

Кинетика сложных электродных процессов

1. Реакции выделения и ионизации водорода

Стадийность; адатомы H - интермедиаты

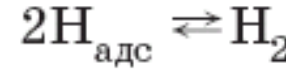
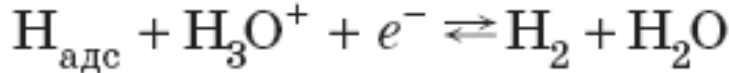
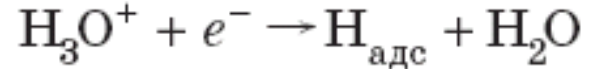
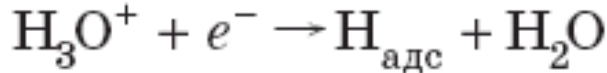
Токи обмена на разных металлах (электрокатализ, корреляции)

Моделирование стадийной кинетики

Приложения: электролиз воды, водородные топливные элементы

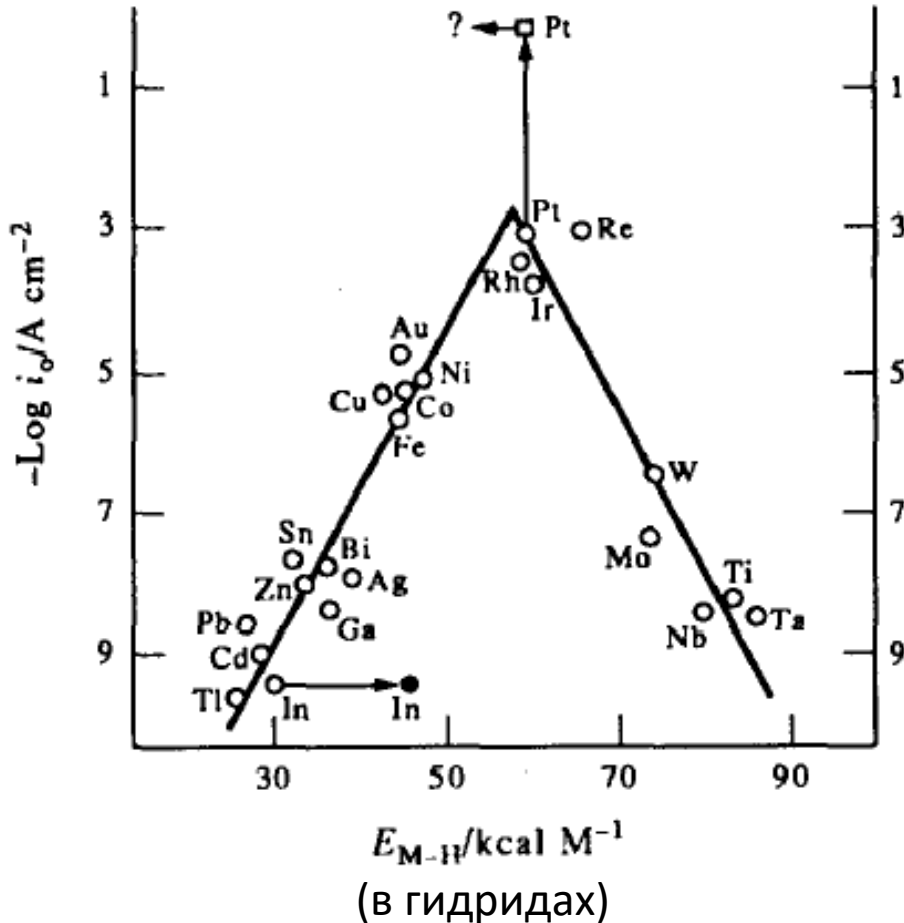
Стадийность

Реакция Фольмера



Реакция Гейровского

Реакция Тафеля



«медленный разряд»: тафелевский наклон $2.3RT/0.5F$

«электрохимическая десорбция»: $\sim 2.3RT/F$

«рекомбинация»: $\sim 2.3RT/2F$

Для реакций с участием адсорбатов наклон зависит также от изменения степени заполнения с потенциалом!

Корреляции:

J. Electroanal. Chem. 34 (1972) 1-14;
Electrochim. Acta 39 (1994) 1739-1747

$$v_T = k_1 C_{H_2}^S S_t^2 (1 - \theta)^2 - k_{-1} S_t^2 \theta^2 \quad \text{Реакция Тафеля (Tafel)}$$

$$v_H = k_2 C_{H_2}^S S_t^2 (1 - \theta) - k_{-2} S_t \theta C_{H^+} \quad \text{Реакция Гейровского (Heyrovsky)}$$

$$v_V = k_3 S_t \theta - k_{-3} S_t (1 - \theta) C_{H^+} \quad \text{Реакция Фольмера (Volmer)}$$

