

Многостадийные электродные процессы (27.04.2022)

- Кинетика многостадийных электрохимических реакций.
- Общий обзор задач прикладной электрохимии:
 - коррозия и защита от коррозии
 - электрохимическая размерная обработка,
 - электрополировка;
 - электрокатализ, процессы в топливных элементах;
 - промышленный электролиз растворов и расплавов;
 - процессы гальваники;
 - электрохимическая интеркаляция в аккумуляторах и электрохромных устройствах.

10.1, 10.2, 10.4

Стадийные реакции; предшествующие и последующие химические стадии

Классификация: E – электрохимическая стадия; C – химическая стадия

СЕ:



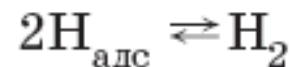
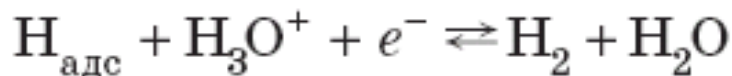
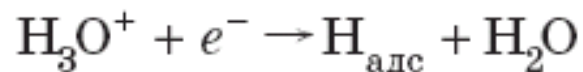
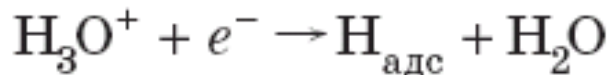
Практически важные стадийные реакции

ЕС:



Выделение водорода

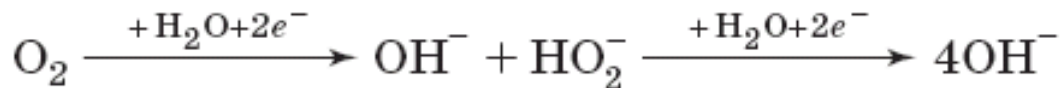
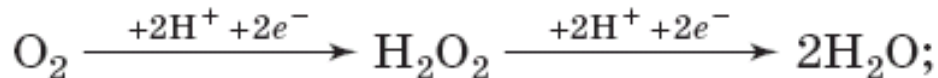
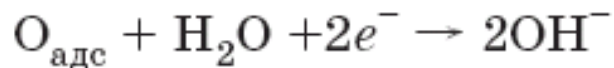
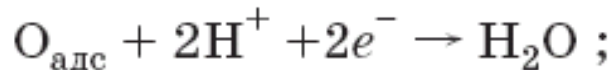
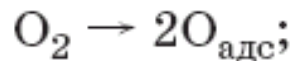
Реакция Фольмера

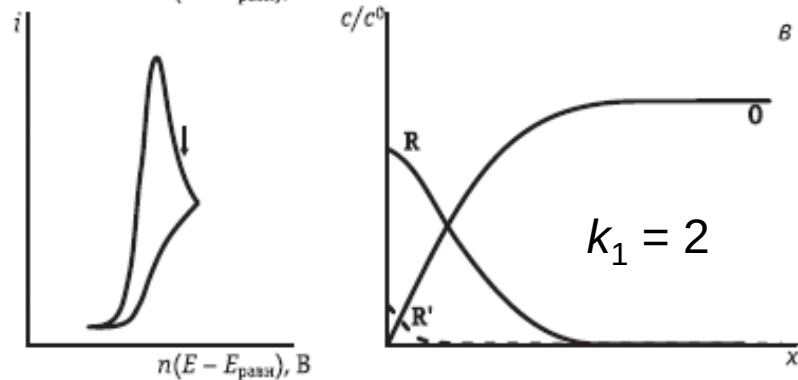
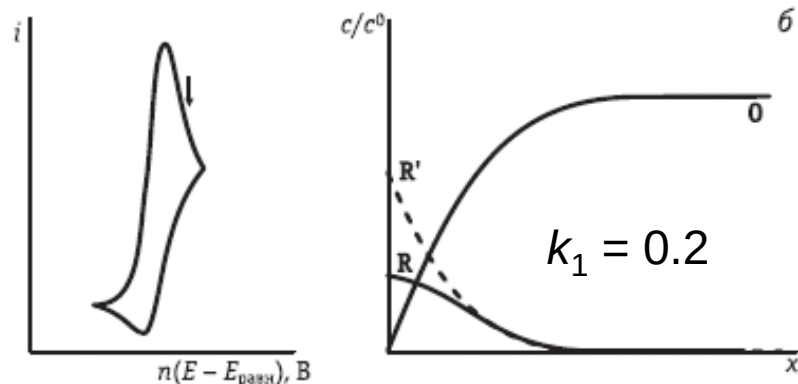
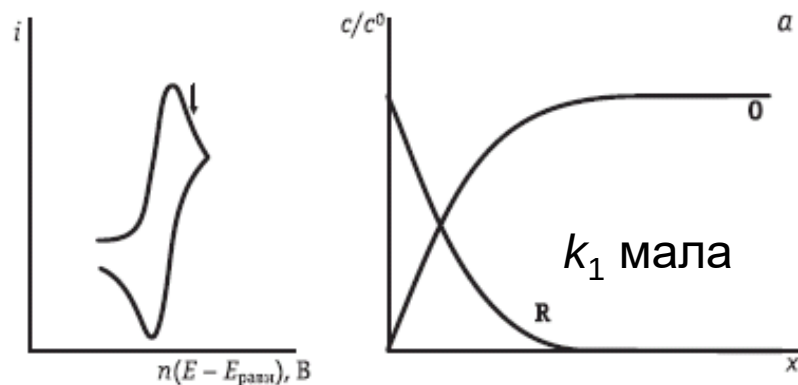
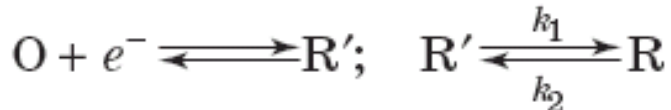


