

Кинетика сложных электродных процессов

2. Реакции восстановления и выделения кислорода

Стадийность; пероксидные интермедиаты

Наблюдаемые зависимости от pH и давления кислорода

Фиксация интермедиатов на вращающемся дисковом электроде с кольцом

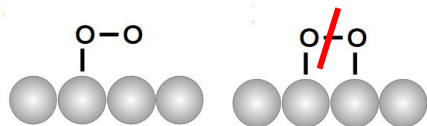
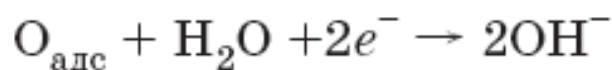
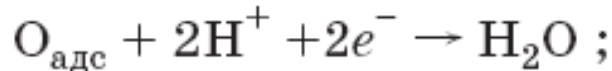
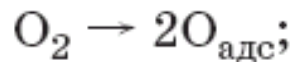
Деградация электродных материалов

Моделирование стадийной кинетики

(Приложения: электролиз воды, водородные топливные элементы, электрохимическое получение пероксида водорода)

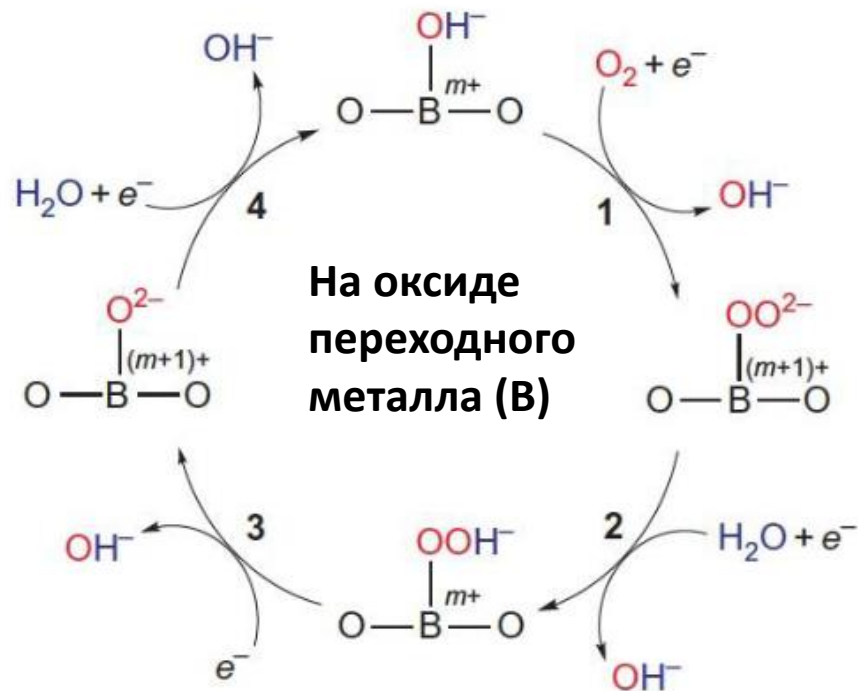
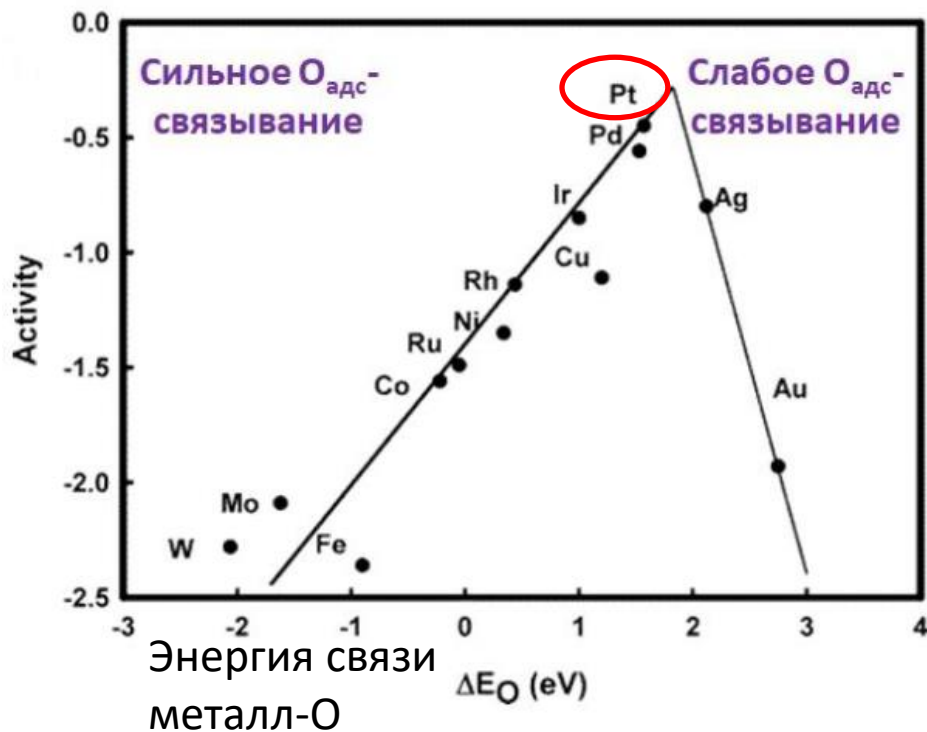
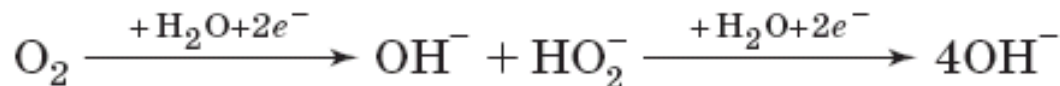
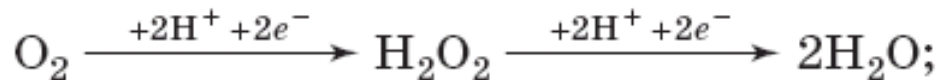
Восстановление кислорода

**«прямой» механизм:
разрыв связи в O₂**



Это НЕ элементарные стадии!!!

«перекисный» механизм

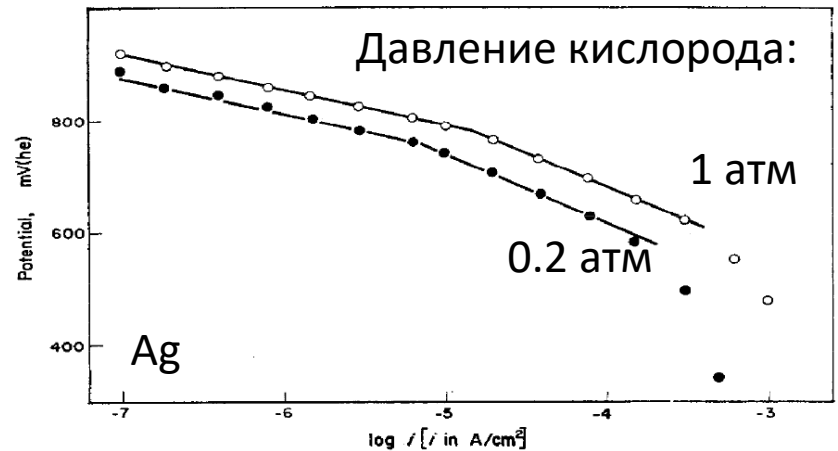
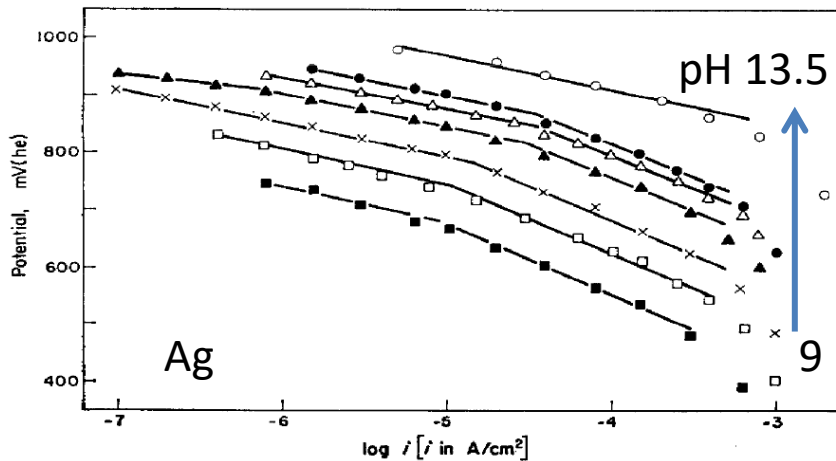