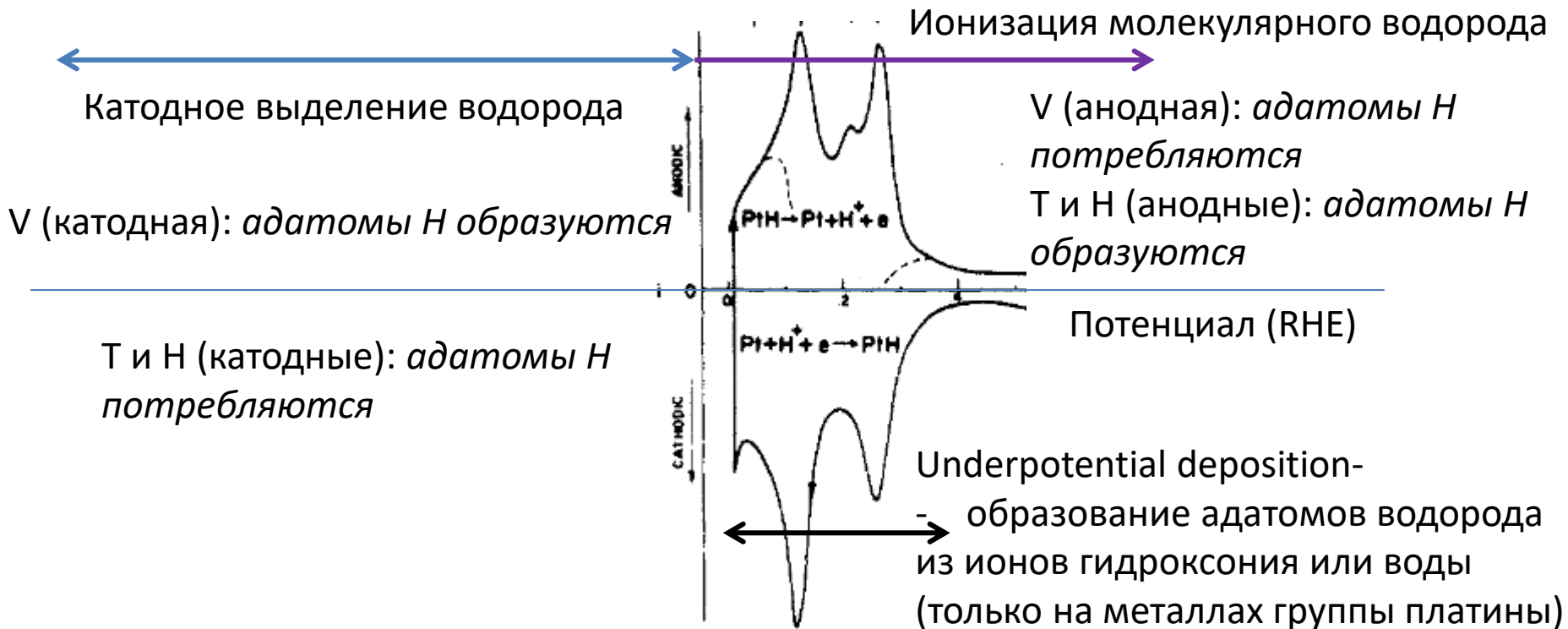


Анодные
реакции



Катодные
реакции

θ - степень заполнения поверхности
адатомами водорода



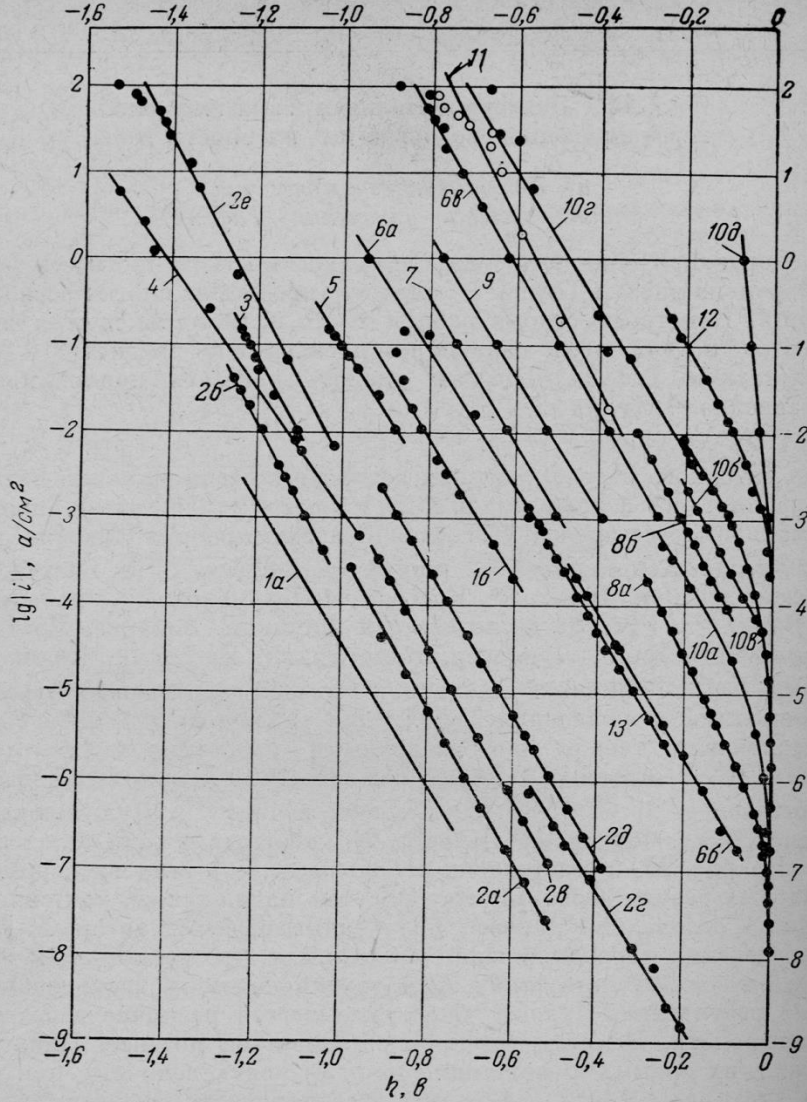
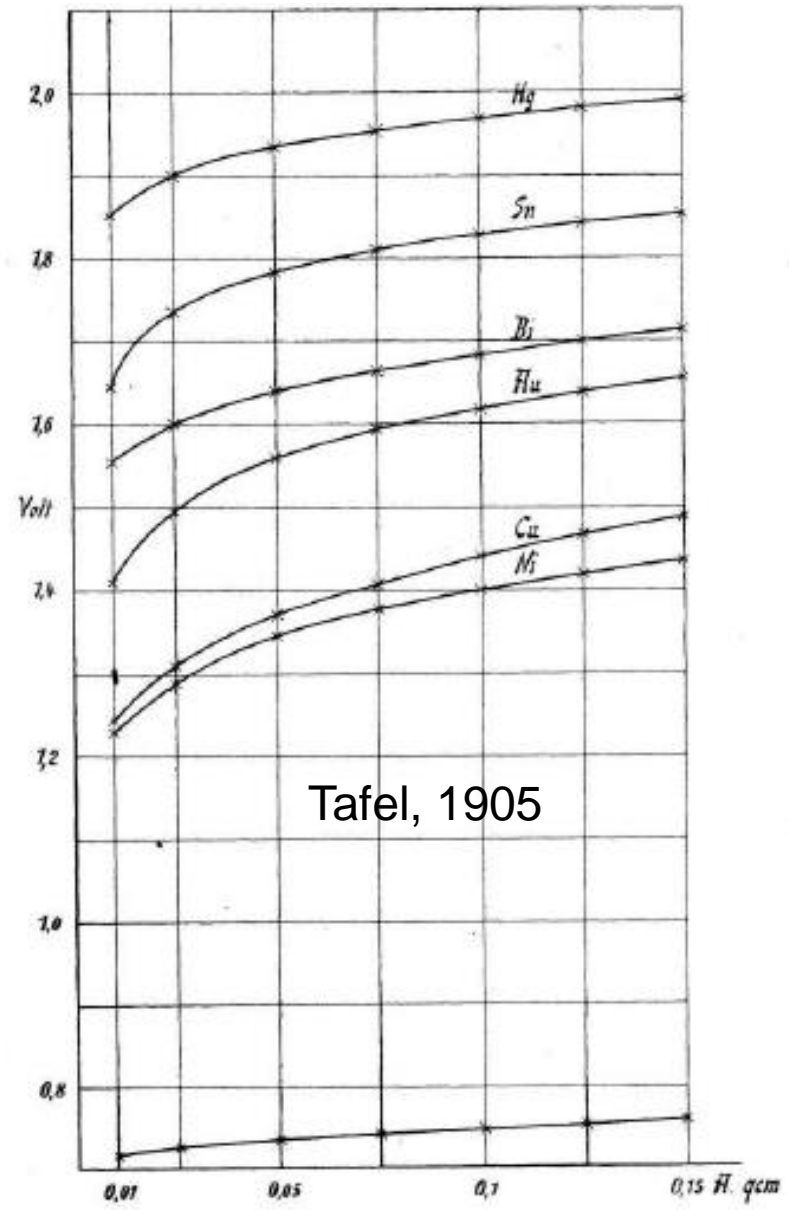