Реакция Гейровского

Реакция Тафеля

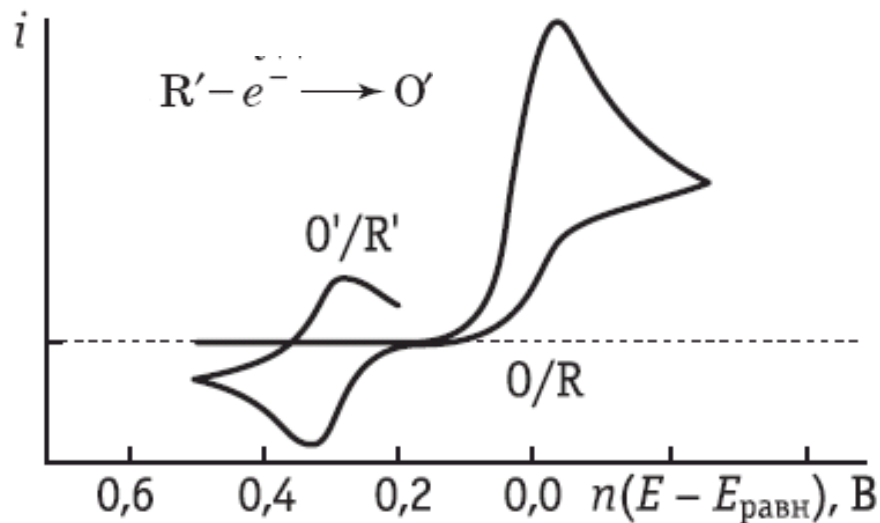
Восстановление кислорода



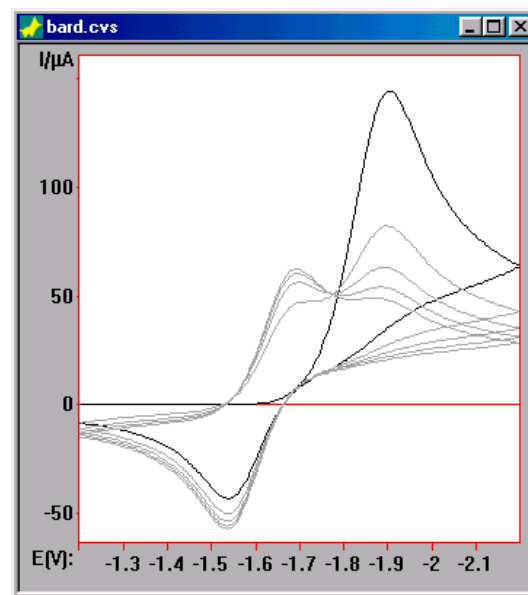


Вольтамперометрия в условиях многоста- дийной реакции

10.2

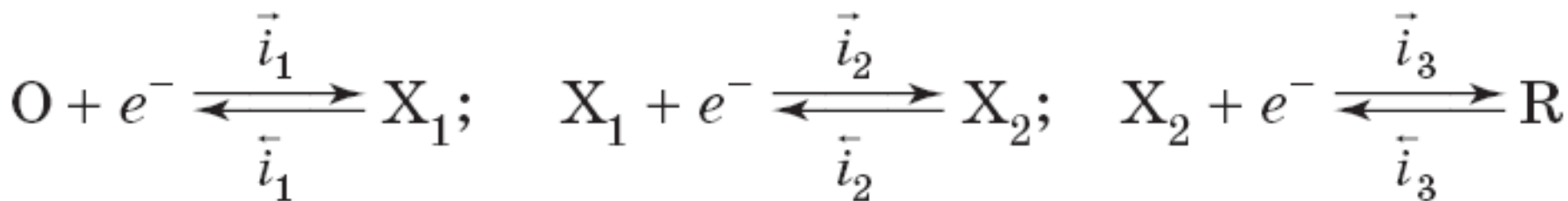
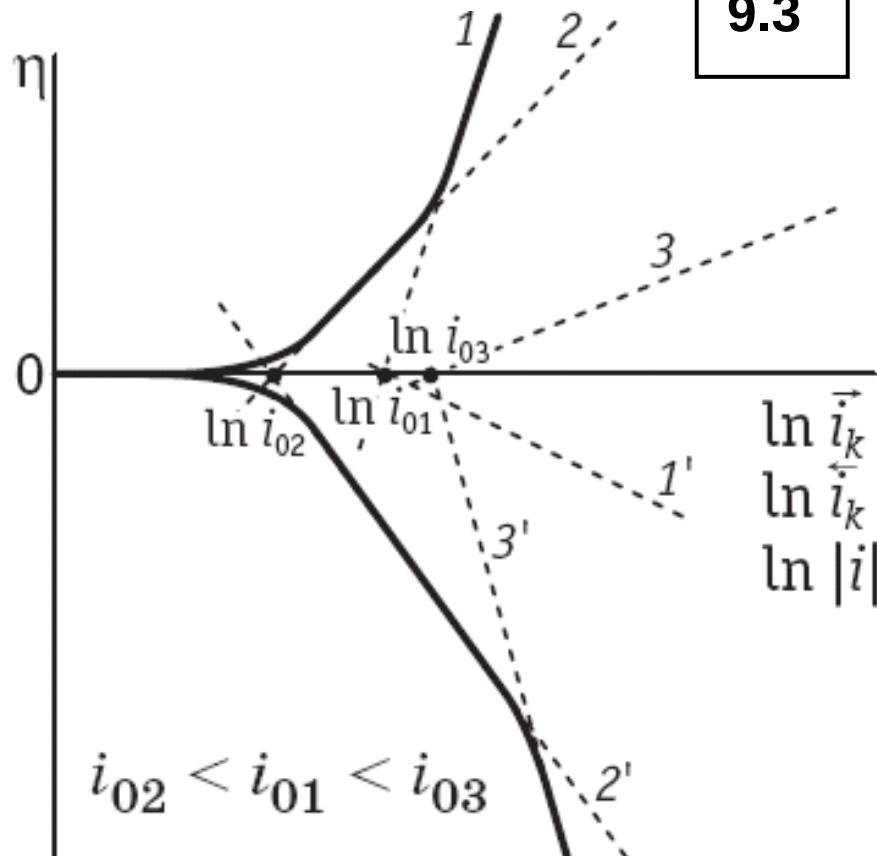
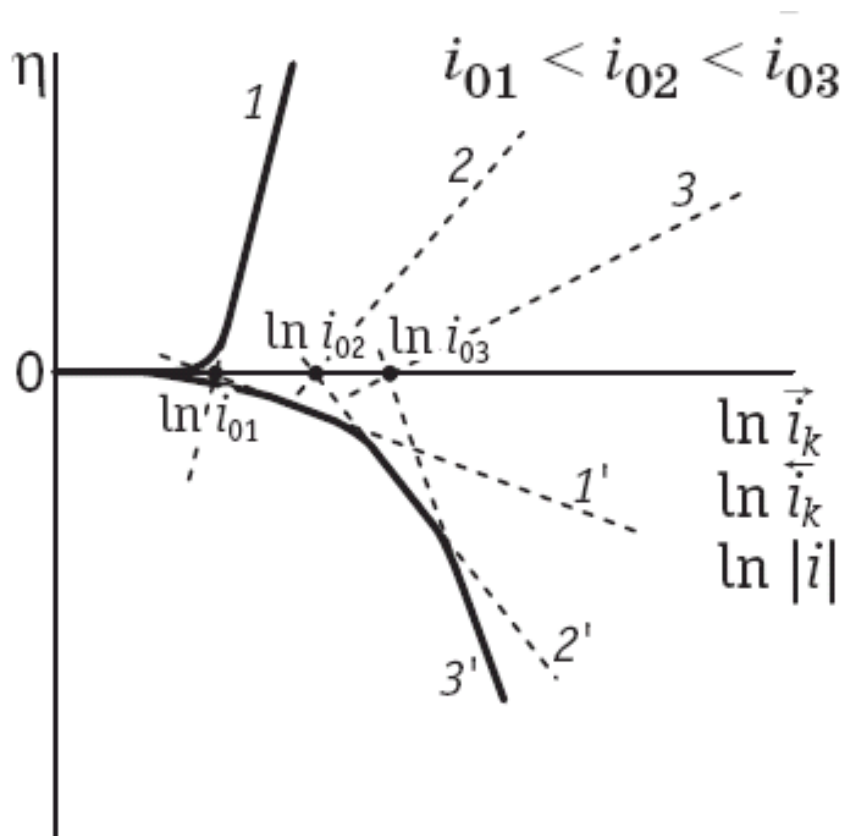


DigiSim



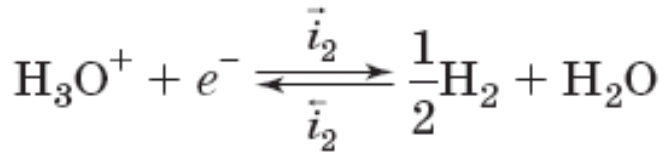
Диагностический признак многостадийности – изломы, низкие наклоны
(формально – коэффициент переноса больше 1)

9.3



Так часто бывает при растворении металлов с образованием многозарядных ионов.

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



Скорость
саморастворения
(коррозии)

ПОТЕНЦИАЛ:

Стационарный

Равновесный

1. Условие на скорости процессов:

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

$$\vec{i} = \bar{i}$$

2. Состав системы

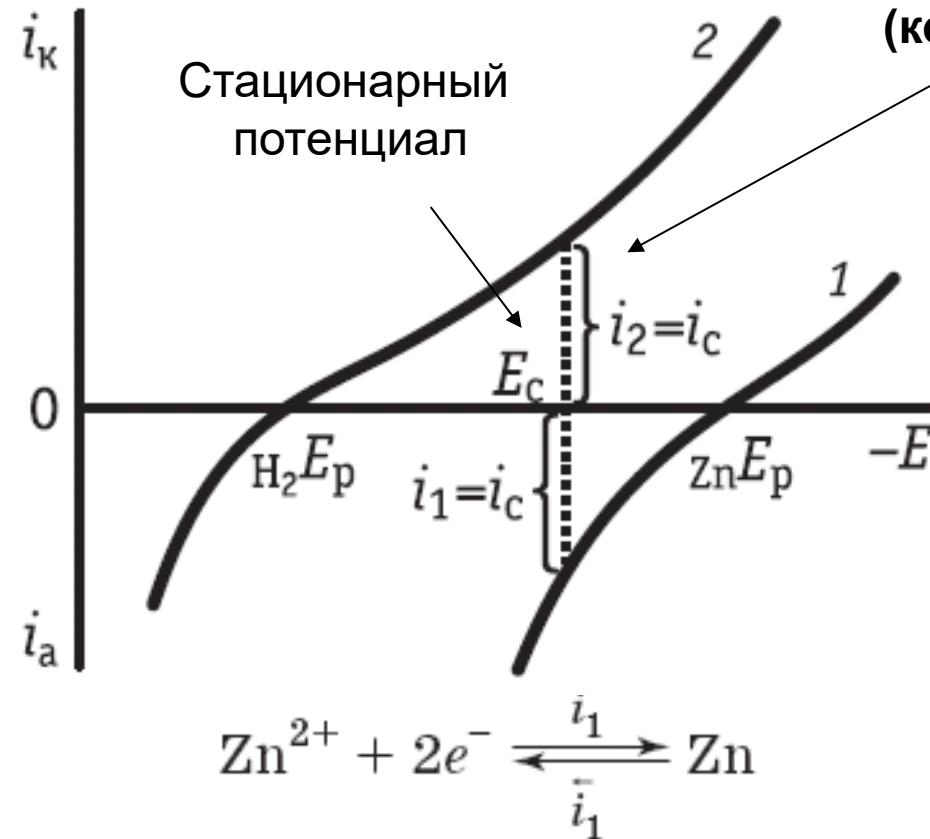
Изменяется

Постоянен

3. От состояния поверхности:

Зависит

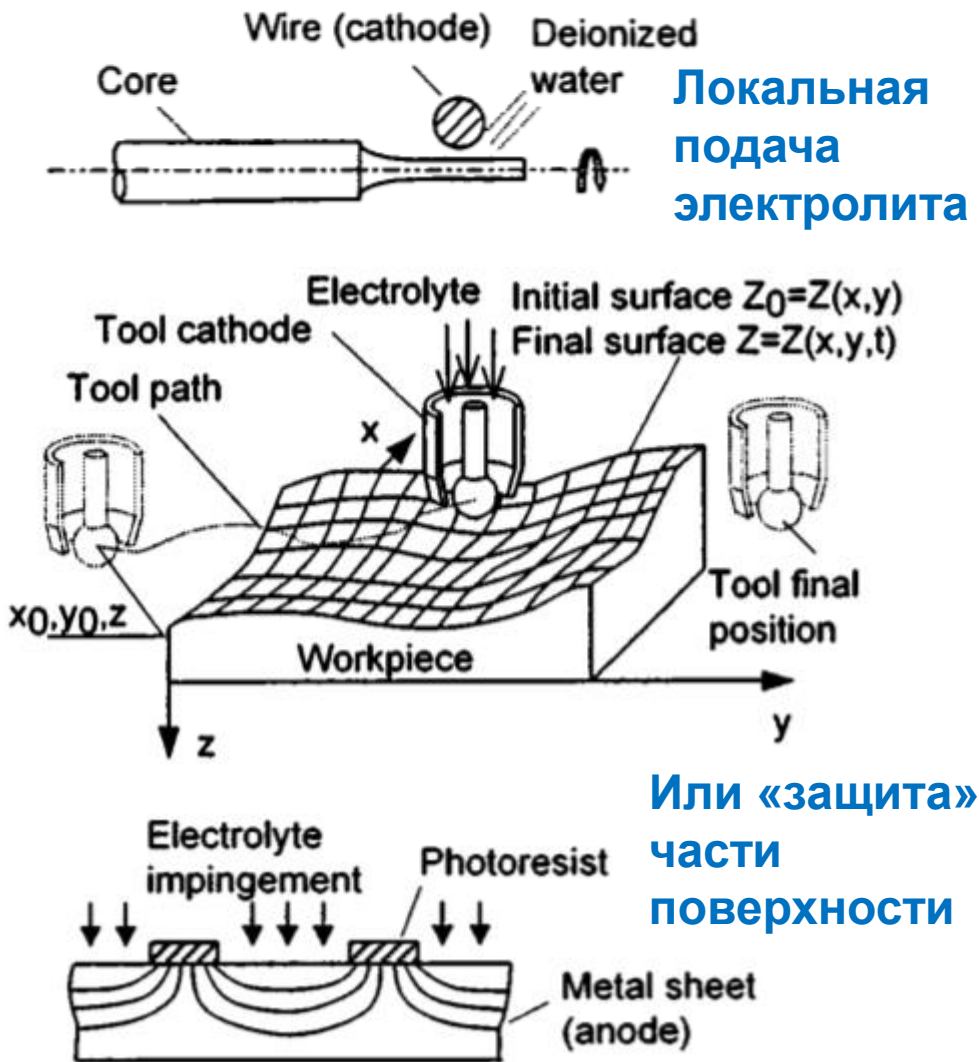
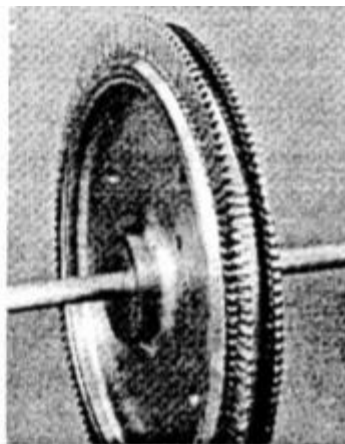
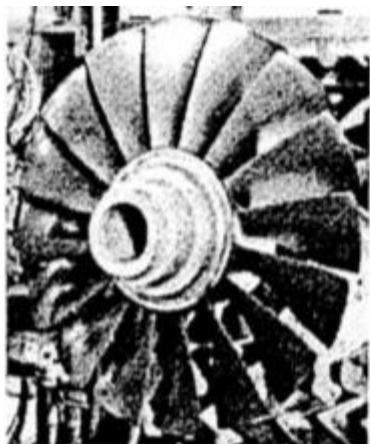
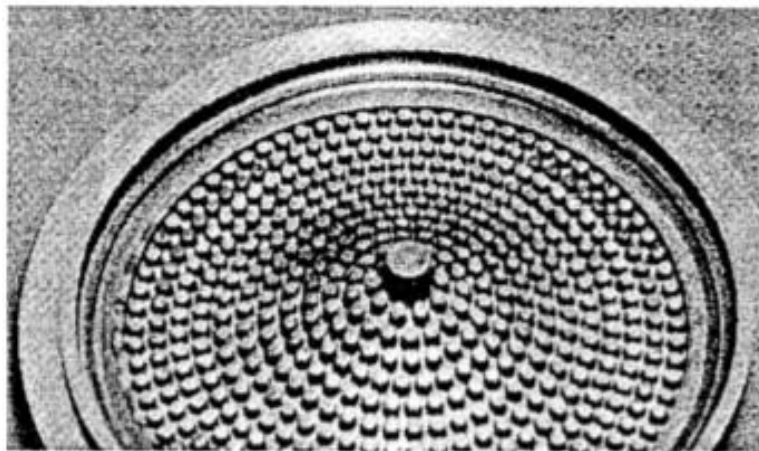
Не зависит