Pt в кислой среде

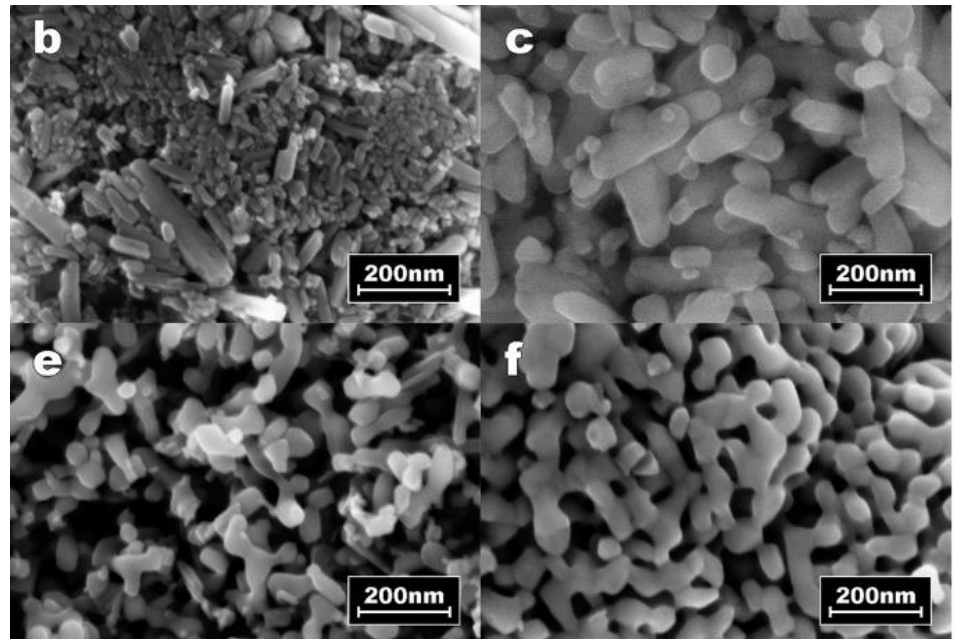
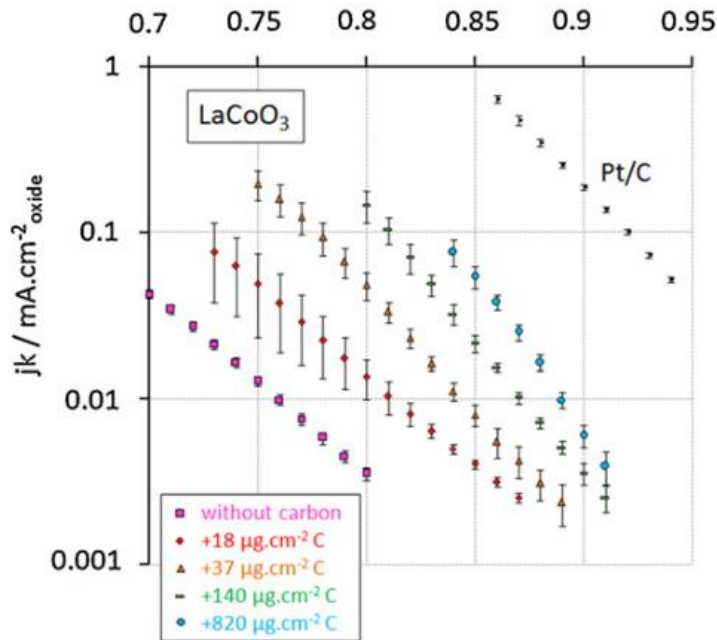
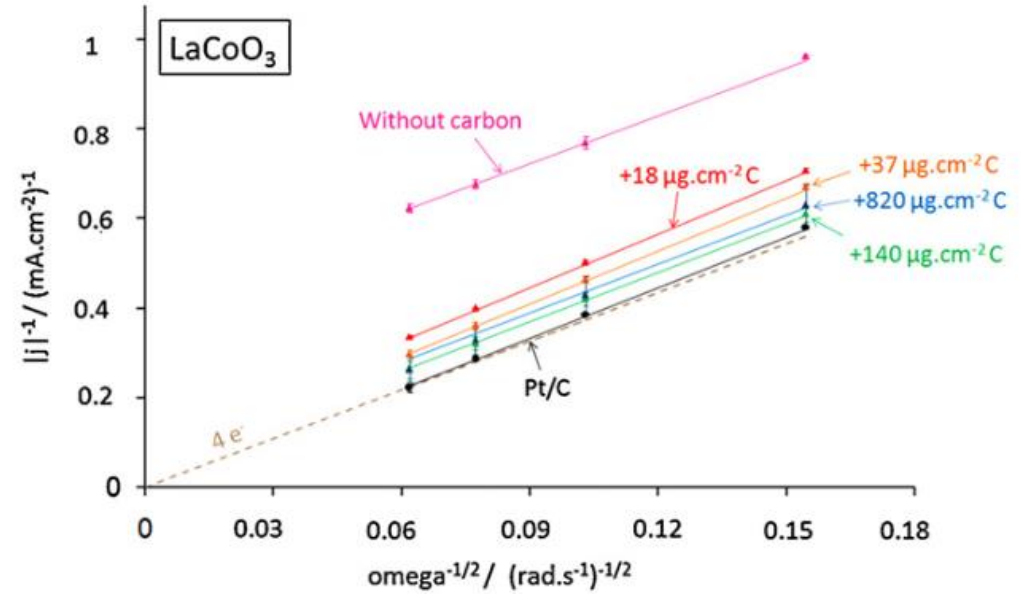
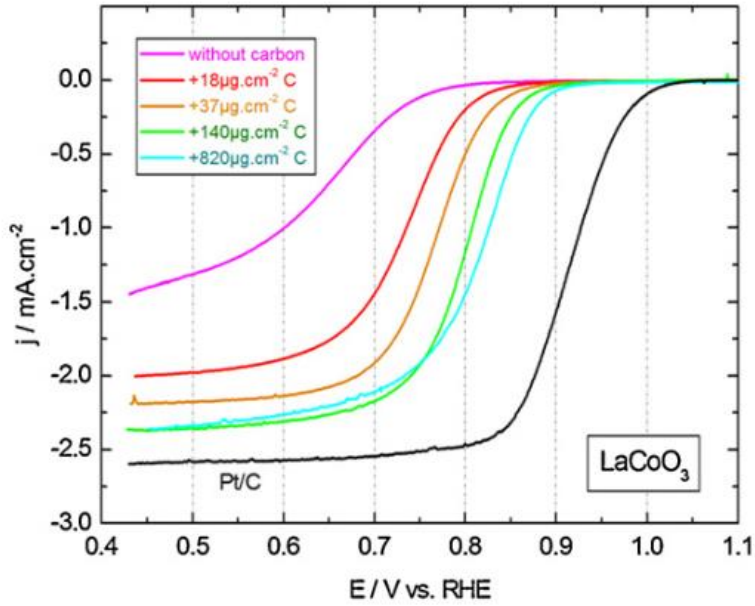
| | j | $\frac{\partial E}{\partial \log j}$, мВ | $\frac{\partial E}{\partial \text{pH}}$, мВ |
|---------------|--|---|--|
| Высокие токи: | $\text{const } p_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+} e^{\frac{-\beta EF}{RT}}$ | $-\frac{2 \cdot 2.3 RT}{F} = -120$ | $-\frac{2 \cdot 2.3 RT}{F} = -120$ |
| Низкие токи: | $\text{const } p_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^{1.5} e^{\frac{-EF}{RT}}$ | $-\frac{2.3 RT}{F} = -60$ | $-\frac{3 \cdot 2.3 RT}{2F} = -90$ |