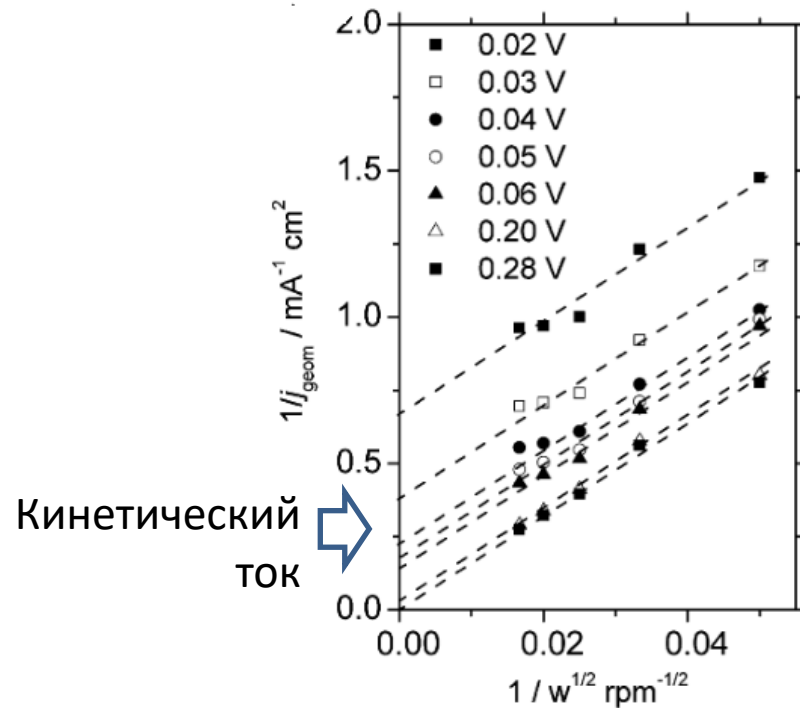
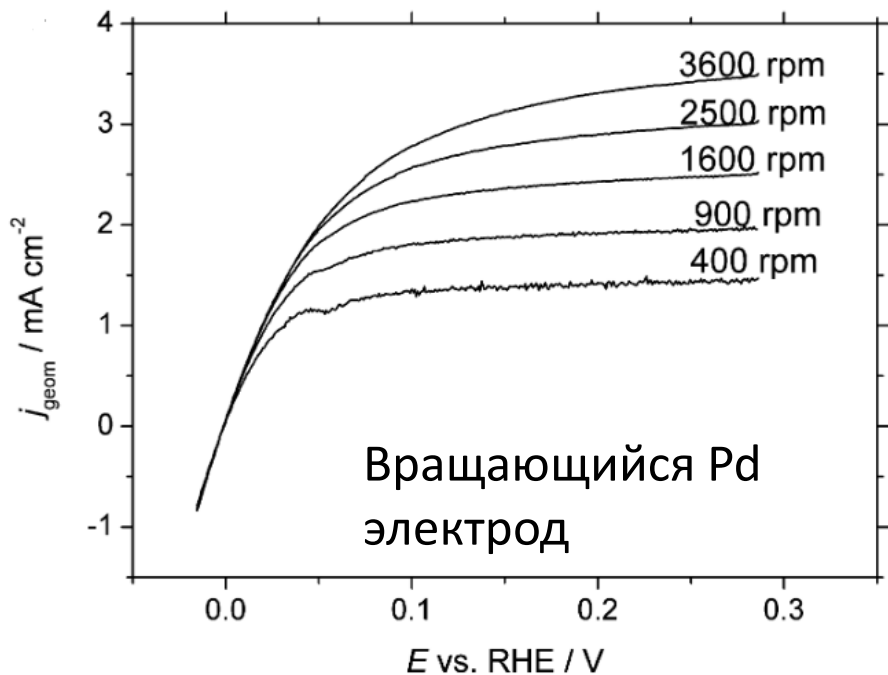
Рис. 209. Зависимость катодного перенапряжения водородного электрода от плотности тока для различных металлов и электролитов по измерениям разных авторов:

- 1 — Pb: а — Кабанов, Иофа¹⁷⁸, б — Глестон¹⁶⁶;
- 2 — Hg: а — Левина, Заринский^{175, 176}, б — Тафель¹³², в — Боуден, Райдил^{138, 168}, г — Боуден, Грю²⁰⁵, д — Иофа¹⁷⁹, е — Бокрис, Аззам¹⁴⁸;
- 3 — Cd, Тафель¹³²; 4 — AgHg_x, Кабанов¹⁷⁴; 5 — Bi, Тафель¹³²;
- 6 — Ag: а — Кабанов¹⁷⁴, б — Боуден, Райдил^{138, 168}, в — Бокрис, Аззам¹⁴⁸;
- 7 — Cu, Хиклинг и Солт¹⁹⁰;
- 8 — Ni: а — Бокрис, Поттер²⁰⁴, б — Лерган, Левина^{180, 181};
- 9 — Fe, Хиклинг и Солт¹⁹⁰;
- 10 — Pt: а — Боуден, Райдил^{138, 168}, б — Фольмер, Вики¹⁷², в — Феттер, Отто¹⁵⁴, г — Кабанов¹⁷⁴, д — Хиклинг, Солт¹⁹⁰;
- 11 — W, Бокрис и Аззам¹⁴⁸; 12 — Rh, Хор и Шульдинер²¹²; 13 — C, Эрдей-Груз и Вики¹⁷⁰.

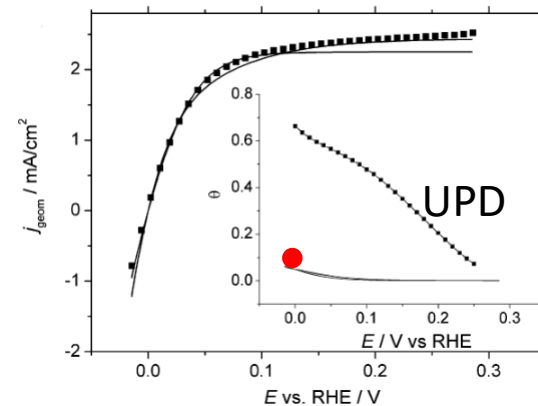
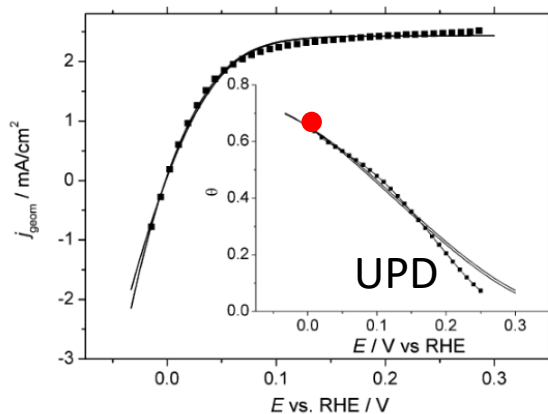
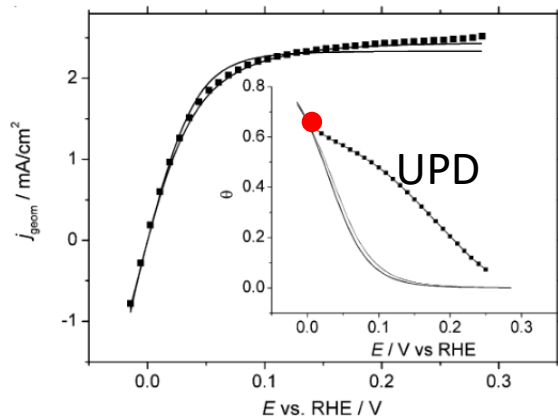


Tafel, 1905

Ионизация водорода



Моделирование (Tafel-Volmer and Heyrovsky-Volmer) :



(варьируются константы скорости стадий, заполнение адатомами H при $E = 0$ RHE, параметры изотермы адсорбции H)

Производство водорода (и кислорода)

Электролиз щелочных растворов

до 80 С



[под давлением до 30 бар; 150 С]

катод

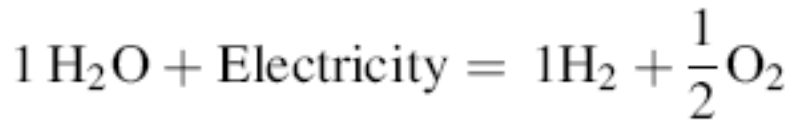
стали,
сплавы Ni

анод

окисленный никель;
титан, активированный
благородными металлами

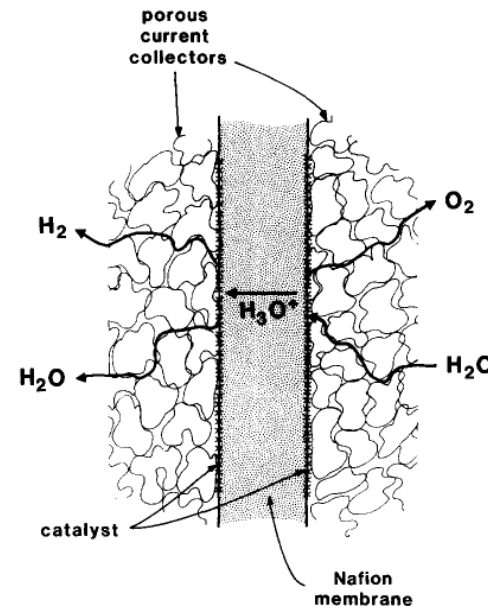
Мембранные электролизеры

(твердый полимерный электролит)



