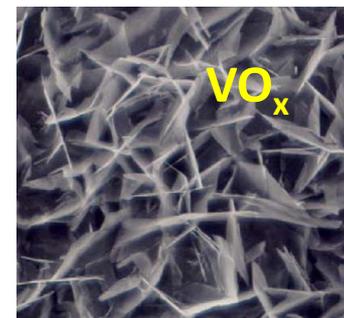
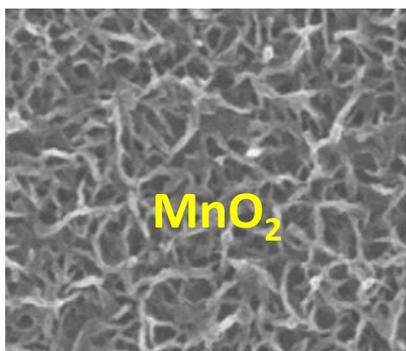
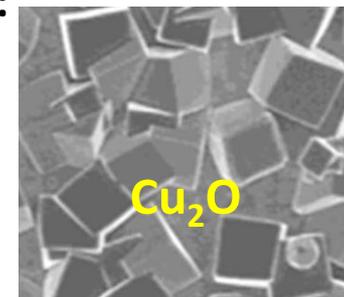
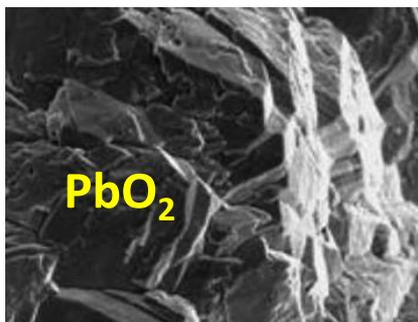


ВИД СВЕРХУ

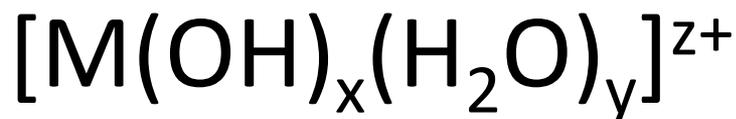
ДНО

## Осаждение соединений, необходимые условия:

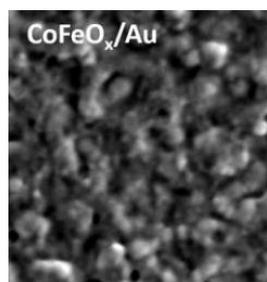
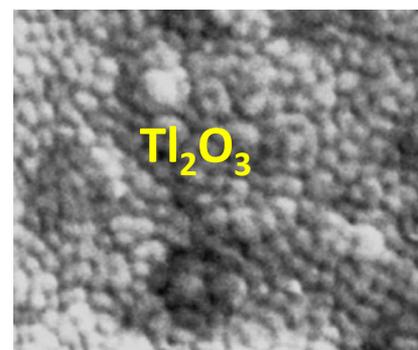
- минимум две степени ненулевых степени окисления;
- среда, в которой соответствующие соединения имеют существенно разную растворимость;
- проводимость осаждаемого соединения.



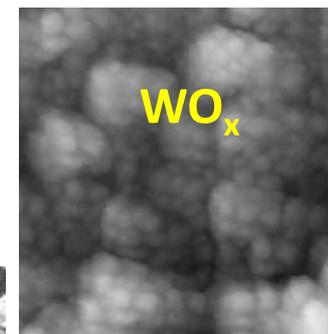
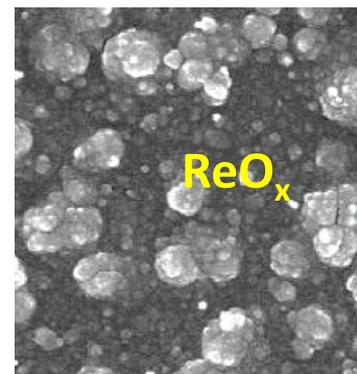
**Анодная  
электрокристаллизация**



**Катодная  
электрокристаллизация**



...