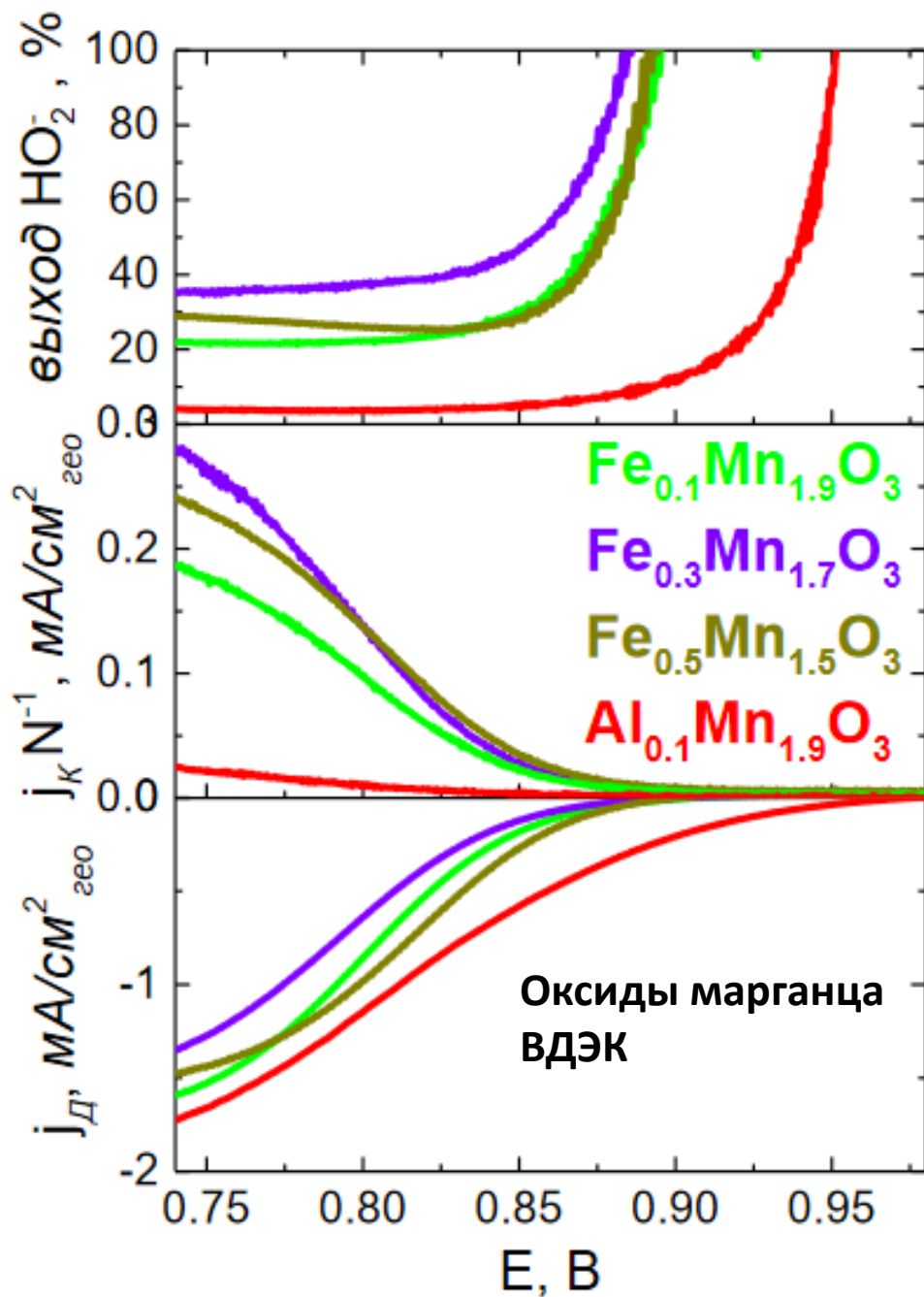
Pt в щелочной среде

| | j | $\frac{\partial E}{\partial \log j}$ | $\frac{\partial E}{\partial \text{pH}}$ |
|---------------|--|--------------------------------------|---|
| Высокие токи: | $\text{const } p_{\text{O}_2} e^{\frac{-\beta EF}{RT}}$ | $-\frac{2 \cdot 2.3 RT}{F} = -120$ | 0 |
| Низкие токи: | $\text{const } p_{\text{O}_2} a_{\text{OH}^-}^{-0.5} e^{\frac{-EF}{RT}}$ | $-\frac{2.3 RT}{F} = -60$ | $-\frac{2.3 RT}{2F} = -30$ |

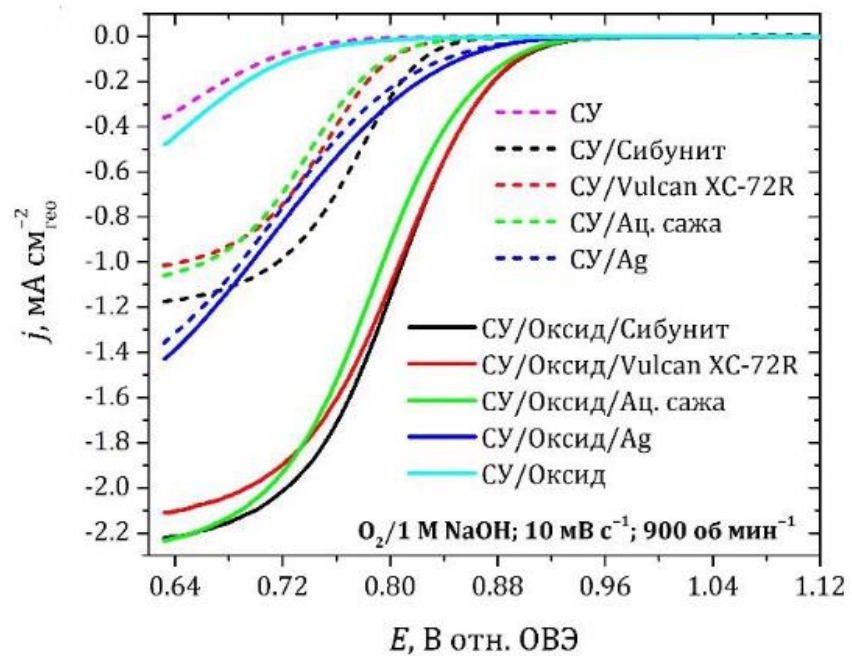


Катализаторы с невысокой проводимостью требуют проводящей добавки





Методы исследования: вращающийся
 дисковый электрод; вращающийся
 дисковый электрод с кольцом

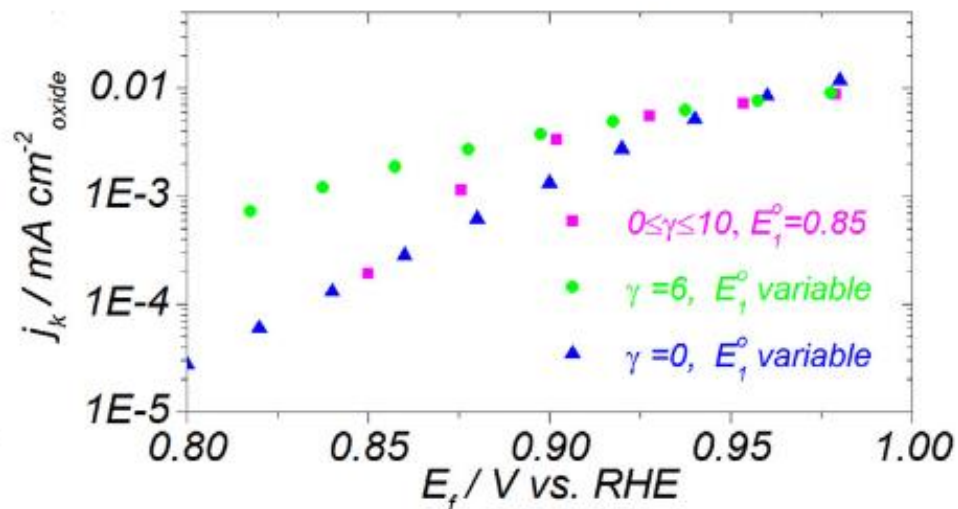
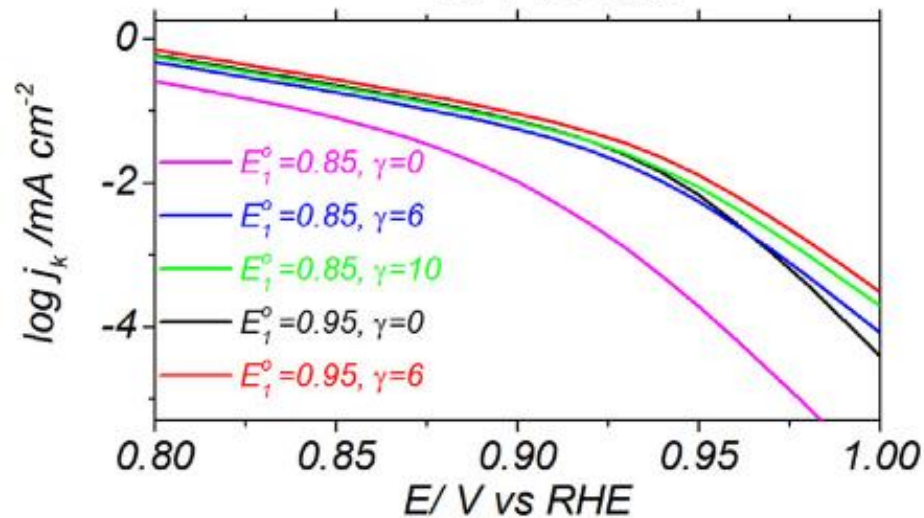
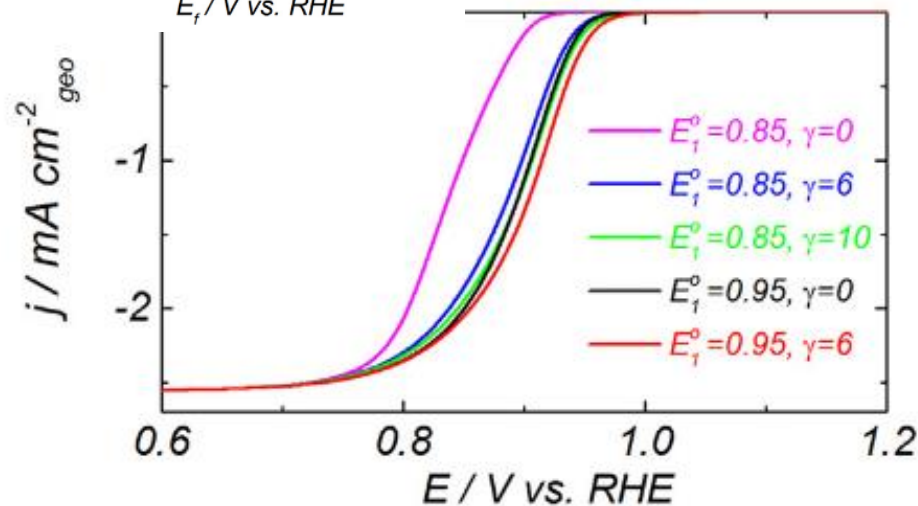
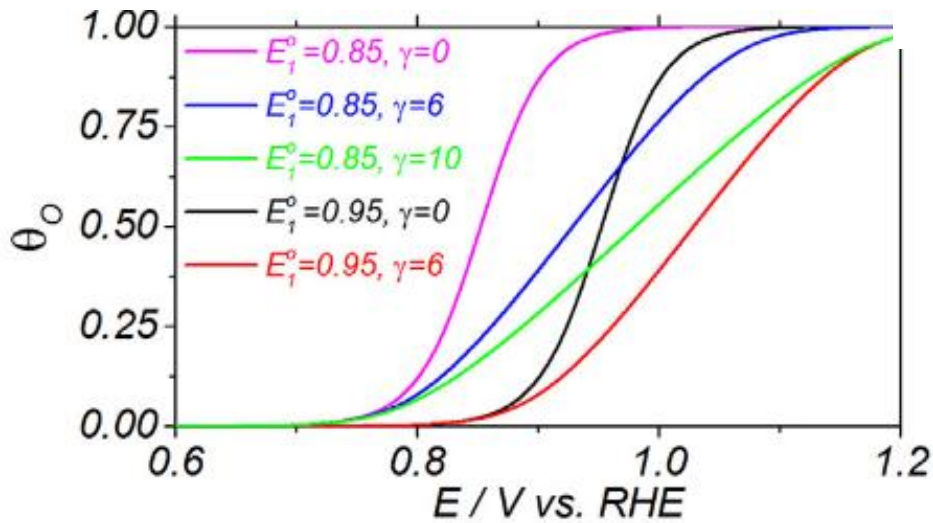
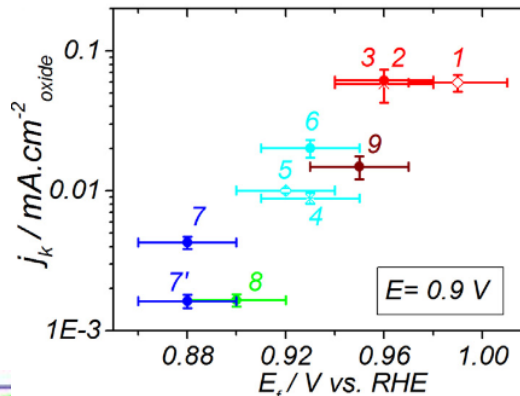