графит

оксиды благородных
металлов



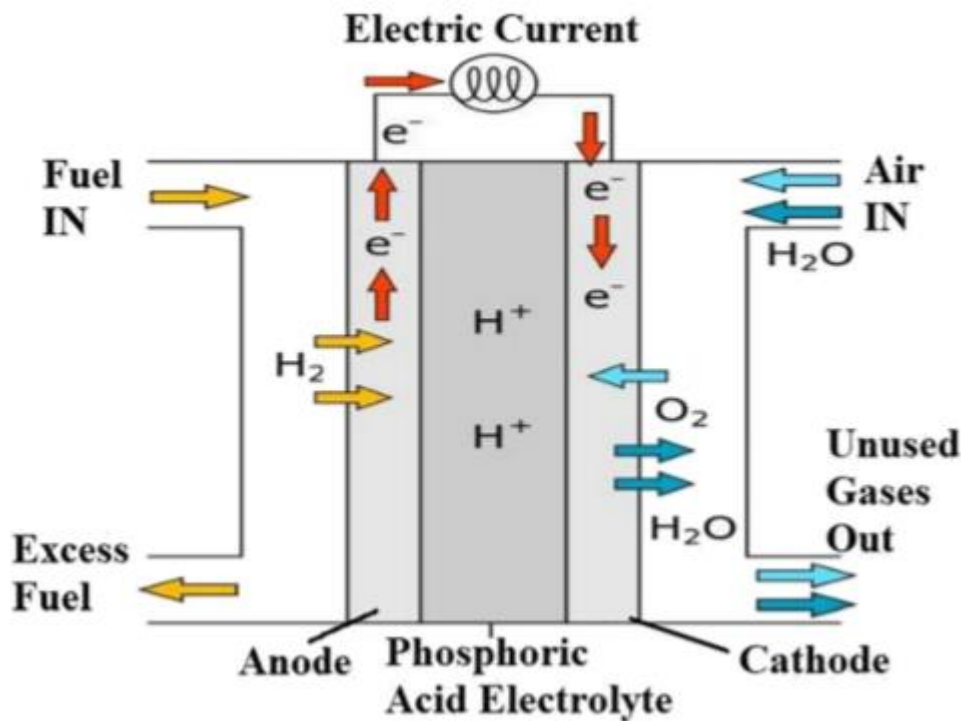
Электролиз паров воды

(до 1000 С, твердый электролит)

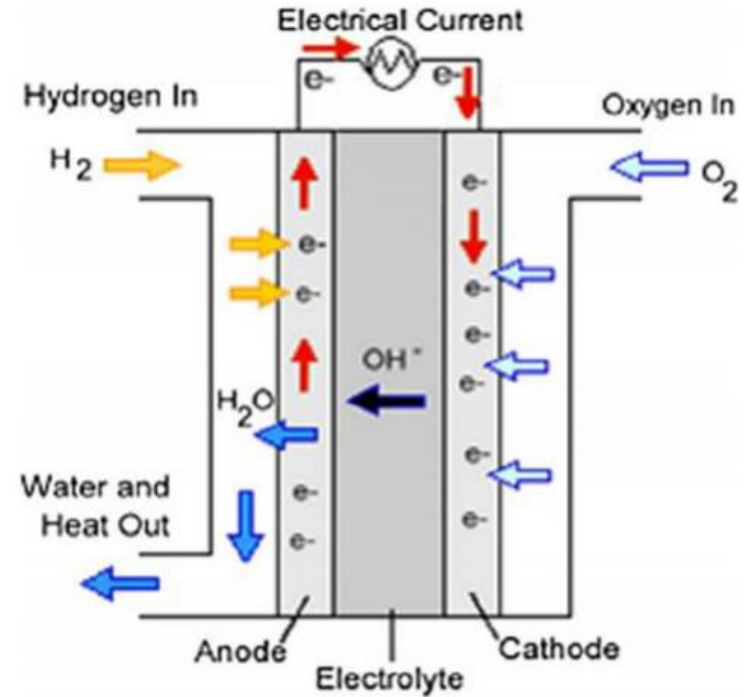
Фотоэлектролиз

полупроводниковые электроды

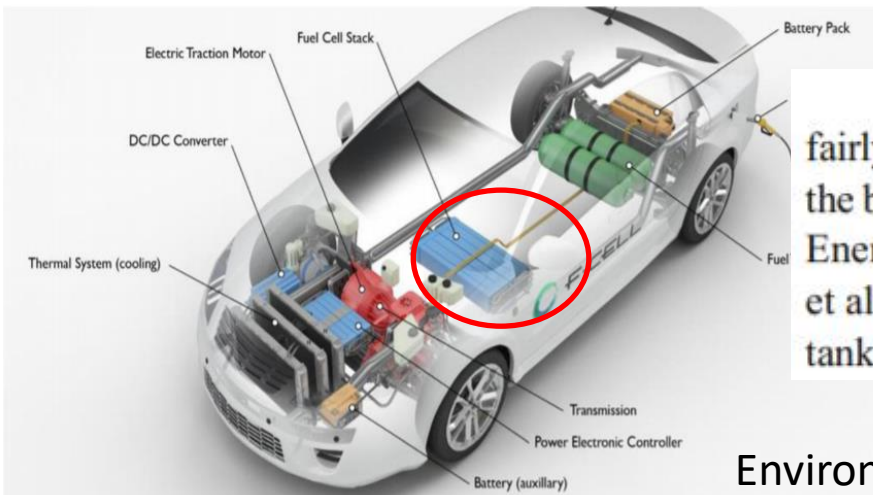
«Сжигание» водорода



(или другая кислота, и/или протоно-обменная мембрана)