Тестирование ингибиторов коррозии возможно путем измерения поляризационных кривых.

Электрохимическая размерная обработка

(селективное растворение некоторых участков объекта)



Электрополировка (селективное растворение выступов)

Альтернатива – анодирование с последующим удалением оксида

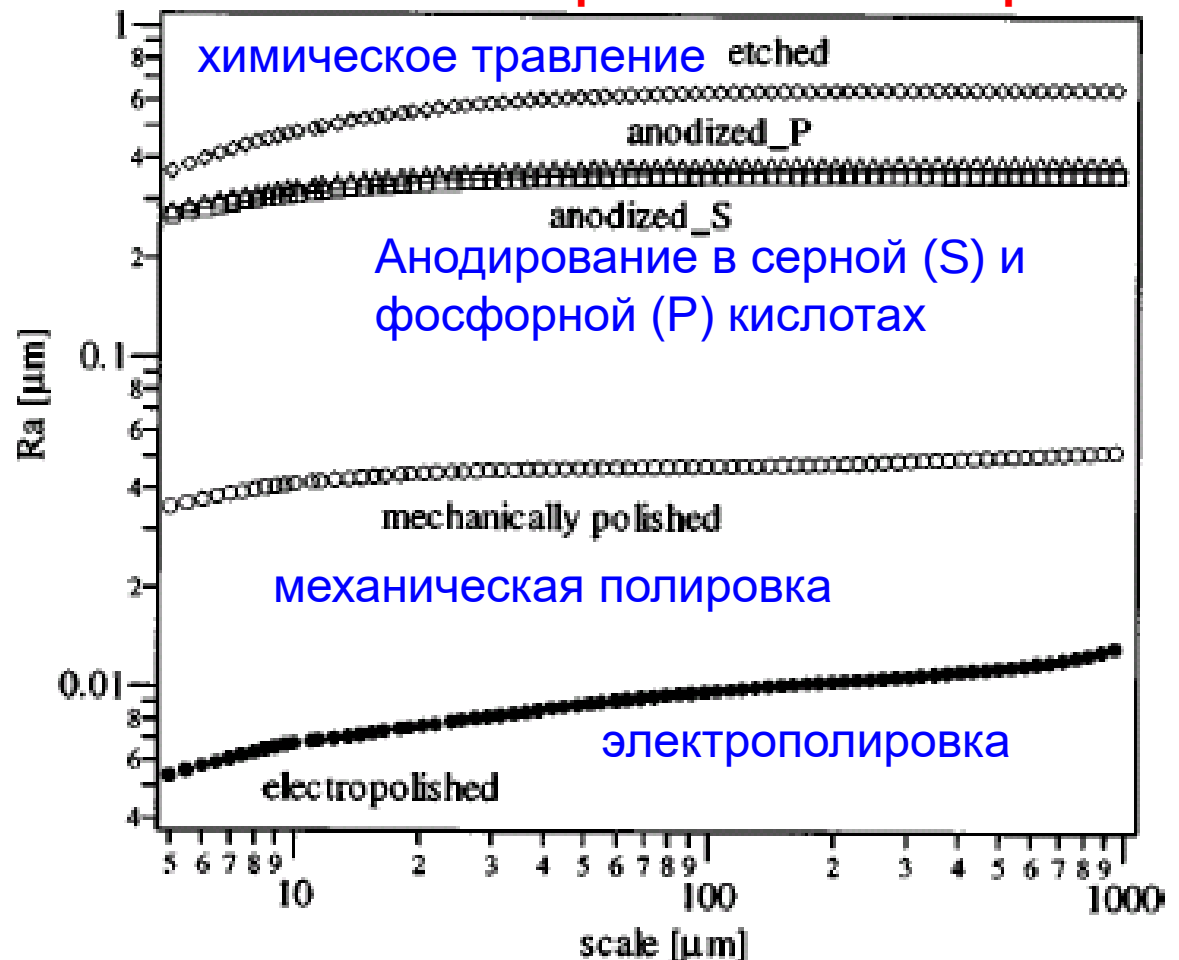
Типичные растворы: неорганические кислоты 1 – 5 моль/л
в спиртовых средах (температуры ниже 0°C)

Electropolisher:

циркуляция электролита,
охлаждение,
регулирование режимов



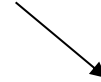
Шероховатость поверхности



Электрокатализ



Медиаторный перенос
электрона



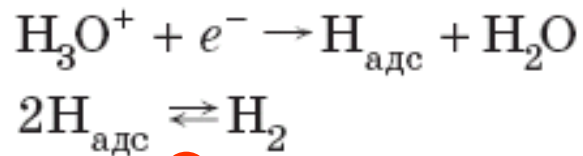
Диссоциативная адсорбция

Электроды-катализаторы:

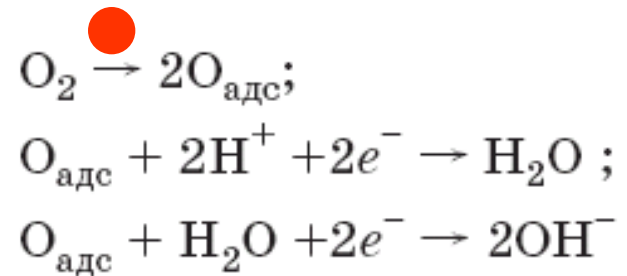
- Высокодисперсные металлы (*черни, наночастицы на носителях, «скелетные» металлы*)
- Модифицированные электроды
 - *двумерные слои молекул-медиаторов*
 - *субмонослои чужеродных металлов (foreign metals)*
 - *комбинации металл-оксид*
- Неметаллические катализаторы

Превращения продуктов диссоциативной адсорбции на примере процессов в топливных элементах

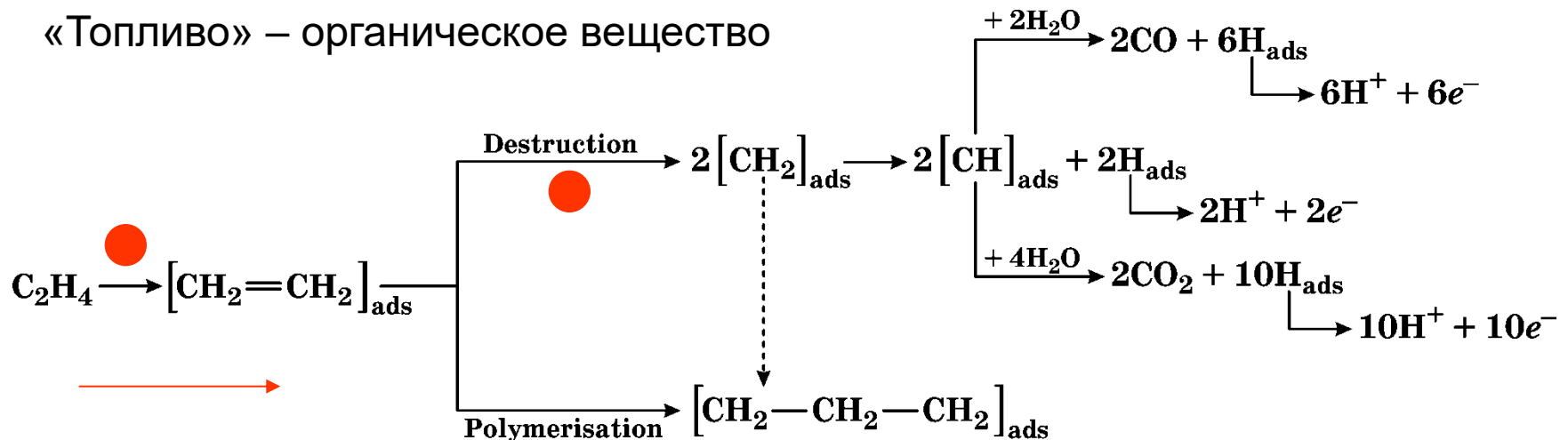
«Топливо» – водород



Окислитель - кислород



«Топливо» – органическое вещество



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

Электрохимические источники тока:

Требования:

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

$$U = E - |\Delta E_K| - |\Delta E_A| - E_{\text{ом}}$$

$I \cdot R$

Первичные: Zn-MnO₂ (элемент Лекланше); Zn-O₂; литиевые источники

Вторичные (аккумуляторы): Pb-PbO₂; Cd-NiOOH; Zn-Ag твердоэлектролитные

Топливные элементы: H₂-O₂; CH₃OH-O₂; N₂H₄-O₂;

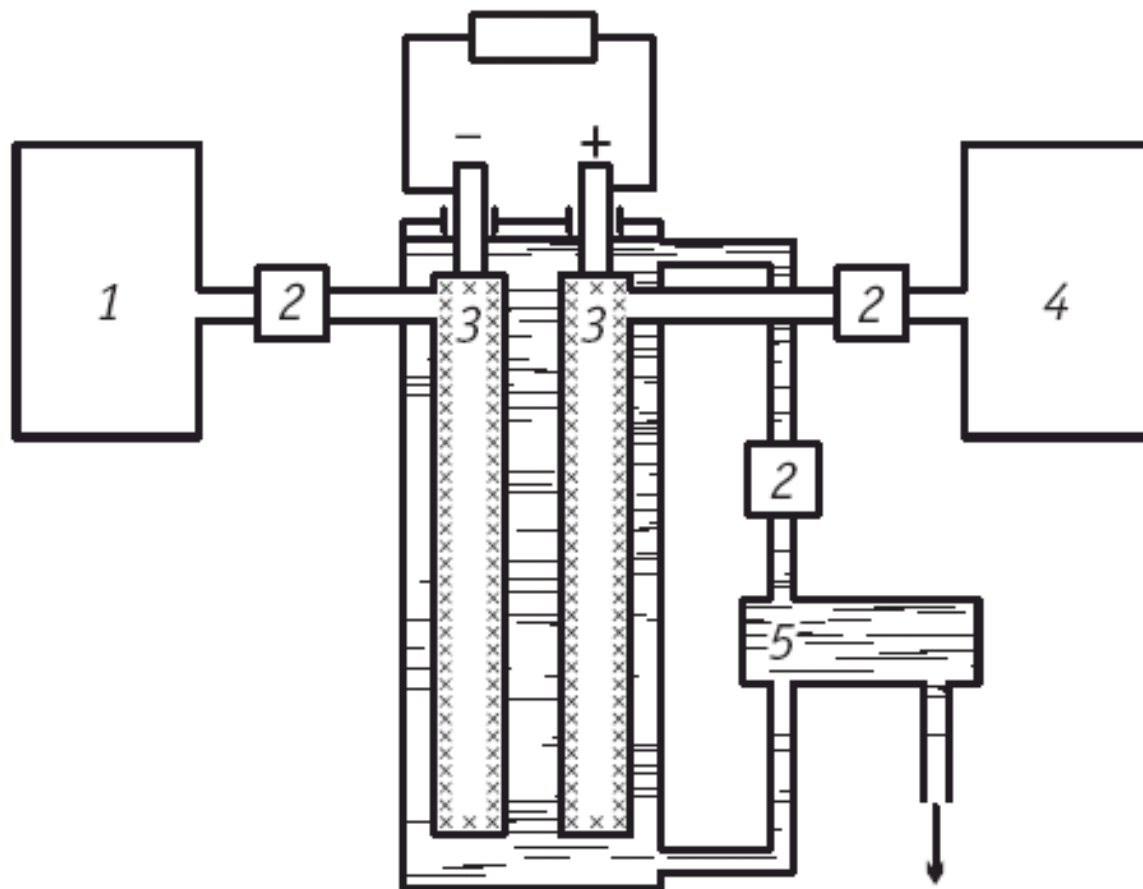
Нароборот, электролизеры:

$$U = E + E_{\text{ом}} + |\Delta E_K| + |\Delta E_A|$$

$I \cdot R$

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

Топливные элементы



Водород
Гидразин
Метанол

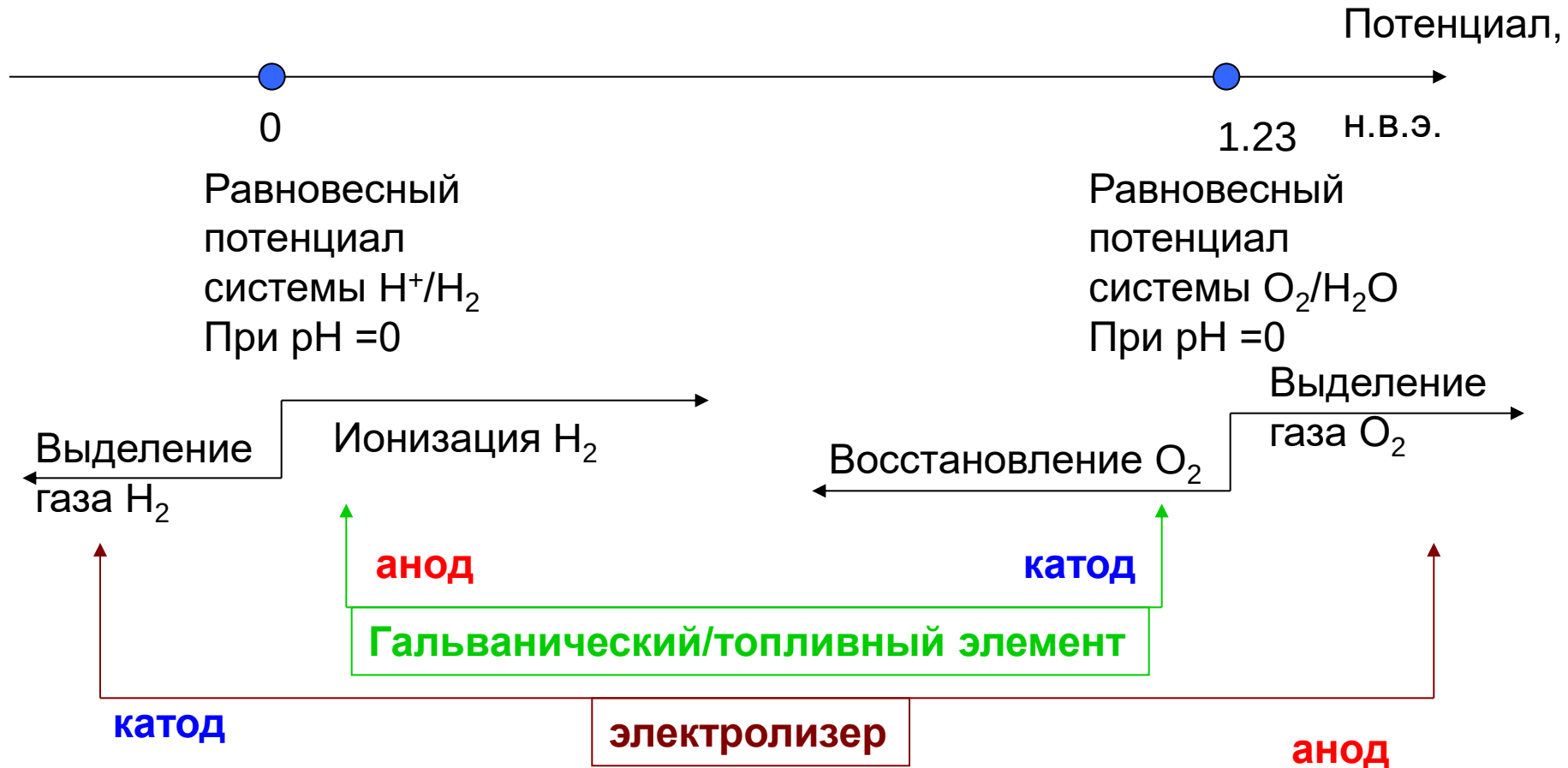
Муравьиная к-та
Этиленгликоль
Этанол
Монооксид
углерода
Углеводороды
Боргидриды

.....

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

**Обзорный
спецвыпуск:**

Бессмысленно определять положительный и отрицательный электроды **по знаку потенциала** – **знак зависит от системы сравнения!**



Знак ТОКА всегда одинаковый: **- на катоде**, **+ на аноде**

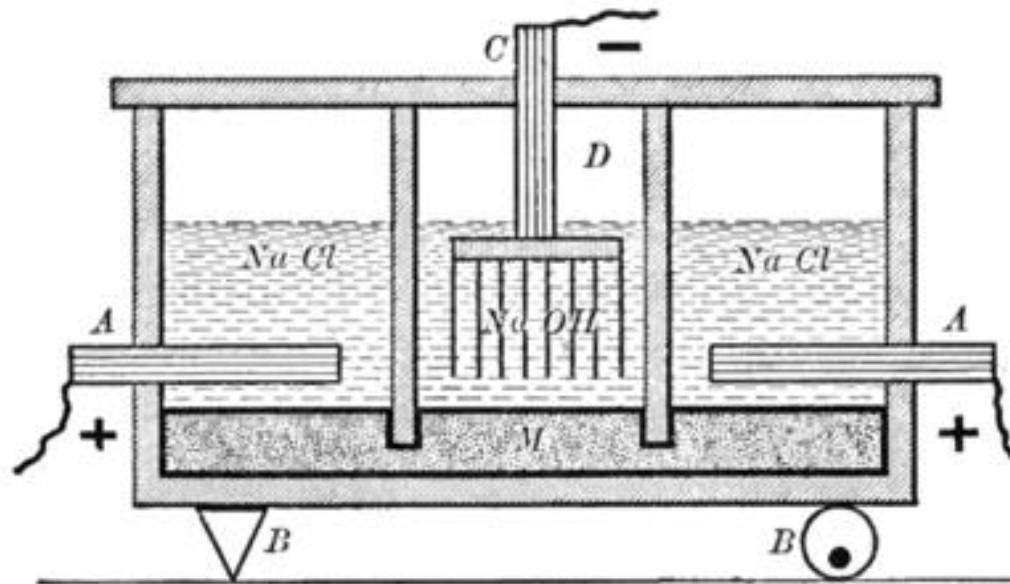
Знак ПОТЕНЦИАЛА какой угодно, в зависимости от системы сравнения, а различие только в том, чей потенциал больше (**анода** в **электролизере**, **катада** в **гальваническом элементе**).