Моделирование

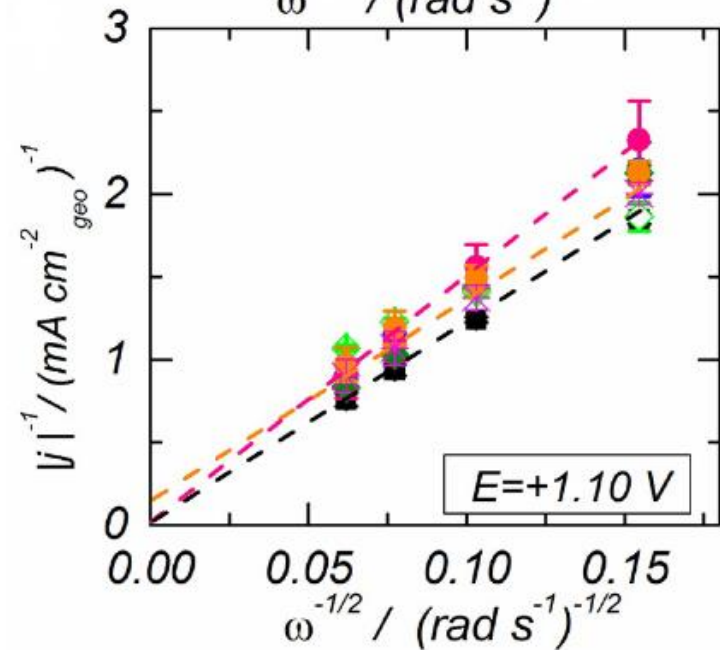
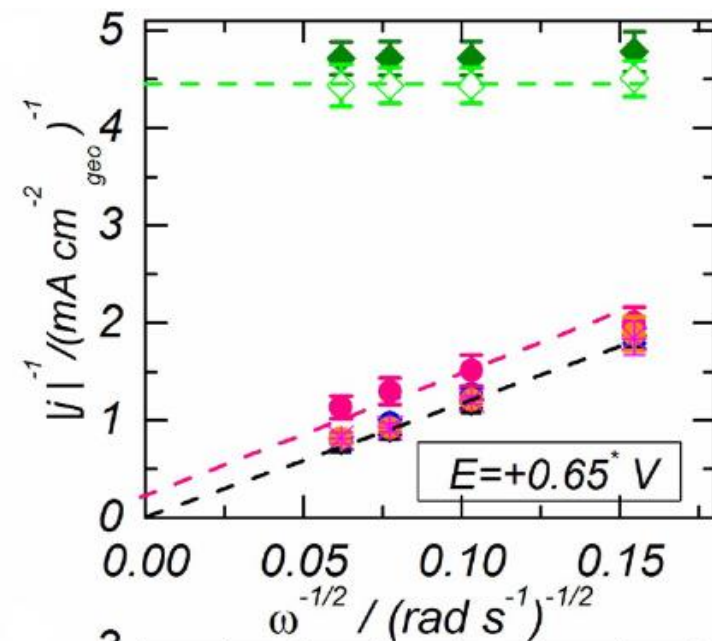
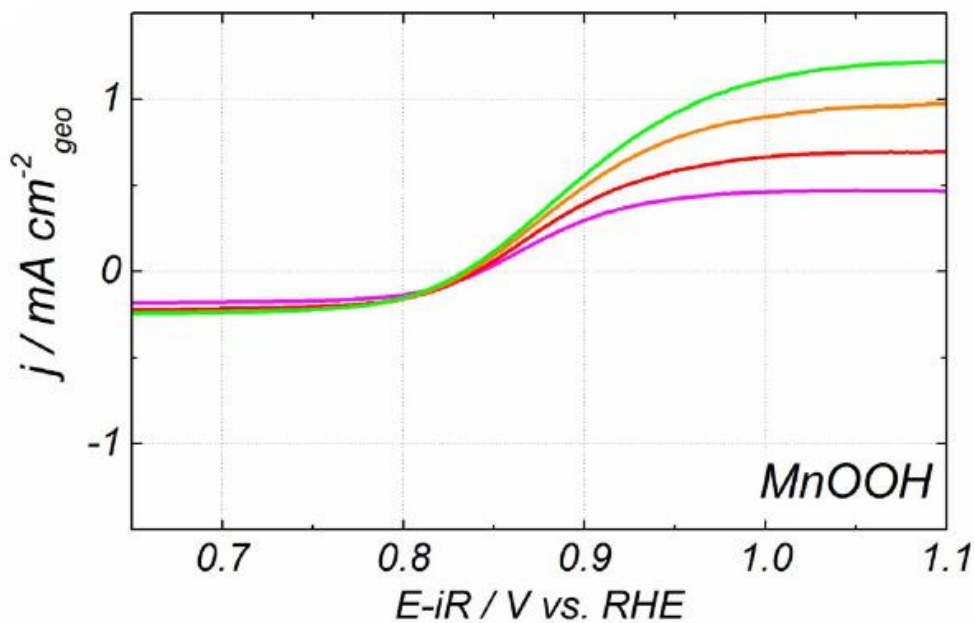
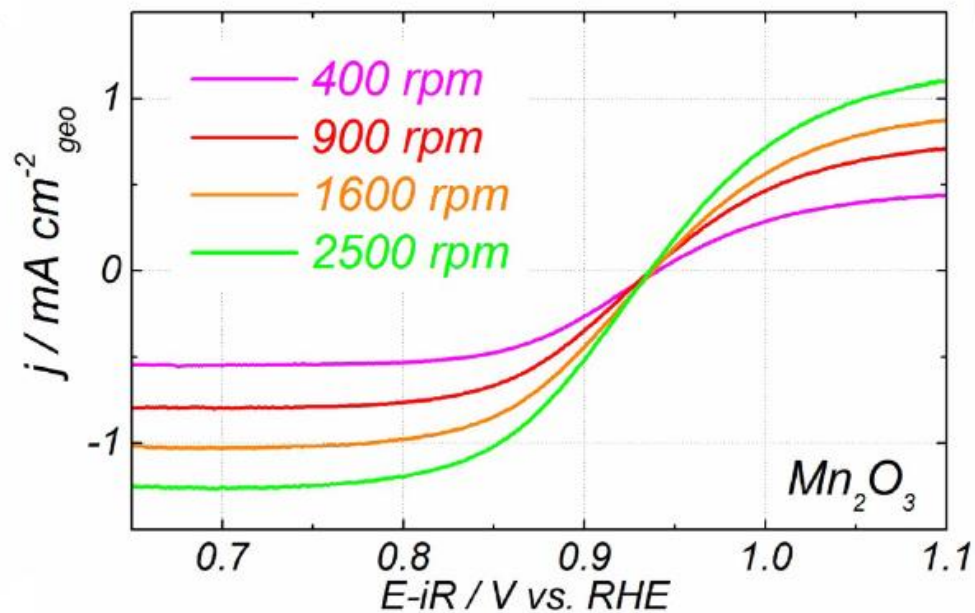
в разных предположениях о константах скорости стадий и о параметрах изотерм адсорбции