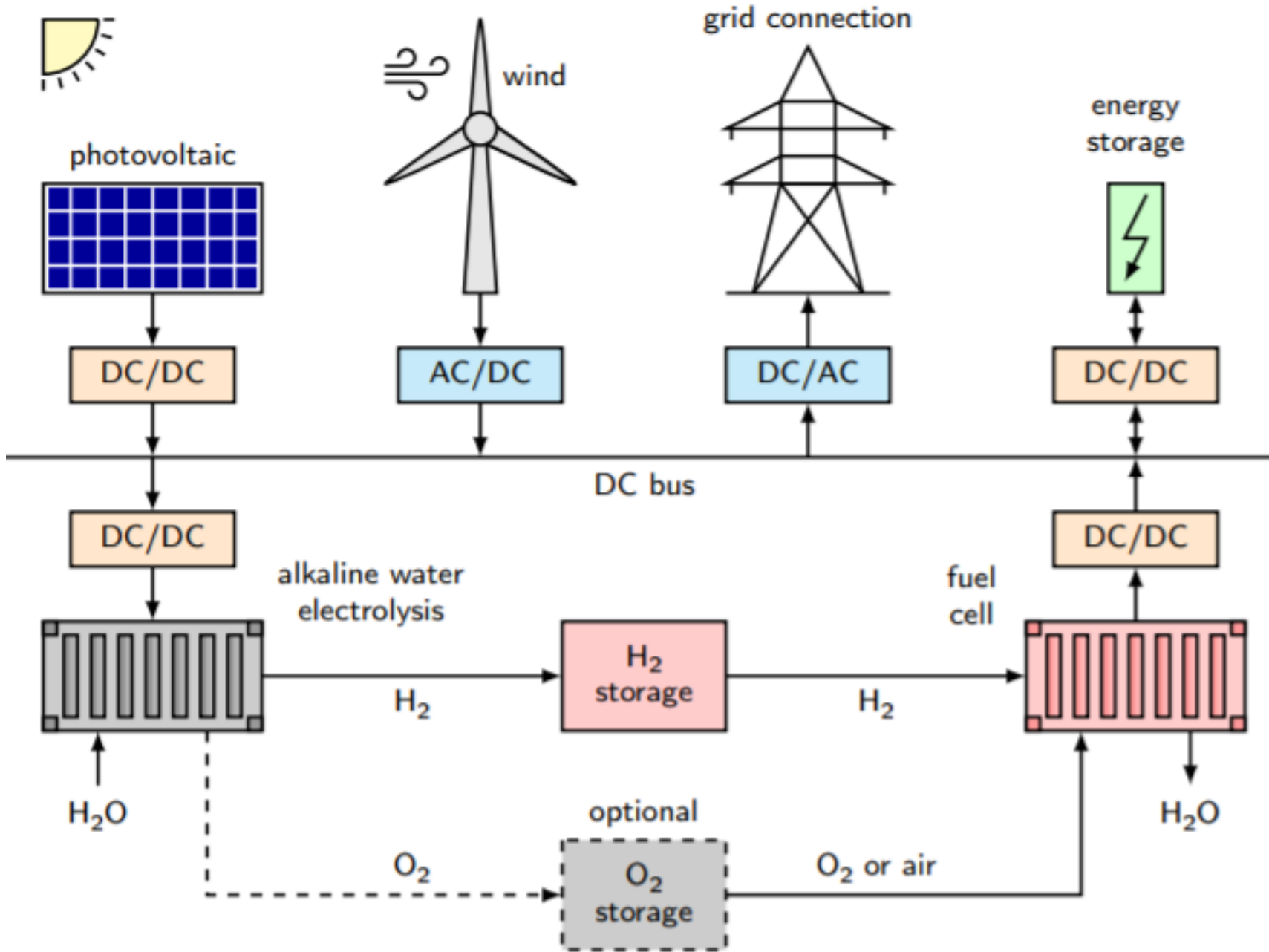


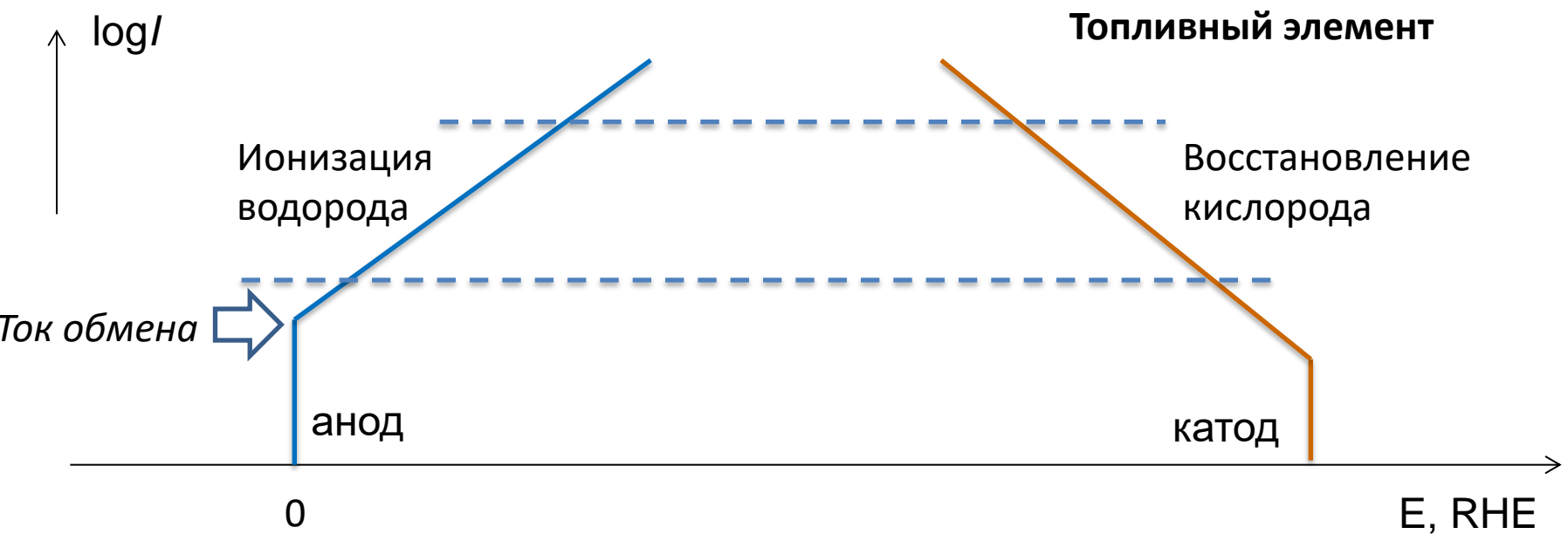
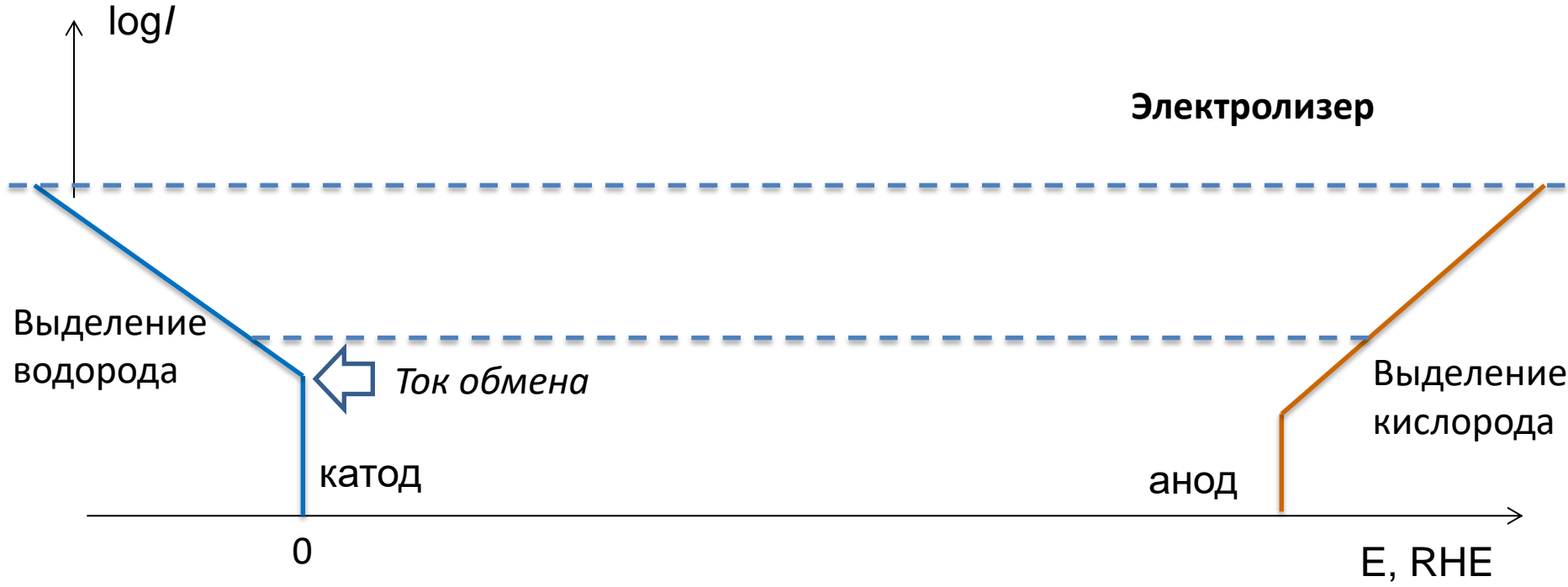
щелочь и/или OH⁻-обменная мембрана



The price of the lithium-ion battery can be fairly estimated around 270 \$/kWh, with an assumption that the battery charges and discharges at 61a rate of 1 C (Office of Energy Efficiency and Renewable Energy 2019; Philippot et al. 2019). At present, the cost of the compressed hydrogen tanks and fuel cell stacks is around 15 \$/kWh to 100 \$/kWh

Водородные энергосистемы





Задача (продолжение на следующей странице)

Здесь два разных стеклоуглерода. Кинетику выделения водорода на них нужно сравнить с данными более поздней работы (на следующей стр.).