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 ₂ anodes, chlorate electrolyte
Persulfate	Pt/Ti anode, conc. H ₂ SO ₄
Hypochlorite	DSA ^R , aqueous NaCl
Permanganate	Ni, monel anode, KMnO ₄ electrolyte
Fluorine	Carbon anode, KF/2HF eutectic
Manganese dioxide	C, Pb, Ti anodes, MnSO ₄
Water electrolysis (H ₂ , O ₂)	Ni on steel, KOH
Hydrogen peroxide	Carbon cathodes, NaOH
Ozone	Vitreous carbon anode, conc. aqu. HBF ₄
Bromate	C, Pt/Ti, PbO ₂ , aqu. NaBr
Chromic acid	Lead anode, Cr(III) in H ₂ SO ₄
Cuprous oxide	Copper, aqu. NaCl
Potassium stannate	Anodic dissolution
Chlorine dioxide	DSAR, carbon cathode, sodium chlorate and HCl

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)

Производство водорода и кислорода

Электролиз щелочных растворов

до 80 С



[под давлением до 30 бар; 150 С]

катод

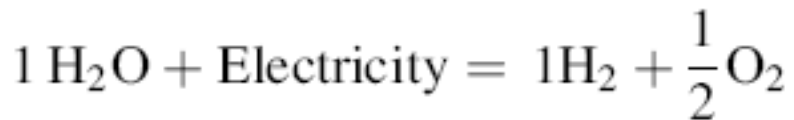
стали,
сплавы Ni

анод

окисленный никель;
титан, активированный
благородными металлами

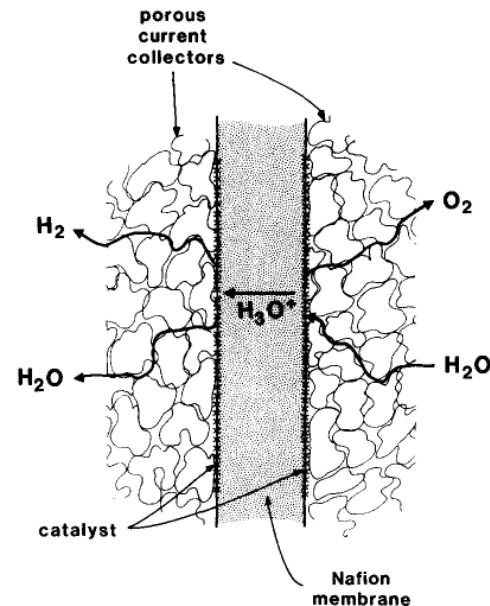
Мембранные электролизеры

(твердый полимерный электролит)



графит

оксиды благородных
металлов



Электролиз паров воды

(до 1000 С, твердый электролит)

Фотоэлектролиз

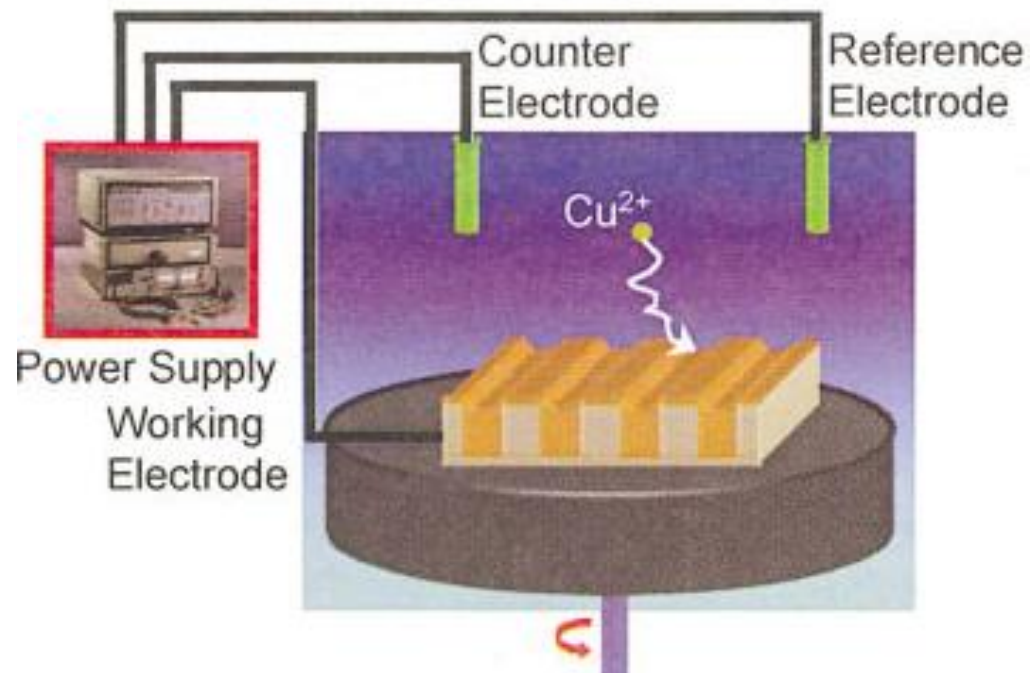
полупроводниковые электроды



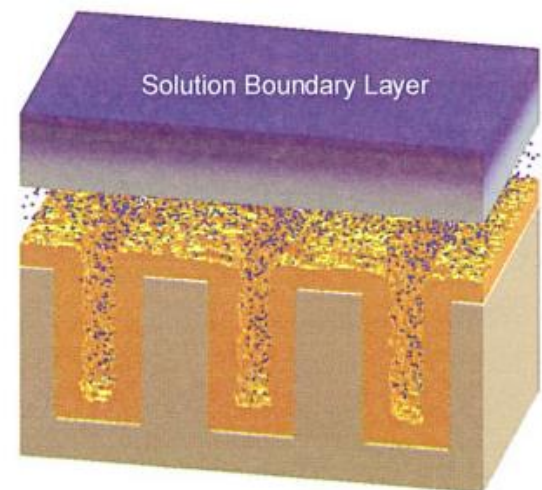
Нанесение покрытий (гальваностегия)

Multiple layers of electrodeposited copper wires (the non-copper materials have been etched away) that provide the on-chip 3-D network for interconnecting the transistors.

Copper interconnect technology was introduced by IBM in 1998, and is now widely used throughout the industry.



Electrochemical process for manufacturing on-chip interconnects, in which a rotating disk creates a boundary layer above the wafer surface (not drawn to scale).





До 30 кА/м²

Потребители:

- Автомобилестроение
- Авиационная промышленность
- Радиотехника и электроника



Промышленные электролиты (пример)

Состав электролита (г/л):

оксид цинка — 6-10

гидроксид натрия — 90-150

блескообразующая добавка "ЭКОМЕТ-Ц1"
(марка "А" — для полублестящего цинка
или "Б" — для блестящего) — 3-4 мл/л



Режим осаждения:

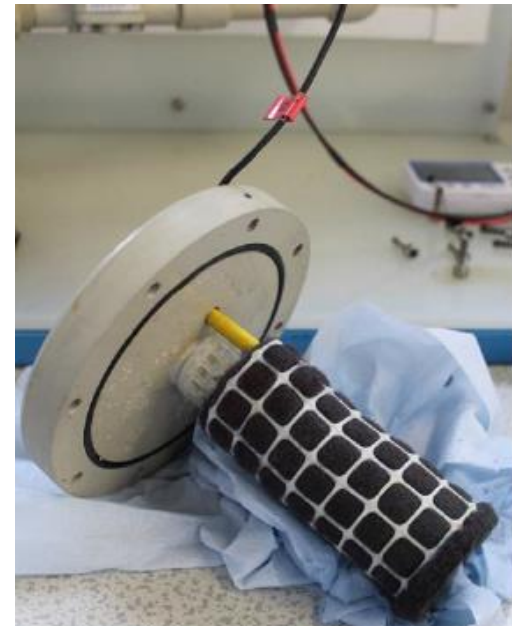
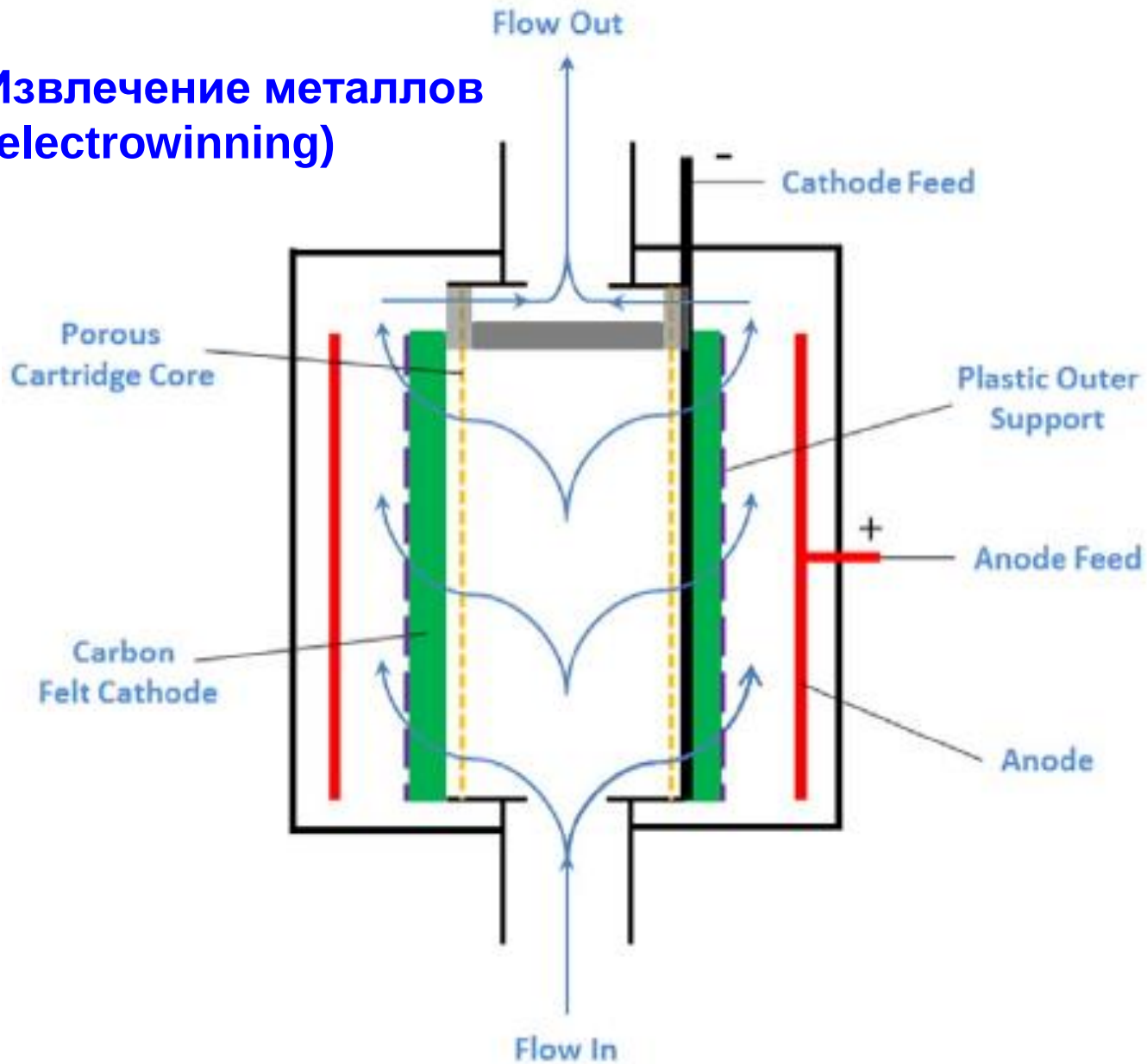
плотность тока — 0,5-20 А/дм²