Catal. Today
189 (2012) 83

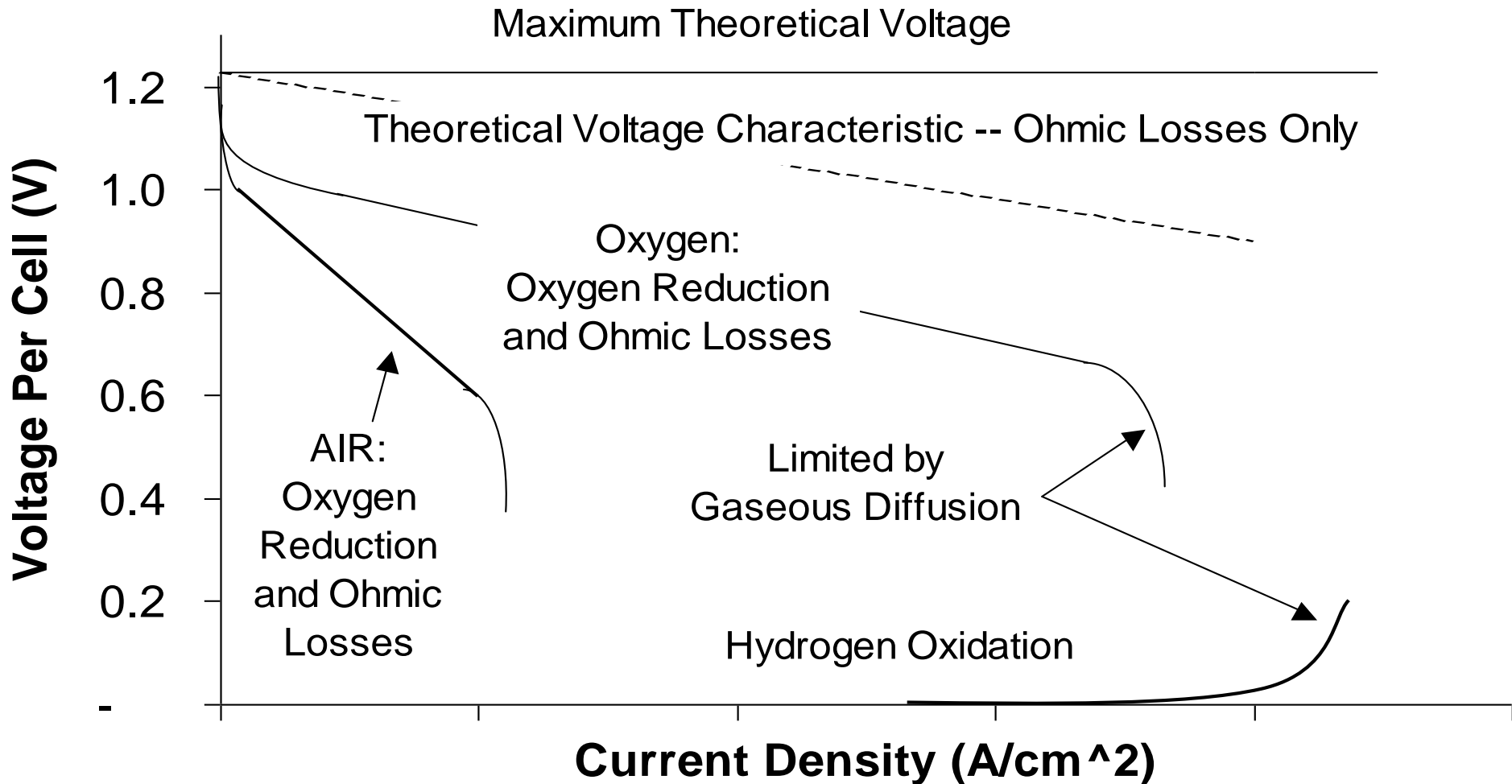
Оксиды марганца



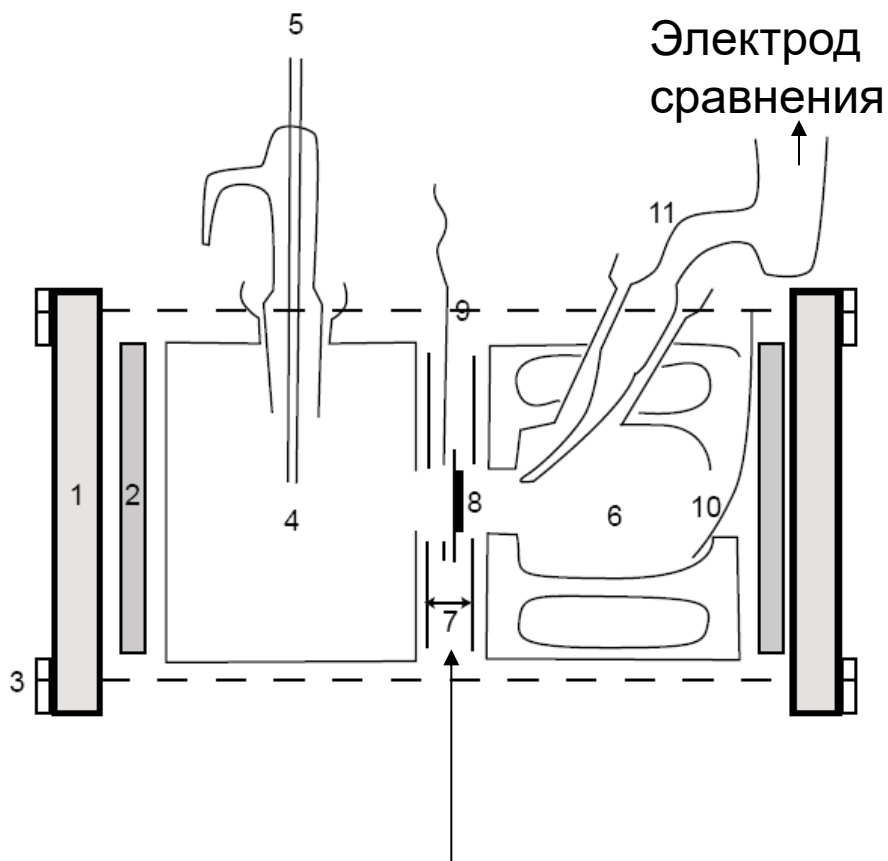
Восстановление и окисление пероксида водорода



Поляризационные характеристики топливного элемента и токообразующих процессов



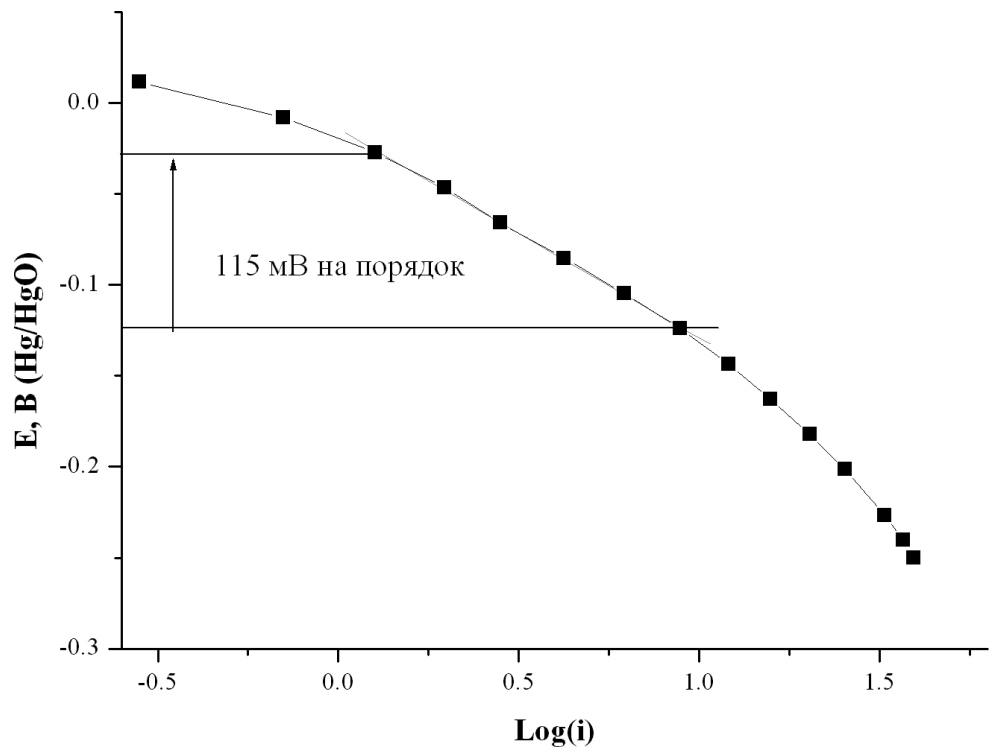
Лабораторный полуэлемент для сравнительного тестирования новых материалов катализаторов