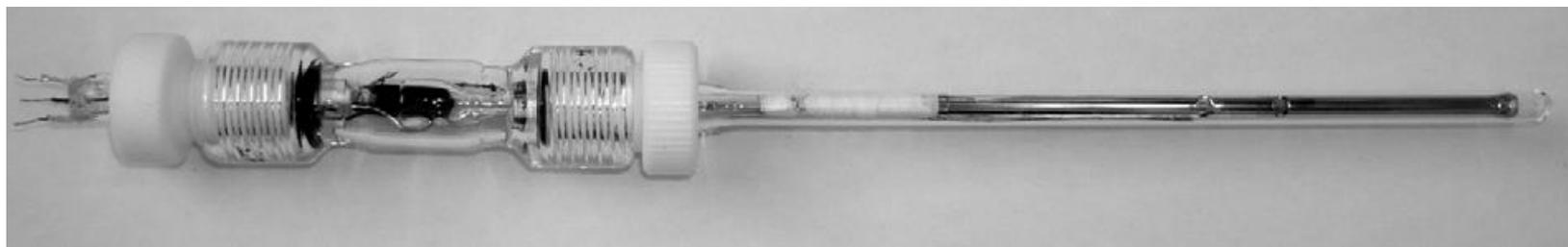
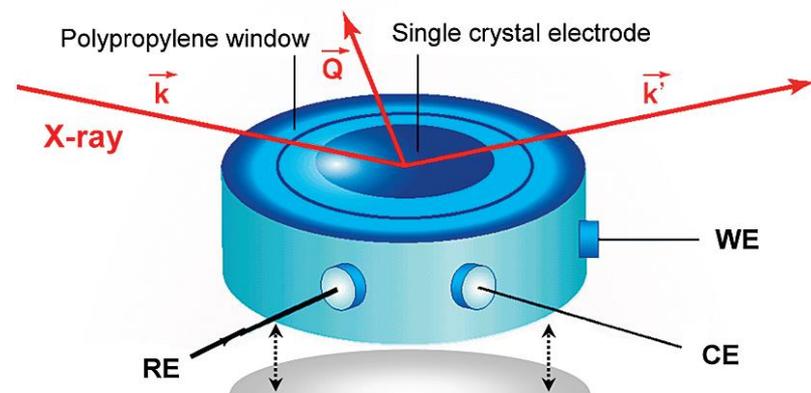
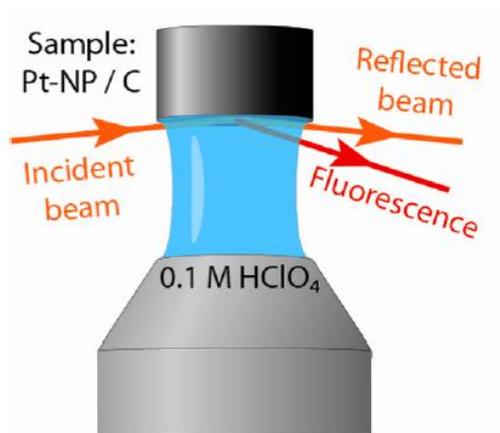
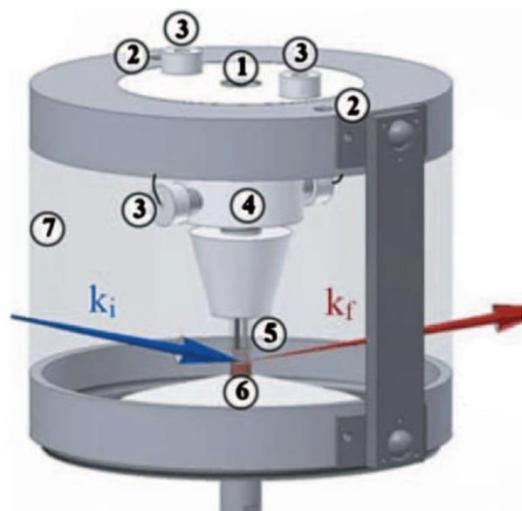
...

Естественный подход – получать материал в условиях, близких к условиям его функционирования.

# Коротко о (не?)целесообразности *in situ*, за исключением UV-vis

1. Проблема трансформации материала под действием излучения.