температура электролита — 20-35 °С

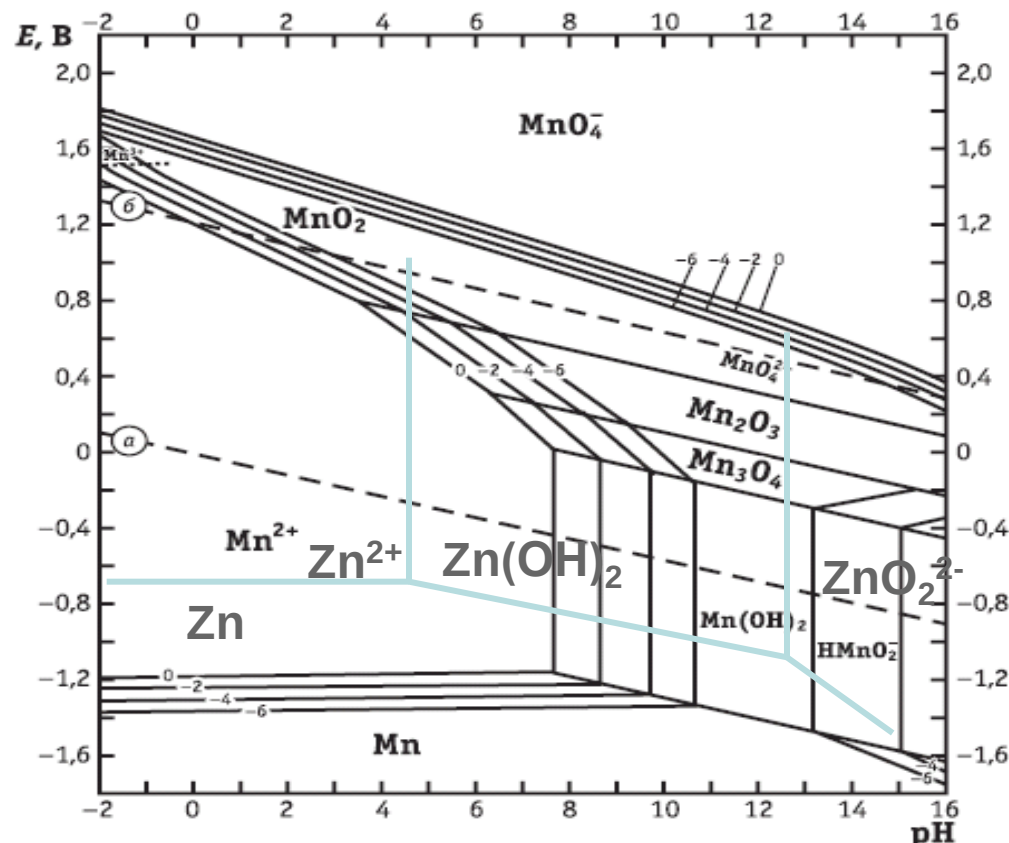
выдерживает перегрев до 50 °С



Извлечение металлов (electrowinning)

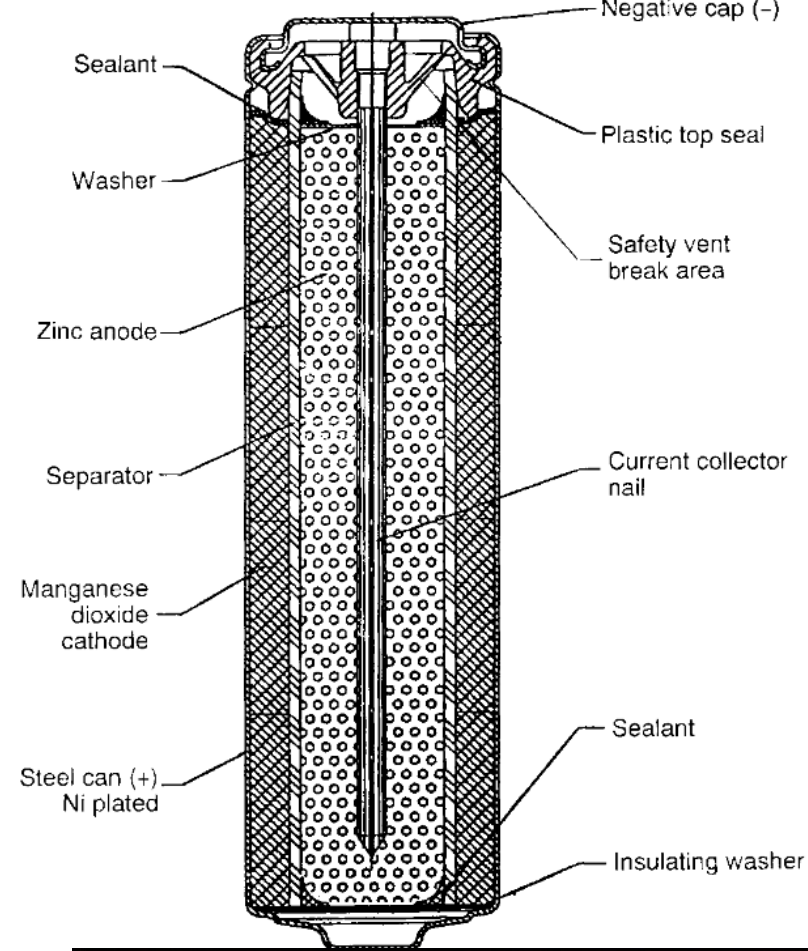


Батарейки: элемент Лекланше, 1868)



Катодная полуреакция $MnO_2/MnOOH$,
(интеркаляция протонов)

Углерод! – проводящая добавка

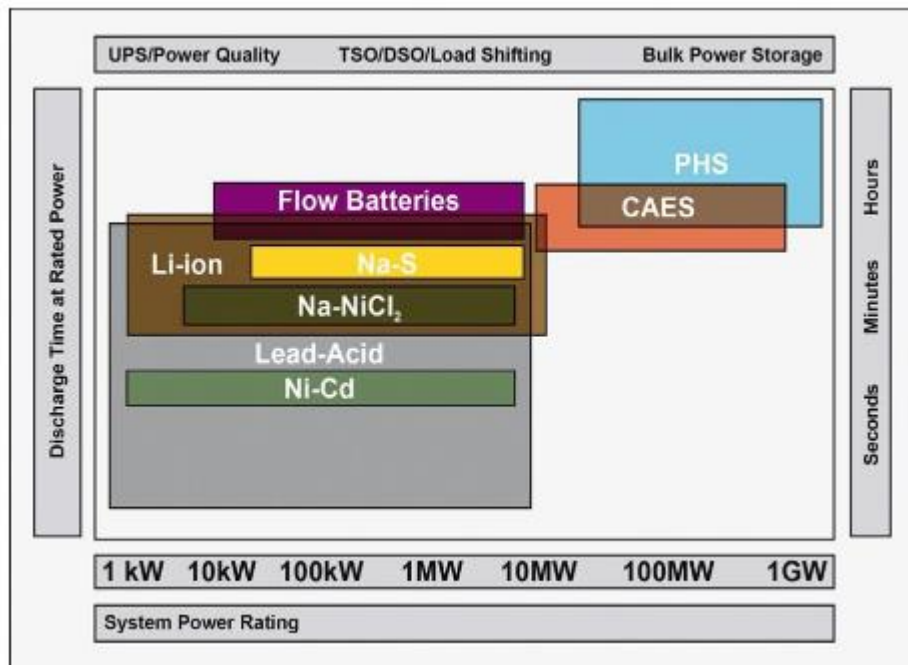
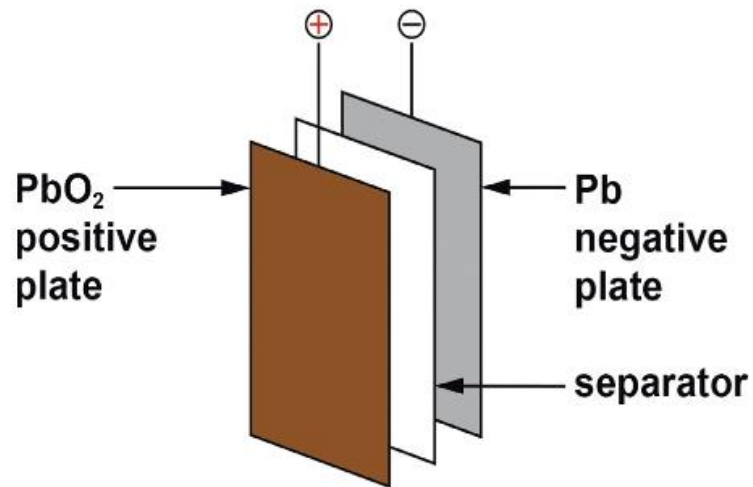