Часть мембрана-электродной сборки (с гидрофобным слоем со стороны подачи газа)

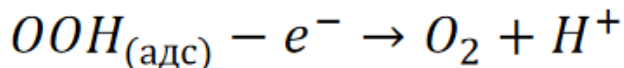
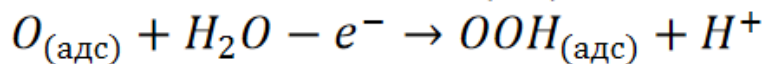
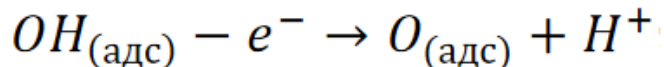
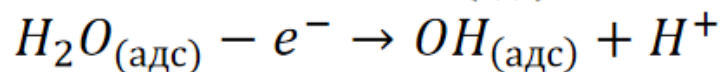
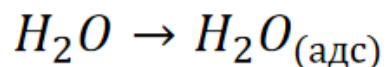
- Поляризационные кривые

- Тестирование стабильности

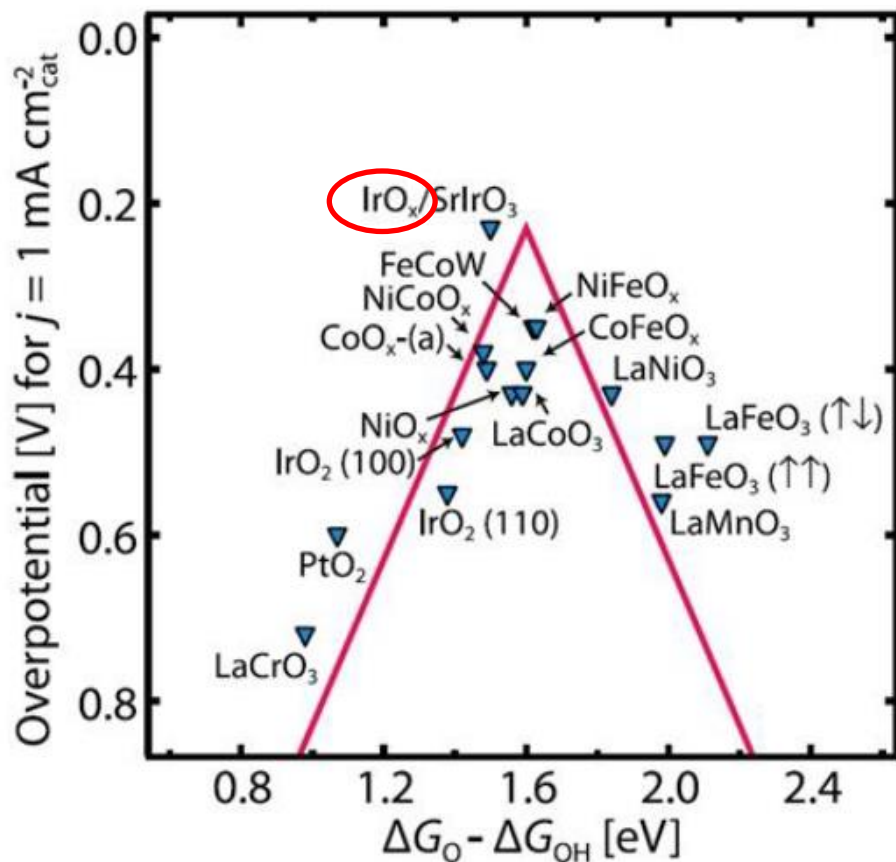
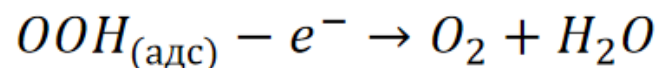
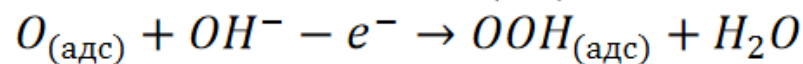
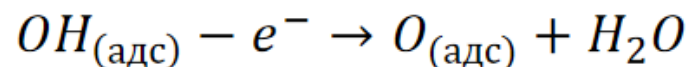
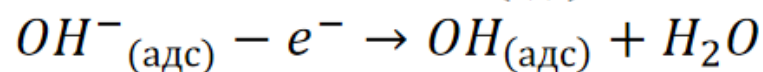
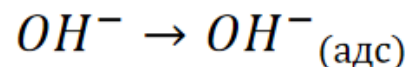