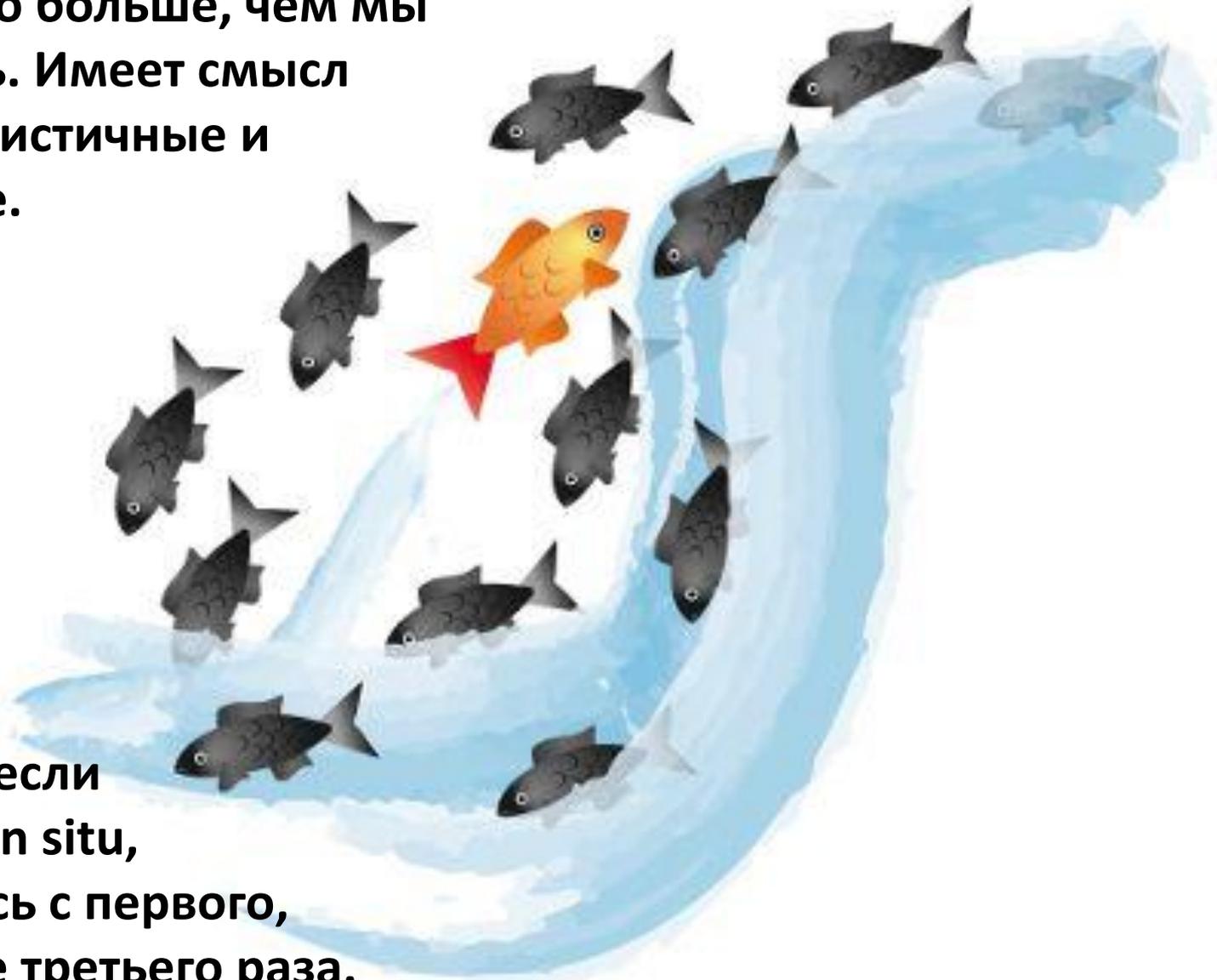
2. Проблема соответствия условий *in situ* «нормальным электрохимическим режимам».



2a – очень мало электролита, его состав меняется по ходу дела.

2b – невозможно корректно контролировать потенциал электрода.

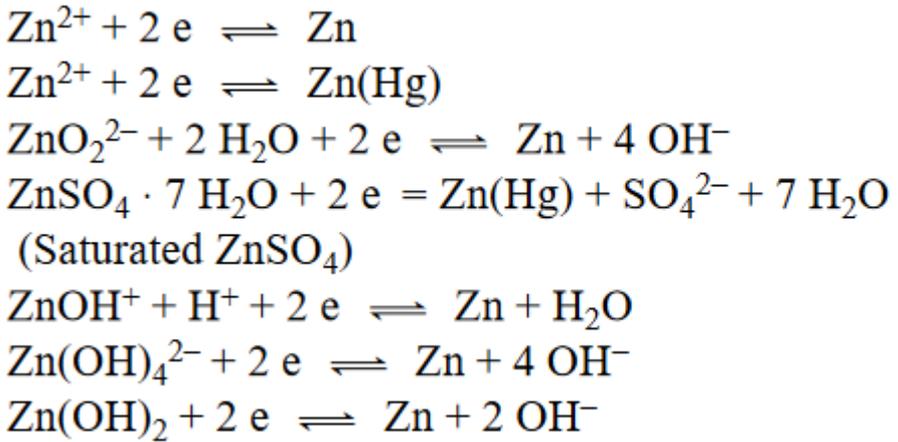
**Задач – гораздо больше, чем мы можем решить. Имеет смысл выбирать реалистичные и нестандартные.**



**Если Вам принесли материал для in situ, не соглашайтесь с первого, второго и даже третьего раза.**

**Пусть Вас убедят в том, что без Вашего метода действительно нельзя обойтись. Скорее всего – можно.**

1,2



Стандартные потенциалы (В), с.в.э.

|         |
|---------|
| -0.7618 |
| -0.7628 |
| -1.215  |
| -0.7993 |
| -0.497  |
| -1.199  |
| -1.249  |

Каков равновесный потенциал Zn электрода в:

1 в элементе Вольта с раствором NaCl,

2 в щелочном элементе с раствором 5 М КОН (средний коэф.активности 1.7),

если концентрация Zn(II) достигла 0,001 М?

- 3 Произведение растворимости  $PbSO_4$  равно  $2.5 \cdot 10^{-8}$ . Какова концентрация ионов свинца в 10М  $H_2SO_4$  (средний коэф. активности 0.5)?
- 4 Какова максимально возможная емкость (А\*ч/г) обратимо перезаряжаемого электрода из  $MnO_2$  (87 г/моль)?
- 5 В ванадиевой редокс-батарее для автономного энергообеспечения отдельного дома - 2000 л электролита с общей концентрацией ванадия 2 М, соотношение ванадия в степенях окисления III и IV - 1:1. Сколько времени можно разряжать такую батарею при токе 0.1 А?

**Не забудьте пожалуйста указать: фамилию, имя, ВУЗ, курс, факультет.  
 Например: Иванов Иван, МФТИ, IV, ФОПФ.**