Z. phys. Chem.
162 (1932) 53-62

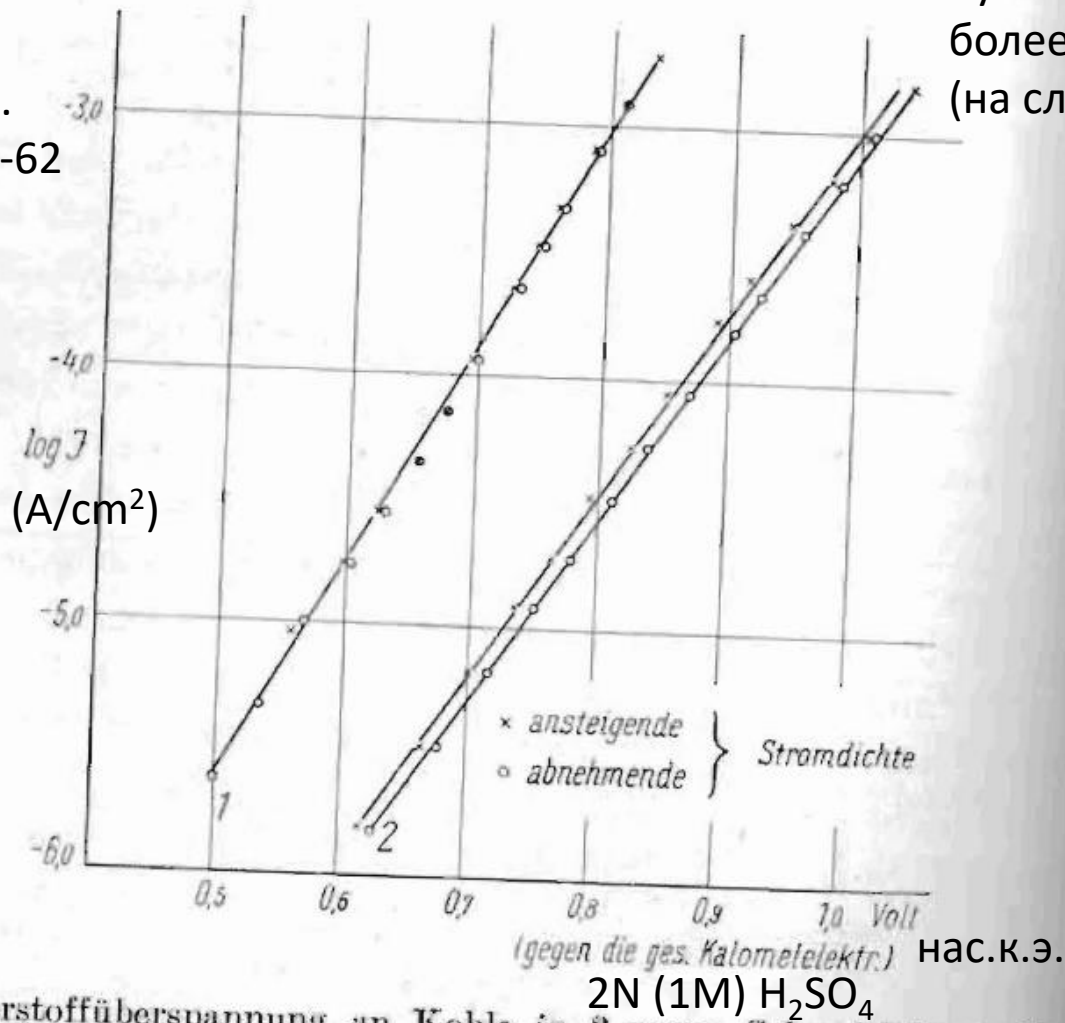
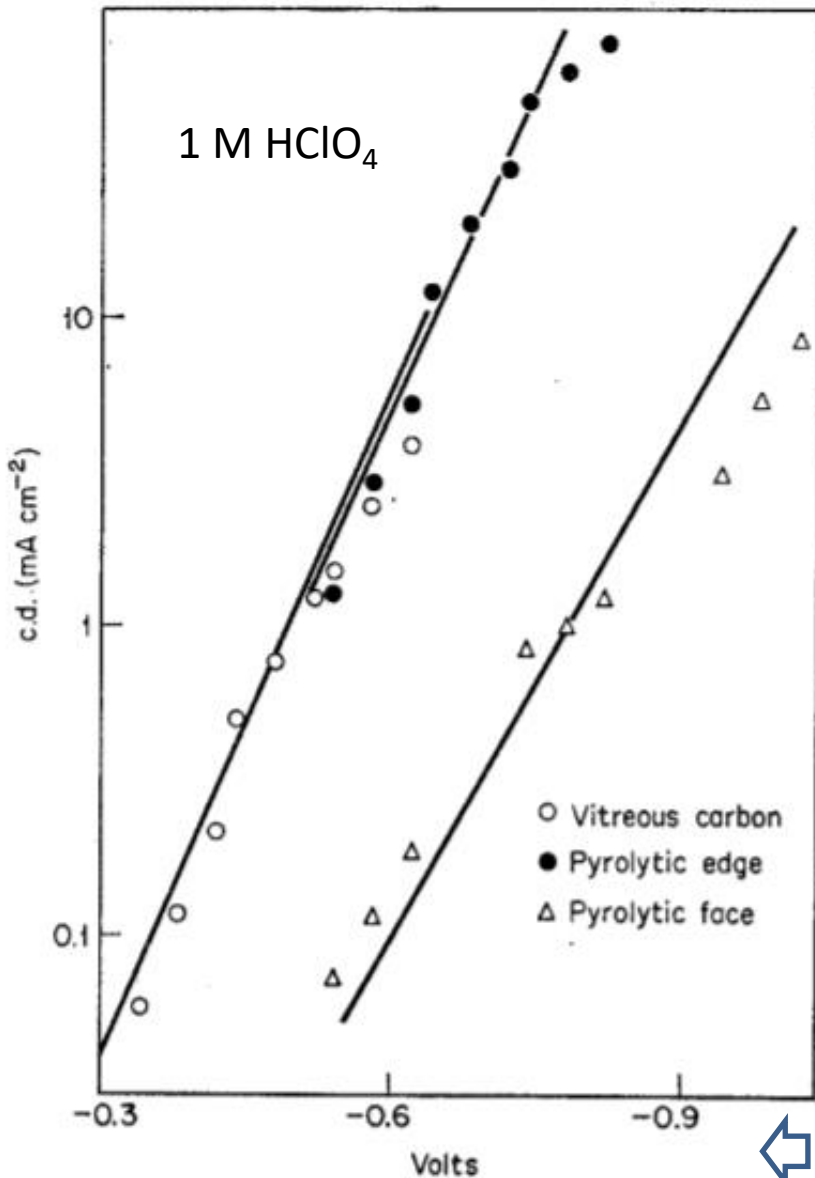


Fig. 1. Wasserstoffüberspannung an Kohle in 2 norm. Schwefelsäure. Kurve 1: Glanzkohlenstoff (1300° C) in Tabelle 1: 50₁; Kurve 2: Glanzkohlenstoff (800° C)

стеклоуглерод



Здесь стеклоуглерод и две разных поверхности пирографита – грань (face, атомарно-гладкая поверхность) и поперечный срез (edge).

Все кривые надо совместить на одном графике зависимости плотности тока от перенапряжения, определить тафелевские наклоны и токи обмена, оценить ожидаемые для разных медленных стадий различия кривых, связанные с различием электролита.

The potential of the Pd/H₂ electrode is given by Ratchford and Castellan [6] as +0.0504 V with respect to the standard hydrogen electrode.