Выделение кислорода

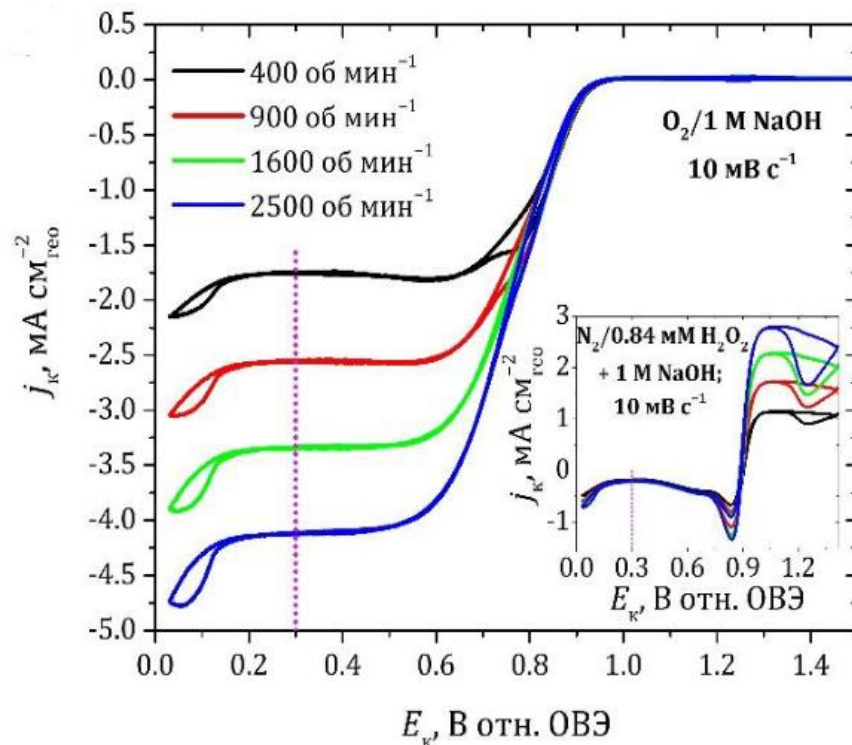
В кислой среде



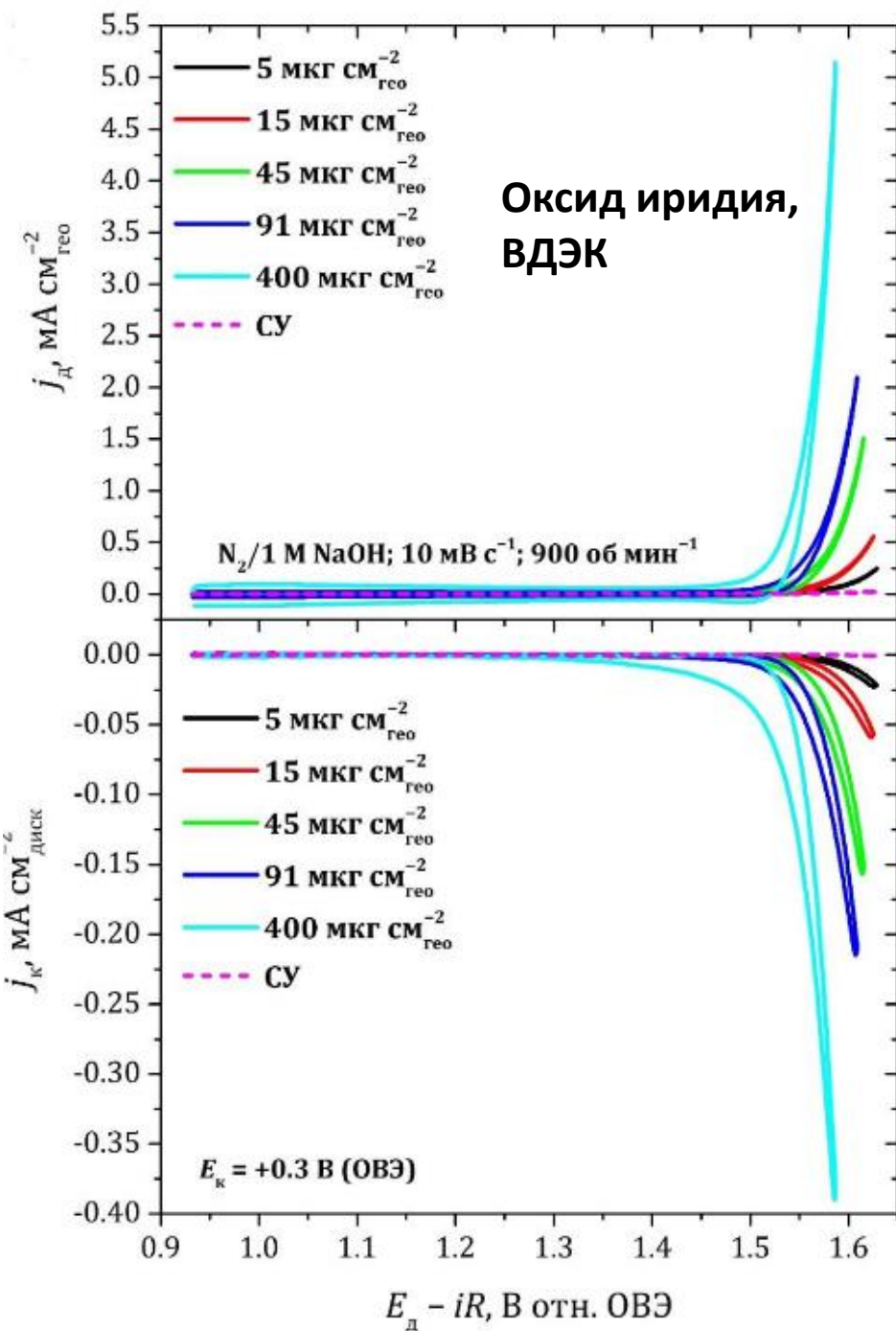
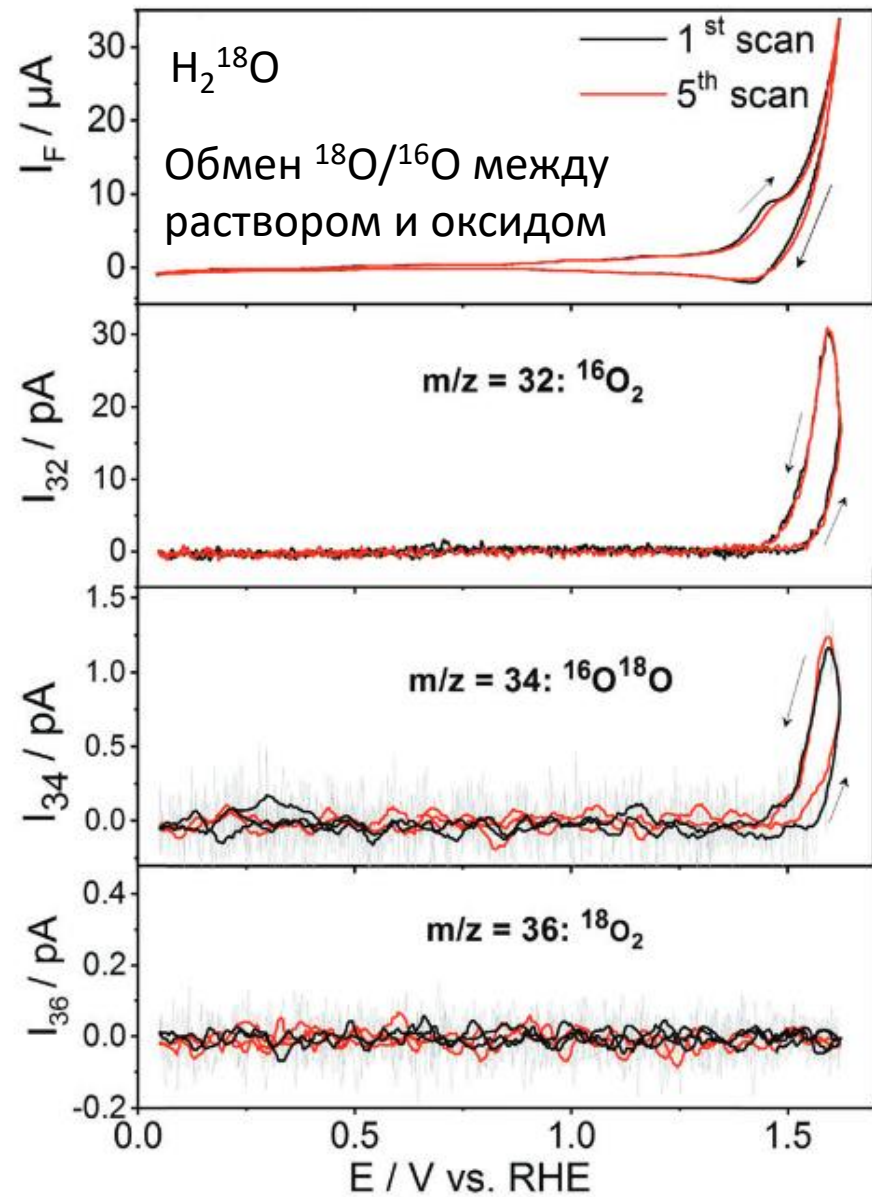
В щелочной среде



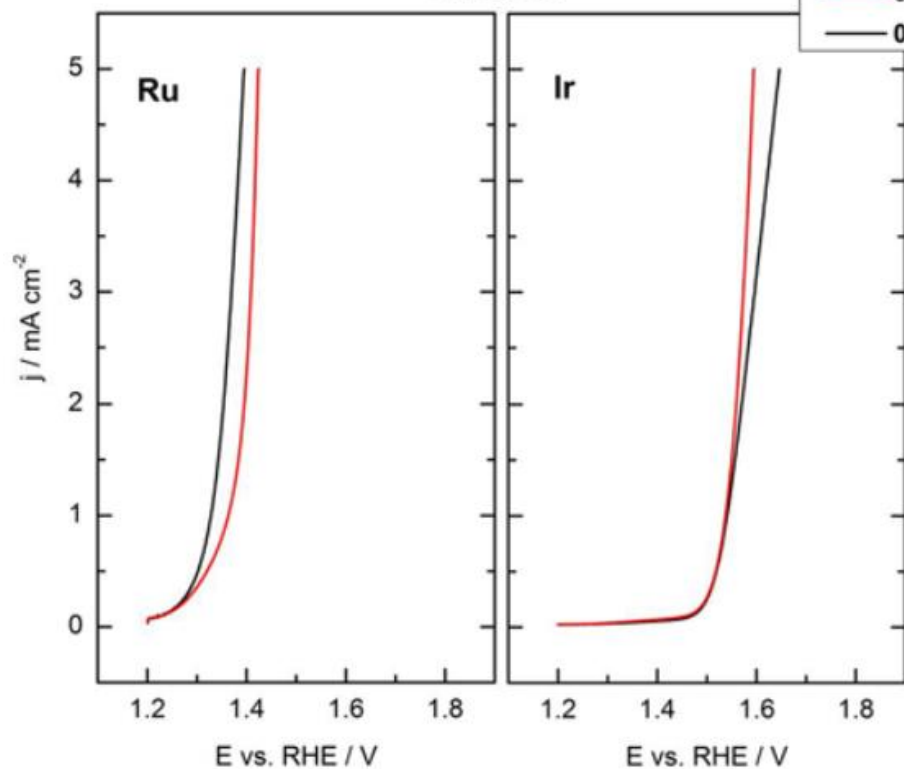
Мониторинг O_2 на кольце:



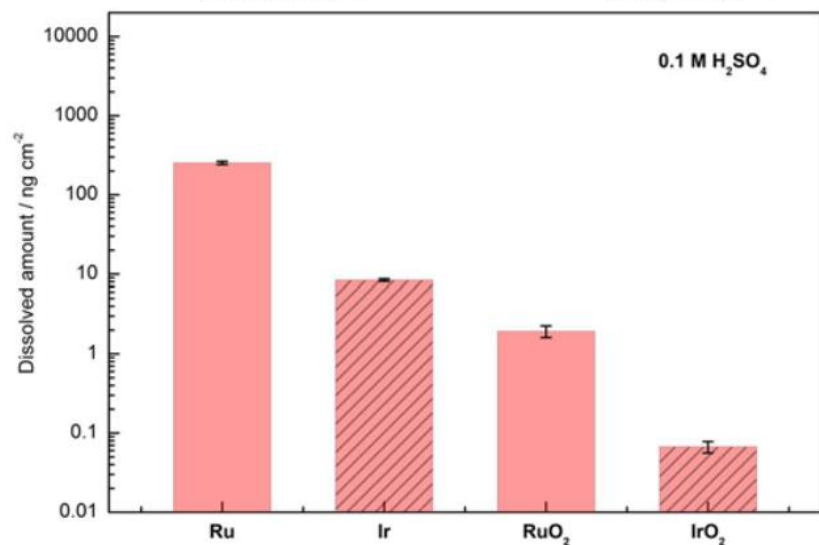
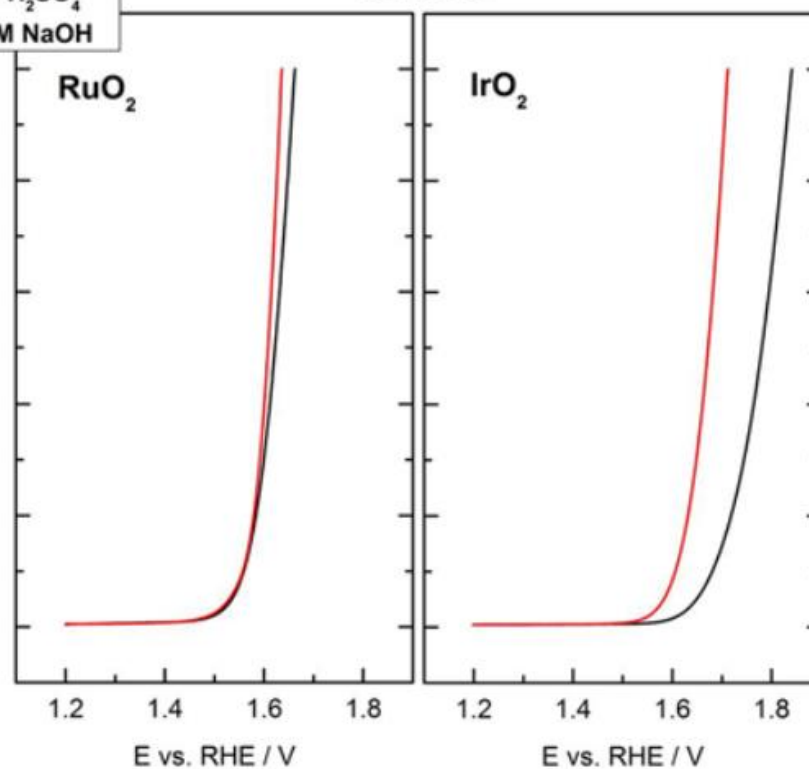
Оксид кобальта, дифференциальная электрохимическая масс-спектрометрия