Свинцовый аккумулятор (1859)

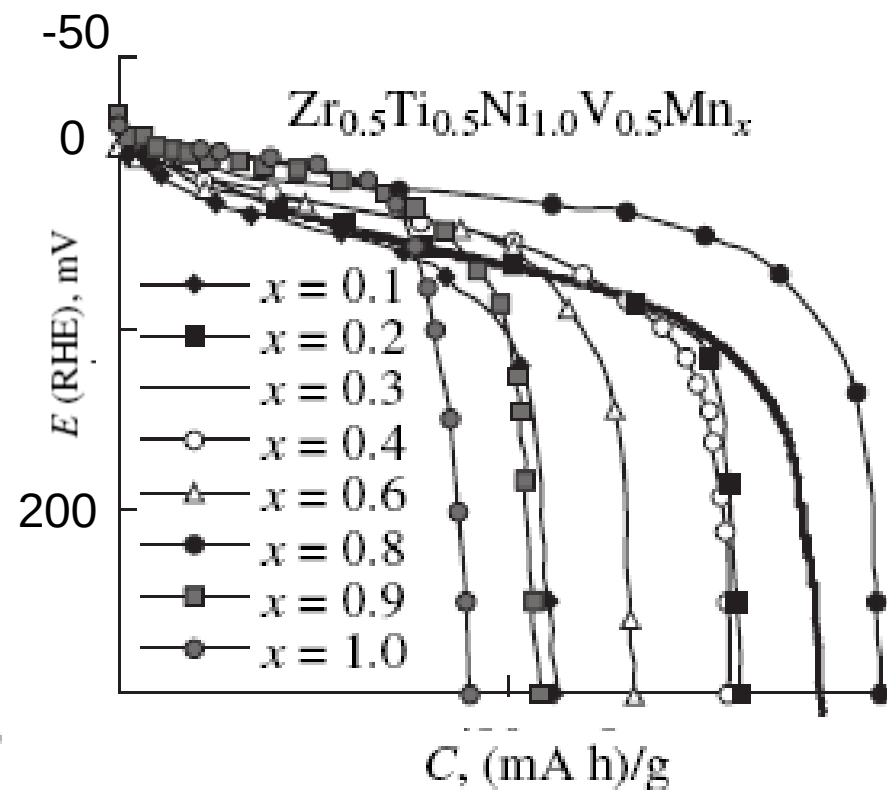
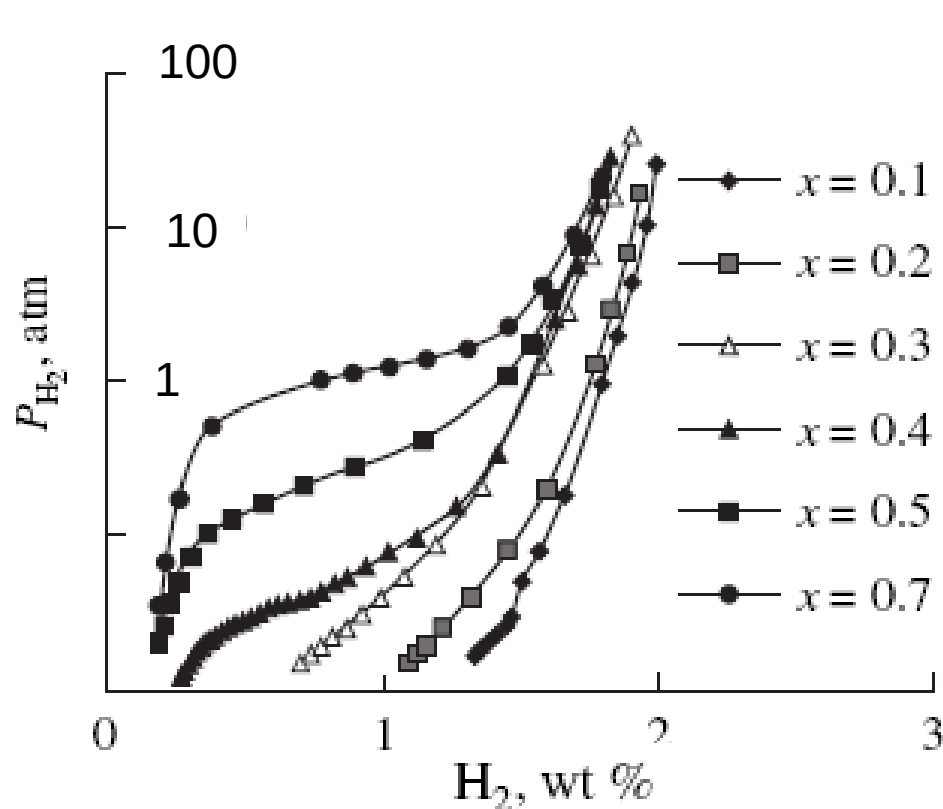
Оба электрода малорастворимы в электролите.

100% утилизация в развитых странах!

Актуальные задачи – эффекты добавок к Pb



Водород-интеркалирующие интерметаллиды AB_2 ($A = \text{Zr}+\text{Ti}$, $B = \text{Ni}+\text{V}+\text{Mn}$)

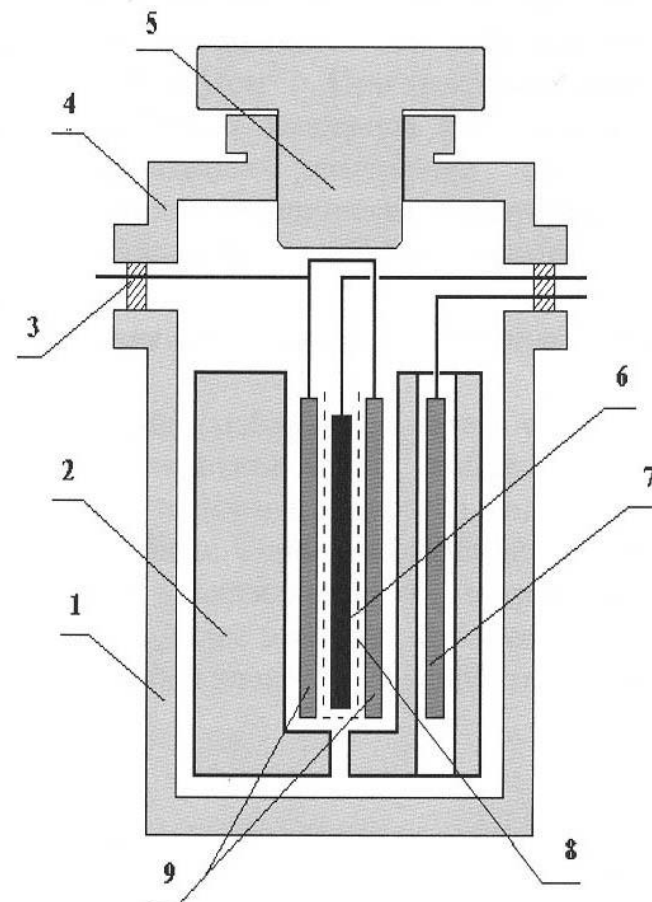
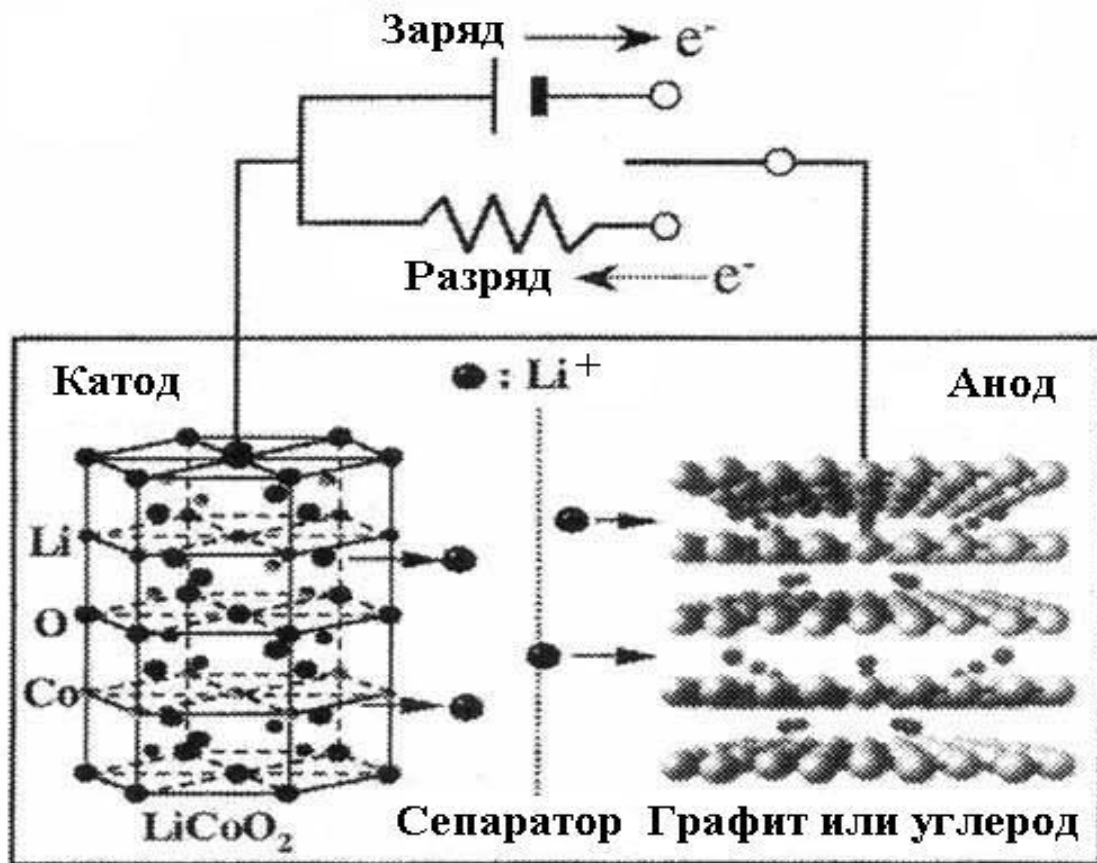


Функционируют в щелочных растворах!