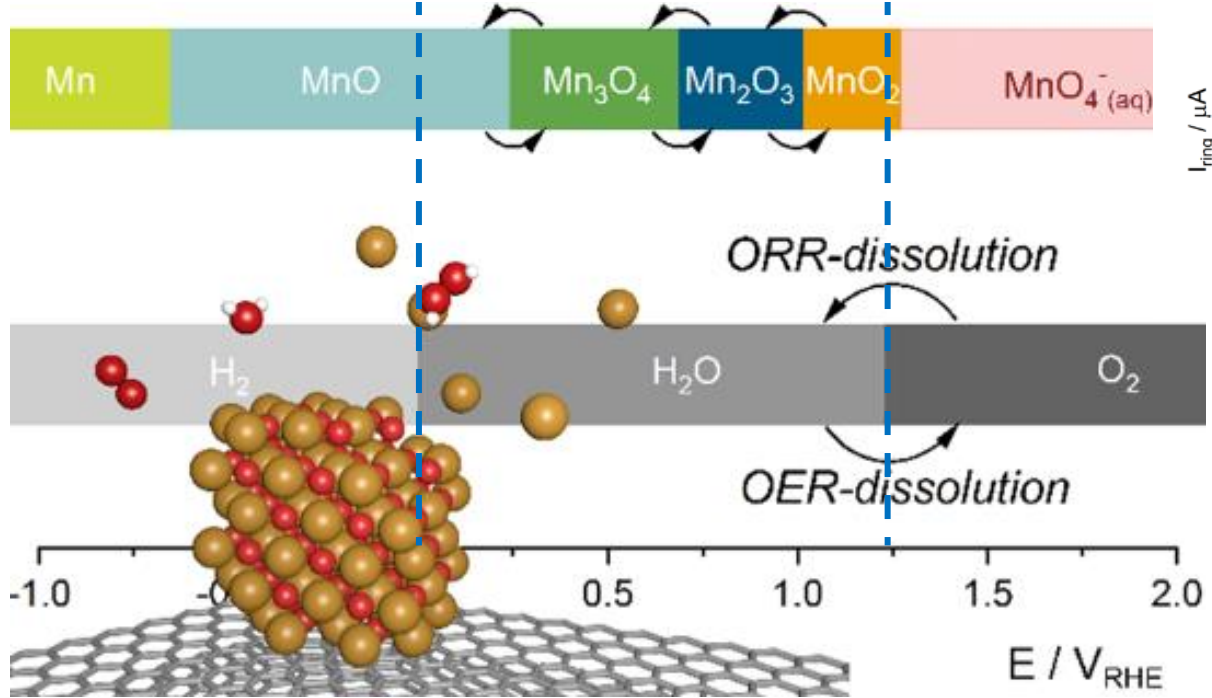
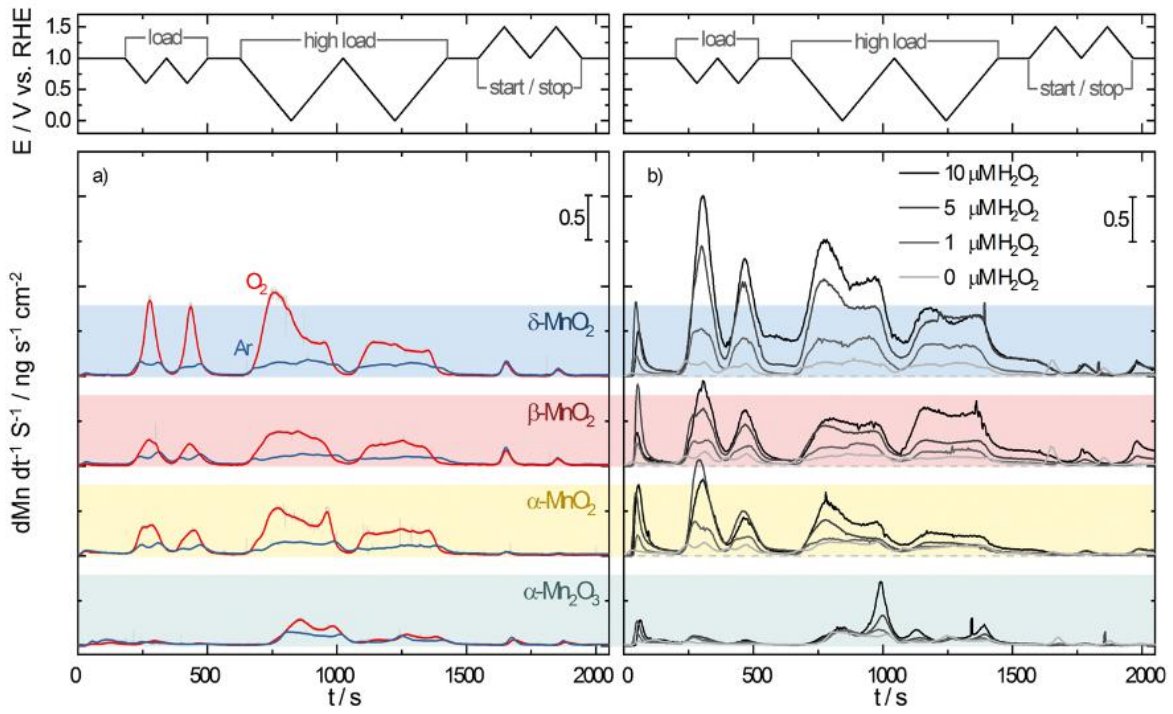
Metals



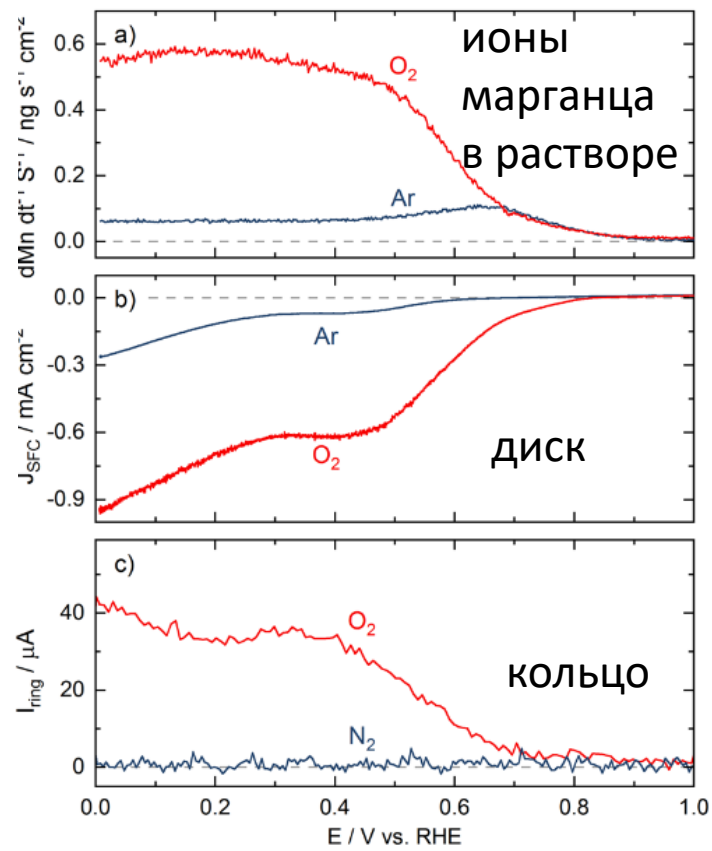
Oxides



Растворение металлов и оксидов при потенциалах выделения кислорода



Диоксид марганца



J. Phys. Chem. C, 123 (2019) 25267–25277