Второй электрод – $NiOOH/Ni(OH)_2$

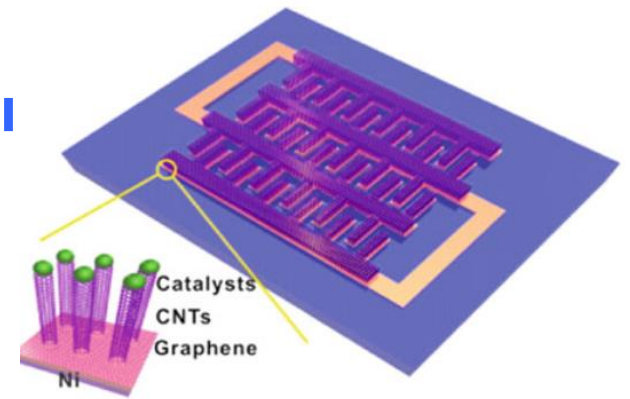
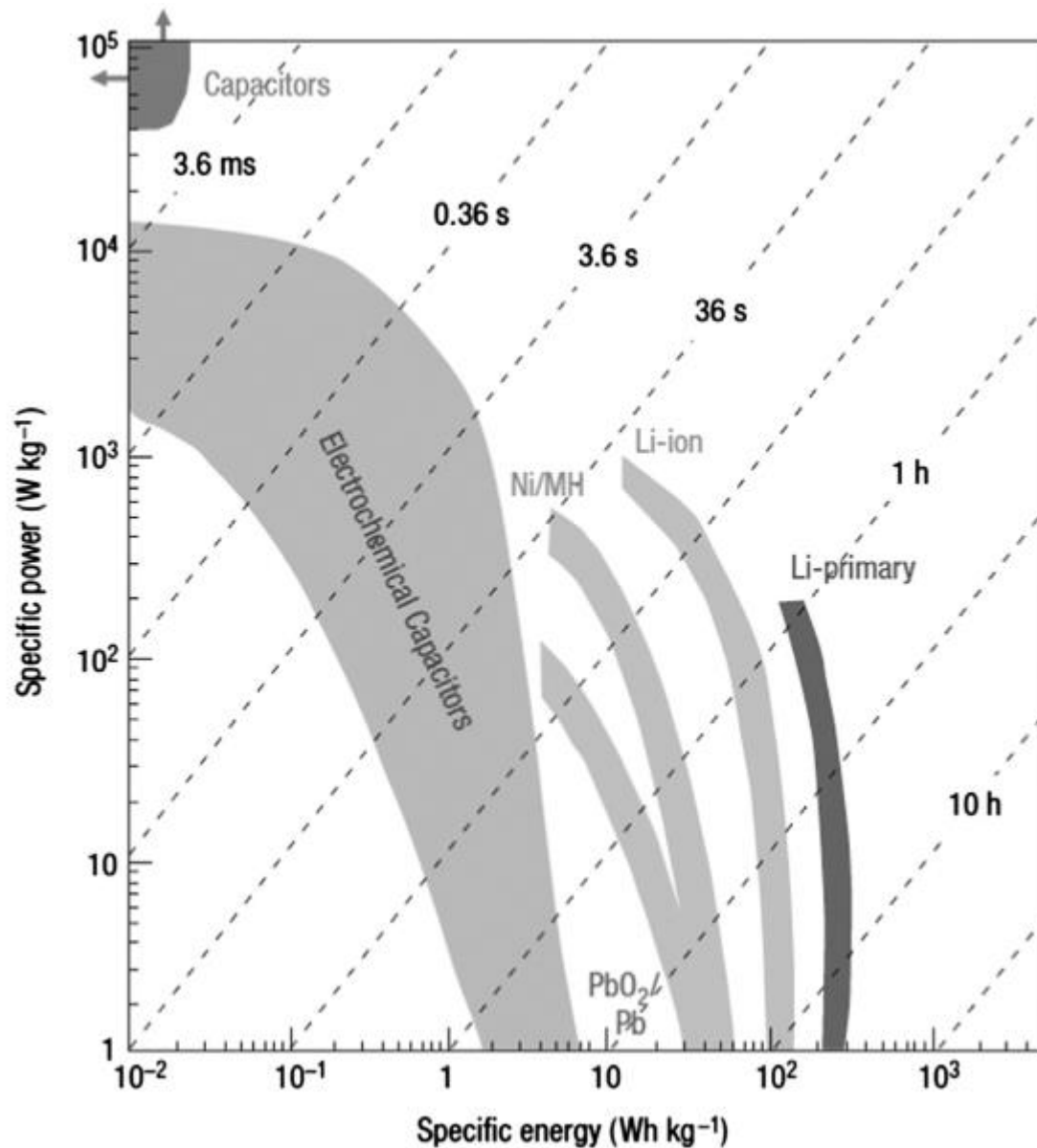
Металл-гидридные
аккумуляторы

Литий-ионные аккумуляторы

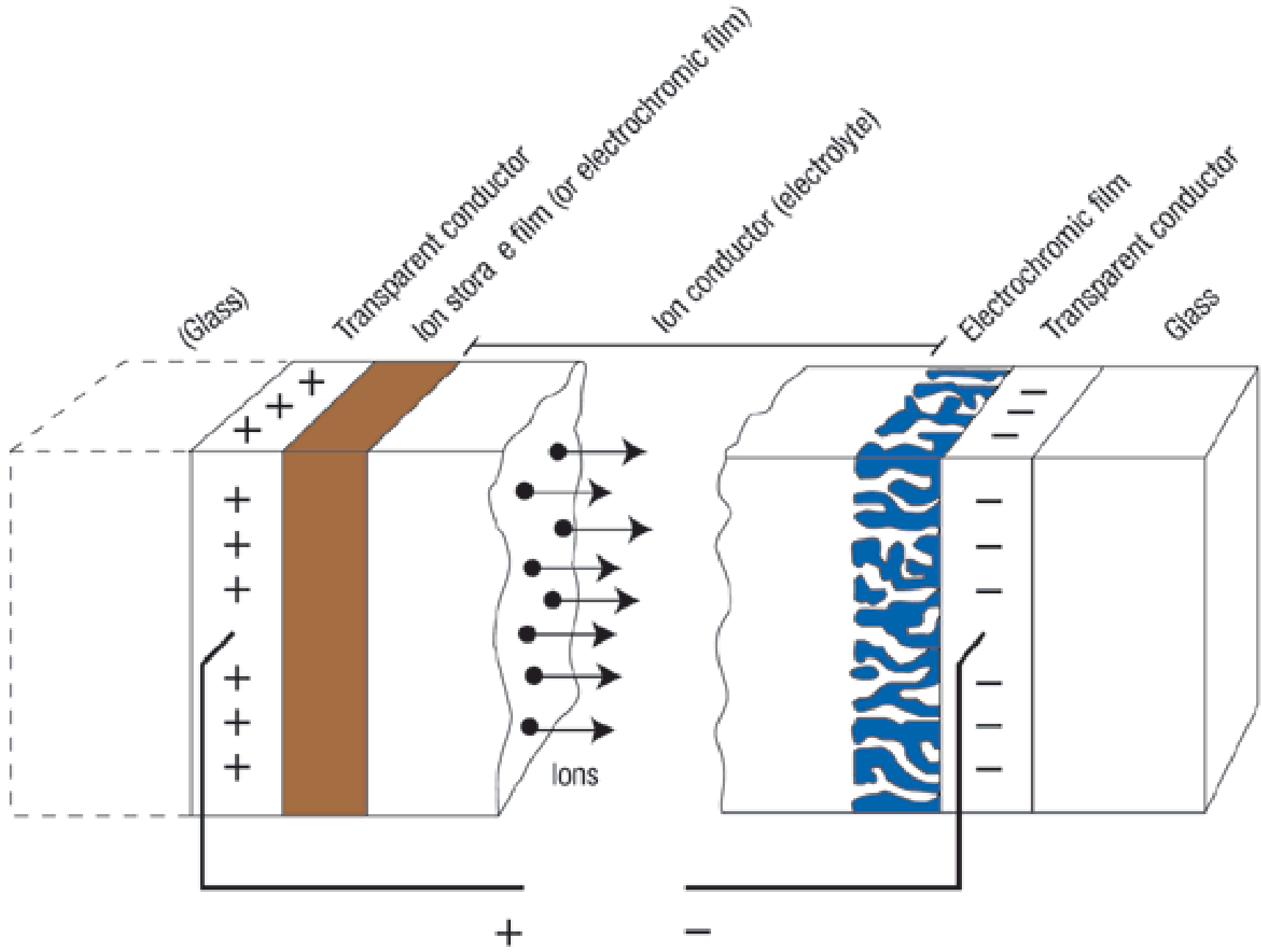


- 1- Teflon case; 2- bush;
- 3- rubber gasket; 4- cylinder head; 5- screw-top;
- 6- working electrode;
- 7- reference electrode;
- 8- separator;
- 9- counter electrodes.

Запасание энергии на поверхности: «двойнослойные» суперконденсаторы



Электрохромные устройства



В прикладной электрохимии имеется огромный рынок квалифицированного труда.

Но на нем совершенно нечего делать тем, кто:

- не может верно записать уравнение Нернста,
- не умеет обращаться с коэффициентами активности,
- не может рассчитать электропроводность раствора,
- (см. контрольные решения).

Все, что мы коротко рассмотрели в этом курсе –
- не специализированное, а очень общее электрохимическое образование.

Следует понимать, что порог 60% для зачета не подтверждает получения даже этого общего образования.

Отнеситесь к контрольным решениям как к самоконтролю – проверке своей готовности к работе по любой научно-ориентированной специальности.

